



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FILIFE OLIVEIRA MARTINEZ

**APLICAÇÃO DE TUBOS DE DIFUSÃO DENUDER TUBULAR
E ANULAR PARA AMOSTRAGEM DE OZÔNIO
TROPOSFÉRICO**

Londrina
2017

FILIPPE OLIVEIRA MARTINEZ

**APLICAÇÃO DE TUBOS DE DIFUSÃO DENUDER TUBULAR
E ANULAR PARA AMOSTRAGEM DE OZÔNIO
TROPOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial a obtenção do título de mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Martinez, Filipe Oliveira.

Aplicação de tubos de difusão denuder tubular e anular para amostragem de ozônio troposférico / Filipe Oliveira Martinez. - Londrina, 2017.
52 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Ozônio - Tese. 2. Poluição atmosférica - Tese. 3. Monitoramento ambiental - Tese. 4. Química analítica - Tese. I. Solci, Maria Cristina. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

FILIPPE OLIVEIRA MARTINEZ

**APLICAÇÃO DE TUBOS DE DIFUSÃO DENUDER TUBULAR E
ANULAR PARA AMOSTRAGEM DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial a obtenção do título de mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Mario Henrique Montazzolli
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos
Universidade Federal da Bahia – UFBA

Londrina, 22 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e oportunidade de realizar este objetivo em minha vida.

Agradeço a minha orientadora não só pela orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade e inúmeros ensinamentos no LACA, onde passei todo o tempo do mestrado.

Agradeço aos colegas de laboratório e aqueles que fiz durante este tempo na UEL.

Agradeço a meus pais que deram todo apoio para realização deste trabalho.

E por fim todos aqueles que ajudaram diretamente e indiretamente a terminarem este objetivo.

Se A é o sucesso, então A é igual a X mais Y
mais Z. O trabalho é X; Y é o lazer; e Z é
manter a boca fechada. (Albert Einstein)

MARTINEZ, Filipe Oliveira. **Aplicação de tubos de difusão denuder tubular e anular para amostragem de ozônio troposférico**. 2017. 52 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a aplicação de técnica de amostragem utilizando o processo de difusão controlada. Foram utilizados tubos denuder tubulares e anulares revestidos com solução de índigo-5,5'-disulfonato na concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol para amostragem de ozônio em ar ambiente. A determinação do ozônio foi espectrofotométrica em comprimento de onda de 612 nm. Foram realizadas campanhas de amostragem no campus da Universidade Estadual de Londrina em períodos de 5 a 6 horas diárias por 11 dias. Com uso de denuders tubulares (50 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno) foram obtidas médias horárias no intervalo de 159 a 441 $\mu\text{g m}^{-3}$ de ozônio. No campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná foram realizadas duas amostragens por 5 horas diárias comparando com um monitor de ozônio cujos valores foram de 57 a 71 $\mu\text{g m}^{-3}$. A comparação das duas técnicas mostrou coeficiente de correlação de 0,91 mostrando a aplicabilidade da técnica proposta. Os denuders anulares não apresentaram desempenho satisfatório. A técnica com denuders tubulares é eficiente, com custo relativamente baixo quando comparada à monitores comerciais e de fácil aplicação podendo ser utilizada em redes de monitoramento ambiental.

Palavras-chave: Poluição atmosférica. Oxidante troposférico. Monitoramento ambiental. Ozônio.

MARTINEZ, Filipe Oliveira. **Application of tubular and anular denuder for tropospheric ozone sampling**. 2017. 52 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

The objective of this work was the application of sampling technique using the controlled diffusion process. Tubular and annular denuded tubes coated with an indigo-5,5'-disulfanate solution at 5.0×10^{-4} mol L⁻¹ concentration in methanol were used for the sampling of ozone in ambient air. The ozone determination was spectrophotometric at 612 nm. Sampling campaigns were carried out on the campus of the State University of Londrina in periods of 5 to 6 hours per day for 11 days. With the use of tubular denuders (50 cm in length and 0.3 cm in internal diameter), hourly averages were obtained in the range of 159 to 441 $\mu\text{g m}^{-3}$ ozone. On the campus of the Universidade Tecnológica Federal do Paraná, two samplings were carried out for 5 hours daily comparing with an ozone monitor whose values were 57 to 71 $\mu\text{g m}^{-3}$. The comparison of the two techniques showed correlation coefficient of 0.91 showing the applicability of the proposed technique. The annular denuders did not perform satisfactorily. The technique with tubular denuders is efficient, with relatively low cost when compared to commercial monitors and easy to use and can be employed in environmental monitoring networks.

Key words: Atmospheric pollution. Tropospheric oxidant. Environmental monitoring. Ozone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Reação de IDS (índigo-5,5'-disulfanato) com ozônio.....	16
Figura 2 –	Tubos de difusão <i>denuder tubular a anular</i>	19
Figura 3 –	Mapa do campus da Universidade Estadual de Londrina - UEL, com ponto destacado do local da amostragem..	25
Figura 4 –	Local de Amostragem UEL	26
Figura 5 –	Amostradores denuder tubular e anular no amostrador sequencial automático. Caixa de comando e bomba de diafragma	26
Figura 6 –	Curva analítica para soluções de IDS (612 nm).....	27
Figura 7 –	Absorvância (612 nm) da solução de IDS 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em relação ao tempo estocagem em presença de luz.....	28
Figura 8 –	Espectros de absorção da solução de IDS 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com estocagem de 50 dias	29
Figura 9 –	Eficiência do tubo de difusão tubular com 50 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro interno.....	30
Figura 10 –	Eficiência de coleta para o tubo de difusão tubular de 0,5 cm de diâmetro interno, na vazão de 60 L h^{-1}	30
Figura 11 –	Eficiência de coleta do tubo de difusão anular de 30 cm de comprimento, diâmetro externo de 0,5 cm e interno de 0,3 cm em função da vazão (L min^{-1}).....	31
Figura 12 –	Eficiência de coleta para o tubo de difusão anular de 30 cm de comprimento, diâmetro externo de 0,5 cm e interno de 0,3 cm e vazão de 300 L h^{-1}	32
Figura 13 –	Perfil horário da concentração de ozônio ao longo do período de amostragem com tubos de difusão tubulares DIDS	33
Figura 14 –	Perfil da concentração de ozônio em São José do Rio Preto no dia 9 de outubro de 2016. Dados disponibilizados pela CETESB. Linha em 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ indica recomendação limite da OMS.....	34
Figura 15 –	Média diária de O_3 ($\mu\text{g m}^{-3}$) na entrada do Campus Universitário em Londrina. Linha em 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ indica recomendação limite da OMS.....	35

Figura 16 –	Perfil horário da concentração de O ₃ no período com uso de DIDS anular	35
Figura 17 –	Perfis diários de concentração de ozônio em comparação <i>Denudes</i> Tubular e Anular na entrada do campus da UEL	36
Figura 18 –	Perfil horário da concentração de O ₃ em comparação do DIDS tubular e do monitor automático em 16/03/16 no campus da UTFPR, Londrina. Linha em 100 µg m ⁻³ indica recomendação limite da OMS	38
Figura 19 –	Perfil horário da concentração de O ₃ em comparação do DIDS tubular e do monitor automático em 30/03/16 no campus da UTFPR, Londrina. Linha em 100 µg m ⁻³ indica recomendação limite da OMS	38

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

UEL	Universidade Estadual de Londrina
DIDS	Denuders Revestidos com Indigo Carmim
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
OMS	Organização Mundial da Saúde
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
O ₃	Ozônio
IDS	Índigo-5,5'-disulfanato
ITS	Índigo-5,5',7-trisulfanato
EPA	Agencia de Proteção Ambiental (Estados Unidos)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
SEMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente
PROEPAR	Plano Estadual de Controle da Poluição do Ar e de Proteção da Atmosfera
MP	Material Particulado
SIMEPAR	Sistema Meteorológico do Paraná
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
NO ₂	Dioxido de Nitrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVO	21
3	METODOLOGIA	22
3.1	Reagentes e soluções padrão.....	22
3.2	Determinações espectrofotométrica.....	22
3.3	Preparo dos amostradores e processo de extração do revestimento.....	22
3.4	Cálculos da eficiência dos DIDS.....	24
3.5	Estabilidade da solução de revestimento IDS... ..	24
3.6	Amostragem	24
3.7	Temperatura e umidade relativa.....	26
3.8	Limites de detecção e quantificação.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1	Curva Analítica	27
4.2	Estabilidade da solução IDS.....	28
4.3	Cálculo da eficiência dos tubos de difusão <i>denuders</i>	29
4.4	Concentração de ozônio utilizando DIDS tubulares e anulares no campus da UEL	32
4.5	Amostragem dos <i>denuders</i> em comparação com monitor UV de ozônio.....	37
4.6	Ozônio em Londrina, a legislação brasileira e recomendação da OMS	40
5	CONCLUSÕES	42
	REFERÊNCIAS	43
	ANEXOS	49

1 INTRODUÇÃO

O ozônio (O_3) é um gás oxidante presente na atmosfera terrestre sendo encontrado em maiores concentrações em altas altitudes como na estratosfera (entre ~15 km e ~ 50 km). Neste ambiente, o ozônio desempenha papel fundamental ao reduzir a intensidade de radiações ultravioleta de comprimentos de onda entre 230 e 320 nm, provenientes do sol que chegam até a superfície da terra. O ozônio determina o perfil vertical de temperatura na estratosfera devido ao aquecimento promovido pela absorção de radiação UV e ainda, moléculas de ozônio estão envolvidas em muitas reações químicas (Hobbs, Peter V., 2000).

Na troposfera (até 10 km de altitude) o ozônio é caracterizado principalmente como um potente poluente que é prejudicial à qualidade do ar. Mesmo sendo encontrado em menores concentrações na baixa troposfera, muitas áreas urbanas no mundo sofrem ocorrências de poluição do ar durante os quais altos níveis de ozônio são produzidos resultante das reações induzidas pela luz. (BAIRD, C., 2002) O ozônio produzido em reações fotoquímicas tem como precursores espécies químicas que são também consideradas poluentes.

O ozônio pode ocorrer em ambientes internos e sua concentração depende de vários fatores como: a concentração de O_3 no ar externo, da troca de ar entre ambientes interno e externo, da taxa de emissão interna, do processo de remoção via superfícies, de reações entre o O_3 e outras espécies químicas presente no ar. O O_3 em ambientes internos e os produtos de reação derivados de reações inicializadas por ele são potencialmente perigosos para a saúde humana e para os materiais. (DELGADO-SABORIT, 2013)

A exposição humana do ozônio tem relação com o tempo de exposição e a concentração e entre os principais efeitos à exposição do gás são tosse, náuseas, dores de cabeça e no peito, até mesmo morte celular na região alveolar (onde se acumula quantidade significativa do gás), diminuição da capacidade pulmonar, agravamento de quadro de asma e câncer de pulmão. (KLEY, 1999) (CAMPBELL, 1986)

Quanto à exposição aos vegetais, o ozônio é um dos poluentes mais fitotóxicos, ataca os estômatos e organelas que são responsáveis pelas trocas gasosas. O impacto do ozônio em plantas é evidenciado pelo aparecimento de

regiões brancas ou com coloração estranha na folha do vegetal. (GARCIA, 2009; BOUBEL, 2013)

Sendo assim, conhecer a concentração do ozônio troposférico é essencial para o entendimento dos processos que controlam sua formação e remoção no ambiente. A avaliação da qualidade do ar em ambientes internos e externos sejam eles urbanos ou rurais faz-se necessária pois reflete o grau de contaminação atmosférica e todos seus efeitos associados à exposição ao ozônio.

O ozônio legislado

Muitos países, bem como a Organização Mundial de Saúde (OMS) tem estabelecido metas e recomendações para concentrações máximas permitidas de ozônio no ar.

A diretiva 2008/50/EC do Parlamento Europeu estabeleceu o limite para a concentração de ozônio troposférico em $120 \mu\text{g m}^{-3}$ (61 ppb) em um período de 8 horas de amostragem. A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) definiu em março de 2008 o limite em $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (75 ppb) para concentrações de O_3 no mesmo período de 8 horas. No Brasil, a Resolução n° 003 de 1990 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) fixou o valor de $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (82 ppb), média de concentração em uma hora de amostragem. Essa concentração não pode ser excedida mais de uma vez por ano. O documento ainda estabelece valores para os níveis de atenção, alerta e emergência, também em uma hora, sendo respectivamente: $400 \mu\text{g m}^{-3}$ (204 ppb), $800 \mu\text{g m}^{-3}$ (408 ppb) e $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ (510 ppb).

A CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) introduziu valores mais baixos que da legislação nacional através do decreto n° 59.113 de abril de 2013. Da mesma forma, a OMS recomenda o valor de referência de $100 \mu\text{g m}^{-3}$ (51 ppb) para 8 horas consecutivas. As concentrações de atenção, alerta e emergência são, respectivamente: $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (102 ppb), $400 \mu\text{g m}^{-3}$ (204ppb) e $600 \mu\text{g m}^{-3}$ (306 ppb).

No estado do Paraná os padrões de qualidade do ar são estabelecidos pela resolução SEMA n° 054/2006 (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos

Hídricos) que se iguala aos padrões nacionais da Resolução CONAMA 03/1993 e a Portaria Normativa IBAMA nº 348/1990, que fixa padrão primário e secundário concentração média de $160 \mu\text{g m}^{-3}$ em 1 hora e não deve ser excedida mais que uma vez ao ano.

Considerando o progressivo e decorrente aumento da poluição atmosférica principalmente nas regiões metropolitanas no estado do Paraná e seus reflexos negativos sobre a saúde e o bem-estar da população, a economia e o meio ambiente, a Resolução Conjunta SEMA/IAP nº 003 - 19 de Junho de 2017, implantou o Plano Estadual de Controle da Poluição do Ar e de Proteção da Atmosfera – PROEPAR, como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem-estar da população e melhoria da qualidade de vida, com o objetivo de permitir o desenvolvimento econômico e social do Estado de forma ambientalmente segura.

Para atender ao PROEPAR, haverá a necessidade de se estabelecer o controle, preservação e recuperação da qualidade do ar, conforme previsto na Lei 6.938 de 31.08.81 que instituiu a Política Nacional do Meio Ambiente, bem como dar efetividade ao “princípio da prevenção” previsto no Art. 2º, incisos I, IV e IX da referida lei. Desta forma, considerando a necessidade de se estabelecer estratégias para o controle, preservação e recuperação da qualidade do ar, faz-se necessário que o monitoramento dos principais poluentes seja viabilizado.

Sendo assim, técnicas de amostragem e determinação de poluentes de fácil emprego e economicamente viáveis são alternativas para a implementação de um programa como o PROEPAR, pois compreende o monitoramento da qualidade do ar e inventário de fontes e emissões de forma a atender os padrões de qualidade do ar da OMS.

O monitoramento de ozônio

Inúmeros métodos de quantificação do O_3 foram desenvolvidos e são classificados como contínuos e descontínuos (ou diretos e indiretos). A amostragem

continua consiste na combinação de um sistema automatizado e análise, na forma de um instrumento designado por analisador, amostrador contínuo ou monitor. O sistema de análise ocorre em um tempo muito pequeno, geralmente 1 segundo, e essa é a grande vantagem desta técnica, pois tem a possibilidade de ser medida a variação da concentração em períodos muito pequenos, facilitando a identificação de picos de concentrações, situações de alerta e acidentes. (CRUZ; CAMPOS, 2008)

Dentre os métodos contínuos encontram-se os monitores comerciais baseados na espectrometria de absorção molecular no ultravioleta e de luminescência química cujo resultados são altamente confiáveis, mas são de alto custo e manutenção. Por este motivo, o monitoramento da qualidade do ar através de medidas de O₃ é escasso na maioria das cidades. O desenvolvimento de técnicas específicas para a determinação de ozônio que sejam de baixo custo e eficientes é necessário para preencher esta lacuna principalmente nos países em desenvolvimento. (TSUNAMI, 1996) (PARRISH; FEHSENFELD, 2000)

Monitor de ozônio baseado na espectrometria de absorção molecular no ultravioleta é uma técnica direta para a determinação de ozônio. O ozônio apresenta a banda de maior absorção molecular na faixa de 254 nm, no entanto outros gases na atmosfera podem influenciar na sua detecção neste comprimento de onda. Por esta razão os instrumentos possuem dois canais de medição, sendo as medidas realizadas por diferença. (PARRISH; FEHSENFELD, 2000) (FELIX; CARDOSO, 2006)

Monitores baseados na quimiluminescência determinam a produção de radiação luminosa produzido por uma reação química. O método de quimiluminescência é um processo que envolve reagentes e energia suficiente para a geração de um complexo ativado, que posteriormente é transformado em um produto eletronicamente excitado. Se este produto for emissivo produz radiação direta, caso não, ocorre a transferência de energia do estado excitado formado para a molécula apropriada, tendo assim uma emissão indireta da radiação. (FERREIRA, 2002)

Métodos descontínuos ou indiretos são de baixo custo e bastante utilizados. Caracterizam-se por pelo menos duas etapas que compreendem a amostragem e na sequência a determinação do analito. Os métodos indiretos são classificados em ativos e passivos. São práticos, de fácil construção e de baixo custo comparados com os métodos diretos. Ambos podem ser conduzidos por difusão ou

permeação molecular sendo que a amostragem ativa necessita de mecanismo de aspiração de ar. (DOS SANTOS CRUZ; CAMPOS, 2002) (KRATOCHVIL; WALLACE, 1984)

Amostradores passivos são dispositivos capazes de fixar gases ou vapores da atmosfera. São utilizados em ambientes internos, laborais e externos. (BROWN, 1984; ROSE, 1982). Os amostradores passivos tem se tornado uma opção interessante para o monitoramento de gases e vapores devido ao baixo custo, fácil transporte, sem necessidade de calibrações periódicas e controle de vazão e por fim sem necessidade de energia elétrica. (SHOOTER, 1995). As desvantagens dos amostradores passivos é que eles fornecem médias de concentrações do período total amostrado, semanal ou mensal, não distinguindo variações de altas e baixas concentrações. (DOS SANTOS CRUZ, 2002)

Em combinação com as amostragens ativas e passivas estão as técnicas de determinação analítica do ozônio. Dentre elas, destacam-se, entre outras, a iodometria e a determinação espectrofotométrica por absorção molecular.

A técnica iodométrica consiste na oxidação do iodeto pelo ozônio. O íon triiodeto formado é determinado por espectrofotometria, titulação volumétrica ou coulometria, A reação não é específica para o ozônio pois também ocorre com outras espécies oxidantes como peróxido de hidrogênio, dióxido de nitrogênio, nitratos de peroxiacila, entre outras. (TAKEUCHI, 2005) (GARCIA, 1999)

Utilizando corantes como IDS (índigo-5,5'-disulfonato) ou ITS (índigo-5,5',7'-trisulfonato), de cor azul, que reagem com o ozônio descolorindo a solução, emprega-se a técnica espectrofotométrica de absorção molecular para a quantificação de ozônio. (POLLI, 2012) A reação é apresentada na Figura 1. O ozônio ataca a dupla ligação entre os anéis causando a perda da característica cromófora da molécula, descolorindo a solução. A reação é estequiométrica, rápida e a descoloração é diretamente proporcional à quantidade do ozônio (FELIX et al., 2011)

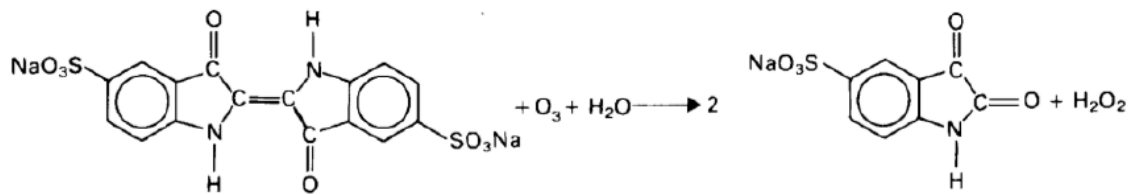


Figura 1 – Reação de IDS (índigo-5,5'-disulfanato) com ozônio. Fonte: Bergshoeff et al. (1984)

Esta técnica foi associada a amostragens passivas e ativas, apresentando baixos limites de detecção. (GARCIA, 2006; GARCIA 2009. FELIX, 2006)

AMOSTRAGEM DE OZÔNIO

Na determinação de poluentes atmosféricos a etapa de amostragem é de grande importância. Considerada complexa e difícil, é a principal fonte de erro de todo o processo analítico. A separação das fases gasosa e particulada é essencial a fim de evitar erros na interpretação dos resultados. Durante a após as amostragens, as espécies coletadas podem reagir entre si gerando produtos que não representam sua verdadeira constituição química. Estes processos são denominados de artefatos positivos e negativos. Para evitar artefatos na amostragem de gases são utilizados os tubos de difusão controlada denominados *denuders*. O *denuder* é um tubo preferencialmente de vidro revestido internamente com reagente específico que age como um sorvedouro para o gás de interesse. Ao passar a mistura gás-partícula pelo tubo, as moléculas de gás, que possuem coeficiente de difusão muito superior ao das partículas, difundem para as paredes do tubo enquanto as partículas passam através dele sem nenhuma interação. As partículas podem ser coletadas sobre um filtro na saída do tubo. As espécies podem então ser analisadas mediante extração das espécies fixadas no revestimento. (BERG, 2010) (WYERS, G. P.; OTJES, R. P.; SLANINA, 1993)

Denuders tubulares possuem boa eficiência em vazões mais baixas dependendo de seu comprimento e diâmetro interno. Para o emprego de vazões maiores com eficiência utilizam-se vários tubos em paralelos como também *denuders* anulares, que são constituídos de dois tubos concêntricos. Neste tipo de

amostrador a vazão pode ser aumentada sem perda de eficiência de coleta. (STEVENS, 1978) (POSSANZINI; FEBO; LIBERTI, 1983)

Vidotto (2015) desenvolveu o *denuder* IDS tubular para amostragem de ozônio revestindo os tubos com sal de ácido 5,5'indigodisulfônico. Ozônio foi gerado pelo método de descarga de corona em concentrações conhecidas. A quantificação do O₃ foi realizada através de espectrofotometria no comprimento de onda de 612 nm. A eficiência de coleta nas condições experimentais em laboratório alcançou 100%. Foi realizado o estudo sobre a variação de umidade relativa, onde não se observou interferência. Considerando o excelente desempenho da técnica desenvolvida, foi objetivo deste trabalho a aplicação dos tubos de difusão *DIDS* (*denuder* revestidos com índigo carmin (IDS)) para a determinação de O₃ em ar ambiente em Londrina.

ENTENDENDO O TUBO DE DIFUSÃO CONTROLADA *DENUDE*R

O princípio de separação gás/partícula na técnica de difusão controlada baseia-se nos diferentes graus de difusão dos gases e das partículas no ar. Durante a amostragem o ar contendo a mistura de gases e partículas (MP) em diferentes tamanhos é forçado a passar em fluxo laminar através de um tubo. Devido ao movimento molecular browniano ocorrem colisões elásticas entre as moléculas gasosas e o MP. Estas colisões causam transposição das espécies de seu lugar original no percurso linear. O resultado é que, os gases alcançam as paredes internas do canal e sendo estas recobertas com um sorvedouro ideal ocorre a deposição irreversível do analito de interesse (Figura 2). Já o MP passa através do tubo e pode ser recolhido em um filtro devidamente posicionado ao final do tubo (Solci, 1992).

Para um tubo *denuder* funcionar, alguns critérios devem ser seguidos.

- O fluxo de gás deve ser estável e laminar e a viscosidade e distribuição de temperatura no fluxo de gás deve ser homogêneo.
- Qualquer difusão axial do gás amostrado deve ser insignificante em comparação com a do fluxo amostrado e as superfícies de coleta.
- As espécies sorvidas não podem ser criadas nem destruídas na fase gasosa dentro do tubo *denuder*.
- O fluxo laminar deve ser constante.

