



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LOURENÇO HENRIQUE BITTAR VIDOTTO

**METODOLOGIA PARA AMOSTRAGEM DE OZÔNIO
TROPOSFÉRICO UTILIZANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO
CONTROLADA E DETERMINAÇÃO
ESPECTROFOTOMÉTRICA**

Londrina
2015

LOURENÇO HENRIQUE BITTAR VIDOTTO

**METODOLOGIA PARA AMOSTRAGEM DE OZÔNIO
TROPOSFÉRICO UTILIZANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO
CONTROLADA E DETERMINAÇÃO
ESPECTROFOTOMÉTRICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Cristina Solci

Londrina
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

V654m Vidotto, Lourenço Henrique Bittar.
Metodologia para amostragem de ozônio troposférico utilizando a
técnica de difusão controlada e determinação espectrofotométrica/
Lourenço Henrique Bittar Vidotto. – Londrina, 2015.
45 f.: il.

Orientador: Maria Cristina Solci.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de
Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em
Química, 2015.
Inclui bibliografia

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

CDU 543

LOURENÇO HENRIQUE BITTAR VIDOTTO

**METODOLOGIA PARA AMOSTRAGEM DE OZÔNIO
TROPOSFÉRICO UTILIZANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO
CONTROLADA E DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof^a. Dr^a. Vânia Palmeira Campos
Universidade Federal da Bahia – UFBA

Prof^a. Dr^a. Leila Droprinchinski Martins
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 12 de fevereiro de 2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha orientadora Prof^ª Dr^ª Maria Cristina Solci, não só pela orientação neste trabalho, mas também por seus ensinamentos e exemplos durante meu tempo no LACA, onde tive a felicidade de ser seu estagiário e orientando. Seus conselhos e ensinamentos foram inestimáveis.

Agradeço também, especialmente, a meus pais, que tanto me apoiaram e deram suporte às minhas decisões no decorrer desse período. Sem dos quais a ajuda e conselhos não conseguiria atingir tal meta.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho do LACA, que estão sempre prontos para ajudar dar sugestões. Com certeza este trabalho não seria possível sem eles.

Agradeço a toda a minha família, pelos conselhos e lições que sempre tive de todos e que me ajudaram indireta ou diretamente, a terminar mais este objetivo.

Finalmente, a todos que me ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

VIDOTTO, Lourenço Henrique Bittar. **Metodologia para amostragem de ozônio troposférico utilizando a técnica de difusão controlada e determinação espectrofotométrica**. 2015. 45 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

Uma metodologia para determinação de ozônio troposférico com o uso de *denuders* anulares como amostradores foi investigada. A técnica de detecção foi espectrofotometria molecular, com base na descoloração causada pelo ozônio no reagente índigo dissulfonato, composto com alta sensibilidade e seletividade para este gás. O método foi calibrado através de um gerador de ozônio construído com materiais de baixo custo, utilizando a técnica de geração por descarga corona e o design *pin-plate*. Foram investigados parâmetros como estabilidade do produto fixado ao *denuder*, eficiência de coleta, influência da umidade relativa, entre outros. A técnica se mostrou sensível e adequada para medições de campo. Foram feitas amostragens de 1 hora com a vazão a 4 L min⁻¹. Não há influência da umidade relativa na faixa de 15% a 80%. A eficiência de coleta com os *denuders* nas concentrações estudadas é de 100%. A faixa de concentração de ozônio empregada foi de 33,38 µg m⁻³ (16,75 ppbv) a 193,36 µg m⁻³ (97,02 ppbv). Os limites de detecção e quantificação atingidos foram, respectivamente, 5,06 µg m⁻³ (2,54 ppbv) e 16,90 µg m⁻³ (8,48 ppbv).

Palavras-chave: Determinação de ozônio. Geração de ozônio. *Denuder* anular. Índigo dissulfonato. Espectrofotometria molecular.

VIDOTTO, Lourenço Henrique Bittar. **Sampling methodology for tropospheric ozone using the controlled diffusion technique and spectrophotometric determination**. 2015. 45 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

A method for determining tropospheric ozone using annular denuder samplers was investigated. The detection technique was molecular spectrophotometry based on the discoloration caused by ozone in the reagent indigo disulfonate, a compound with high sensitivity and selectivity for this gas. The method was calibrated by using an ozone generator built with low cost material, using the corona discharge generation technique and the pin-plate design. Parameters as stability of the denuder coating, collection efficiency, influence of relative humidity and others were investigated. The technique was sensitive and suitable for field measurements. The sample time was 1 hour with the flow rate of 4 L min^{-1} . No influence of relative humidity in the range of 15% to 80% was observed. The collection efficiency with the *denuders* at the concentrations studied is 100%. The ozone concentration ranged from $33.38 \mu\text{g m}^{-3}$ (16.75 ppbv) to $193.36 \mu\text{g m}^{-3}$ (97.02 ppbv). The limits of detection and quantification achieved were $5.06 \mu\text{g m}^{-3}$ (2.54 ppbv) and $16.90 \mu\text{g m}^{-3}$ (8.48 ppbv), respectively.

Keywords: Ozone determination. Ozone generation. Annular denuder. Indigo disulfonate. Molecular spectrophotometry.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 – Reação entre o índigo-5,5'-disulfonato de sódio e ozônio, produzindo uma substância incolor, a isatina-5-sulfonato de sódio.....	16
Figura 2 – Esquema de funcionamento de denuders tubulares e anulares.....	17
Figura 3 – Esquema do processo eletrolítico de geração de ozônio.	20
Figura 4 – Esquema geral do processo de produção de ozônio pelo método corona.....	22
Figura 5 – Design Pin-Plate utilizado na montagem do gerador de ozônio.	24
Figura 6 – Circuito driver do transformador flyback para produção de alta voltagem.	26
Figura 7 – Fonte de alta voltagem construída para o gerador.	27
Figura 8 – Relação entre voltagem e comprimento de arco em eletrodos de esfera a agulha.....	28
Figura 9 – Gerador de ozônio montado.	29
Figura 10 – Eficiência de coleta calculada do denuder anular utilizado nos experimentos em função de seu comprimento.	30
Figura 11 – Eficiência de coleta calculada do denuder anular utilizado nos experimentos em função da vazão.	31
Figura 12 – Esquema utilizado nos primeiros testes do ozonizador.	31
Figura 13 – Desenho esquemático do experimento de eficiência de coleta e influência da umidade relativa.	33
Figura 14 – Varredura espectrofotométrica de 550 nm a 650 nm da solução de índigo carmin e teste de estabilidade em função do tempo de armazenagem da solução.	35
Figura 15 – Ensaio de linearidade da solução de IDS nas concentrações de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e avaliação experimental da absortividade molar.	36
Figura 16 – Varredura espectrofotométrica na faixa de 250 nm a 650 nm da solução virgem, exposta ao sistema com ozonizador desligado e do resíduo obtido após borbulhamento de ozônio.....	37
Figura 17 – Curva de calibração obtida para o método de ozônio através de amostragem por denuders na faixa de concentração de 16,75 ppbv a 97,02 ppbv.....	41

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Resultados de absorvância obtidos no teste de estabilidade do gerador de ozônio. Tempo de amostragem: 4 minutos. Concentração da solução de IDS: $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$38
- Tabela 2** – Absorvâncias, médias e desvios padrões dos testes de eficiência de coleta da solução de índigo.....38
- Tabela 3** – Concentrações de ozônio obtidas através da diluição de gás do gerador.....39
- Tabela 4** – Estudo sobre a influência da umidade relativa na amostragem com denuder. Concentração de ozônio utilizada: 74,81 ppbv(149,10 $\mu\text{g m}^{-3}$). Tempo de amostragem: 1 hora. Vazão: 4 L min^{-1}40
- Tabela 5** – Dados das amostragens feitas com as concentrações de ozônio obtidas pelo gerador para a obtenção da curva de calibração.....40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE OZÔNIO	13
2.1.1	Iodometria	13
2.1.2	Quimiluminescência	14
2.1.3	Espectrofotometria UV Direta.....	15
2.1.4	Espectrofotometria Com Derivados de Índigo.....	15
2.2	AMOSTRAGEM USANDO TUBOS DE DIFUSÃO	16
2.3	MÉTODOS DE GERAÇÃO DE OZÔNIO.....	18
2.3.1	Radiação Ultravioleta	19
2.3.2	Eletrólise	20
2.3.3	Descarga Corona	21
3	OBJETIVOS	25
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
4.1	SISTEMA DE GERAÇÃO DE OZÔNIO.....	26
4.1.1	Fonte De Alta Voltagem	26
4.1.2	Gerador De Ozônio	28
4.1.3	Estudo Sobre o Índigo.....	29
4.1.4	Calibração do Gerador de Ozônio.....	30
4.2	DENUDEERS.....	32
4.2.1	Revestimento e Extração	32
4.2.2	Eficiência de Coleta e Influência da Umidade	33
4.2.3	Curva de Calibração e Parâmetros Analíticos.....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	SOLUÇÃO IDS	35
5.2	CALIBRAÇÃO DO GERADOR.....	36
5.2.1	Primeiros Testes	36
5.2.2	Estabilidade e Eficiência de Coleta	37

5.2.3	Faixa de Concentração	38
5.3	TESTES DE AMOSTRAGEM E CURVA DE CALIBRAÇÃO	39
6	CONCLUSÕES	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

O ozônio (O_3) é o estado triatômico do oxigênio. É um gás incolor à temperatura ambiente e possui um odor característico mesmo em concentrações muito baixas (0,02 a 0,05 ppm). É um forte oxidante, sendo perigoso para plantas e animais. Este gás tem um importante papel na química e física atmosféricas. Está presente em camadas distintas: na estratosfera, de forma natural, formado a partir da fotólise do oxigênio (O_2), protege a vida sobre a terra através da absorção da radiação ultravioleta (280-315nm) que alcança esta camada.

Alguns compostos utilizados e produzidos pelo homem são extremamente estáveis, como o caso dos clorofluorcarbonos (CFCs), e conseguem alcançar a estratosfera sem se decompor no caminho. Porém, uma vez lá, são expostos a certas radiações do sol, desencadeando reações em cadeia que destroem a camada de ozônio. Deste modo, os níveis deste gás na estratosfera têm sido monitorados com preocupação por cientistas e organizações do mundo todo. (TAKEUCHI, 2005).

De acordo com a NASA, o buraco na camada de ozônio, localizado sobre o continente da Antártica, se mostra relutante em se recuperar. Em 2014, sua área atingiu 24,1 milhões de km^2 , praticamente do tamanho dos EUA. Para fins de comparação, a maior área atingida pelo buraco foi observada em 09 de setembro de 2000, quando atingiu 29,9 milhões de km^2 . De modo geral, o buraco de 2014 é menor que os buracos do período de 1998 a 2006, mas é comparável aos de 2010, 2012, e 2013. (HAAR, 2014).

