

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Laís da Silva Guidorizi

Desenvolvimento de dispositivos de amostragem ativa e passiva de dióxido de
nitrogênio em ambientes abertos e fechados.

Araraquara
2024

Laís da Silva Guidorizi

Desenvolvimento de dispositivos de amostragem ativa e passiva de dióxido de nitrogênio em ambientes abertos e fechados.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de (Bacharel em Química.

Orientador(a): Arnaldo Alves Cardoso

Araraquara
2024

G948d	Guidorizi, Laís da Silva Desenvolvimento de dispositivos de amostragem ativa e passiva de dióxido de nitrogênio em ambientes abertos e fechados / Laís da Silva Guidorizi. -- Araraquara, 2024 40 f. : il. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara Orientador: Arnaldo Alves Cardoso 1. Dióxido de nitrogênio. 2. Poluentes. 3. Gases - Análise. 4. Amostragem ambiental. 5. Espectrofotometria. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

Laís da Silva Guidorizi

Desenvolvimento de dispositivos de amostragem ativa e passiva de dióxido de nitrogênio em ambientes abertos e fechados.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de (Bacharel em Química.

Araraquara, 25 de novembro de 2024

Banca Examinadora

Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Documento assinado digitalmente
 **ALAN CESAR PILON**
Data: 06/12/2024 17:38:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alan Cesar Pilon

Documento assinado digitalmente
 **EDILENE CRISTINA FERREIRA**
Data: 06/12/2024 15:41:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Edilene Cristina Ferreira

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, que sempre foram a minha base e que me deram forças e incentivo para concluir a faculdade. Agradeço também aos amigos que fiz no Instituto de Química durante esses anos da graduação, que me fizeram companhia e estiveram presentes nos momentos de vitória e também nos momentos difíceis e tristes dessa jornada. Agradeço aos professores que passaram seus conhecimentos e me ensinaram tudo o que sei hoje. Agradeço ao meu orientador pela oportunidade e pela confiança depositada e, por fim, agradeço aos órgãos de financiamento de pesquisa no Brasil, pela ajuda e incentivo.

“Quem tem consciência para ter coragem
Quem tem a força de saber que existe
E no centro da própria engrenagem
Inventa contra a mola que resiste”

(Secos e Molhados, 1973¹)

¹SEVILHA, João Ricardo; RUFINO, João Apolinário. Primavera nos dentes. No álbum *Secos e Molhados*. São Paulo: Continental, 1973

RESUMO

O dióxido de nitrogênio (NO_2) é um gás que em alta concentração é marrom-avermelhado. Na atmosfera ele é usualmente encontrado em concentrações menores que $200 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 106 \text{ ppb}$ (25°C). Ele pode ser emitido por processos naturais como o calor emitido por relâmpagos ou vulcões em erupção. Sua origem antrópica está associada a processos de combustão como a emissão via escapamentos de veículos ou queima de biomassa. Considerado um dos principais poluentes atmosféricos, sendo o mais tóxico entre os óxidos de nitrogênio, o NO_2 participa de processos e reações como a formação de chuva ácida, material particulado fino e o smog fotoquímico (formação de ozônio), gerando e agravando problemas ambientais. Devido ao seu grau de toxicidade o aumento da sua concentração em ambientes fechados, o dióxido de nitrogênio pode causar sérios problemas no trato respiratório. Estudos mostram que a exposição a grande concentração de NO_2 , causa problemas respiratórios como bronquite e asma, além de piorar o quadro de pessoas que já possuem um histórico de problemas cardiovasculares. Desta forma, o papel do NO_2 na atmosfera de ambientes abertos e fechados é muito complexo devido sua ação diversa na qualidade do ar pela formação de diferentes compostos. Assim, sua quantificação é necessária não só para controlar a qualidade do ar, mas também para avaliar se políticas de controle para minimizar as emissões estão funcionando. Este trabalho tem como objetivo a construção de amostradores do tipo passivo e ativo para a checagem da concentração de dióxido de nitrogênio “indoor” e “outdoor” que sejam de fácil montagem, portátil e com um preço acessível.