Para estabelecer o fluxo laminar, a mecânica de fluídos utiliza o cálculo do regime de escoamento de determinado fluido dentro de um tubo ou sobre uma superfície, sendo este expresso matematicamente pela equação 1, o número de Reynolds (Re)

$$Re = \frac{\rho U L}{\mu} \quad \text{Equação 1}$$

Re = número de Reynolds (adimensional)

ρ = velocidade do gás

U = diâmetro do tubo

ρ = densidade do gás

μ = viscosidade do gás

Com valores de $Re > 2000$ o fluxo no interior do tubo torna-se turbulento e a eficiência de amostragem decai.

Para manter tais condições de fluxo laminar no *denuder* é necessário que verifique-se o comprimento mínimo inicial no interior do tubo, demonstrado pela figura 2 e equação 2. (Ferm.1979).

$$L > 0,05 d Re \quad \text{Equação 2}$$

L = distância do tubo necessária para criar o fluxo laminar. L é a parte do tubo a qual não é revestida com o sorvente.

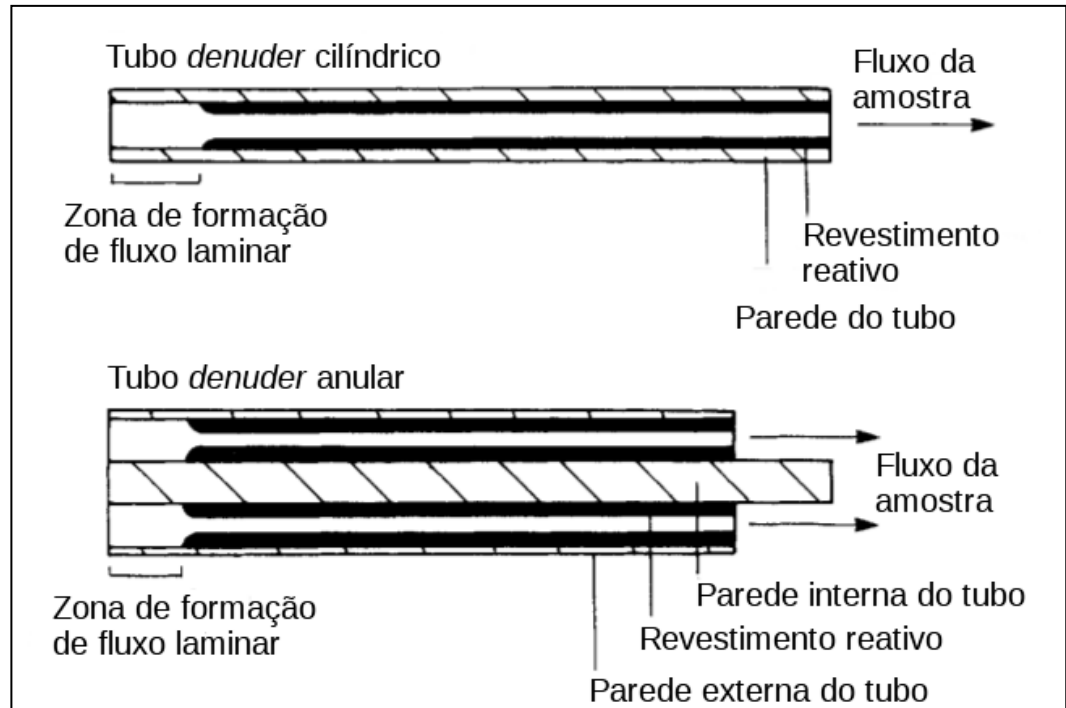


Figura 2 – Tubos de difusão *denuder tubular a anular*. (Fonte: Vidotto, L. Adaptado de Ali et al., 1989)

Normalmente são usadas ponteiras ou conexões de teflon para a obtenção do fluxo laminar antes da superfície coletora. Para que não haja problemas com decomposição de material por efeito gravitacional, empregam-se os tubos em posição vertical. Pode-se ainda conectar a um sistema de impacto para a retirada do material particulado mais grosso. (WESCHLER, 2006) (PAULÁTHOMAS, 1989)

Com uma vazão apropriada, gases reativos podem ser removidos quantitativamente ao reagirem com a superfície revestida no interior do tubo. Denuders (desnudam, retiram interferentes, por exemplo) podem ser utilizados como coletores para determinação de gases reativos como também como coletores para retirada de interferentes.

A amostragem por meio do coletor *denuder* apresenta potencialmente o melhor método de captura de gases na atmosfera. A geometria o *denuder* pode variar de acordo com as necessidades da amostragem, variando suas dimensões. (Eatough et al., 1993, 2001; Kavouras et al., 1999), (Mader et al., 2001), (Gundel and Lane, 1999; Lane and Gundel, 1996; Peters et al., 2000).

Os tubos de difusão anulares são confeccionados de forma a aumentar a superfície de coleta e a empregar vazões mais elevadas. São constituídos de dois tubos

concêntricos cujas superfícies internas são revestidas com sorvente específico em função do gás a ser coletado (ou retirado).

Para o devido uso destes dispositivos é necessário o emprego adequado das vazões em função da geometria dos tubos de difusão tubular e anular. A eficiência pode ser calculada utilizando equações que relacionam o coeficiente de difusão do gás, a geometria do tubo e a vazão empregada. Berg e colaboradores (2010) desenvolveram uma planilha calculadora (*SBC - spreadsheet-based calculator*) para obtenção da eficiência de tubos de difusão. A aplicação deste dispositivo possibilita o cálculo da eficiência dos *denuders* sem necessidade de medidas experimentais.

2 OBJETIVOS

Considerando estudos realizados previamente em laboratório que apresentaram excelente eficiência da técnica de amostragem por difusão controlada em diferentes vazões (0,5 a 4 L min⁻¹) e com *denuder tubular* idêntico ao utilizado neste trabalho, para coleta de ozônio e sua determinação espectrofotométrica utilizando IDS, em continuidade, este trabalho teve como objetivos:

Geral

- Validar a metodologia para determinação de ozônio troposférico utilizando tubos de difusão controlada tubular e anular com revestimento IDS (DIDS).

Específicos

- Verificar a estabilidade da solução de revestimento.
- Verificar vazões adequadas para o uso de tubos tubulares e anulares através de planilha de cálculo (*spreadsheet-based calculator*).
- Amostrar ozônio com DIDS tubulares e anulares em ar ambiente.
- Comparar dados obtidos empregando DIDS e monitor de ozônio comercial.
- Comparar os resultados de concentração de ozônio em ar ambiente com os valores de concentração legislados no Brasil.

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes e soluções padrão

As soluções empregadas foram preparadas com água ultrapura (Sistema de purificação de água integral Milli-Q). O reagente utilizado para revestimento dos tubos foi o sal de ácido 5,5'indigodissulfônico ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) 85% (Sigma-Aldrich) denominado índigo carmim ou IDS. A solução estoque foi preparada na concentração de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pesando 0,2195 gramas de IDS, 1,004 g de fosfato monossódico (NaH_2PO_4) e 0,1 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4), adicionados a um balão volumétrico de 100 ml com correção de volume com água ultrapura. (Felix et al. 2006) O pH da solução foi medido em um potenciômetro digital Tecnal com eletrodo de vidro combinado, calibrado em pH 4,0 e 7,0, conferindo à solução o pH 2,45. Com a solução diluída de IDS na concentração de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidos espectros de absorção como também verificada a estabilidade da solução em período de 60 dias.

3.2 Determinações espectrofotométricas

Foi utilizado o espectrofotômetro Genesys 10 UV-Vis ThermoScientific. Espectros de absorvância foram obtidos utilizando cubetas de quartzo com 10 mm de caminho ótico.

3.3 Preparo dos amostradores e processo de extração do revestimento

Foram empregados tubos de vidro em borossilicato de 50 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno, denominado como DIDS tubular e tubos concêntricos de 30 cm de comprimento com diâmetro externo de 0,5 cm e interno de 0,3 cm, denominado como DIDS anular. Os tubos anulares foram confeccionados em oficina especializada seguindo as dimensões de tubos padrão desenvolvidos na Universidade de Dortmund, Alemanha.

Os tubos foram previamente lavados com solução de NaOH 2% (m/v), deixando os tubos submersos nesta solução por 5 horas. A seguir, os tubos foram

lavados exaustivamente com água ultrapura utilizando uma bomba peristáltica para injeção contínua de água. Os tubos foram secos em estufa a 110 °C e a seguir selados com papel filme plástico.

Para o revestimento dos tubos foi preparada a solução de IDS a partir da solução estoque na concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol. O metanol foi empregado para possibilitar a secagem mais eficiente do revestimento. Alíquotas de 2 mL foram inseridas no tubo, divididas em duas vezes de 1 mL de forma a obter maior homogeneidade e rapidez no processo de revestimento. A secagem do tubo foi realizada utilizando uma bomba de diafragma e frascos lavadores em série contendo sílica e iodeto de potássio para retirada de umidade e ozônio, respectivamente. Foi mantida uma vazão mínima para evitar perda da solução de revestimento. Existe uma dificuldade para o revestimento dos tubos, manter a vazão e deixar o tubo revestido de forma uniforme, exige prática e conhecimento prático.

Os tubos foram considerados como *denuders* IDS (DIDS) após verificação visual da secagem do revestimento em cor azul. Assim, os tubos foram selados, envoltos com papel alumínio e armazenados no congelador (- 4°C).

Após a amostragem, cada DIDS foi selado e transportando para o laboratório. A extração do revestimento foi obtida em 5 mL de água ultrapura (MilliQ) adicionadas em frações de 1 mL no interior do tubo. As frações de extrato foram colocadas em um balão volumétrico de 25 mL cujo volume do balão foi completado com água ultrapura.

3.4 Cálculos da eficiência dos DIDS

A eficiência de coleta de gás dos *denuders* não pode ser expressa com um simples equação com constantes fixas e não há ferramenta atualmente disponível para determinar o desempenho do denuder ou projetar denuders com eficiências.

Berg e colaboradores (2010) desenvolveram uma planilha simples para *denuders* tubular e anular de qualquer dimensão, os resultados da “spreadsheet calculator” são comparados com o *FluentTM* que é um software computacional de dinâmica e fluidos, porém este requer um conhecimento avançado para ser executado.

Com base nas equações foi utilizada a planilha de cálculo (*SBC – spreadsheet-based calculator*) para a simulação da eficiência de coleta do ozônio por meio dos DIDS tubulares e anulares.

3.5 Estabilidade da solução de revestimento IDS

A solução de IDS na concentração de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi mantida em frasco de vidro sem proteção da luz sobre a bancada no laboratório pelo período de 120 min para verificar a degradação do IDS. Durante 60 min foram tomadas alíquotas de 3 mL a cada 10 min e medida a absorvância da solução. Após 60 min, as medidas foram realizadas a cada 30 min. Foram obtidos os espectros de absorção das soluções imediatamente após o preparo e após 50 dias armazenada na ausência de luz.

3.6 Amostragem

Foram realizadas duas campanhas de amostragem. A primeira campanha ocorreu no período de 13 de setembro à 10 de outubro de 2016 com início às 12h e finalizada às 18 horas. O sistema de amostragem foi instalado na entrada do Campus da Universidade Estadual de Londrina – UEL, local de elevado tráfego veicular e próximo à rodovia estadual (PR 445) (Figuras 3 e 4). A segunda campanha ocorreu nos dias 16 e 30 de março de 2017 com início às 12h e finalizado as 17 horas no Campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, localizado em zona urbana, porém afastado do centro da cidade (6,5 km) e distante em 11 km



Figura 4 – Visão do local de amostragem na UEL.



Figura 5 – Amostradores denuder tubular e anular no amostrador sequencial automático. Caixa de comando e bomba de diafragma.

3.7 Temperatura e umidade relativa

Na primeira campanha, dados de temperatura e umidade relativa do ar foram obtidos no SIMEPAR (Sistema Meteorológico do Paraná). Na segunda campanha, os dados foram obtidos utilizando o Datalogger HOBO.

3.8 Limites de detecção e quantificação

Para a obtenção dos limites de detecção e quantificação foram realizados testes de valores de branco, seguindo as normas da IUPAC. Foram utilizadas

triplicatas do branco submetidos a condições do ambiente de amostragem. O limite de detecção (LD) foi definido como o valor médio de concentração de ozônio correspondente a degradação do corante no branco, acrescido três vezes o valor de seu desvio padrão entre as triplicatas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Curva Analítica

Foram obtidas curvas analíticas de soluções IDS com concentrações em triplicata na faixa de 2,0 a 40,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. As curvas foram obtidas em conjunto com as etapas de revestimento e utilização dos tubos *denuder* sempre apresentado similaridade. Um exemplo é apresentado na Figura 6 que apresentou coeficiente de correlação (r²) igual a 0,999 e coeficiente angular de 0,023.