Na troposfera, o ozônio é formado por ação antrópica através de uma série de reações envolvendo compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio (NO_x) em presença de luz solar. A essa altitude a saúde das populações é afetada, irritando o sistema respiratório podendo causar perda da função dos pulmões, além de agravamento de quadros de asma. Em relação aos impactos ambientais, o ozônio troposférico causa danos à vegetação e à agricultura, pois age como inibidor da fotossíntese, provocando também lesões em folhas de plantas, além de contribuir para o aquecimento global, pois é um gás estufa. Devido ao seu elevado poder oxidante é capaz de danificar materiais como a borracha e o couro, tornando-os quebradiços. (CAMPOS *et al.*, 2006).

O ozônio atmosférico tem um papel importante nos processos de oxidação, na qualidade do ar ambiente e na transferência de radiação na atmosfera (WAYNE, 2000). Como o tempo de vida do O_3 é curto, ocorre uma variação temporal e espacial significativa de sua concentração (TSUTSUMI; MAKING; JENSEN, 1996). Diariamente os níveis máximos no período de uma hora podem variar de 50 a 500 ppb em locais rurais e urbanos respectivamente. Nesta concentração, a exposição a tal gás pode causar impactos na saúde animal e na vegetação.

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 uma amostragem de 8 horas. A EPA (Agência de Proteção Ambiental Americana) definiu, em março de 2008, o limite em 75 ppb, também em 8 horas.

No Brasil, a resolução nº 003 de 1990 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) fixa o valor em $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (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 diferentes da legislação nacional através do decreto nº 59.113 de abril de 2013. O valor de referência é $100 \mu\text{g m}^{-3}$ (51 ppb) para 8 horas consecutivas. As concentrações para os níveis de Atenção, Alerta e Emergência são, respectivamente: $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (102 ppb), $400 \mu\text{g m}^{-3}$ (204 ppb) e $600 \mu\text{g m}^{-3}$ (306 ppb).

Lâmpadas germicidas, máquinas copadoras, impressoras, soldadoras e outros processos industriais também emitem ozônio. Deste modo, o monitoramento também torna-se importante do ponto de vista da higiene e saúde no local de trabalho. (TAKEUCHI, 2005).

A concentração de ozônio em ambientes internos depende de um número de fatores como a concentração no ar externo, as trocas de ar entre os dois ambientes, a taxa de emissão interna e dos processos de remoção de superfícies e ainda de reações entre o O_3 e outras espécies químicas presente no ar. O ozônio em ambientes internos (*indoor*) e os produtos de reações derivados de reações inicializadas por ele são potencialmente perigosos para a saúde humana e para os materiais. (Llet *al.*, 2002).

A inalação diária de ozônio em ambientes internos representa entre 25 e 60% da inalação total de ozônio diária. É estimado, ainda, que a inalação de produtos de oxidação representa de um terço a duas vezes a inalação do próprio ozônio. (WESCHLER, 2006).

O conhecimento de sua concentração no ambiente é a primeira etapa para o entendimento dos processos que envolvem o ozônio troposférico. Desta forma, monitorar este gás em ambientes internos e externos é fundamental para inferir acerca dos efeitos na saúde e em materiais quando expostos a este poluente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE OZÔNIO

Os métodos analíticos devem ser capazes de detectar uma ampla região de concentrações conforme sua aplicação, como monitoramento ambiental, aplicações industriais, etc.

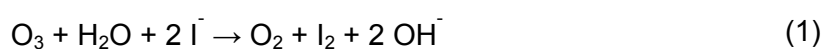
O ozônio pode ser determinado por vários métodos. Entre eles encontram-se a espectrometria de absorção molecular no ultravioleta e de luminescência química, sensores e também métodos envolvendo reações por via úmida. Muitas destas técnicas têm elevado custo o que dificulta o monitoramento do ozônio ambiental principalmente em cidades de regiões em desenvolvimento. Portanto, o desenvolvimento de técnicas específicas, eficientes e de baixo custo é necessário para que a aquisição de dados sobre a presença do ozônio ambiental possa ser realizada de maneira local a global.

O desenvolvimento de um método analítico para o ozônio encontra dificuldade principalmente pela natureza reativa deste gás. Não é possível armazená-lo. Portanto, as medidas envolvem a determinação de uma de suas características físicas ou o uso de uma reação específica que ocorre durante a coleta. (FELIX *et al.*, 2011).

Há na literatura uma miríade de métodos para determinação de ozônio. Aqui serão descritos os métodos bem estabelecidos e comumente aplicados.

2.1.1 Iodometria

Um dos métodos mais comuns na determinação de ozônio. Foi usado como padrão por muito tempo, apesar de suas deficiências. (WADELIN, 1957). O ozônio oxida iodeto em solução:



O íon triiodeto é então determinado por espectrofotometria, titulação volumétrica (contra solução padrão de tiosulfato de sódio e amido como indicador), ou coulometria.

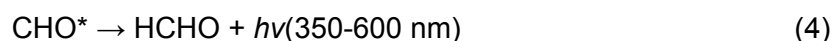
Uma observação importante é que a reação não é específica para o ozônio, mas também ocorre com H_2O_2 , NO_2 , nitratos de peroxiacila e outras espécies oxidantes. Também deve ser notado que a estequiometria da reação depende do pH da solução, concentração de iodeto, etc., e o iodo formado pode evaporar da solução. (TAKEUCHI, 2005).

Há a possibilidade da determinação através da medida do pH, utilizando uma solução não tamponada de KI. A produção de íons OH^- eleva o pH e pode ser usada como medida indireta da concentração de ozônio. O método, porém, é bastante suscetível a traços de gases ácidos ou básicos em amostras (HCl ou NH_3). (STERGIOU *et al.*, 2010).

2.1.2 Quimiluminescência

Neste método, a espécie a ser determinada libera o excesso de energia de uma reação química na forma de luz. Esta reação faz o método ser seletivo. Diferente de outros métodos fotométricos, sinais de quimiluminescência (CL) não necessitam de uma luz incidente para serem obtidos. Isso atribui estabilidade ao sinal de base, proporcionando baixo limite de detecção.

Para o ozônio, a reação de ozonólise, na qual o gás em questão ataca uma dupla ligação em compostos olefínicos, é seletiva. Por exemplo, a reação com o eteno produz metanol eletronicamente excitado que emite luz visível.



O sinal de CL (máximo em 450 nm) é detectado com um tubo fotomultiplicador (PMT). O método com etileno tem boa seletividade e resposta rápida, sendo conveniente para monitoramento contínuo do ar. Existem outras técnicas que envolvem CL, como reações com NO , CO , entre outros. (MIHALATOS; CALOKERINOS, 1995).

Apesar das vantagens, a análise necessita de cilindros de gases e aparelhagem relativamente complexa. Há ainda de se considerar os riscos relacionados aos gases utilizados. (EIPEL; JEROSCHEWSKI; STEINKE, 2003).

2.1.3 Espectrofotometria UV Direta

Ozônio apresenta uma forte banda de absorção em torno de 254 nm. Tal absorção é convenientemente medida por uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio, que possui uma intensa linha de emissão em 253,7 nm.

Há outros gases na atmosfera que absorvem no UV, interferindo na detecção. Assim, os instrumentos usam dois canais de medição. Em um, ozônio é destruído através de calor ou reações químicas, restando apenas espécies interferentes. No outro, a soma dos dois é mensurada. A diferença dos dois sinais é então apresentada como a concentração de ozônio. (PETERS *et al.*, 2013).

Esta técnica pode ser utilizada em análises contínuas através de monitores. Estes não precisam de calibrações frequentes e podem funcionar por extensos períodos. Porém, a remoção seletiva de ozônio para proporcionar a referência não é completamente eficaz, principalmente na presença de compostos aromáticos. (LI *et al.*, 2008).

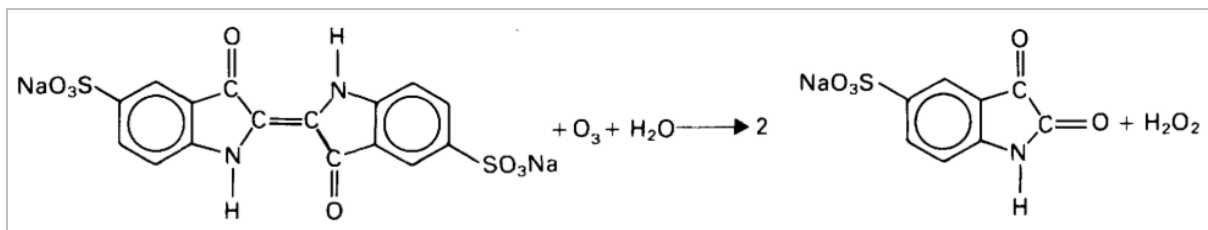
2.1.4 Espectrofotometria Com Derivados De Índigo

O IDS (índigo-5,5'-disulfonato) ou ITS (índigo-5,5',7-trisulfonato), de cor azul, reage com o ozônio descolorindo a solução, portanto o decréscimo na absorção em 610 nm é mensurado. A absorvidade da solução é alta ($\epsilon \sim 20,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

A reação está esquematizada na Figura 1 usando o IDS como exemplo, sendo que a reação para o ITS é a mesma. A ligação dupla entre os anéis é atacada pelo ozônio, levando a uma perda da característica cromófora da molécula, descolorindo a solução. A reação é estequiométrica e rápida e é usada como método de referência para determinação de ozônio. (FELIX *et al.*, 2006).

Não há interferentes no método, exceto pelo NO_2 , que causa uma interferência positiva de aproximadamente 6% de sua massa. (BERGSHOEFF *et al.*, 1984).

Figura 1 – Reação entre o índigo-5,5'-disulfonato de sódio e ozônio, produzindo uma substância incolor, a isatina-5-sulfonato de sódio.



Fonte: Bergshoeffet *al.*(1984).

Esta técnica é usada em conjunto com vários tipos de amostragem, proporcionando baixos limites de detecção e alta sensibilidade. Alguns exemplos são: filtros com amostragem passiva (ADEMA, 2012; GARCIA, 2010; GARCIA, 2014); cartuchos (FELIX *et al.*, 2006); detecção colorimétrica baseada na amostragem em uma gota líquida de solução de índigo suspensa (FELIX; CARDOSO, 2006), entre outros.

A reação pode ser explorada de outras maneiras, como por exemplo, a detecção eletroquímica de um de seus subprodutos (ácido antranílico) através de um eletrodo modificado com nanotubos de carbono. (CESARINO *et al.*, 2011).

2.2 AMOSTRAGEM USANDO TUBOS DE DIFUSÃO

Os tubos de difusão, chamados de *denuders*, já são empregados há algum tempo para a separação de gases e partículas. Um *denuder* nada mais é do que um tubo revestido com um material que age como um sorvedouro para um gás de interesse. Ao passar uma mistura gás-partícula pelo tubo, as moléculas de gás, que possuem um coeficiente de difusão muito superior ao das partículas, difundem para a parede revestida apropriadamente, enquanto que as partículas passam, podendo ser amostradas após a saída do tubo. As espécies podem então ser analisadas mediante extração das espécies fixadas no revestimento. (BERG *et al.*, 2010).