Palavras-chave: dióxido de nitrogênio; poluente atmosférico; quantificação de gases reativos; dispositivos para análise de ar; amostrador para gases reativos.

ABSTRACT

Nitrogen dioxide (NO₂) is a gas that, at high concentrations, appears reddish-brown. In the atmosphere, it is usually found in concentrations below 200 µg/m³ = 106 ppb (25 °C). NO₂ can be released through natural processes such as the heat generated by lightning or erupting volcanoes. Its anthropogenic sources are associated with combustion processes, including vehicle exhaust emissions and biomass burning. Considered one of the main atmospheric pollutants and the most toxic among nitrogen oxides, NO₂ participates in processes and reactions that lead to the formation of acid rain, fine particulate matter, and photochemical smog (ozone formation), thus generating and exacerbating environmental problems. Due to its toxicity, increased concentrations of nitrogen dioxide in enclosed spaces can cause serious respiratory issues. Studies show that exposure to high concentrations of NO₂ causes respiratory problems such as bronchitis and asthma and worsens the condition of people with a history of cardiovascular issues. Therefore, the role of NO₂ in the atmosphere of both open and closed environments is highly complex due to its diverse effects on air quality through the formation of different compounds. As such, its quantification is necessary not only to control air quality but also to assess whether control policies to reduce emissions are effective. This study aims to develop both passive and active samplers to measure nitrogen dioxide concentrations "indoor" and "outdoor" that are easy to assemble, portable, and affordable.

Keywords: nitrogen dioxide; air pollutant; reactive gas quantification; air analysis device; reactive gas sampler.

Lista de Figuras

Figura 1 - Mapa da concentração de poluição atmosférica.	14
Figura 2 - Emissão de poluentes tóxicos de 2006 a 2019 em São Paulo.....	18
Figura 3 - Inversão térmica.....	21
Figura 4 - Modelo esquemático do processo de amostragem passiva... ..	22
Figura 5 - Esquema da montagem do amostrador ativo: 1a bomba de sucção do ar;o 2 e 3 a mangueira plástica; 4 controle de vazão de gás que vai entrar no dispositivo, 5 a coluna C-18	23
Figura 6 - Amostrador ativo desenvolvido. 1- bomba de sucção do ar; 2 e 3 a mangueira plástica;4 controle de vazão de gás que vai entrar no dispositivo, 5 a coluna C-18.....	28
Figura 7 - Conjunto de amostradores passivos utilizado para determinação da concentração dos gases de NO ₂ : 3 com plugues vermelhos para identificar as medidas em triplicata e 1 com plugue azul que funciona como branco.....	28
Figura 8 - Reação colorimétrica da determinação do NO ₂	30
Figura 9 - Curva analítica para NO ₂	31
Figura 10 - Dados de focos de queimada no Estado de São Paulo em 2024 e valores máximos, médios e mínimos de focos de queimada, no período de 1998 até 12/Nov.....	33

Lista de tabelas

Tabela 1- Dados de absorbância e médias das soluções utilizadas para construção da curva analítica para calibração do NO ₂	32
Tabela 2 - Resultado das análises com os amostradores passivos para NO ₂ instalados no estacionamento do Instituto de Química... ..	32
Tabela 3 - Resultado das análises com os amostradores passivos para NO ₂ instalados no prédio... ..	34
Tabela 4 - Resultado das análises com os amostradores ativos para NO ₂ instalados em ambientes abertos e fechados... ..	35

