

ANÁLISE DOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS NO₂ E O₃ VIA AMOSTRADORES PASSIVOS DE BAIXO CUSTO

ANALYSIS OF AIR POLLUTANTS NO₂ AND O₃ VIA INEXPENSIVE PASSIVE SAMPLERS

Danielle Cristine Miranda¹; Gabriel Campos Ferreira²; Larissa Domingues Barbosa³; Nara Luíza Andrade Pereira⁴; Tatianny Ciríaco Ribeiro⁵; Maikel Laurence Maloncy⁶; Marcelo da Silva Batista⁷

- 1 Bacharel em Engenharia Química. UFSJ, 2015. danimiranda2710@hotmail.com.
- 2 Graduando em Engenharia Química. UFSJ, 2017. gaferreira2003@yahoo.com.br.
- 3 Bacharel em Engenharia Química. UFSJ, 2016. larissadominquesb@gmail.com.
- 4 Bacharel em Engenharia Química. UFSJ, 2016. naraluiza.ap@hotmail.com.
- 5 Bacharel em Engenharia Química. UFSJ, 2016. taty_c_ribeiro@yahoo.com.br.
- 6 Doutor. Delf University, 2001. The Hague University of Applied Science. Den Haag, Holanda. m.l.maloncy@hhl.nl.
- 7 Doutor em Engenharia Química. UFSCar/2002. Professor da UFSJ. Ouro Branco, MG. marcelobatista@ufsj.edu.br.

Recebido em: 01/10/2016 - Aprovado em: 10/05/2017 - Disponibilizado em: 31/05/2017

RESUMO: O uso de equipamentos que monitorem a concentração de poluentes pode contribuir para prevenção de possíveis danos à saúde humana. Esse trabalho consiste no desenvolvimento de amostradores passivos de baixo custo para a determinação dos poluentes NO₂ e O₃ no campus Alto Paraopeba, através da análise fatorial e superfície de resposta. Os amostradores foram construídos em placas de Petri com filtros de papel contendo diferentes soluções absorvedoras para cada tipo de gás monitorado. Os amostradores de NO₂ foram expostos no refeitório da Universidade e os amostradores de O₃ foram expostos na sala de máquinas fotocopadoras. Nos amostradores foram usadas diferentes quantidades de solução absorvedora e, também, diferentes tempos de exposição. Os resultados mostraram que a melhor condição para o NO₂ foi obtida com 4,6 mL de solução absorvedora e no tempo de 68 h de exposição. Nessas condições, a concentração de NO₂ no Restaurante Universitário foi de 10,5 µg.m⁻³. Para o ozônio, as concentrações variaram entre 4,2 µg.m⁻³ e 40 µg.m⁻³, e a melhor condição (3 mL de solução absorvedora e tempo de 77 h) está localizada no ponto sela e não na região ótima do gráfico. Isso ocorre devido ao fato do ozônio se decompor rapidamente a oxigênio. Os amostradores passivos apresentaram resultados satisfatórios e recomenda-se seu uso como uma alternativa de baixo custo para o monitoramento de NO₂ e O₃ no Restaurante Universitário e sala de Fotocopiadoras.

PALAVRAS-CHAVE: Amostrador passivo. Dióxido de nitrogênio. Ozônio. Poluente.

ABSTRACT: The use of equipment that monitors the concentration of pollutants can contribute to the prevention of possible damages to human health. This work is to develop inexpensive passive samplers for the determination of

NO₂ and O₃ pollution in the campus Alto Paraopeba beyond the optimization of analytical methods by software that provides a complete environment for data analysis; by factor analysis and response surface generated by it. The samplers were constructed on Petri dishes with paper filter containing different absorbing solutions according to each monitored gas. The samplers were exposed to NO₂ at university restaurant and others samplers were exposed to O₃ at the photocopier room of the campus. In samplers were used different amounts of absorber solution and also different exposure times. The results showed that the best condition for NO₂ was obtained with 4.6 mL of absorbing solution in time of 68 hours exposure. Under these conditions, the concentration of NO₂ in the university restaurant was 10.5 µg/m³. For ozone, the concentrations ranged from 4.2 µg/m³ and 40 µg/m³, and the best condition (3 mL absorbing solution and time of 77 hours) is located at saddle point and not at the optimal region of the graph. This is because ozone has rapidly decomposes to oxygen. Passive samplers presented satisfactory results and it is recommended to use them as a low cost alternative for the monitoring of NO₂ and O₃ in the University Restaurant and Photocopiers room.