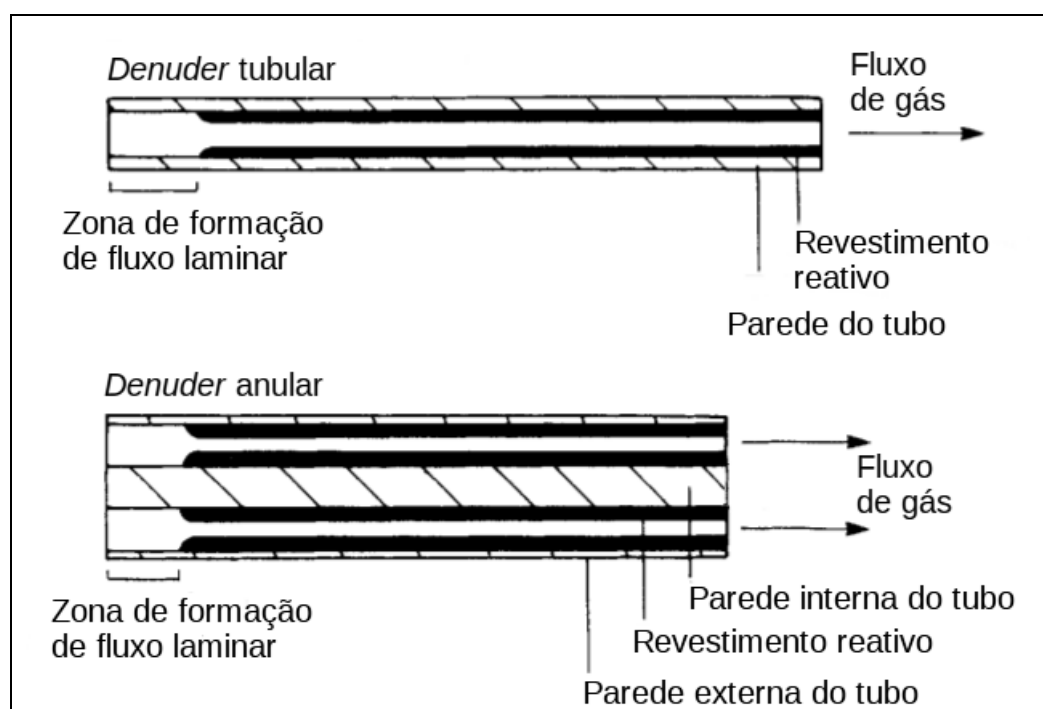
A determinação de espécies atmosféricas é repleta de problemas, principalmente devido ao equilíbrio dinâmico que há entre incontáveis compostos. A separação entre gás e partícula feita pelo *denuder* evita os erros que normalmente ocorrem com amostragens através de filtros ou cartuchos. (ALI; THOMAS; ALDER, 1989).

Usualmente esses dispositivos são utilizados para coleta e remoção de gases traços em ar ambiente. São empregados na determinação da concentração de gases como ácido nítrico, dióxido de enxofre, amônia, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), entre outros. São também utilizados para eliminar gases interferentes quando da coleta de material particulado (MP). Na prática, os *denuders* são frequentemente montados em sistemas em série *denuder-filtro* para coletar o MP de forma a prevenir a formação positiva ou negativa de artefatos durante a amostragem. (KECK; WITTMACK, 2006).

Para o correto funcionamento do *denuder*, algumas condições têm que ser verificadas. A vazão deve ser estável e laminar, a distribuição de temperatura e viscosidade no fluxo devem ser homogêneas. O fluxo laminar é atingido depois de certa distância do tubo, e dentro de uma certa faixa de vazão. A figura 2 apresenta um esquema de funcionamento destes dispositivos.

O estabelecimento do fluxo laminar é importante para garantir que apenas processos baseados na difusão tomem partida na amostragem. Normalmente são usadas ponteiras ou conexões de teflon para a obtenção do fluxo laminar antes da superfície coletora.

Figura 2 – Esquema de funcionamento de denuders tubulares e anulares.



Fonte: Adaptado de Ali, Thomas e Alder (1989).

Para que não haja problemas com deposição de material por efeito gravitacional, emprega-se os tubos em posição vertical. Pode-se ainda conectar ao sistema impactadores para a retirada de material mais grosso. (ALI; THOMAS; ALDER, 1989).

Denuders tubulares mantêm uma boa eficiência de coleta apenas em baixas vazões. Para obter alta eficiência a alta vazão, vários tubos em paralelo são empregados. (STEVENS *et al.*, 1978).

Possanziniet *al.* (1983) apresentou uma melhora substancial com o uso de *denuders* anulares, que são constituídos de dois tubos concêntricos. Nessa conformação, a vazão pode ser aumentada sem perda de eficiência de coleta. Além disso, o fluxo laminar é mantido com mais facilidade mesmo em altas vazões.

A eficiência de coleta f de *denuders* anulares é calculada através da equação:

$$f = 1 - A \exp\left(-4\alpha \frac{\pi D x (r_o + r_i)^2}{4Q(r_o - r_i)}\right) \quad (5)$$

onde A e α são constantes empíricas, calculadas para o *denuder* usado, pois mudam conforme as medidas do tubo, D é o coeficiente de difusão do gás amostrado em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, x é o comprimento do tubo, r_o é o raio interno do tubo exterior, r_i é o raio externo do tubo interior em centímetros e Q é a vazão volumétrica em $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. (BERG *et al.*, 2010).

Há ainda outros modelos de *denuders*, como o *honeycomb* (colmeia) e o MPPD (*multiparallelplate denuder*), que visam aumentar a área de contato e diminuir o tamanho do dispositivo. Altas vazões de trabalho podem ser atingidas com esta geometria. (DELGADO-SABORIT; STARK; HARRISON, 2014).

2.3 MÉTODOS DE GERAÇÃO DE OZÔNIO

Devido ao fato de a molécula de ozônio ser instável, a geração tem de ser feita no momento da aplicação, pois ela é rapidamente decomposta. A equação geral de sua formação é a simples combinação de átomos de oxigênio:



Esta reação é endotérmica e requer uma considerável quantidade de energia. A produção pode ser feita por vários métodos como luz ultravioleta e reações eletrolíticas, mas o método mais usado industrialmente é o de descarga corona. Qualquer dos métodos usados envolve fornecer energia para que a ligação da molécula de oxigênio se quebre, permitindo que os átomos se dissociem e se reorganizem como ozônio.

2.3.1 Radiação Ultravioleta

Uma molécula de oxigênio em seu estado fundamental, quando exposta a uma radiação de comprimento de onda menor que 240 nm, a absorve e se dissocia em uma extensão dependente da energia específica ao comprimento de onda da respectiva radiação absorvida.

Cada comprimento de onda de luz favorece diferentes reações e seus rendimentos quânticos. A quebra da molécula de oxigênio tem um maior rendimento em comprimentos de onda menores que 200 nm. Porém, ozônio também absorve radiação, e sua dissociação, ou fotólise, ocorre em maior proporção entre 200 e 308 nm, com pico em 254 nm.

Para produção efetiva de ozônio, é necessário então utilizar um comprimento de onda curto, normalmente de aproximadamente 185 nm. Como na prática é extremamente difícil produzir luz em um comprimento de onda curto o suficiente para a geração de ozônio sem a produção simultânea de comprimentos de onda mais longos que o fotolizam, o rendimento é um balanço entre a produção e a fotólise.

Na prática, lâmpadas UV produzem 20 g O₃/kWh utilizando oxigênio como gás de alimentação. No entanto, mais comumente usado é um sistema de injeção a vácuo que usa ar atmosférico como ponto de partida, obtendo assim uma produção de 1 a 2 g O₃/kWh em concentrações de 0,1 % v/v de ar. O sistema é simples, e recomendado para pequenas aplicações, como tanques de aquários, trabalho em laboratório e eliminação de odor. (DURON, 1985).

2.3.2 Eletrólise

O processo de eletrólise envolve a passagem de corrente elétrica por um líquido, desencadeando uma reação química e resultando em liberação de gases. No caso de produção de ozônio, o processo ocorre através da oxidação eletroquímica da água.

Um dos problemas do método é a corrosão causada no ânodo. A concentração produzida é determinada pela densidade de corrente agindo na célula. O processo está esquematizado na Figura 3.

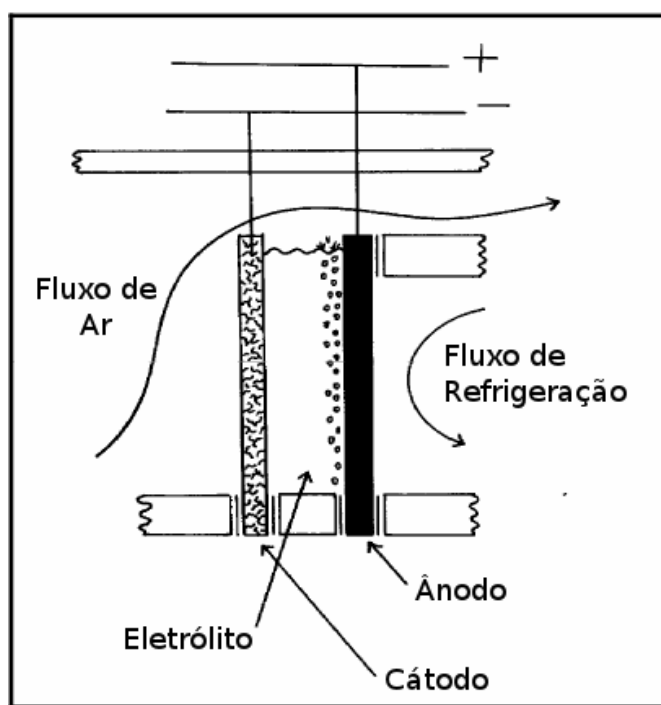
Ozônio é formado durante a decomposição eletroquímica da água no compartimento anódico da célula, de acordo com a semi-reação:



A oxidação da água a oxigênio possui um potencial um pouco menor, e ocorre simultaneamente à produção de ozônio:



Figura 3 – Esquema do processo eletrolítico de geração de ozônio.



Fonte: Adaptado de Foller (1985).