SUMÁRIO

1 Introdução	12
1.2 Fontes de dióxido de nitrogênio.....	12
1.3 Presença de NO ₂ na atmosfera	13
1.4 Sintomas físicos causados pelo acúmulo de NO ₂	15
1.6 Dióxido de Nitrogênio em ambientes fechados	15
1.5 Limite de concentração	16
1.6 Chuva Ácida	16
1.6.1 Fontes de dióxido de nitrogênio causadores da chuva ácida	17
1.7 “Smog” Fotoquímico	19
1.8 Amostradores passivos utilizados em amostragens de ar	21
1.9 Amostradores ativos utilizados em amostragens de ar	22
2 Objetivos	24
2.1 Objetivos Gerais	24
2.2 Objetivos Específicos	24
3 Procedimento Experimental	24
3.1 Materiais e reagentes.....	24
3.1.1 Preparo de soluções.....	25
3.2 Processo de montagem.....	25
3.2.1 Amostrador Ativo.....	26
3.2.2 Amostrador passivo	26
3.3 Diferenças entre os dispositivos	27
3.4. Determinação Analítica.....	28
3.4.1 Reação colorimétrica.....	29
3.5 Tratamento de dados	29
4 Resultados	32
4.1 Construção da curva analítica	32
4.2 Resultados da amostragem passiva.....	33
4.3 Resultados da amostragem ativa	36
5 Conclusão	38
Referências.....	39

1 Introdução

O dióxido de nitrogênio (NO_2) em alta concentração no ar é um gás poluente de cor marrom-avermelhada e com cheiro e gosto desagradáveis. Na atmosfera ele é usualmente encontrado em concentrações menores que $200 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 106 \text{ ppb}$ (25 °C), isto porque ele é um composto muito reativo e sofre transformações na atmosfera. A principal fonte do NO_2 é o gás NO que é emitido por qualquer tipo de combustão. Grande parte do NO emitido é resultado de elevadas temperaturas que faz com que o nitrogênio e o oxigênio do ar se combinem na formação de NO . Finalmente na atmosfera ele reage com o gás ozônio, O_3 , resultando no dióxido de nitrogênio, que é um dos principais poluentes secundários presentes na atmosfera.

A poluição causada pelo NO_2 pode ser direta, quando ele é o gás que diminui a qualidade do ar ou indireta quando reações induzidas pelo NO_2 que promove a formação de compostos que atuam na atmosfera diminuindo a qualidade do ar. A exposição prolongada a o gás NO_2 causa problemas sérios ao aparelho respiratório causando doenças como asma e podendo também piorar as condições cardiovasculares de pessoas que já possuem algum tipo de doença respiratória. Além disso, o NO_2 nos pulmões pode ser convertido em nitrosaminas que podem ser potencialmente cancerígenas.

O dióxido de nitrogênio pode participar de reações fotoquímicas como o “smog fotoquímico”, responsável pela redução da visibilidade e pela formação do ozônio (O_3) troposférico. Pode também colaborar com a chuva ácida, por meio da sua reação com a umidade do ar formando ácido nítrico (HNO_3). Entre outros produtos formados estão o gás ozônio e o material particulado fino com diâmetro médio de partícula de $2,5 \mu\text{m}$ que são reconhecidos como os vilões da qualidade do ar respirável.

1.2 Fontes de dióxido de nitrogênio

O NO_2 é pouco emitido diretamente para a atmosfera. A principal fonte de NO_2 é a oxidação de NO pelo ozônio atmosférico. Uma fonte comum e natural de NO é a sua formação durante relâmpagos. A alta energia produzida pelo raio

quebra moléculas de N_2 e O_2 formando o gás NO. O dióxido de nitrogênio também pode ser formado na atmosfera via fontes antrópicas e especialmente resultante de combustão de materiais diversos como combustíveis fósseis e biomassa. Caso o combustível tenha átomos de nitrogênio na sua composição, a queima pode produzir tanto NO como NO_2 . Mas como toda combustão é feita com ar atmosférico, que contém na sua composição N_2 e O_2 , o calor gerado pode levar a formação de NO. Este NO é conhecido como térmico devido sua formação ser resultante do calor gerado na combustão.