KEYWORDS: Passive samplers. Nitrogen dioxide. Ozone. Pollutant.

1 INTRODUÇÃO

A poluição do ar tornou-se um dos problemas ambientais mais relevantes enfrentados na atualidade. O crescimento industrial, o aumento do número de veículos nos grandes centros urbanos, a queima de combustíveis fósseis para geração de energia e o desmatamento têm sido as principais causas do aumento da poluição. Tanto em fontes móveis (veículos automotivos) como em fontes fixas (unidades industriais) geradoras de poluentes, destacam-se as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), materiais particulados (MP) e óxidos de enxofre (SO_x) (LONGATI *et al.* 2014; SKALSKA; MILLER; LADAKOWICZ, 2010). Em particular, os óxidos de nitrogênio (NO_x) são os principais poluentes do ar devido à sua participação no “smog” urbano, formação da chuva ácida, destruição da camada de ozônio e também no agravamento do aquecimento global. Dentre os óxidos de nitrogênio, o NO, se permanecesse puro, seria um gás praticamente inofensivo e não representaria perigos à saúde. Entretanto, o NO se oxida facilmente a NO₂ e esse é um gás invisível, de odor característico e muito irritante (BATISTA, 2002). O dióxido de nitrogênio (NO₂) aumenta a sensibilidade à asma e à bronquite, principalmente em crianças, idosos e grupos de risco (pessoas com problemas respiratórios), além de ser irritante para os pulmões e diminuir a resistência a

infecções respiratórias. Além disso, estudos revelam que a incidência da síndrome da morte súbita em recém-nascidos (KLONOFF-COHEN, LAM, LEWIS, 2005) e de autismo (VOLK *et al.*, 2013) podem estar relacionados à exposição de NO₂.

O efeito tóxico do NO₂ está relacionado ao fato de ser um agente oxidante. Esse gás na presença de luz do sol reage com oxigênio formando ozônio (O₃). O ozônio existente na estratosfera é de vital importância para a proteção da população contra os raios ultravioleta, porém, quando este se forma na troposfera, torna-se um poluente secundário, sendo nocivo aos seres vivos e a diversos materiais (BRAGA *et al.*, 2001; BATISTA, 2002).

Nesse contexto, o monitoramento dos poluentes NO₂ e O₃ adquire fortes conotações sócio-econômicas (COSTA *et al.*, 2013). O monitoramento desses poluentes geralmente envolve o uso de técnicas de amostragens ativas, na maioria das vezes, sofisticadas e caras e pouco efetivas em locais com poucos recursos, devido à necessidade de capacitação para operação dos equipamentos, uso de energia elétrica, entre outros. Dessa forma, torna-se importante o desenvolvimento de métodos de amostragens que sejam eficientes e que possibilitem a coleta de amostras em regiões distantes com recursos limitados, como é o caso dos amostradores passivos. Os amostradores passivos, também conhecidos como monitores ou dosímetros passivos, são dispositivos

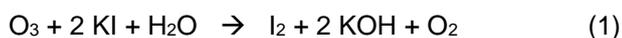
capazes de fixar compostos gasosos ou vapores da atmosfera; destacam-se por ter baixo custo, fácil instalação e operação (MELCHERT; CARDOSO, 2006; VIEIRA, 2012). Foi pensando nos prejuízos à saúde humana e ao ambiente, causados pela emissão de gases e nas vantagens de utilização de métodos de amostragem passivos que o presente trabalho foi elaborado. Pelo exposto, o objetivo deste trabalho consiste na determinação da concentração de gases poluentes, NO₂ e O₃, presentes na atmosfera, por meio da exposição de amostradores passivos no *campus* Alto Paraopeba da UFSJ, bem como a sua validação e otimização através da análise fatorial e superfície de resposta.

2 METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido em duas etapas, sendo elas: O preparo dos amostradores, das soluções absorvedoras e dos reagentes específicos para cada poluente e a medição dos poluentes.