O rendimento não depende do consumo de energia, ao contrário do método corona. A produção depende da eficiência de corrente e da vazão do gás. Concentrações de no mínimo 10% são atingidas através deste método, enquanto que o processo de descarga elétrica alimentado com ar atmosférico alcança, em condições ótimas, 2% de produção. (FOLLER, 1985)

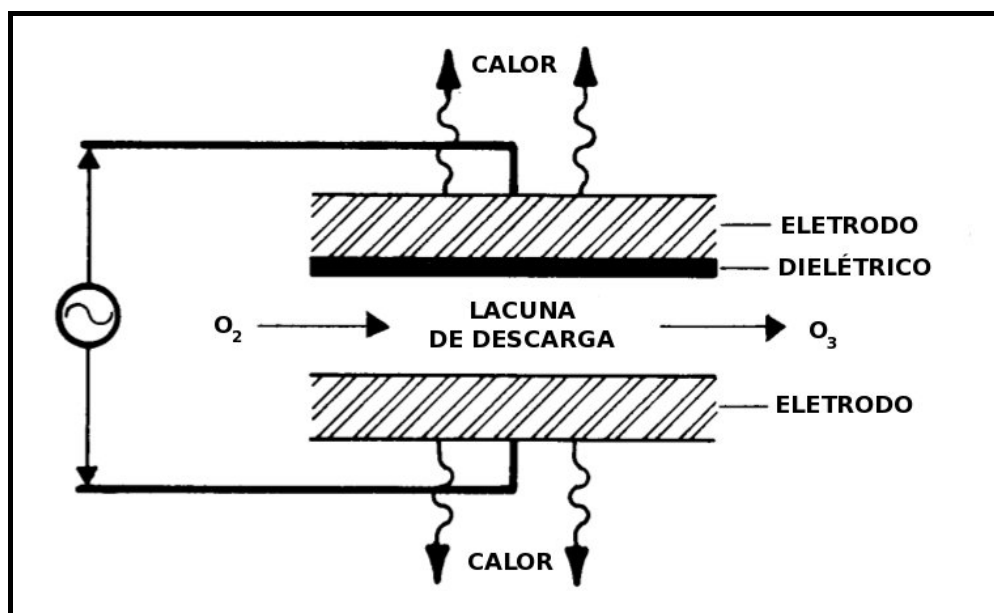
O processo não utiliza alta voltagem, a quantidade produzida é alta e não há necessidade de uma corrente de gás. Atualmente há várias pesquisas sobre materiais de eletrodos e aplicações para esse método (CHRISTENSEN; YONAR; ZAKARIA, 2013).

2.3.3 Descarga Corona

Método mais viável comercialmente e predominante na indústria para produção de ozônio. O processo consiste na passagem de um gás contendo oxigênio entre dois eletrodos separados por um material dielétrico e uma lacuna para a descarga (*discharge gap*). É aplicada uma voltagem aos eletrodos, causando um fluxo de elétrons através da lacuna, proporcionando a energia necessária para a dissociação das moléculas de oxigênio e consequente formação de ozônio.

Uma corona é caracterizada por uma descarga de baixa corrente através de uma lacuna contendo gás a uma voltagem relativamente alta. Isso faz com que o gás se ionize. No caso de alimentação por oxigênio puro, um brilho azulado pode ser observado enquanto o processo acontece. O brilho é menos intenso no uso de ar atmosférico, em função da menor quantidade de O₂. A Figura 4 mostra o processo de maneira genérica.

Figura 4 – Esquema geral do processo de produção de ozônio pelo método corona.



Fonte: Adaptado de Carlins e Clark (1985).

Alguns mecanismos contribuem para a formação de ozônio através deste método, mas um deles é majoritário. Os elétrons energéticos gerados pela corona dissociam a molécula de oxigênio:



Em seguida, ozônio é formado por uma colisão entre oxigênio atômico, gás oxigênio e um substrato:



onde M é uma molécula qualquer no gás, uma partícula ou a parede do sistema. Porém, enquanto é formado, ozônio também é destruído por átomos de oxigênio e elétrons:



Ainda, o gás está a uma alta temperatura, favorecendo reações de decomposição de ozônio. Portanto, a produção líquida do gás é a soma de todas as reações que formam e decompõem ozônio.

Esta taxa depende de muitos fatores, incluindo:

- Quantidade de oxigênio no gás de alimentação;
- Temperatura do gás de alimentação;
- Concentração de ozônio alcançada;
- Características da corona (voltagem aplicada, frequência, etc.);
- Eficiência do sistema de refrigeração;
- Características do sistema em si (comprimento da lacuna de descarga, materiais usados, tipo de gerador, etc.).

Quanto maior a concentração de oxigênio no gás de alimentação, maior a produção de ozônio. Em geral, produz-se concentrações de ozônio da ordem de 1-3% usando ar, e 3-10% usando oxigênio puro. Há, entretanto, outras considerações a serem feitas, como o preparo do gás, que envolve remoção de substâncias indesejadas, umidade, etc. (CARLINS; CLARK, 1985).

Outro fator crítico é a quantidade de energia aplicada à lacuna de descarga entre os eletrodos. A combinação entre a frequência e voltagem aplicada tem uma influência definitiva no processo.

Usualmente, são usadas voltagens de 7 a 30 kV e frequências na faixa da rede de alimentação (50 a 60 Hz), médias (até 1000 Hz) e altas (até 4000 Hz).

A voltagem requerida pelo sistema é proporcional à pressão do gás de alimentação e a espessura da lacuna de descarga. Em teoria, o maior rendimento resultaria de alta voltagem, alta frequência, alta constante dielétrica e um dielétrico fino. (CARLINS; CLARK, 1985).

Entretanto, há limitações práticas. Os eletrodos e o dielétrico estão sujeitos a danos com o aumento na voltagem. Quanto maior a frequência usada mais calor é produzido, fazendo-se necessário um melhor sistema de refrigeração. Dielétricos finos estão sujeitos a rupturas durante manutenções. O *design* de um gerador comercial tem, portanto, de levar em consideração fatores como operacionabilidade e manutenção em balanço com o rendimento do processo.

O processo geralmente utilizado para controlar a concentração de ozônio é a variação da voltagem dos eletrodos enquanto se usa frequência da rede elétrica disponível. Há limitações no método, como:

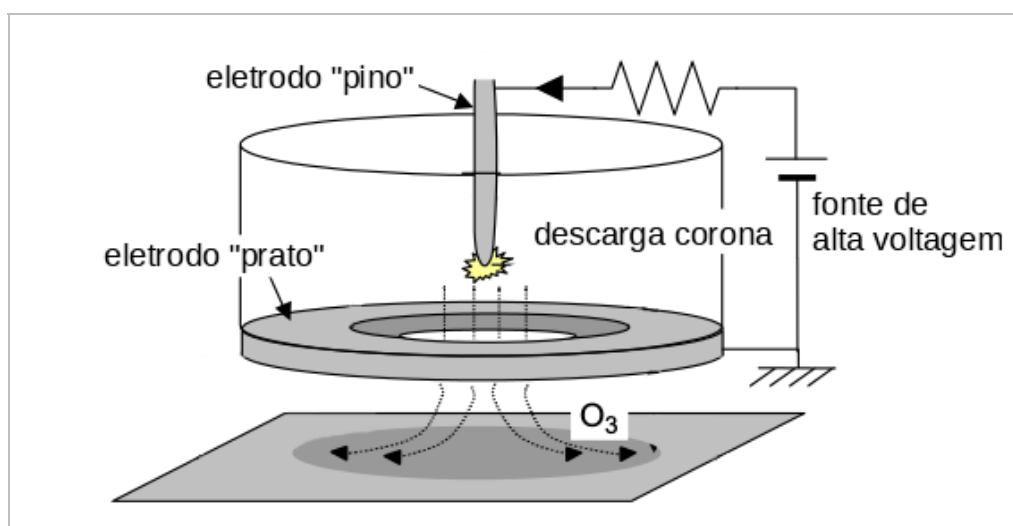
- Voltagens de alto pico desgastam o dielétrico;
- A produção de ozônio não é linear à variação de voltagem.

Um melhor método é a variação da frequência elétrica. Usando frequências mais altas e voltagens mais baixas, o dielétrico pode ser conservado. Outros benefícios são aumento na eficiência do gerador e controle linear da geração.

Com tantos fatores a serem considerados no processo de geração, existem no mercado vários modelos de geradores de ozônio, com taxas de produção diversas, de acordo com sua finalidade, utilizando modelos de construção distintos e alimentação elétrica variada.

Um *design* interessante é o chamado “pin-plate”, no qual a descarga é feita entre uma ponta e um “prato” de metal com uma abertura central. O gás atravessa o orifício, recebendo a descarga e transformando o oxigênio em ozônio. A figura 5 apresenta um desenho esquemático deste modelo. (KAWAMOTO; UMEZU, 2008).

Figura 5 – *Design Pin-Plate* utilizado na montagem do gerador de ozônio.



Fonte: Adaptado de Kawamoto e Umezu (2008).

Este modelo tem a vantagem de ser de fácil construção e tamanho reduzido. O rendimento também é reduzido, mas é adequado para uso em pesquisas e calibrações de métodos analíticos.

3 OBJETIVOS

- Montar e calibrar um gerador de ozônio de baixo custo utilizando o método de descarga corona e o modelo *pin-plate*;
- Explorar a possibilidade de uma metodologia de análise de ozônio utilizando a detecção espectrofotométrica através do reagente índigo carmin (IDS) em conjunto com a técnica de amostragem por *denuders* anulares.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SISTEMA DE GERAÇÃO DE OZÔNIO

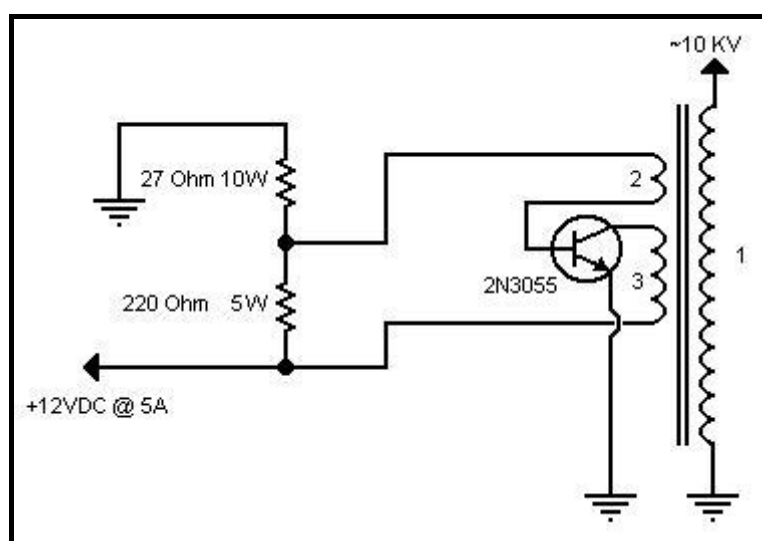
4.1.1 Fonte de Alta Voltagem

A produção de ozônio pelo método de descarga corona exige uma alimentação do sistema com alta voltagem, na faixa de 5-20 kV. O sistema para geração de tal voltagem foi construído a partir de peças encontradas no laboratório e alguns componentes eletrônicos.