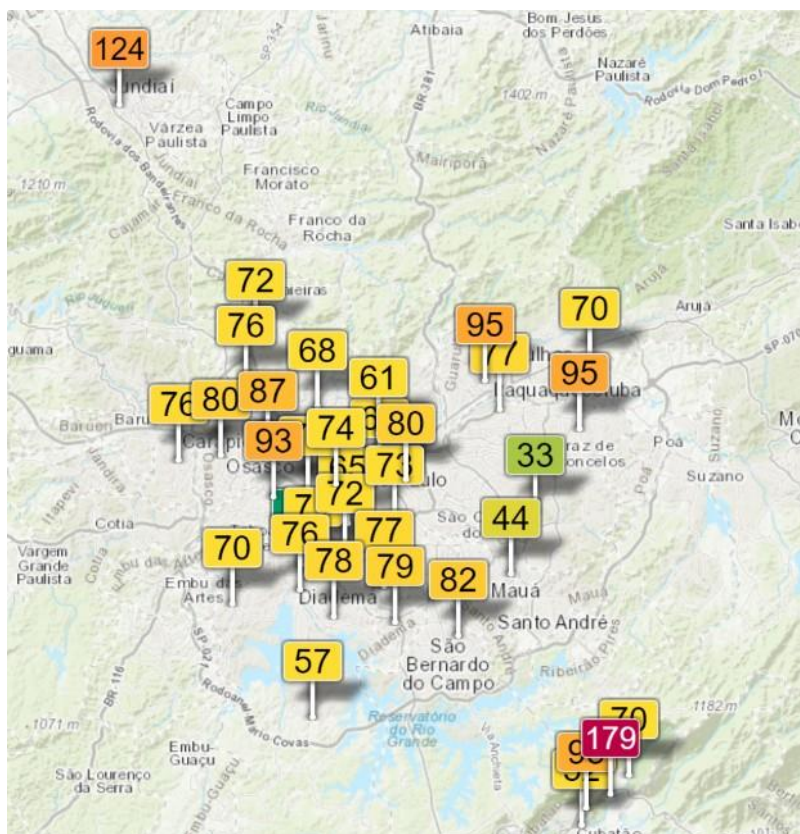
A oxidação do NO poderia ser feita pelo O_2 atmosférico mas a reação é lenta e requer dias para formar o NO_2 . Com o ozônio, a mesma reação ocorre em poucos segundos. Na atmosfera, a reação para a oxidação do NO (g) ocorre principalmente com ozônio, e o produto formado é o dióxido de nitrogênio (equação 1).



1.3 Presença de NO_2 na atmosfera

Com o avanço da industrialização fomentada pela necessidade de grandes quantidades de alimento e energia, a concentração de dióxido de nitrogênio encontrado nas áreas urbanas, principalmente nas grandes metrópoles industriais, cresce constantemente. O dióxido de nitrogênio é considerado um dos principais poluentes presentes na atmosfera, porque ele reflete diretamente a intensidade das atividades industriais que utilizam queima de combustível e a utilização de transporte movidos a combustão de combustíveis. A medida de NO_2 na atmosfera de uma região reflete indiretamente a riqueza desta sociedade. Já em áreas rurais ou cidades próximas de áreas rurais, a concentração de NO_2 pode ser um indicador do número de focos de queimadas ilegais de campos e florestas.

Figura 1. Mapa da concentração de poluição atmosférica



Fonte: Índice de qualidade do ar (AQI) (2024)

O recorte do mapa (Figura 1) evidencia cidades próximas à capital São Paulo, principal polo industrial do Brasil. De acordo com o site, cidades como Jundiaí, Osasco e São Bernardo do Campo estão com um nível de poluição considerado não saudável para grupos sensíveis, enquanto a cidade de Cubatão já chega a um nível de poluição considerado não saudável para todos.

O site AQICN utiliza o **Índice de Qualidade do Ar (AQI)** como unidade de medida para controlar a qualidade do ar. O AQI é uma escala que vai de 0 a 500, no qual valores mais próximos a 500 indicam maiores níveis de poluição e, portanto, menos saudáveis e com maiores riscos à saúde respiratória. Esta escala é dividida em seis categorias principais, que variam de "Bom" a "Perigoso": sendo **0-50**: Bom; **51-85**: Moderado; **86 -150**: Não saudável para grupos sensíveis; **151-200**: Não saudável; **201-300**: Muito não saudável; **301-500**: Perigoso. Cada poluente monitorado (PM_{2.5}, PM₁₀, NO, SO₂, CO₂, O₃) tem sua própria contribuição para o cálculo do AQI, baseado em suas concentrações.