O método de Griess-Saltzman foi utilizado para análise do NO₂, com base na espectrofotometria no UV/VIS, em que o NO₂ é convertido a NO₂⁻ na atmosfera e reage com a sulfanilamida em meio ácido, formando um diazo composto que também reage com o N-(1-naftil)-etilenodiamina, formando um composto de coloração vermelha (BUCCO, 2010).

A análise de O₃ consistiu na reação do ozônio com o iodeto de potássio (Equação 1).



Foram preparados vinte e seis amostradores, sendo treze para a determinação de O₃ e treze para determinação de NO₂. A Figura 1 mostra a representação da montagem do amostrador. Cada amostrador foi constituído por uma placa de Petri, um anel de borracha nitrílica, um filtro de membrana de poliéster malha 140 (para minimizar efeitos de turbulência do vento e interferência de partículas no

caminho de difusão), seguido de uma tela de aço inoxidável de malha 100 (para evitar o contato do filtro de membrana com o filtro de papel), outro anel de borracha nitrílica e um filtro de papel GF 50/A na extremidade fechada do amostrador, impregnado com reagente específico para amostragem de NO₂ ou O₃. O princípio de análise e o amostrador são os mesmos para o NO₂ e O₃, usando as soluções absorvedoras e reagentes específicos para cada poluente.

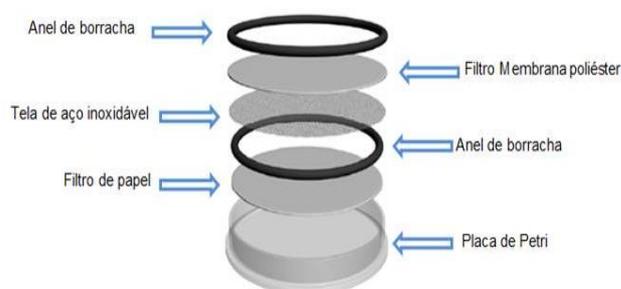


Figura 1 – Representação da montagem do amostrador
Fonte - Próprio autor.

2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES ABSORVEDORAS

Para o preparo da solução absorvedora de NO₂, foram dissolvidos 2,8 g de hidróxido de potássio e 20,8 g de iodeto de potássio (VERTEC/NEON) em 250 mL de metanol. Para a solução absorvedora de O₃ dissolveram-se 5 g de amido em 20 mL de água destilada fria e adicionaram-se 50 mL de água destilada em fervura, mantendo aquecimento por 5 min. Após 24 h, adicionaram-se 1,0 g de carbonato de potássio e 10,0 g de iodeto de potássio, completou-se o volume de 100 mL com água destilada.

2.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES REAGENTES

No preparo da solução reagente de NO₂ foram utilizados 2,5 g de sulfanilamida (SIAL), 4,6 mL de ácido fosfórico (85 %) e 25 mg de NEDA (SIAL), dissolvidos em água destilada em 500 mL de solução. Para a solução reagente de O₃ foram dissolvidos 5,0 g de iodeto de potássio em 500 mL de água destilada.

2.3 MEDIDAS DE NO₂ E O₃

Os amostradores foram distribuídos em locais predefinidos (Restaurante Universitário e sala de Fotocopiadoras) para o teste de emissão gasosa no *campus* Alto Paraopeba da UFSJ. Esse *campus* está situado próximo de uma indústria siderúrgica, e os locais de amostragem foram escolhidos devido ao maior trânsito de pessoas nessas áreas. Após os determinados tempos de exposição, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV/VIS, utilizando comprimento de onda adequado para a análise do dióxido de nitrogênio ($\lambda_{\text{NO}_2}=540$ nm) e ozônio ($\lambda_{\text{O}_3}=366$ nm). A determinação da concentração dos poluentes foi efetuada seguindo o princípio da Lei de difusão de Fick, sendo utilizada que a Equação 2.

$$C = \frac{m.L}{D.A.t} \quad (2)$$

Nessa equação, C é a concentração externa (ambiente) do gás (mg.m^{-3}); m é a massa total coletada (mg); L é o comprimento do percurso difusivo (m); D é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{h}^{-1}$), sendo

$0,3769 \text{ m}^2.\text{h}^{-1}$ para o NO₂ e $0,3999 \text{ m}^2.\text{h}^{-1}$ para O₃; A é a área da seção transversal do percurso de difusão (m^2), e t é o tempo de amostragem (h).