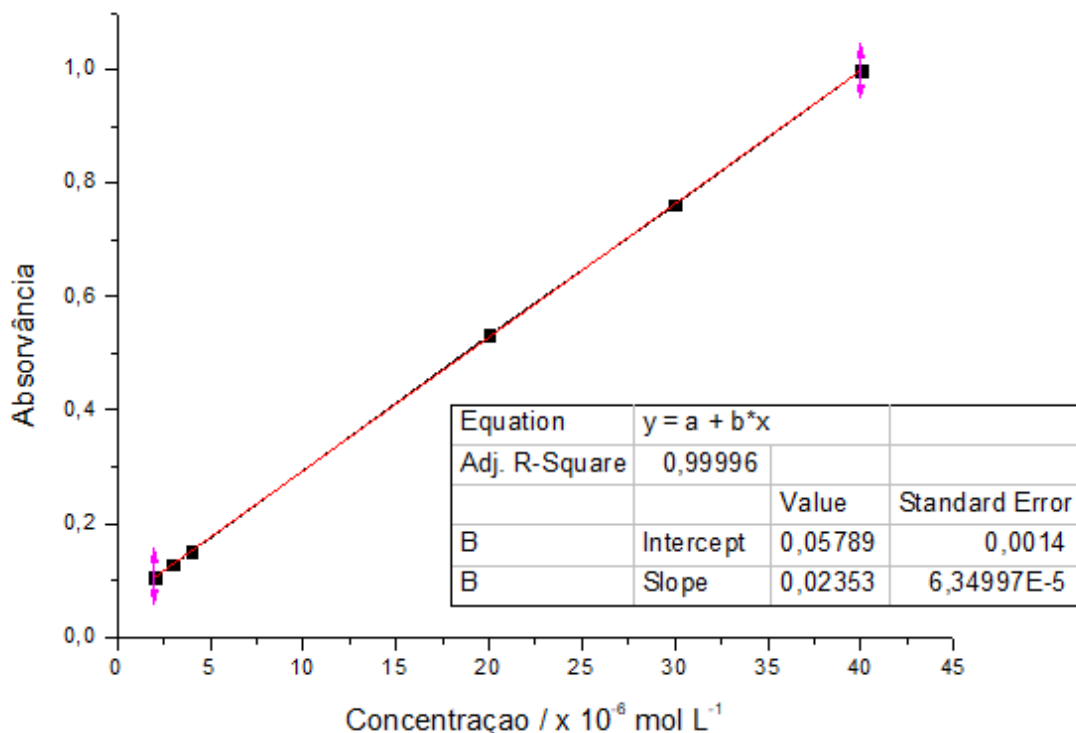


Figura 6 – Curva analítica para soluções de IDS (612 nm).

4.2 Estabilidade da solução IDS

A estabilidade da solução IDS foi verificada em função do tempo, em presença de luz. Conforme a Figura 7, foi possível observar que a solução IDS manteve-se estável em até 2 horas e não houve mudança na absorvância nesse tempo no período do experimento.

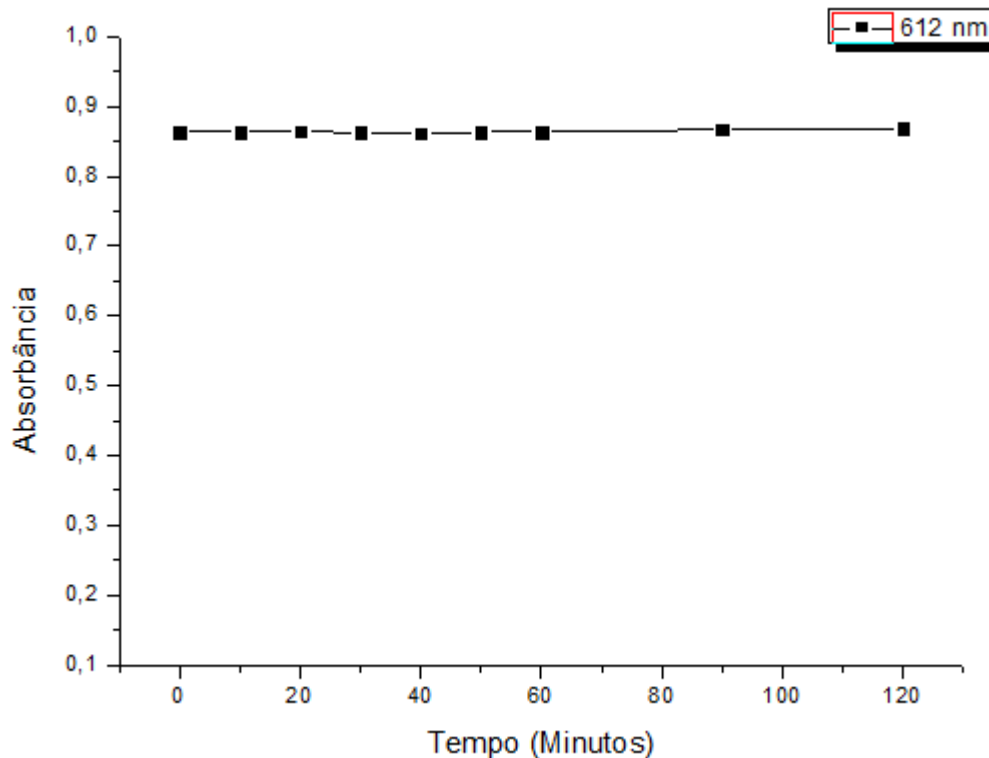


Figura 7: Absorvância (612 nm) da solução de IDS $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ em relação ao tempo estocagem em presença de luz.

Foram obtidos os espectros de absorção da solução IDS $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ imediatamente após o preparo e após 50 dias armazenada na ausência de luz, as absorvâncias medidas em 612 nm foram de 0,942 e 0,937 respectivamente. A Figura 8 mostra a comparação através intensidade dos espectros de absorção da solução IDS em função do tempo de estocagem conferindo a estabilidade da solução no período.

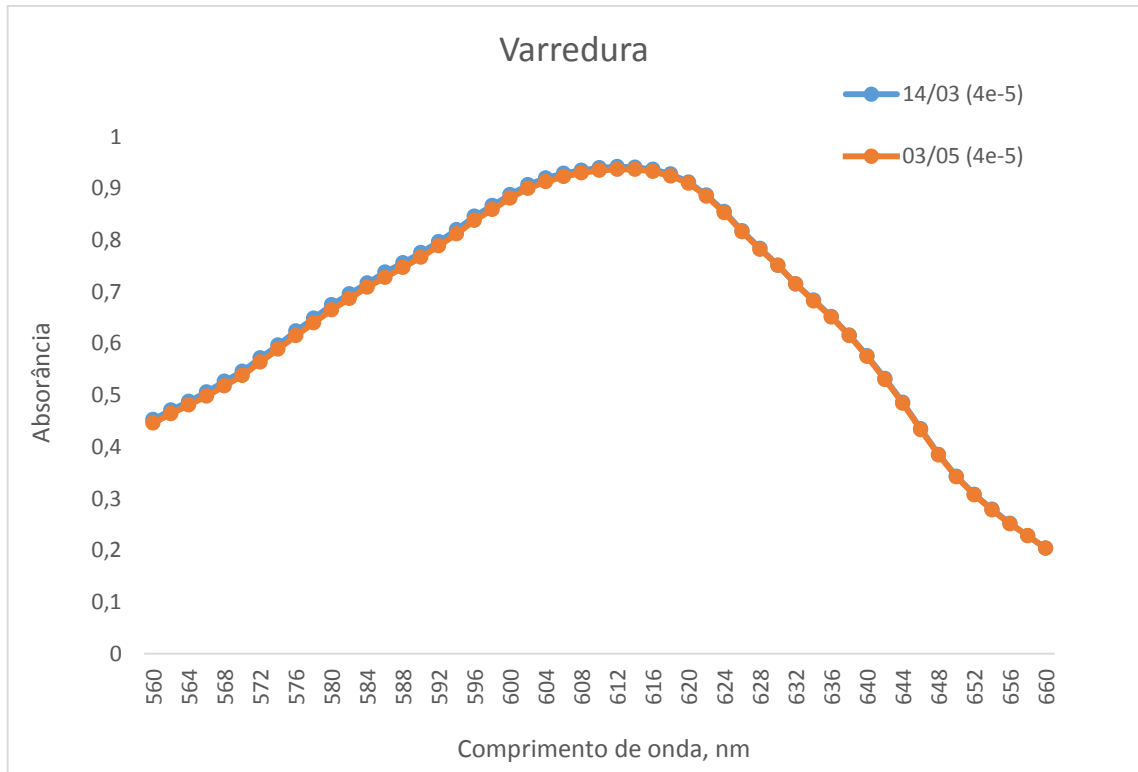


Figura 8 – Espectros de absorção da solução de IDS $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ com estocagem de 50 dias.

4.3 Cálculo da eficiência dos tubos de difusão *denuders* anulares e tubulares.

Utilizando a planilha de cálculo (*SBC – spreadsheet-based calculator*) desenvolvida por Berg e colaboradores (2010) foram calculadas as eficiências de coleta de ozônio utilizando DIDS tubulares e anulares. Os cálculos foram realizados em função da geometria dos tubos e das vazões a serem empregadas. Conforme observa-se na Figura 9, para DIDS tubulares de 50 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro interno, a eficiência de coleta em 100% é assegurada na vazão máxima de 60 L h^{-1} .

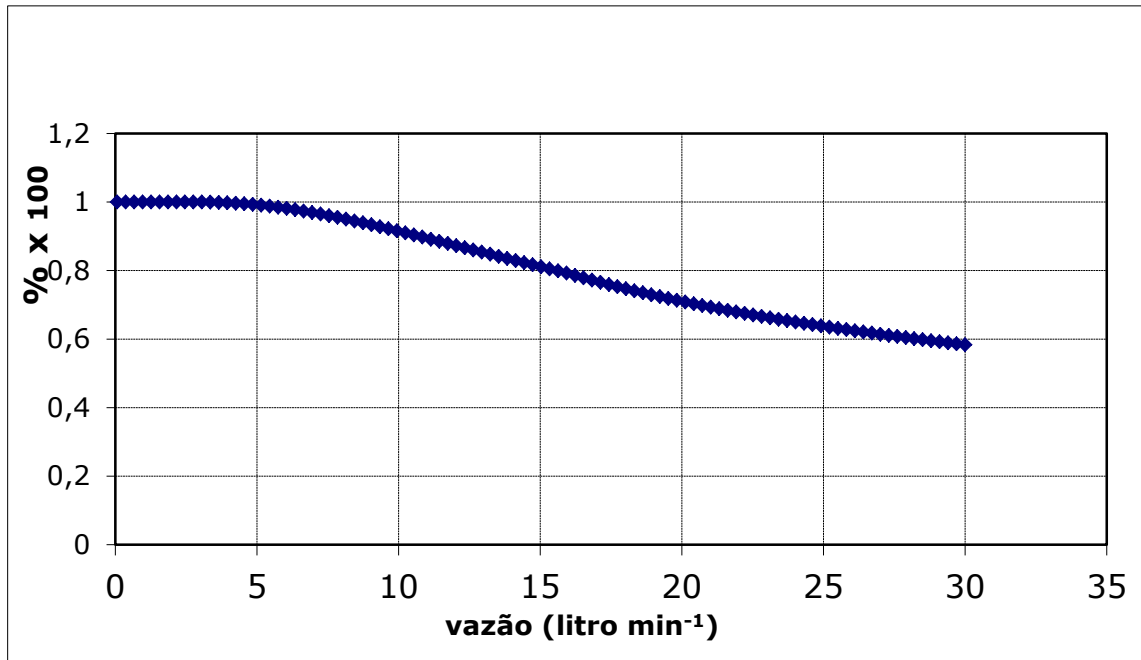


Figura 9 – Eficiência do tubo de difusão tubular com 50 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro interno.