O circuito baseia-se em um transformador *flyback*, um transformador especial usado para conversão de voltagem ou corrente em circuitos eletrônicos. É empregado para controlar o movimento horizontal do raio de elétrons em um tubo de raios catódicos (TVs ou monitores de computador). A voltagem produzida por este tipo de componente pode variar de 5 kV a 50 kV, dependendo do tamanho da TV ou monitor em questão.

O *flyback* foi retirado de um monitor em desuso no laboratório. Um circuito foi montado para seu funcionamento baseado fora do monitor. A Figura 6 mostra o circuito esquemático, e a fonte montada na Figura 7.

Figura 6 – Circuito driver do transformador *flyback* para produção de alta voltagem.



Fonte: Flyback Transformer. HvWiki.

Figura 7 – Fonte de alta voltagem construída para o gerador.



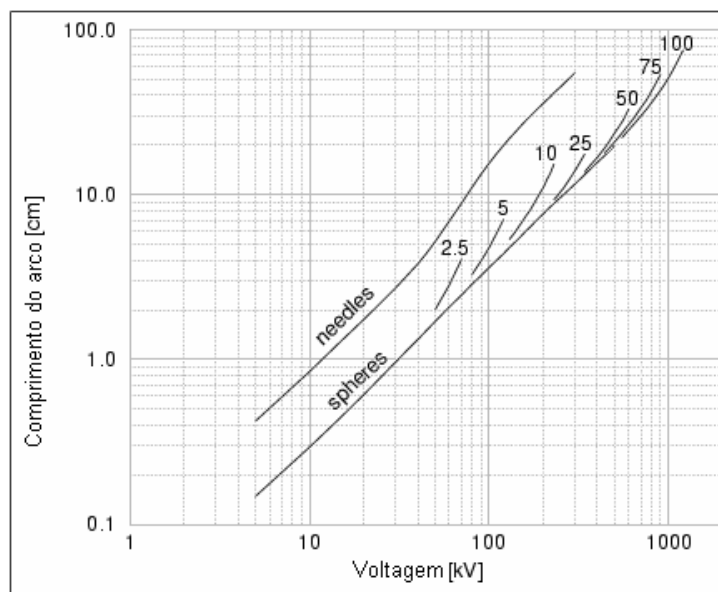
Fonte: O autor.

Os pontos 1, 2 e 3 mostrados na Figura 6 indicam as bobinas secundária, *feedback* e primária, respectivamente. O *flyback* utilizado já possui bobinas internas, mas as bobinas primária e *feedback* foram enroladas manualmente no corpo do *flyback* para que se conseguisse um controle maior da voltagem de saída. Foram dadas 8 voltas para a bobina primária e 4 para o *feedback*.

Uma observação importante é que o transistor usado na montagem esquenta demasiadamente, assim como os resistores usados. Portanto para a montagem foram usados resistores de alta potência e o transistor foi fixado em um dissipador de calor com mini ventiladores acoplados.

Uma medida precisa da voltagem seria possível com uma ponta de prova específica, que não estava disponível, e são instrumentos caros. No entanto, uma medida aproximada pode ser feita através do arco voltaico produzido pelos eletrodos, de acordo com sua proximidade. A relação entre a voltagem e a distância de arco é dada pela Figura 8.

Figura 8 – Relação entre voltagem e comprimento de arco em eletrodos de esfera a agulha.



Fonte: Adaptado de Neurt (1940).

O gráfico mostra a curva para duas formas de eletrodos, esferas e agulhas. Como o tipo usado foi agulhas e o arco começa a ser produzido por volta de 1,0 cm de distância, temos uma voltagem de aproximadamente 10 kV. Vários fatores influenciam essa relação, como pressão do gás no meio, composição do gás, temperatura, dimensão e forma dos eletrodos, assim como outros.

4.1.2 Gerador de Ozônio

O aparelho foi produzido de uma forma simples, com materiais de fácil acesso. O gerador é mostrado na Figura 9. Para sua montagem utilizou-se um frasco de filme fotográfico. Um pino de metal foi afixado na parede interna do frasco com a ajuda de um parafuso. O pino se orienta no centro do gerador a 5 mm do centro de um aro de metal afixado na parte inferior do frasco, em acordo com o desenho esquemático apresentado em Kawamoto e Umezu (2008).

Cada extremidade do gerador é constituída de bocais para mangueiras para que as conexões sejam feitas. Os eletrodos são soldados a cabos que por sua vez se conectam à fonte de alta voltagem.

Figura 9 – Gerador de ozônio montado.



Fonte: O autor.

4.1.3 Estudo Sobre o Índigo

O reagente utilizado durante este trabalho é o sal sódico do ácido 5,5'-indigodissulfônico, também chamado de índigo carmin ou IDS ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$), 85% da Sigma-Aldrich, de massa molar $466,35 \text{ g mol}^{-1}$. Estudos com este reagente sugerem que a absorvidade molar seja avaliada para que haja correspondência com os métodos de referência da literatura. (GORDON; BUBNIS, 2002). Isso se deve à não-pureza do reagente.

Uma solução estoque foi preparada na concentração $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Foram pesados 0,2195 g de IDS e adicionados a um balão volumétrico de 100 mL, juntamente com 1,004 g de NaH_2PO_4 e 0,1 mL de H_3PO_4 e avolumado com água ultra-pura.

Para a varredura e determinação do pico de absorção, foi feita uma dissolução para $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Foi avaliada também a estabilidade da solução em função do tempo. A varredura foi repetida 3 vezes em um período de 2 meses.

A absorvidade molar da solução é dada pela fórmula: $A = \epsilon c l$, na qual A é a absorvância, ϵ é a absorvidade molar, c é a concentração da solução e l é o comprimento do caminho ótico.

Adicionalmente, foi conduzido um estudo para verificar a linearidade da curva de IDS em várias concentrações. O espectrofotômetro utilizado foi um Genesys 10 UV-Vis ThermoScientific.

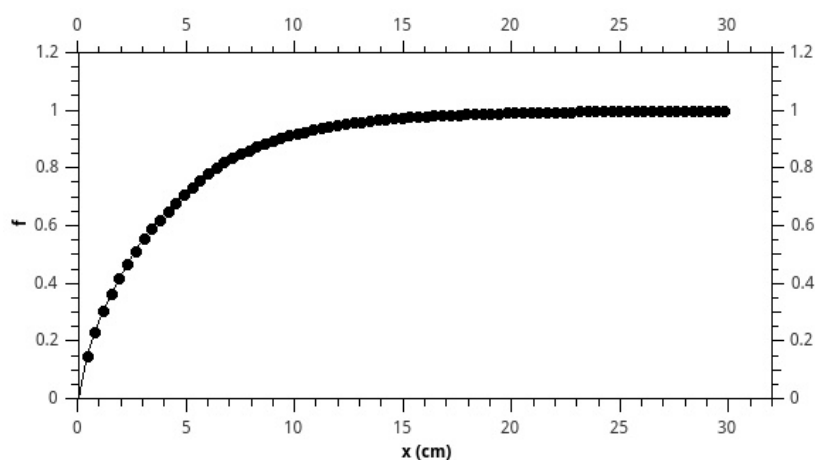
4.1.4 Calibração do Gerador de Ozônio

Tendo em vista a posterior utilização do gerador em conjunto com a técnica de *denuders*, é natural que a vazão utilizada para a calibração do aparelho seja escolhida de acordo.

Berg et al. (2010) disponibiliza uma planilha baseada na equação de eficiência de coleta para *denuders* anulares de acordo com sua geometria. Este modelo foi aplicado aos *denuders* disponíveis no laboratório para definir a vazão ótima de trabalho.

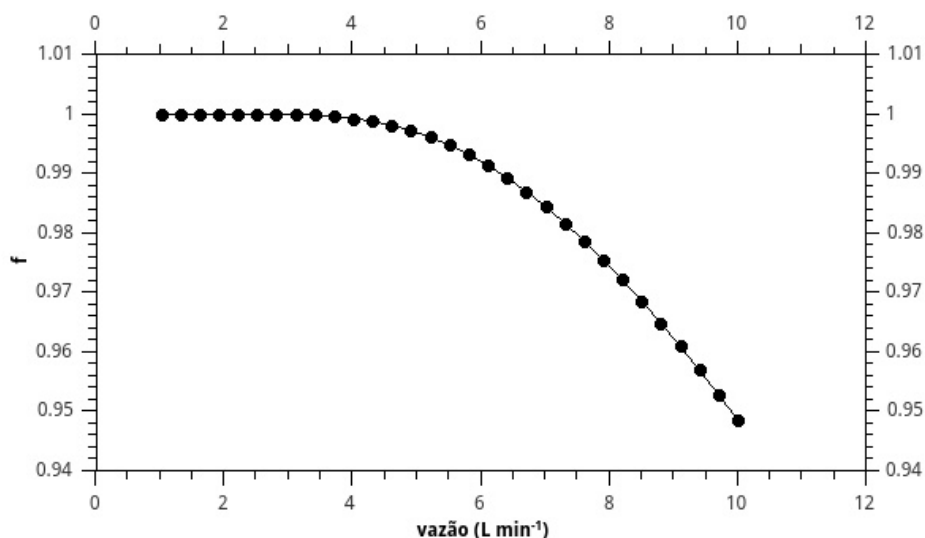
As dimensões dos tubos são: 29,8 cm de comprimento; 0,3 cm de raio externo do tubo interior; 0,45 cm de raio interno do tubo exterior. O coeficiente de difusão do ozônio é $0,1647 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. As Figuras 10 e 11 mostram, respectivamente, a eficiência do *denuder*(f) em função do comprimento do tubo (x) e da vazão.

Figura 10 – Eficiência de coleta calculada do *denuder* anular utilizado nos experimentos em função de seu comprimento.



Fonte: O autor.

Figura 11 – Eficiência de coleta calculada do *denuder* anular utilizado nos experimentos em função da vazão.

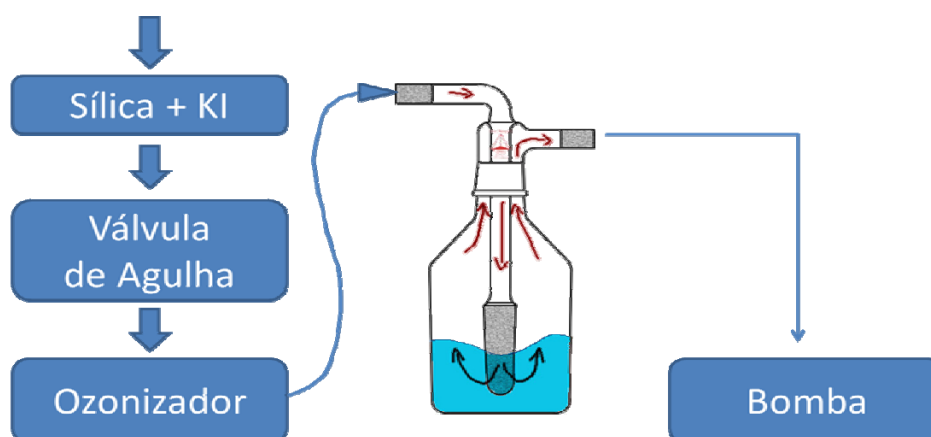


Fonte: O autor.