A quantidade de solução absorvedora e o tempo de exposição em cada amostrador foram escolhidos por simulação realizada através de software estatístico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de concentrações de NO₂ e O₃ obtidas em diferentes volumes de solução absorvedora e tempos de exposição. Como se pode observar, as concentrações de NO₂ e O₃ aumentaram com o aumento do volume de solução absorvedora e, também, com o tempo de exposição. Exceto a concentração de ozônio na amostra de 5 mL de solução e 72 h de exposição, provavelmente associado a erros da medida experimental.

Na Figura 2 pode-se observar o gráfico de Pareto para o dióxido de nitrogênio. Note que o volume (A) e o tempo (B) e a interação entre eles (AB) têm influência significativa sobre a concentração de NO₂.

Tabela 1

Resultados obtidos no Restaurante Universitário e na sala de Fotocopiadoras.

Vol. sol. Absorv. (mL)	Tempo (h)	Conc. (mg.L^{-1}) NO ₂	Conc. (mg.L^{-1}) O ₃
1,0	20	0,005	0,116
5,0	20	0,461	0,252
1,0	72	0,325	0,250
5,0	72	3,149	0,215
0,17	46	0,000	0,289
5,82	46	2,596	0,293
3,0	9,2	0,392	0,315
3,0	83	3,149	0,396
3,0	46	2,694	0,264
3,0	46	3,028	0,258
3,0	46	3,134	0,250
3,0	46	2,783	0,272
3,0	46	2,916	0,276

Fonte - Próprio autor.

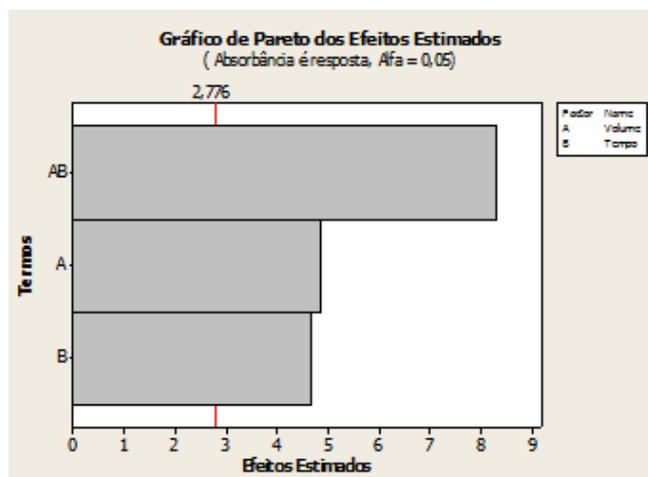


Figura 2 – Gráfico de Pareto para o poluente NO₂
Fonte - Próprio autor.

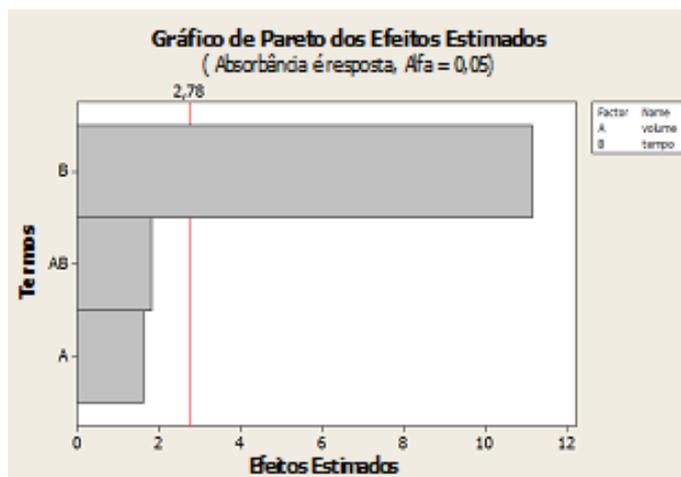


Figura 3 – Gráfico Pareto para o poluente O₃
Fonte - Próprio autor.