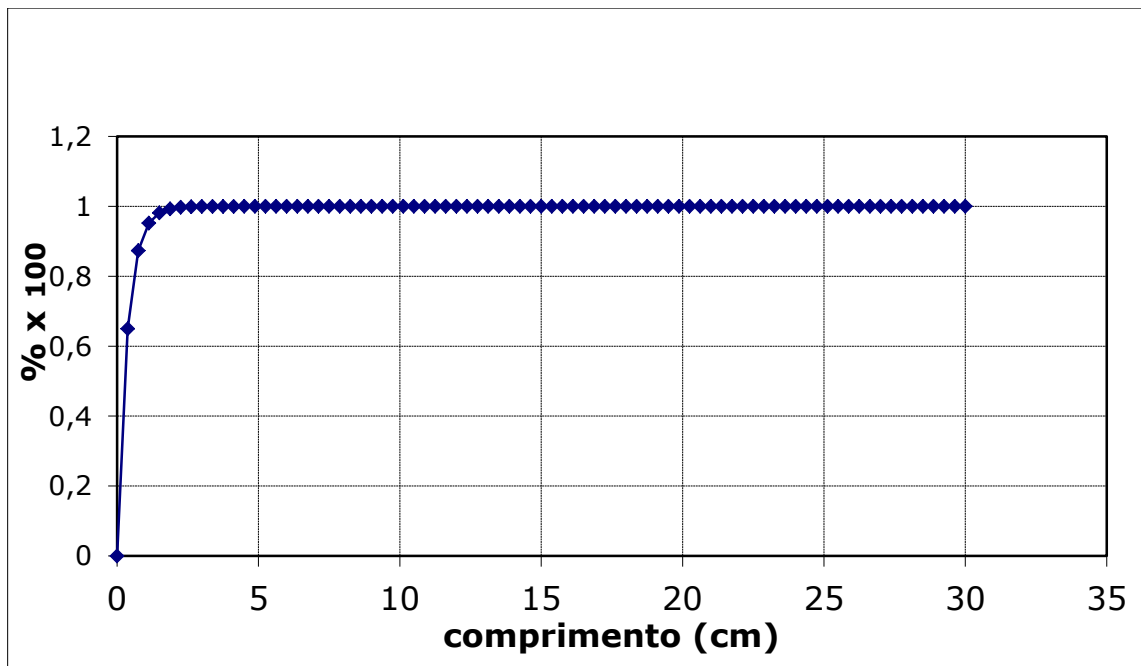


Figura 10 – Eficiência de coleta para o tubo de difusão tubular de 0,5 cm de diâmetro interno, na vazão de 60 L h⁻¹.

Observa-se pela Figura 10 que a eficiência permanece em 100% a partir de tubos de 3 cm de comprimento com diâmetro de 0,5 cm.

Para DIDS anulares com as dimensões de 30 cm de comprimento, diâmetro externo de 0,5 cm e interno de 0,3 cm, a eficiência de coleta máxima, pode ser obtida até a vazão de 300 L h^{-1} . Os gráficos gerados utilizando a planilha de cálculo SBC são particularmente úteis para projetar *denuders* anulares e otimizar da vazão a ser empregada na amostragem.

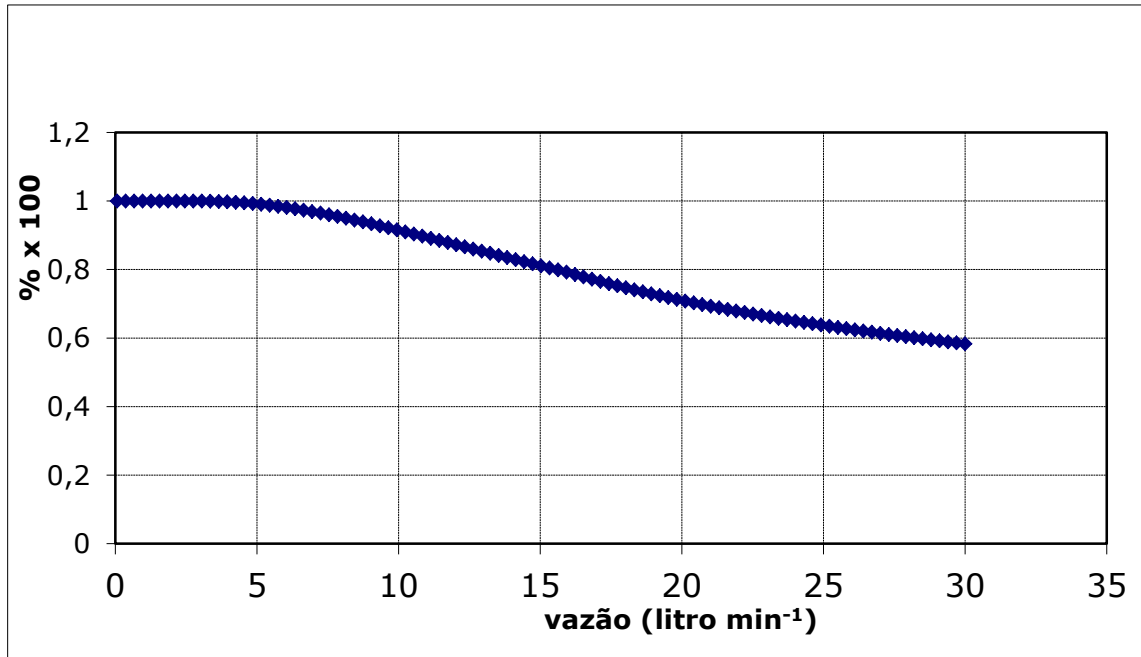


Figura 11 – Eficiência de coleta do tubo de difusão anular de 30 cm de comprimento, diâmetro externo de 0,5 cm e interno de 0,3 cm em função da vazão (L min^{-1}).

Através da planilha de cálculo SBC pode-se ainda obter informações sobre o comprimento do tubo anular e a permanência de eficiência. Na Figura 11 observa-se que tubos anulares com os diâmetros externo de 0,5 cm e interno de 0,3 cm e vazão de 300 L h^{-1} de comprimento a partir de 2,0 cm já se mostram como sorvedouros perfeitos para os gases em estudo.

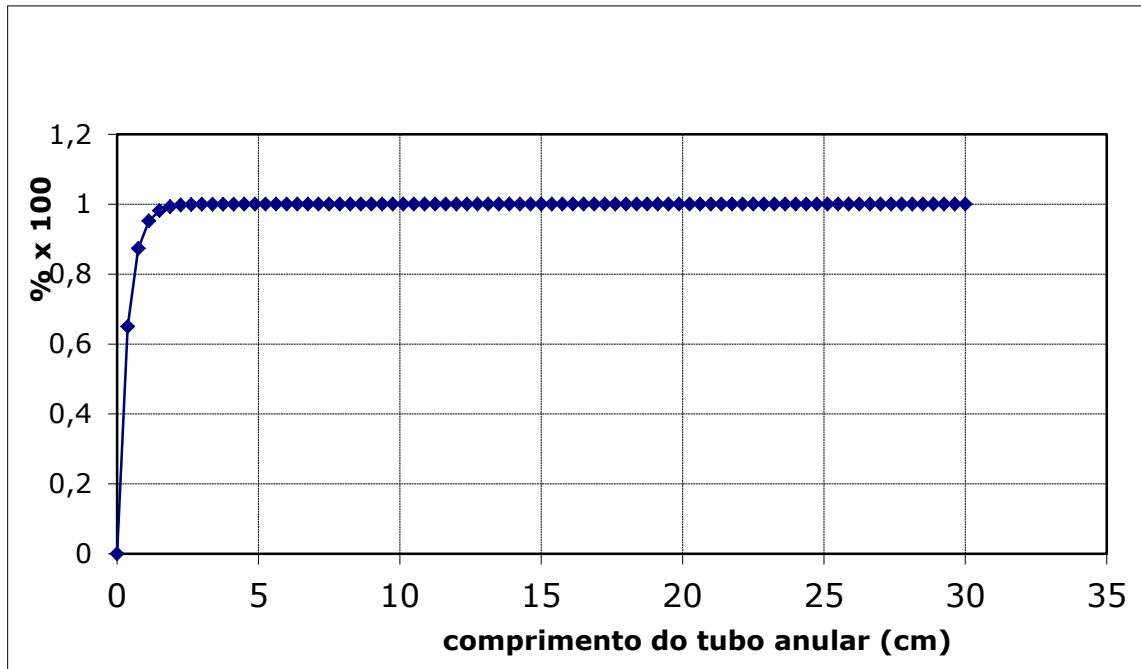


Figura 12 – Eficiência de coleta para o tubo de difusão anular de 30 cm de comprimento, diâmetro externo de 0,5 cm e interno de 0,3 cm e vazão de 300 L h⁻¹.

4.4 Concentração de ozônio utilizando DIDS tubulares e anulares no campus da UEL

A primeira campanha de amostragem que ocorreu na entrada do campus da UEL compreendeu três semanas com treze dias de coleta e medidas horárias de ozônio. Foram obtidas 65 amostras e 10 brancos de campo. As amostras foram coletadas sob boas condições meteorológicas, sem ocorrência de chuvas. Nas primeiras duas semanas (13/09/2016 a 23/09/2016) a temperatura média variou de 23,2 a 30 °C e a umidade relativa do ar de 47 a 66 %. Na terceira semana (05/10/2016 a 10/10/2016) a temperatura média variou de 19,9 a 28,6 °C e a umidade relativa de 43 a 63%.

Com uso de DIDS tubulares foram obtidas médias horárias na faixa de 14 a 321 $\mu\text{g m}^{-3}$ de O₃. O perfil horário da concentração de O₃ para cada dia de amostragem pode ser observado na Figura 13. Ao longo do dia, a concentração dos gases poluentes decorrentes de reações fotoquímicas como o ozônio aumenta com a incidência solar. As concentrações de O₃ foram variáveis ao longo do período. O

local onde foram coletadas as amostras é de intenso tráfego veicular misto (veículos leves, pesados e motocicletas).

Comparando com dados disponibilizados pela CETESB para a cidade de São José do Rio Preto/SP (Figura 14) no dia 09/10/2016, observa-se que como em Londrina, a concentração de O_3 aumenta no período vespertino. Esta cidade foi selecionada por ser de médio porte como Londrina.

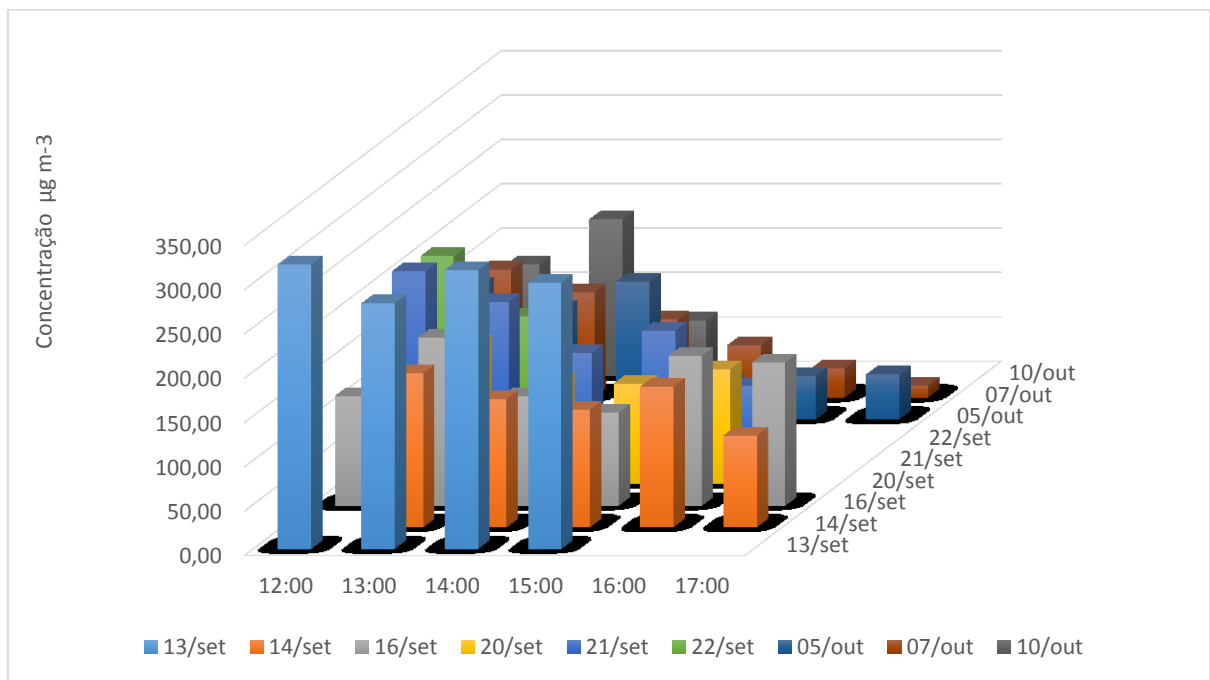


Figura 13 – Perfil horário da concentração de ozônio ao longo do período de amostragem com tubos de difusão tubulares DIDS.