A vazão escolhida, de acordo com os resultados, foi a de 4 L min^{-1} . Os valores absolutos de eficiência são: $f = 0,999$ para o comprimento de $29,8 \text{ cm}$; $f = 0,999$ para a vazão de 4 L min^{-1} . O número de Reynolds calculado é 413 , o que garante um fluxo laminar no interior do tubo, pois é menor que 2100 . (ALI; THOMAS; ALDER, 1989). O comprimento da seção não revestida para o estabelecimento de fluxo laminar é $6,2 \text{ cm}$.

Definida a vazão, foram feitos testes preliminares de geração e um estudo da estabilidade do gerador de ozônio. Para tanto, o esquema da Figura 12 foi utilizado.

Figura 12 – Esquema utilizado nos primeiros testes do ozonizador.



Fonte: O autor.

A solução de índigo utilizada no frasco lavador foi preparada a uma concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e foram utilizados 40 mL para cada teste. O estudo de estabilidade consistiu em repetir o mesmo experimento 6 vezes mantendo o tempo de amostragem constante em 4 minutos e avaliando a variação na absorbância final.

O uso de sílica garante que a umidade não interfira na produção de ozônio. O iodeto de potássio remove quaisquer traços de ozônio já existente no ambiente, diminuindo erros nos experimentos. A cada repetição a vazão foi monitorada através de um rotâmetro.

Foi investigada também a eficiência de coleta da solução de índigo. Neste experimento, dois frascos foram conectados em série e o gás com uma concentração conhecida de ozônio foi passado pelas soluções até a completa descoloração da primeira. As absorbâncias das duas soluções foram medidas. O teste foi repetido 3 vezes.

Por fim, foram geradas concentrações específicas de ozônio, a fim de serem usadas na calibração do método com os *denuders*. Como o gerador de ozônio não responde linearmente à variação de voltagem, as diferentes concentrações foram obtidas através de diluição do fluxo de gás. Os testes foram feitos em triplicata.

4.2 *DENUDEERS*

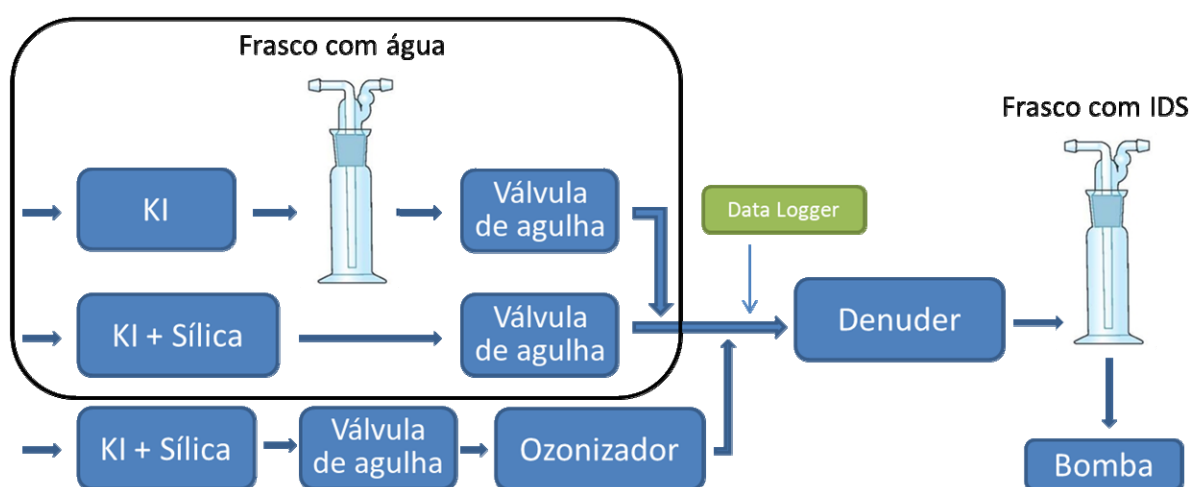
4.2.1 Revestimento e Extração

Para o revestimento dos *denuders*, foram preparadas soluções de índigo na concentração $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em metanol, para que a secagem fosse acelerada. Alíquotas de 2 mL foram inseridas no tubo e este foi então seco através de passagem de ar livre de umidade e ozônio. Os tubos foram deixados em repouso, lacrados e cobertos por papel alumínio. Posteriormente foram feitas as extrações com água e avaliadas as recuperações através da comparação das absorbâncias da solução estoque com as das extraídas.

4.2.2 Eficiência de Coleta e Influência da Umidade

Para a geração de umidade relativa, foi utilizado o esquema da Figura 13. Destacado em preto é apresentada a aparelhagem usada para este fim. A concentração de ozônio foi fixa e conhecida. O estudo de eficiência de coleta seguiu o modelo já empregado para a solução de índigo. A umidade foi monitorada com um HOBO Onset U14 Data Logger.

Figura 13 – Desenho esquemático do experimento de eficiência de coleta e influência da umidade relativa.



Fonte: O autor.

Variando as vazões dos fluxos de ar que passam pelo gerador de umidade, é possível obter valores de umidades entre 15% e 80%. Essa faixa é representativa da umidade relativa encontrada comumente na atmosfera.

4.2.3 Curva de Calibração e Parâmetros Analíticos

Osdenuders revestidos de acordo com o procedimento já descrito foram submetidos às diferentes concentrações de ozônio conseguidas com o gerador.

Todas as medidas foram feitas em triplicata. A extração foi realizada com 5mL de água e o volume foi completado até 25 mL em um balão volumétrico. A curva de calibração para o método foi construída e o branco utilizado foi a solução obtida da extração de *denuders* revestidos, porém sem qualquer exposição. O branco foi medido 15 vezes. O tempo de amostragem foi de 1 hora.

O limite de detecção foi calculado conforme a equação abaixo:

$$c_m = \frac{3s_{br}}{m} \quad (13)$$

Onde c_m é o limite de detecção, s_{br} é seu desvio padrão e m é a inclinação da curva de calibração. O limite de quantificação é definido como:

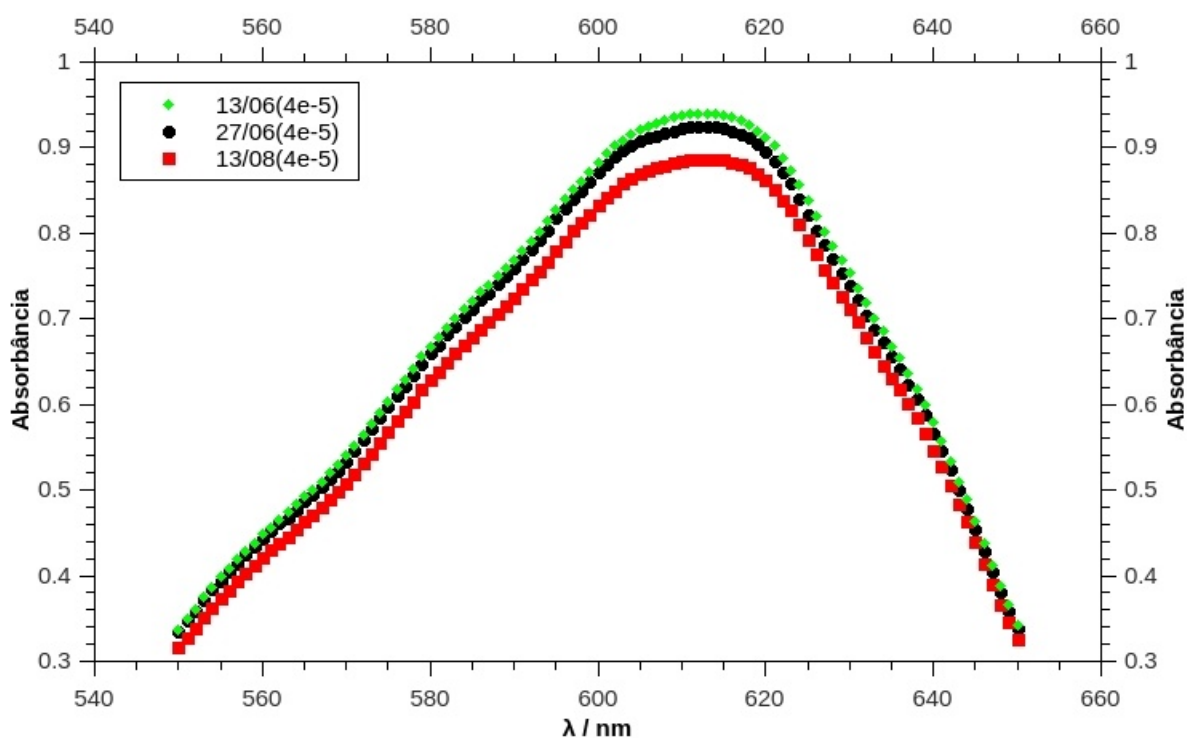
$$q_m = \frac{10s_{br}}{m} \quad (14)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SOLUÇÃO IDS

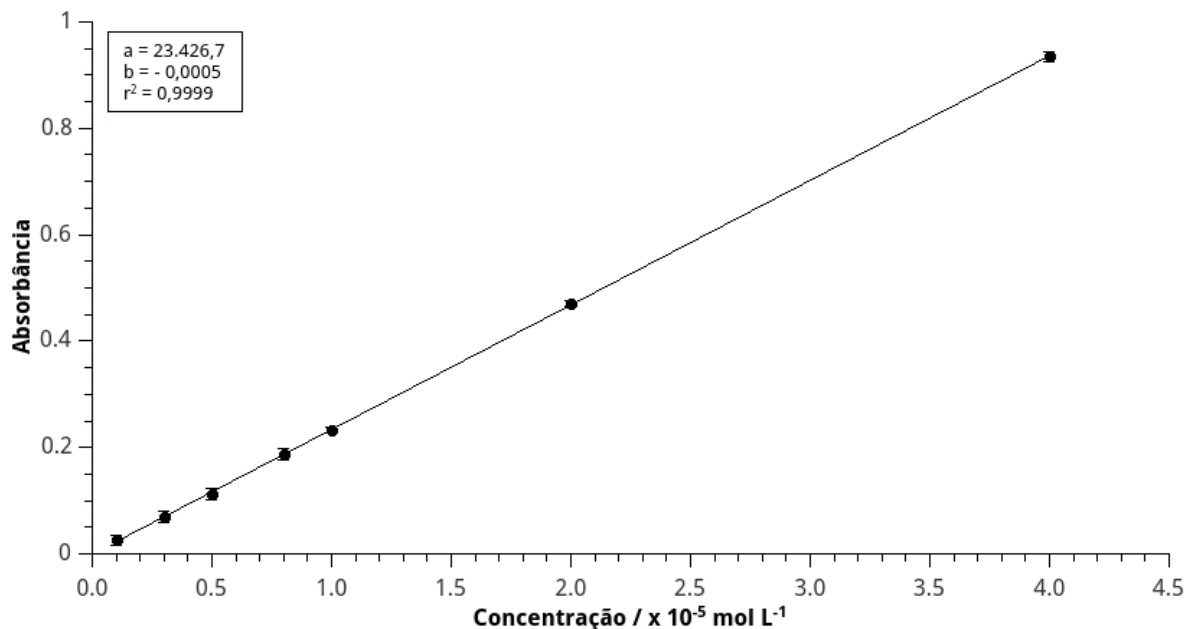
A solução estoque de IDS $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada na varredura espectrofotométrica, apresentada na Figura 14. A solução se mostrou bastante estável durante um período de 2 meses. A queda na absorção foi calculada em 5,7%. Em posteriores análises, a solução estoque foi mantida por no máximo 2 semanas e as diluições foram preparadas no dia do uso. O pico de absorção foi confirmado em 612 nm.