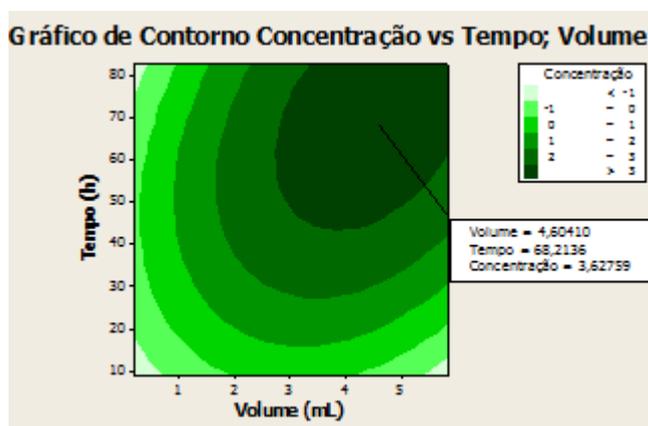


Figura 4 – Curva de Contorno para o NO₂
Fonte - Próprio autor.

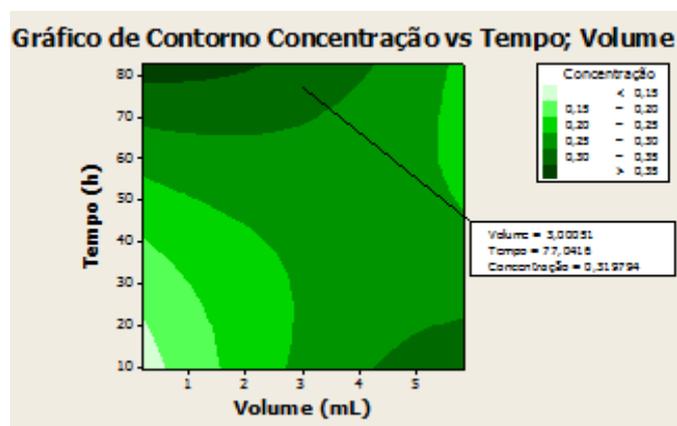


Figura 5 – Curva de Contorno para O₃
Fonte - Próprio autor.

Na Figura 3 pode-se observar o gráfico de Pareto para o ozônio. Esse gráfico mostra que o tempo (B) tem influência significativa sobre os resultados de concentração de O₃, mas o volume (A) e a interação entre tempo e volume (AB) não têm influência significativa. Os dados obtidos mostraram a existência de curvatura (valor de P menor que 0,05), que significa que os pontos em todos os fatores contínuos estão na metade do caminho entre os limites definidos.

A Figura 4 apresenta a superfície de contorno para o dióxido de nitrogênio. Os dados mostraram que a concentração ótima de NO₂ seria obtida em volume de 4,6 mL de solução absorvedora e no tempo de 68 h.

A Figura 5 apresenta a superfície de contorno para o ozônio. Observa-se que o valor ótimo está localizado no ponto sela e não na região ótima do gráfico, ou seja, o valor ótimo não está entre os pontos mínimos e máximos definidos. Na sala de Fotocopiadoras onde os amostradores foram expostos, a concentração de ozônio é muito reduzida, os dados mostraram que a concentração ótima de O₃ seria obtida em volume de 3 mL de solução absorvedora e no tempo de 77 h. Esse valor está fora do intervalo testado e não foi possível otimizar a absorção do ozônio. Observou-se também que houve grande sensibilidade à luz da mistura de solução reagente com o ozônio. A temperatura e o sol são, também, fatores importantes na ocorrência do ozônio. Segundo Maia e Oliveira (2000), a formação

de ozônio raramente ocorre abaixo de 21 °C, enquanto que em torno de 32 °C a probabilidade passa a ser de 50%.

As medidas de concentração de NO₂ no Restaurante Universitário foram realizadas nas condições ótimas (4,6 mL de solução absorvedora e no tempo de 68 h), e os resultados mostraram 10,5 µg de NO₂ por m³. Os resultados foram comparados com os padrões primários e secundários estabelecidos pelo CONAMA (Resolução 003/1990). Os padrões primários referem-se às concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, podem afetar a saúde da população. Os padrões são entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, tratando-se de metas de curto e médio prazo. Já os padrões secundários consistem nas concentrações abaixo das quais é previsto o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população. A concentração de NO₂ encontrada no Restaurante Universitário foi abaixo do valor estabelecido pela legislação (média de 100 µg.m⁻³).