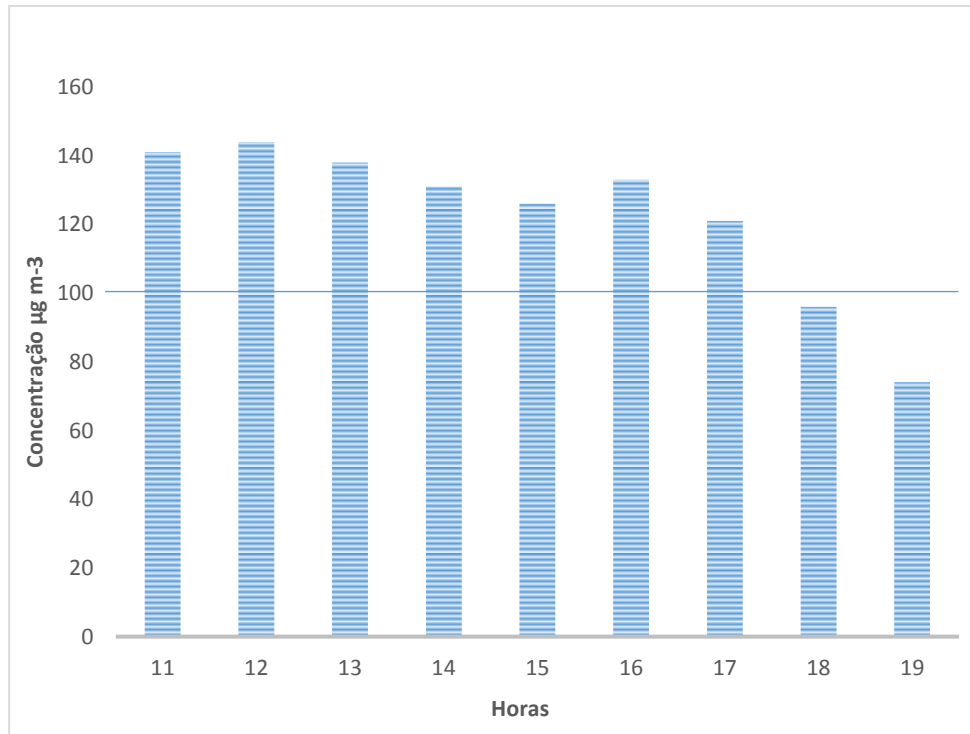


Figura 14 – Perfil da concentração de ozônio em São José do Rio Preto no dia 9 de outubro de 2016. Dados disponibilizados pela CETESB. Linha em $100 \mu\text{g m}^{-3}$ indica recomendação limite da OMS.

A variação de temperatura e umidade relativa comparadas com a média horária de O_3 não foram analisadas pois os dados meteorológicos foram obtidos como médias diárias.

As concentrações médias diárias de ozônio foram elevadas ultrapassando limites recomendado pela OMS de $100 \mu\text{g m}^{-3}$.

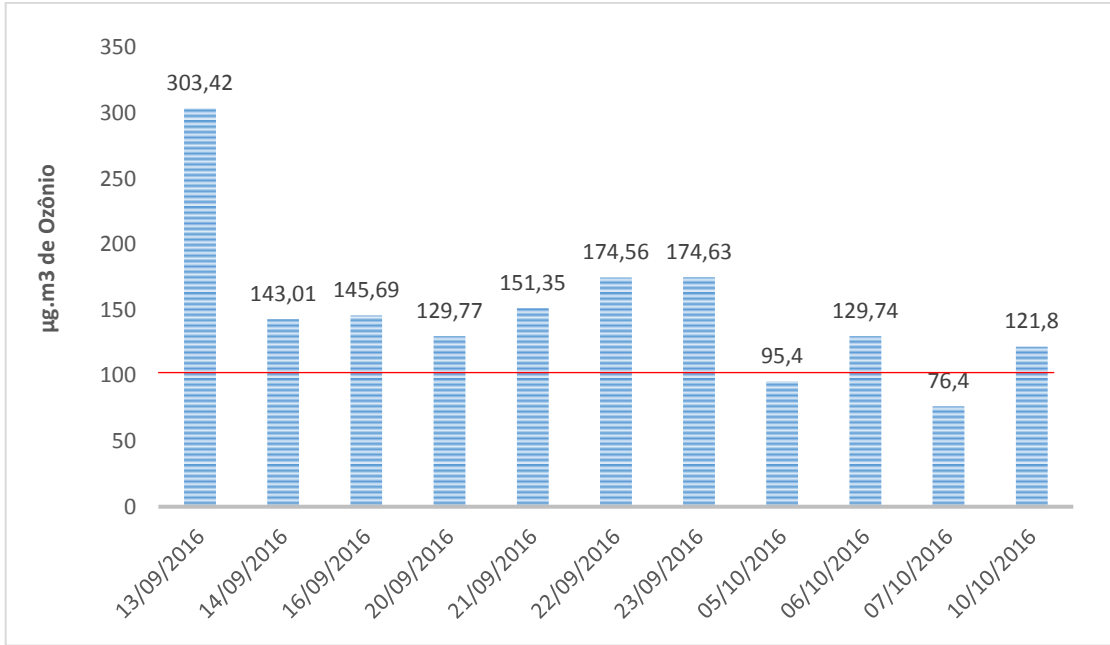


Figura 15 – Média diária de O₃ (µg m⁻³) na entrada do Campus Universitário em Londrina. Linha em 100 µg m⁻³ indica recomendação limite da OMS.

Ao longo da campanha de 2016, *DIDS* anulares foram empregados em seis dias de coleta, em paralelo com os tubulares. Foram obtidas as concentrações médias horárias de ozônio no intervalo de 2,7 a 61 µg m⁻³. O perfil horário da concentração de O₃ no período pode ser observado na Figura 15.

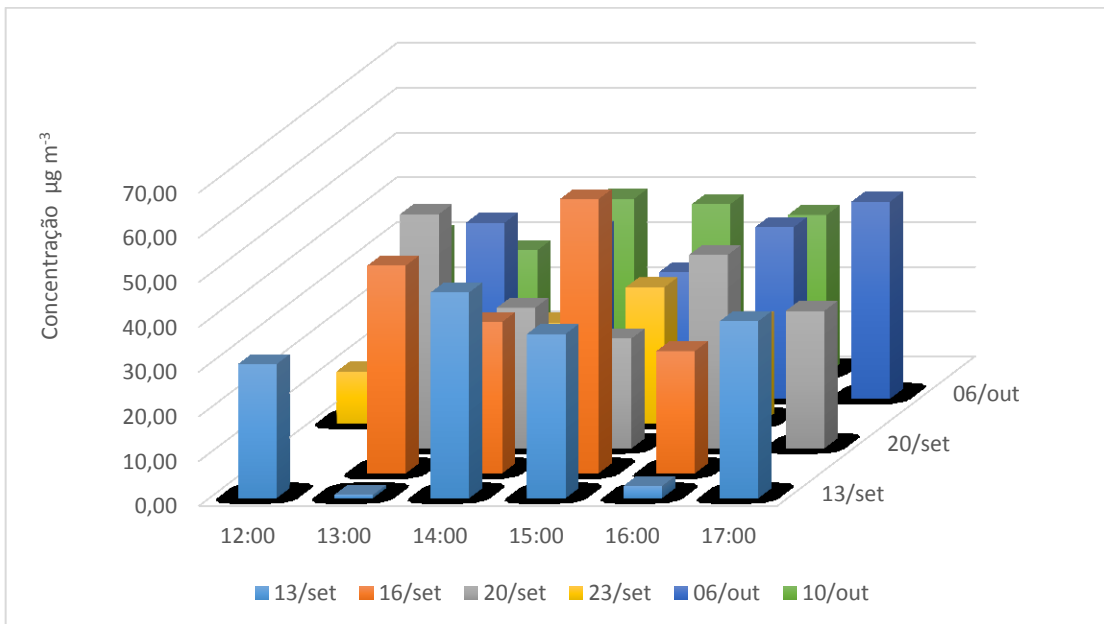


Figura 16 – Perfil horário da concentração de O₃ no período com uso de *DIDS* anular.

Para comparação dos *DIDS* tubulares e anulares, a Figura 17 apresenta os perfis diários de concentração de ozônio na entrada do campus da UEL.

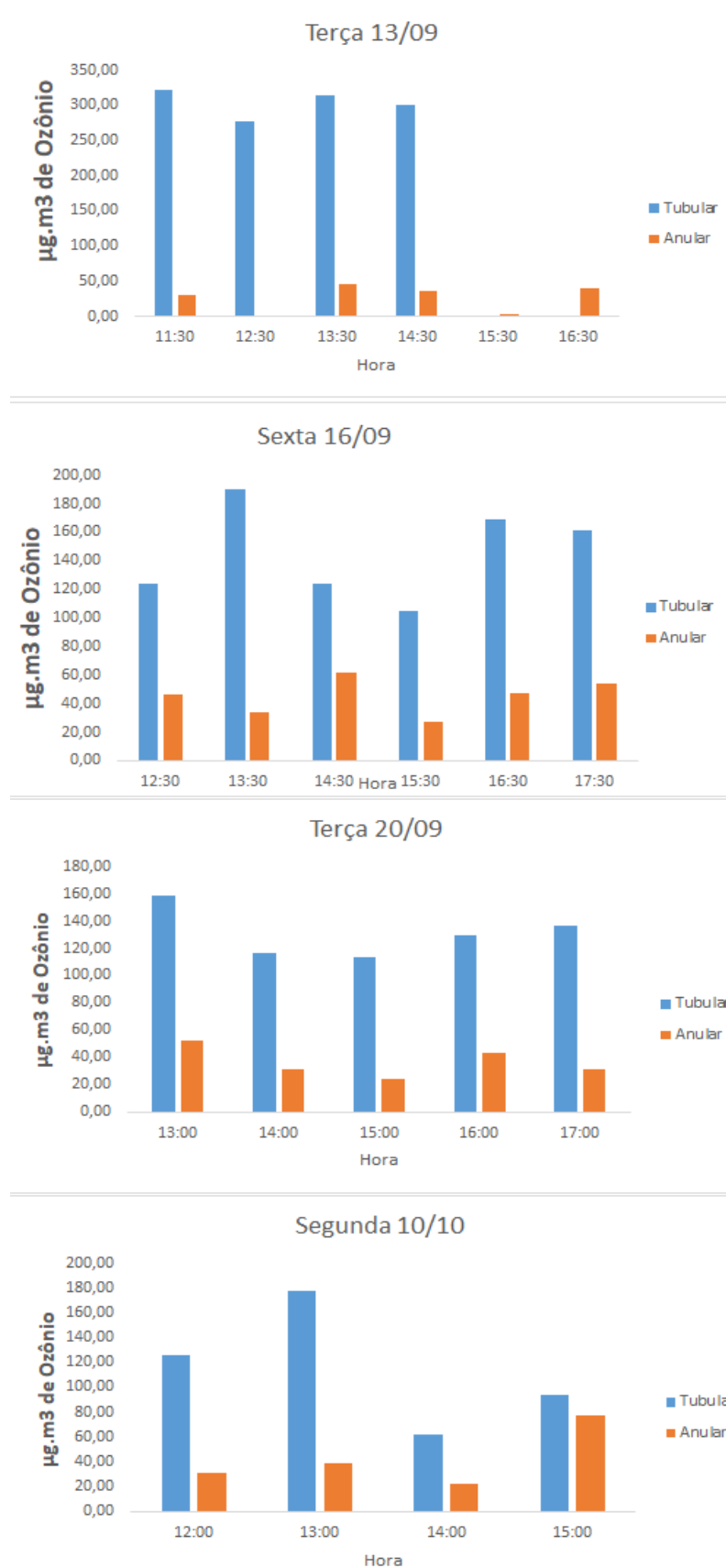


Figura 17 – Perfis diários de concentração de ozônio em comparação *Denudes* Tubular e Anular na entrada do campus da UEL.