Figura 14 – Varredura espectrofotométrica de 550 nm a 650 nm da solução de índigo carmin e teste de estabilidade em função do tempo de armazenagem da solução.



A Figura 15 mostra o ensaio de linearidade da solução. A absorvidade molar foi calculada pela inclinação da curva $\epsilon = 23.426 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A faixa de concentração foi de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 15 – Ensaio de linearidade da solução de IDS nas concentrações de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e avaliação experimental da absorptividade molar.



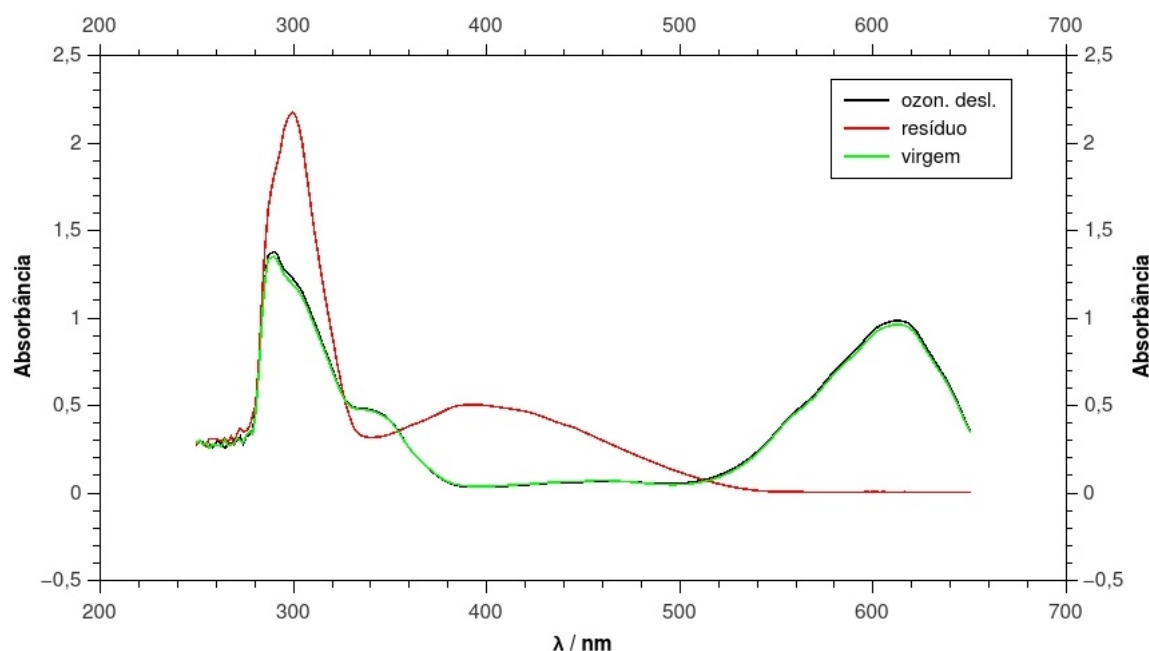
5.2 CALIBRAÇÃO DO GERADOR

5.2.1 Primeiros Testes

Testes preliminares mostraram que, após a passagem de ozônio, a solução ficou levemente amarelada.

Foi feita uma varredura do resíduo, assim como da solução estoque sem passar pelo sistema e também da solução borbulhada no sistema, mas com o ozonizador desligado. A Figura 16 mostra a varredura das soluções de 250 nm a 650 nm.

Figura 16 – Varredura espectrofotométrica na faixa de 250 nm a 650 nm da solução virgem, exposta ao sistema com ozonizador desligado e do resíduo obtido após borbulhamento de ozônio.



O gráfico mostra que a solução estoque não difere da solução exposta ao borbulhamento com o ozonizador desligado. No entanto, a solução oxidada apresenta um pico na faixa de 400 nm, que se refere à cor amarelada. É visível, no entanto, que, mesmo presente, o resíduo não afeta a área de absorvância de interesse da substância. Provavelmente o fato se deve à oxidação de outros compostos na solução, tendo em vista que o reagente usado possui grau de pureza de 85%.

5.2.2 Estabilidade e Eficiência de Coleta

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos no teste de estabilidade. A média dos valores é 0,231. Seu desvio padrão e desvio padrão relativo são, respectivamente, 0,002 e 1,02%. A geração de ozônio apresentou estabilidade dentro do esperado. A concentração calculada de ozônio neste caso é de 3,60 mg m⁻³ ou 1,81 ppmv.

Tabela 1 – Resultados de absorvância obtidos no teste de estabilidade do gerador de ozônio. Tempo de amostragem: 4 minutos. Concentração da solução de IDS: $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Teste	Abs.	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo
1	0,230			
2	0,233			
3	0,228			
4	0,232	0,231	0,002	1,02%
5	0,229			
6	0,234			

Nesta concentração, o teste de eficiência de coleta foi conduzido com o tempo de 5' 20" min, teoricamente suficiente para reagir completamente com a primeira solução. Os resultados estão na Tabela 2.

Tabela 2 – Absorvâncias, médias e desvios padrões dos testes de eficiência de coleta da solução de índigo.

	Frasco 1	Frasco 2	Média	Desvio padrão
Início		0,939		
		0,937	0,937	0,002
		0,935		
Final	0,000	0,936		
	0,001	0,937	0,936	0,002
	0,001	0,934		

Ao aplicar o teste T de Student não-pareado, as médias não são diferentes num intervalo de confiança de 99%, portanto a eficiência de coleta da solução pode ser considerada 100% nas dadas condições experimentais.

5.2.3 Faixa de Concentração

Considerando a faixa de concentração de ozônio encontrada na atmosfera, a voltagem do gerador foi regulada novamente com o objetivo de reduzir a quantidade de gás gerado. Os mesmos esquemas anteriores foram utilizados para

calibrar a nova concentração. O valor conseguido foi de $193,36 \mu\text{g m}^{-3}$ ou 97,02ppbv.

Não há viabilidade na alteração de variáveis elétricas para produzir diferentes concentrações do gás. A fonte de alta voltagem não é versátil neste sentido e o comportamento do gerador não é linear em tais condições. Portanto, foram utilizadas várias diluições de gás para conseguir concentrações menores que a mencionada.

Duas correntes de gás foram controladas com válvulas de agulha para este fim. Uma com origem no ozonizador, outra apenas conectada a um frasco com sílica e KI. As concentrações obtidas em função da manipulação da vazão estão apresentadas na Tabela 3. Os testes foram feitos em triplicata.

Tabela 3 – Concentrações de ozônio obtidas através da diluição de gás do gerador.

Razão das vazões (L min^{-1})	Média de $[\text{O}_3]$ (ppbv)	Desvio padrão
Com O_3 / sem O_3		
4,0 / 0,0	97,02	0,15
3,5 / 0,5	105,55	0,11
3,0 / 1,0	106,11	0,14
2,5 / 1,5	114,91	0,12
2,0 / 2,0	148,40	0,11
1,5 / 2,5	74,81	0,14
1,0 / 3,0	59,20	0,12
0,5 / 3,5	16,75	0,15

Como já era esperado, a variação na vazão que passa pelo gerador altera o seu rendimento. A concentração aumenta com a diminuição da vazão. Os valores acima de 97,02 ppbv ($193,36 \mu\text{g m}^{-3}$) não serão usados na calibração do método com *denuders*, pois a concentração não está dentro da faixa esperada de trabalho, dados a concentração da solução de revestimento e o tempo de amostragem.

5.3 TESTES DE AMOSTRAGEM E CURVA DE CALIBRAÇÃO

O teste feito com a variação de umidade foi conduzido em 5 pontos de umidade relativa e a concentração de ozônio utilizada no experimento foi de 74,81

ppbv(149,10 $\mu\text{g m}^{-3}$). O tempo de amostragem foi 1 hora e todos foram feitos em triplicata. A tabela 4 mostra os resultados.

Tabela 4 – Estudo sobre a influência da umidade relativa na amostragem com *denuder*. Concentração de ozônio utilizada: 74,81 ppbv(149,10 $\mu\text{g m}^{-3}$). Tempo de amostragem: 1 hora. Vazão: 4 L min^{-1} .

Umidade relativa (%)	Absorbância	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo
15	0,240			
34	0,231			
48	0,239	0,234	0,005	2,19%
61	0,234			
80	0,228			

O desvio padrão e desvio padrão relativo são, respectivamente, 0,005 e 2,19%. A média da absorbância é 0,234. O valor é bastante próximo do valor calculado, que seria 0,237. Pode-se concluir que a umidade relativa, ao menos na faixa estudada, não influencia na técnica.

Todos os experimentos foram acompanhados das medidas de absorbância da solução no frasco lavador conectado à saída do *denuder*. Assim, foi possível verificar se houve deficiência no desempenho do amostrador. Em todos os testes as medidas não sofreram mudanças neste sentido, confirmando a eficiência de coleta do *denuder*.