Nas análises de ozônio realizadas nas amostras expostas na sala de Fotocopiadoras foi possível observar que no intervalo de 20 h a 72 h a concentração de O₃ variou entre 4,2 µg.m⁻³ e 40 µg.m⁻³, e esses valores estão abaixo do valor máximo (160 µg/m³) estabelecido na Resolução 003/1990 do CONAMA.

4 CONCLUSÕES

Os amostradores passivos apresentaram-se como uma alternativa de baixo custo para o monitoramento de NO₂ e O₃ no Restaurante Universitário e na sala de Fotocopiadoras. Os resultados das medidas, realizadas entre os meses de agosto e dezembro, mostraram que a melhor condição para medidas de NO₂ foi de 4,6 mL de solução absorvedora e no tempo de 68 h. Nessas condições, a concentração de NO₂ no Restaurante Universitário foi de 10,5 µg.m⁻³. Para o ozônio, as concentrações variaram entre 4,2 µg.m⁻³ e 40 µg.m⁻³, e a melhor condição (3 mL de solução absorvedora e tempo de 77 h) está localizada no ponto sela e não na região ótima do gráfico. Isso ocorre devido ao ozônio se decompor rapidamente a oxigênio.

Os resultados mostraram que as concentrações de NO₂ no Restaurante Universitário e as concentrações de O₃ na sala de Fotocopiadoras estão abaixo dos valores máximos estabelecidos na Resolução 003/1990 do CONAMA.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (processo 485252/2013-9) e a CAPES (BRANETEC 009/2012) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

BATISTA, M. S. **Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5 – Avaliação na Redução de NO a N₂ com Hidrocarbonetos**. Tese de doutorado. PPGEQ/UFSCar, 2002.

BRAGA, A. *et al.* **Poluição atmosférica e saúde humana**. Revista USP, São Paulo, n.51, p. 58-71, 2001.

BUCCO, M. V. S. **Construção e testes de validação de amostradores passivos para dióxido de nitrogênio e ozônio**. Dissertação (Mestrado

Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial/Meio Ambiente Urbano e Industrial), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CONAMA - **Resolução n.º. 003, de 28 de Junho de 1990**. Diário Oficial da União, Brasília, de 22/08/90.

COSTA, M. P. *et al.* **Determinação da Concentração de Dióxido de Nitrogênio na Atmosfera em Área Urbana do Município de Manaus-AM**. 53º Congresso Brasileiro de Química, 2013.

KLONOFF-COHEN, H.; LAM, P. K.; LEWIS, A. **Outdoor carbon monoxide, nitrogen dioxide, and sudden infant death syndrome.** Arch Dis Child, 90, p. 750–753, 2005.

LONGATI, A. A. *et al.* **Conversão Química de NO e CO sobre Catalisadores à Base de Óxidos de Cobalto ou de Ferro.** Química Nova, v. 37, p. 221-225, 2014.

MAIA, L. F. P. G.; OLIVEIRA, V. **Avaliação das concentrações de O₃ na cidade do Rio de Janeiro empregando o método dos tubos passivos.** In: Congresso Brasileiro de Meteorologia, Rio de Janeiro. Anais dos Congressos Brasileiros de Meteorologia. SBMET p. 2921-2929, 2000.

MELCHERT, W. R.; CARDOSO, A. A. **Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de nitrogênio.** Quím. Nova, Vol. 29, nº 2, 365- 367, 2006.

SKALSKA, K.; MILLER, J.S.; LADAKOWICZ, S.; **Tendency to NO abatement: a review. Science of the total environment,** v. 408, n. 19, p. 3976-3989, 2010.

VIEIRA, L. C. **Uso de amostradores passivos para o monitoramento do ar. Universidade de passo fundo faculdade de engenharia e arquitetura curso de engenharia ambiental.** Passo Fundo, 2012.

VOLK, H. E. *et al.* **JAMA Psychiatry.** 70(1), p. 71-77, 2013.