As concentrações de ozônio obtidas nos *denuders* tubulares e anulares nas campanhas em paralelo não apresentaram resultados satisfatórios. Apenas uma a duas coletas horárias foram semelhantes indicando menos de 30% de resultados esperados. Problemas associados a estas discrepâncias podem incluir a geometria do tubo anular na confecção dos mesmos, o processo de revestimento do IDS e a vazão empregada.

4.5 Amostragem dos *denuders* em comparação com monitor UV de ozônio

As amostras foram coletadas no campus da UTFPR nos dias 16 e 30 de março de 2017. Não houve ocorrência de precipitação. As temperaturas médias foram de 32 °C e 28 °C e umidades relativas médias de 51% e 47% para os dias 16 e 30, respectivamente.

Nos DIDS tubulares, no dia 16, período das 12 às 17 horas foi obtida a concentração média de 60,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ com intervalo entre 57 e 67 $\mu\text{g m}^{-3}$. No monitor de ozônio a concentração média foi de 67,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ e as concentrações variaram entre 60 e 71 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os perfis de concentração de ozônio com dados obtidos no método direto contínuo e no DIDS são apresentados na Figura 18. Pode-se observar que os perfis horários de concentração de ozônio são semelhantes para os métodos empregados.

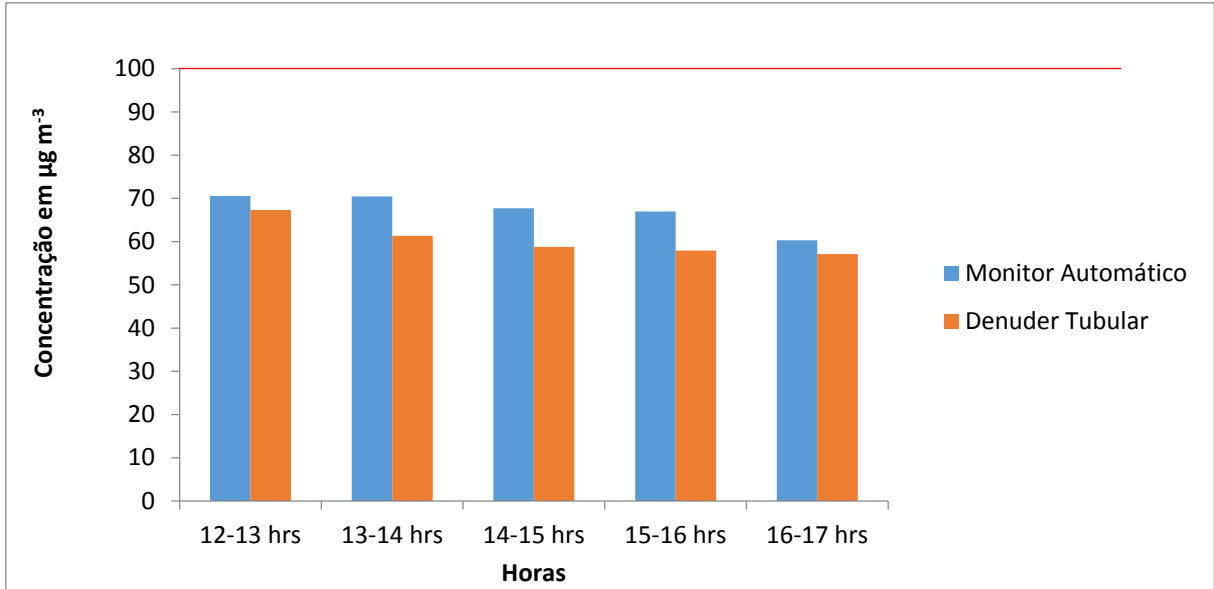


Figura 18 – Perfil horário da concentração de O₃ em comparação do DIDS tubular e do monitor automático em 16/03/16 no campus da UTFPR, Londrina. Linha em 100 µg m⁻³ indica recomendação limite da OMS.

Para o segundo dia de amostragem (30/03/17) obteve-se a concentração média de 33,6 µg m⁻³ e as concentrações variaram entre 24 e 39 µg m⁻³. O monitor automático de ozônio apresentou concentração média durante o mesmo período de 41,8 µg m⁻³ e as concentrações variaram entre 39 e 44 µg m⁻³. O perfil comparativo das concentrações entre os métodos é apresentado na Figura 18 onde observa-se o mesmo perfil de concentração de ozônio medido com as duas técnicas.

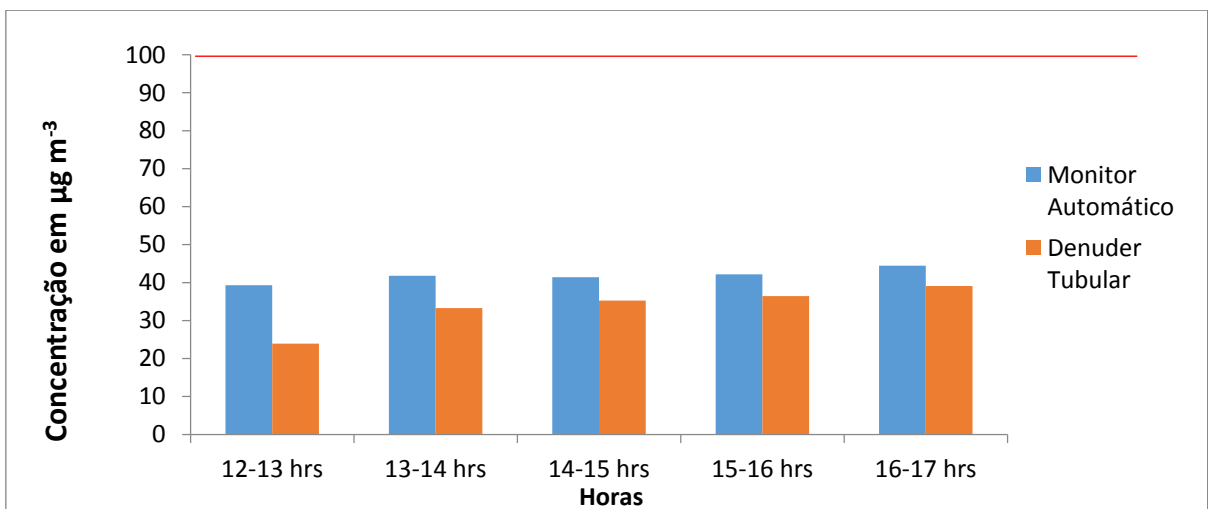


Figura 19 – Perfil horário da concentração de O₃ em comparação do DIDS tubular e do monitor automático em 30/03/16 no campus da UTFPR, Londrina. Linha em 100 µg m⁻³ indica recomendação limite da OMS.

Para inferir sobre a correlação entre as concentrações de ozônio nos dias 16 e 30, foram obtidos gráficos de dispersão dos dados com a técnica DIDS e no monitor de ozônio. Para o dia 16, obteve-se o coeficiente de correlação foi de 0,71 e para o dia 30, foi de 0,91. Estes valores indicam a forte correlação entre os dados mostrando que as técnicas são semelhantes. Desta forma, a proposta da técnica DIDS para medidas de ozônio troposférico foi validada.

	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	54,51803922	47,05914894
Variância	188,3179818	223,678575
Observações	10	10
Variância agrupada	205,9982784	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	18	
Stat t	1,162056985	
P(T<=t) uni-caudal	0,130194703	
t crítico uni-caudal	1,734063607	
P(T<=t) bi-caudal	0,260389406	
t crítico bi-caudal	2,10092204	

Tabela 1 – Teste-T: duas amostras presumindo variâncias equivalentes.

Podemos observar que segundo o Teste-T de variâncias iguais, o P-valor é maior que 0,05 (P-valor = 0,26), dessa forma existe evidencia estatística que há igualdade entre as amostras, podendo-se dizer que os métodos, monitor automático e a técnica DIDS, são equivalentes.

O maior problema no uso da técnica DIDS aqui proposta está no revestimento dos tubos com a solução IDS. A técnica exige que a concentração do IDS que reveste os tubos seja constante pois a medida do gás é dada pela diferença das absorvâncias entre o branco de campo e o *denuder* amostrado. No processo de revestimento, o volume adicionado deve ser quantitativamente mantido no interior do tubo com o cuidado de não haver perdas durante o processo. A secagem dos solventes (água e metanol) deve ser realizada de forma que nenhuma perda ocorra e os tubos revestidos devem ser selados e armazenados na ausência de luz e calor.

Ainda há de se considerar que apesar dos testes realizados sobre a estabilidade das soluções IDS, recomenda-se que as soluções sejam preparadas junto da etapa de revestimento.

Conforme Vidotto (2014) foi avaliada a eficiência do *denuder* tubular IDS e foi verificado em estudo com experimentos em laboratório com geração de ozônio é positiva, mas ainda serão necessários novos procedimentos para assegurar a eficiência no revestimento dos tubos anulares com IDS. Ainda, soluções de IDS poderão ser preparadas em meio aquoso/etilenoglicol, recomendado por Garcia e colaboradores (2010) em amostradores passivos para ozônio usando IDS pois podem garantir um melhor revestimento.

A formação de artefatos durante a amostragem utilizando a solução IDS pode estar relacionada com gases atmosféricos (formaldeído, dióxido de enxofre e dióxido de nitrogênio). Felix e colaboradores (2006) relataram interferência positiva em até 30% quando da presença de dióxido de nitrogênio em concentrações seis vezes maiores que a de ozônio. No entanto, não é o caso dos resultados obtidos nos experimentos comparativos entre as duas metodologias pois as concentrações de óxidos de nitrogênio não alcançam esta grandeza. Dados disponibilizados na rede de monitoramento ambiental do IAP (Instituto Ambiental do Paraná) indica a concentração de NO₂ não superiores à de ozônio.

4.6 Ozônio em Londrina, a legislação brasileira e recomendação da OMS

Com uso de denuders tubulares foi obtida a concentração média de ozônio de 133 µg m⁻³ para o período de campanha (13/09 a 10/10/2016). As concentrações de ozônio obtidas com a técnica *denuder* IDS foram comparadas com os valores da legislação brasileira A resolução CONAMA 03/1990 fixa o valor de 160 µg m⁻³ (82 ppb), média de concentração em uma hora de amostragem. Essa concentração não pode ser excedida mais de uma vez por ano. Apenas nos meses de setembro e outubro na entrada do campus da UEL, este valor foi excedido por onze vezes. O documento ainda estabelece valores para os níveis de atenção, alerta e emergência, também em uma hora, sendo respectivamente: 400 µg m⁻³ (204 ppb), 800 µg m⁻³ (408 ppb) e 1000 µg m⁻³ (510 ppb). Os dados obtidos em Londrina, no campus, variaram de 13,99 a 321 µg m⁻³, não ultrapassando nenhuma vez o nível de atenção nacional.

A CETESB introduziu em 2013 valores mais baixos que da legislação nacional, de 100 µg m⁻³ (51 ppb) para 8 horas consecutivas, valores também recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Ainda na legislação

paulista, os níveis de atenção, alerta e emergência são, respectivamente de $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (102 ppb), $400 \mu\text{g m}^{-3}$ (204ppb) e $600 \mu\text{g m}^{-3}$ (306 ppb). Se considerarmos esta legislação, Londrina esteve em nível de atenção cinco vezes no período. Cabe aqui ressaltar que o período de amostragem foi de 6h.

5 CONCLUSÕES

A metodologia para determinação de ozônio troposférico utilizando tubos de difusão controlada tubular e anular com revestimento IDS (DIDS) e determinação espectrofotométrica foi empregada em amostragens em ar ambiente resultando em alternativa atrativa em comparação às técnicas comerciais.