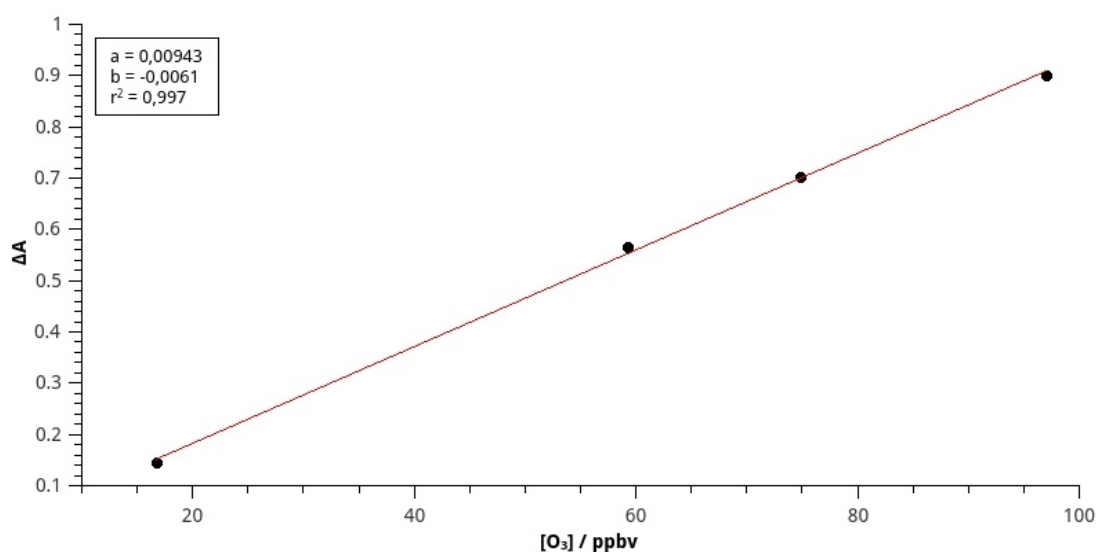
A curva de calibração foi então montada a partir dos testes realizados com as 4 concentrações de ozônio disponíveis. A Tabela 5 mostra os dados dos experimentos.

Tabela 5 – Dados das amostragens feitas com as concentrações de ozônio obtidas pelo gerador para a obtenção da curva de calibração.

[O ₃] (ppbv)	[O ₃] ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Absorbância média	Desvio padrão
16,75	33,38	0,792	0,011
59,20	117,99	0,372	0,009
74,81	149,10	0,234	0,005
97,02	193,36	0,037	0,005

O sinal analítico usado na construção da curva foi obtido da diferença entre as absorvâncias do branco e das amostragens. O branco foi medido 15 vezes e seu valor médio de absorvância é 0,932 e desvio padrão de 0,008. A Figura 17 apresenta a curva analítica de calibração.

Figura17 – Curva de calibração obtida para o método de ozônio através de amostragem por *denuders* na faixa de concentração de 16,75 ppbv a 97,02 ppbv.



O limite de detecção e quantificação para a presente metodologia foram 2,54 ppbv ($5,06 \mu\text{g m}^{-3}$) e 8,48 ppbv ($16,90 \mu\text{g m}^{-3}$), respectivamente.

A quantidade de solução utilizada no revestimento foi calculada para acomodar esta faixa de concentração de ozônio de, no máximo, 100 ppbv ($199,30 \mu\text{g m}^{-3}$) com a vazão de 4 L min^{-1} e tempo de amostragem de 1 hora. A concentração da solução de revestimento poderá ser ajustada a outras faixas de concentração ou a tempos diferentes de amostragem.

6 CONCLUSÕES

A produção de ozônio pelo método de descarga corona se mostrou de fácil manipulação e construção de aparelhagem. A estabilidade é adequada e o rendimento é satisfatório para fins analíticos como calibração de métodos de determinação, e para outros fins como reações que envolvem ozônio, etc.

O aparelho apresentado no projeto é de construção simples e utiliza materiais, em sua grande parte, facilmente encontrados e de baixo custo.

A presente metodologia de determinação de ozônio troposférico se mostrou adequada para análises de campo e monitoramento. O limite de detecção é baixo, nas atuais condições, e a técnica possui muito poucos interferentes. O reagente utilizado é bastante seletivo ao ozônio e possui ótima sensibilidade.

O emprego de amostradores do tipo *denuders* anulares proporciona rapidez e precisão na metodologia. A vazão pode ser aumentada além dos 4 L min⁻¹, por consequência, o tempo de amostragem diminuído, o que atribui grande vantagem a essa metodologia amostral. Acoplada à análise por espectrofotometria, simples e rápida, constitui-se em uma metodologia bastante adequada para análise de ozônio troposférico.

O método ainda pode ser otimizado através da verificação de possível interferência de outros compostos gasosos presentes na atmosfera, da expansão da faixa de concentração de ozônio utilizada, da produção de ozônio em concentrações mais baixas, no emprego da técnica em novos amostradores.

REFERÊNCIAS

- ADEMA, E. H.; HEERES, P.; RAHAYUNINGSIH, H. A.; RINEKSA, S. The Determination of Ozone in Ambient Air with Free Hanging Filters as Passive Samplers. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, n. 9, p. 5719-5725, 2012.
- ALI, Z.; THOMAS, C. L.P.; ALDER, J. F. Denuder tubes for sampling of gaseous species. A review. *Analyst*, v. 114, n. 7, p. 759-769, 1989.
- BERG, J. M.; JAMES, D. L.; BERG, C. F.; TODA, K.; DASGUPTA, P. K. Gas collection efficiency of annular denuders: A spreadsheet-based calculator. *Analytica Chimica Acta*, v. 664, n. 1, p. 56-61, 2010.
- BERGSHOEFF, G.; LANTING, R.W.; VAN HAM, J.; PROP, J.M.G.; REIJNDERS, H.F.R. Spectrophotometric determination of ozone in air with indigo disulphonate. *Analyst*, v. 109, n. 9, p. 1165-1169, 1984.
- CAMPOS, V. 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. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 872-875, 2006.
- CARLINS, J. J.; CLARK, R. G. Ozone Generation by Corona Discharge. In: NETZER, A.; RICE, R. G. Handbook of Ozone Technology and Applications. Michigan: Ann Arbor Science, v. 1, 1985.
- 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.
- CHRISTENSEN, P. A.; YONAR, T.; ZAKARIA, K. The Electrochemical Generation of Ozone: A Review. *Ozone: Science & Engineering*, v. 35, n. 3, p. 149-167, 2013.
- DELGADO-SABORIT, J. M.; STARK, C.; HARRISON, M. R. 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, 2014.
- DURON, B. Ozone Generation with Ultraviolet Radiation. In: NETZER, A.; RICE, R. G. Handbook of Ozone Technology and Applications. Michigan: Ann Arbor Science, v. 1, 1985.
- EIPEL, C.; JEROSCHEWSKI, P.; STEINKE, I. Determination of ozone in ambient air with a chemiluminescence reagent film detector. *Analytica Chimica Acta*, v. 491, n. 2, p. 145-153, 2003.
- FELIX E. P.; DE SOUZA K. A.; DIAS C. M.; CARDOSO A. A. Measurements of ambient ozone using indigo blue-coated filters. *Journal of AOAC International*, v. 89, n. 2, p. 480-485, 2006.

FELIX E. P.; CARDOSO A. A. Colorimetric determination of ambient ozone using indigo blue droplet. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 17, n. 2, p. 296-301, 2006.

FELIX, E. P.; PASSARETTI FILHO, J.; 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, 2011.

FOLLER, P. C. Status of Research on Ozone Generation by Electrolysis. In: NETZER, A.; RICE, R. G. Handbook of Ozone Technology and Applications. Michigan: Ann Arbor Science, v. 1, 1985.

GARCIA, G.; ALLEN A. G.; CARDOSO A. A. Development of a sensitive passive sampler using indigo trisulfonate for the determination of tropospheric ozone. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 12, n. 6, p. 1325-1329, 2010.

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. 1836-1844, 2014.

GORDON, G.; BUBNIS, B. Residual Ozone Measurement: Indigo Sensitivity Coefficient Adjustment. *Ozone: Science & Engineering*, v. 24, n. 1, p. 17-28, 2002.

HAAR, A. 2014 Antarctic Ozone Hole Holds Steady. 30 de Out. 2014. Disponível em: <<http://www.nasa.gov/content/goddard/2014-antarctic-ozone-hole-holds-steady/>>. Acesso em: 20 de Fev. 2015.

KAWAMOTO, H.; UMEZU, S. Electrostatic micro-ozone fan that utilizes ionic wind induced in pin-to-plate corona discharge system. *Journal of Electrostatics*, v. 66, n. 7-8, p. 445-454, 2008.

KECK, L.; WITTMACK, K. Miniature parallel-plate denuder for the collection of inorganic trace gases and their removal from aerosol-laden air. *Journal of Aerosol Science*, v. 37, n. 10, p. 1165-1173, 2006.

LI, H.T.; TURPIN, B.J.; SHIELDS, H.C.; WESCHLER, C.J. Indoor hydrogen peroxide derived from ozone/d-Limonene reactions. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 15, p. 3295-3302, 2002.

LI, J.; LI, Q.; DYKE, J. V.; DASGUPTA, P. K. Atmospheric ozone measurement with an inexpensive and fully automated porous tube collector-colorimeter. *Talanta*, v. 74, n. 4, p. 958-964, 2008.

MIHALATOS, A. M.; CALOKERINOS, A. C. Ozone chemiluminescence in environmental analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 303, n. 1, p. 127-135, 1995.

NEURT, H. Elektrische Höchstspannungen. Von A. Bouwers. Technische Physik in Einzeldarstellungen I. 333 S. mit 239 Abb. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis geb. RM 31.20, br. RM 29.40. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, v. 46, n. 5, p. 328-329, 1940.

PETERS, S.; BEJAN, I.; KURTENBACH, R.; LIEDTKE, S.; VILLENA, G.; WIESEN, P.; KLEFFMANN, J. Development of a new LOPAP instrument for the detection of O₃ in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, v. 67, p. 112-119, 2013.

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

STERGIOU, D. V.; PRODROMIDIS, M. I.; EFSTATHIOU, C. E. On the possibility of a pH-metric determination of ozone. *Electrochemistry Communications*, v. 12, n. 2, p. 262-265, 2010.

STEVENS, R. K.; DZUBAY, T. G.; RUSSWURM, G.; RICKEL, D. Sampling and analysis of atmospheric sulfates and related species. *Atmospheric Environment*, v. 12, n. 1-3, p. 55-68, 1978.

TAKEUCHI, K. Ozone. In: TOWNSHEND, Alan; POOLE, Colin F.; WORSFOLD, Paul J. *Encyclopedia of Analytical Science*. 2. ed. Plymouth, UK: Academic Press, 2005. v. 6. p. 462-471.

TSUTSUMI, Y.; MAKING, Y.; JENSEN, J. Aircraft measurements of tropospheric ozone over the Western Pacific Ocean. *Atmospheric Environment*, v. 30, n. 10-11, p. 1763-1772, 1996.

WADELIN, C. W. Determination of Ozone and Other Oxidants in Air. *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 3, p. 441-442, 1957.

WAYNE, R.P. *Chemistry of Atmospheres*, 3ª Edição, New York, NY: Oxford University Press, 2000. p. 321-365.

WESCHLER, C. J. Ozone's Impact on Public Health: Contributions from Indoor Exposures to Ozone and Products of Ozone-Initiated Chemistry. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, n. 10, p. 1489-1496, 2006.