As soluções de revestimento apresentaram estabilidade em ausência de calor e luz. As vazões a serem empregadas nas amostragens foram verificadas utilizando a planilha de cálculo *SBC (spreadsheet-based calculator)*. Os gráficos gerados foram úteis para otimizar a vazão a ser empregada na amostragem.

Foram empregados tubos de difusão tubulares e anulares em campanhas de medidas que mostraram ótimo desempenho dos denuders tubulares quando comparados com resultados obtidos com monitor contínuo de ozônio. No entanto os denuders anulares não apresentaram o desempenho desejado possivelmente devido à etapa de revestimento do tubo com a solução IDS. Novos testes deverão ser realizados para que se obtenha o desempenho desejado dos amostradores anulares pois teria a vantagem de pré concentrar o analito em menor tempo de amostragem.

Ao longo das campanhas de medidas de ozônio, observou-se elevada concentração de ozônio nas amostragens realizadas na entrada do campus da UEL, ao lado da rodovia estadual com intenso tráfego veicular, superiores ao limite recomendado pela OMS enquanto que nas amostragens realizadas no campus da UFTPR, as concentrações foram inferiores. O campus da UFTPR localiza-se em ambiente semi rural com menor influência antrópica.

Os tubos de difusão *denuder* desenvolvidos em etapa laboratorial (Vidotto, 2015) e sua aplicação em amostragens em campo mostraram que a técnica é eficiente, com custo relativamente baixo quando comparada à monitores comerciais e de fácil aplicação. Esforços serão empregados para que a técnica tenha a devida divulgação e que possa vir a ser utilizada em redes de monitoramento ambiental.

REFERÊNCIAS

BADER, H.; HOIGNÉ, J. Determination of ozone in water by the indigo method. **Water research**, v. 15, n. 4, p. 449-456, 1981.

BAIRD, Colin. Química Ambiental; trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2002.

BERG, Jordan M. et al. Gas collection efficiency of annular denuders: A spreadsheet-based calculator. **Analytica chimica acta**, v. 664, n. 1, p. 56-61, 2010.

BERGSHOEFF, Gijsbertus et al. Spectrophotometric determination of ozone in air with indigo disulphonate. **Analyst**, v. 109, n. 9, p. 1165-1169, 1984.

BOUBEL, Richard W. et al. **Fundamentals of air pollution**. Elsevier, 2013.

BROWN, R. H. et al. A diffusive sampler evaluation protocol. **The American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 2, p. 67-75, 1984.

CAMEL, V.; CAUDE, M. Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. **Journal of Chromatography A**, v. 710, n. 1, p. 3-19, 1995.

CAMPBELL, Ian M. Energy and the atmosphere: A physical and chemical approach. 1986.

CAMPOS, Vânia P. et al. Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 872-875, 2006.

CRUZ, Lícia PS; CAMPOS, Vânia P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. 2008.

DELGADO-SABORIT, Juana Maria; STARK, Christopher; HARRISON, Roy M. Use of a versatile high efficiency multiparallel denuder for the sampling of PAHs in ambient air: gas and particle phase concentrations, particle size distribution and artifact formation. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 1, p. 499-507, 2013.

DOS SANTOS CRUZ, Lícia Passos; CAMPOS, Vânia Palmeira. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO₂. **Quim. Nova**, v. 25, n. 3, p. 406-411, 2002.

EATOUGH, Delbert J. et al. A multiple-system, multi-channel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 27, n. 8, p. 1213-1219, 1993.

EATOUGH, Delbert J. et al. Continuous determination of PM_{2.5} mass, including semi-volatile species. **Aerosol Science & Technology**, v. 34, n. 1, p. 1-8, 2001.

FELIX, Erika P.; CARDOSO, Arnaldo A. Colorimetric determination of ambient ozone using indigo blue droplet. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 296-301, 2006.

FELIX, Erika P. et al. A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air. **Microchemical Journal**, v. 99, n. 2, p. 530-534, 2011.

FERM, Martin. Method for determination of atmospheric ammonia. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 13, n. 10, p. 1385-1393, 1979.

FERREIRA, Ernesto Correa et al. A quimiluminescência como ferramenta analítica: do mecanismo a aplicações da reação do luminol em métodos cinéticos de análise. **Química nova**, 2002.

GARCIA, César Augusto et al. Quantificação de ozônio no leite bovino in natura. **Hig. aliment**, v. 13, n. 65, p. 55-61, 1999.

GARCIA, Gabriel. Construção e calibração de amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico. 2009.

GORDON, Gilbert et al. Using indigo absorbance to calculate the indigo sensitivity coefficient. **Journal-American Water Works Association**, v. 92, n. 12, p. 96-100, 2000.

GUNDEL, L. A.; LANE, D. A. **Sorbent-coated diffusion denuders for direct measurement of gas/particle partitioning by semi-volatile organic compounds**. Lawrence Berkeley National Lab., CA (United States), 1998.

HOBBS, Peter V. et al. Emissions from ships with respect to their effects on clouds. **Journal of the atmospheric sciences**, v. 57, n. 16, p. 2570-2590, 2000.

KAVOURAS, Ilias G. et al. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 30, p. 4977-4986, 1999.

KLEY, D. et al. Photochemical oxidants: state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, n. 1, p. 19-42, 1999.

KRATOCHVIL, Byron; WALLACE, Dean; TAYLOR, John K. Sampling for chemical analysis. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 5, p. 113-129, 1984.

LANE, Douglas A.; GUNDEL, Lara. Gas and particle sampling of airborne polycyclic aromatic compounds. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 9, n. 1-4, p. 67-73, 1996.

MADER, Brian T.; PANKOW, James F. Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOCs and organic carbon (OC) when using Teflon membrane filters and quartz fiber filters. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 17, p. 3422-3432, 2001.

MARTINS, Leila Droprinchinski. **Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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

PAULÁTHOMAS, C. L. et al. Denuder tubes for sampling of gaseous species. A review. **Analyst**, v. 114, n. 7, p. 759-769, 1989.

PETERS, A. J. et al. A comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semivolatile organic compounds in the atmosphere. **Environmental science & technology**, v. 34, n. 23, p. 5001-5006, 2000.

PETERS, Sarah et al. Development of a new LOPAP instrument for the detection of O₃ in the atmosphere. **Atmospheric environment**, v. 67, p. 112-119, 2013.

POLLI, Daniele Gomiero. **Medições de ozônio troposférico no campus central da UTFPR, Curitiba, PR**. 2012.

POSSANZINI, Mo; FEBO, Ao; LIBERTI, A. New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 17, n. 12, p. 2605-2610, 1983.

ROSE, Vernon E.; PERKINS, Jimmy L. Passive dosimetry—state of the art review. **The American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 43, n. 8, p. 605-621, 1982.

SCHILLING, M.; SOLCI-PALHARES, M. C.; KLOCKOW, D. Use Of Diffusion Controlled Preconcentration Systems With Chemically Immobilized Coatings For The Determination Of Atmospheric Nitric Acid. **International journal of environmental analytical chemistry**, v. 52, n. 1-4, p. 57-63, 1993.

SHOOTER, D.; WATTS, S. F.; HAYES, A. J. A passive sampler for hydrogen sulfide. **Environmental monitoring and assessment**, v. 38, n. 1, p. 11-23, 1995.

STERN, Arthur C. (Ed.). **Fundamentals of air pollution**. Elsevier, 2014

STEVENS, Robert K. et al. Sampling and analysis of atmospheric sulfates and related species. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 12, n. 1, p. 55-68, 1978.

STRAKA, Michael R.; PACEY, Gilbert E.; GORDON, Gilbert. Residual ozone determination by flow injection analysis. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 1973-1975, 1984.

TAKEUCHI, K. OZONE. **Encyclopedia of Analytical Science**, p. 462-471, 2005.

TSUTSUMI, Yukitomo; JENSEN, Jørgen. Aircraft measurements of tropospheric ozone over the western Pacific Ocean. **Atmospheric environment**, v. 30, n. 10, p. 1763-1772, 1996.

VIDOTTO, Lourenço. **Metodologia para amostragem de ozônio troposferico utilizando a técnica de difusão controlada e determinação espectrofotométrica**. 2014, 48f: Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina 2014

WAYNE, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, 3rd. 2000.

WESCHLER, Charles J. Ozone's impact on public health: contributions from indoor exposures to ozone and products of ozone-initiated chemistry. **Environmental health perspectives**, p. 1489-1496, 2006.

WYERS, G. P.; OTJES, R. P.; SLANINA, J. A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 27, n. 13, p. 2085-2090, 1993.

ANEXOS

Tabela 1 – Dados para a construção da curva analítica do índigo.

Solução	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Absorbância (612 nm)	A_{612} média
1	2,00	0,103	0,106
		0,105	
		0,109	
2	3,00	0,127	0,128
		0,128	
		0,129	
3	4,00	0,149	0,150
		0,149	
		0,152	
4	20,00	0,531	0,532
		0,535	
		0,531	
5	30,00 ⁵	0,765	0,762
		0,763	
		0,759	
6	40,00	0,999	0,999
		0,999	
		0,999	

Tabela 1S – Padrões Estaduais de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo (Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013).

Poluente	Tempo de Amostragem	MI1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Partículas Inaláveis (MP_{10})	24 horas	120	100	75	50
Partículas Inaláveis finas ($\text{MP}_{2,5}$)	24 horas	60	50	37	25
Dióxido de Enxofre (SO_2)	24 horas	60	40	30	20
Dióxido de Nitrogênio (NO_2)	1 hora	260	240	220	200
Ozônio (O_3)	8 horas	140	130	100	100
Monóxido de Carbono (CO)	8 horas				9 ppm

Adaptado de CETESB (2013)

Tabela 2S – Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013)

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
Partículas Inaláveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	250	420	500
Partículas Inaláveis finas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	125	210	250
Dióxido de Enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	800	1600	2100
Dióxido de Nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 1h	1130	2260	3000
Ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 8h	200	400	600
Monóxido de Carbono (ppm) - 8h	15	30	40

Adaptado de CETESB (2013)

Tabela 2S – Monitoramento de ozônio em São José do Rio Preto em 09/10/2016 – CETESB

Índice	0 - 40	41 - 80	81 - 120	121 - 200	> 200
Qualidade	N1 - Boa	N2 - Moderada	N3 - Ruim	N4 - Muito Ruim	N5 - Péssima

São José Do Rio Preto - 09/10/2016

Hora	NO2 µg/m ³		MP10 µg/m ³			O3 µg/m ³			MP2.5 µg/m ³		
	Média Horária	Índice / Qualidade	Média horária	Média 24 h	Índice / Qualidade	Média horária	Média 8 h	Índice / Qualidade	Média horária	Média 24 h	Índice / Qualidade
01:00	--	--	98	60	48	0	29	12	45	31	50
02:00	66	13	70	61	49	0	17	7	38	32	51
03:00	50	10	71	62	50	0	10	4	37	32	51
04:00	49	10	59	62	50	0	4	2	31	32	51
05:00	53	11	60	61	49	0	1	0	27	32	51
06:00	40	8	51	61	49	--	0	0	28	31	50
07:00	42	8	54	61	49	1	0	0	28	31	50
08:00	61	12	46	60	48	19	3	1	23	31	50
09:00	30	6	56	60	48	79	14	6	28	31	50
10:00	16	3	58	60	48	113	30	12	29	31	50
11:00	10	2	42	60	48	125	48	19	26	30	48
12:00	7	2	37	59	48	141	68	27	20	31	50
13:00	6	1	36	60	48	144	89	35	13	31	50
14:00	6	1	42	60	48	138	95	38	20	31	50
15:00	4	1	34	61	49	131	111	55	16	31	50

16:00	3	1	31	61	49	126	125	73	21	31	50
17:00	5	1	31	61	49	133	131	82	22	32	51
18:00	12	2	39	61	49	121	133	84	21	32	51
19:00	20	4	45	57	46	96	129	78	24	32	51
20:00	33	6	35	57	46	74	120	66	10	32	51
21:00	30	6	33	55	45	76	112	56	17	30	48
22:00	36	7	55	54	44	65	103	44	31	29	46
23:00	33	7	50	52	42	58	94	37	15	27	43
24:00	13	3	56	50	40	65	86	34	21	25	39