1.4 Sintomas físicos causados pelo acúmulo de NO₂

A revisão científica “ Os impactos do dióxido de nitrogênio (NO₂) na saúde” encomendada pela Organização Mundial da Saúde (OMS), evidencia o impacto deste poluente atmosférico na saúde. O professor Michal Krzyzanowski, autor da revisão científica explica que numerosos estudos científicos conduzidos recentemente indicam claramente os efeitos nocivos à saúde da exposição ao dióxido de nitrogênio em concentrações frequentemente encontradas em cidades, com transporte rodoviário e motores a diesel em particular, como a principal fonte. O conhecimento e os estudos sobre os efeitos da poluição atmosférica por NO₂ na saúde cresceram nos últimos 15 anos e já se pode confirmar que a exposição a grandes concentrações de NO₂ podem levar a morte prematura respiratório e circulatório, podendo ser essa exposição a curto ou a longo prazo, além do desenvolvimento de bronquite em crianças e de asma em adultos e crianças, podendo também deteriorar a saúde pulmonar de pessoas que já possuem doenças respiratórias e cardiovasculares. O problema é maior em ambientes fechados, como por exemplo, uma cozinha que possui fogão queimando gás e emitindo NO e indiretamente o NO₂. Como concentração é uma razão massa/volume e o volume de um ambiente é sempre pequeno, é fácil a atmosfera local atingir concentrações elevadas de NO₂.

1.6 Dióxido de Nitrogênio em ambientes fechados

Em ambientes fechados, como locais de trabalho e residências, as concentrações de dióxido de nitrogênio podem chegar a níveis mais elevados de poluição do que em ambientes externos de áreas poluídas, principalmente se tratar de um local com pouca ventilação. Isso se deve à presença de fontes de combustão como fornos, fogões e aquecedores a gás no interior desses locais que liberam NO₂ para o ambiente como em uma cozinha industrial, por exemplo. Esses dispositivos, quando utilizados em locais confinados podem causar um acúmulo de NO₂, fazendo com que as pessoas que ocupam esses lugares sejam expostas a níveis de poluentes que ultrapassam os padrões recomendados para a saúde.

1.5 Limite de concentração

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a exposição a poluição atmosférica causa milhões de mortes e também perda de anos saudáveis de vida, o que fez com que as doenças causadas ou agravadas pela poluição do ar agora são igualmente atribuídas a outros grandes riscos globais de saúde, como tabagismo. Com isso, em 2015 a assembleia mundial da saúde reconheceu a poluição atmosférica como fator de risco para doenças como derrame, doença pulmonar obstrutiva crônica, asma e câncer.

O dióxido de nitrogênio está associado a doenças respiratórias como a asma e gera transtornos respiratórios como tosse e dificuldade para respirar, podendo levar a internações hospitalares. Por isso, a OMS revisou as diretrizes de qualidade do ar e as tornou mais rigorosas com o objetivo de melhorar a qualidade do ar. De acordo com as últimas diretrizes de qualidade do ar da OMS de 2021, o limite de concentração recomendado para o NO₂ é de 25 µg/m³ para uma média de 24 horas e de 10 µg/m³ na média anual. Em um ambiente fechado a OMS recomenda um limite de 10 µg/m³ para a média anual e 200 µg/m³ para exposições de curta duração (1 hora).

1.6 Chuva Ácida

A queima de combustíveis fósseis gera, entre outros poluentes, o SO₂ e os óxidos de nitrogênio (NO e NO₂), sendo estes os principais componentes da chuva ácida. Estes gases entram em contato com o vapor de água presente na atmosfera formando H₂SO₄ e HNO₃ diluídos, que dão origem à chuva ácida quando ocorre sua precipitação atmosférica. As equações abaixo demonstram como esses ácidos podem se originar a partir do consumo de oxigênio e água presentes na atmosfera.



A formação do ácido sulfúrico e do ácido nítrico a partir do vapor d'água atmosférico podem ter origem diferente das demonstradas nas equações 2 e 3. O

caminho mais provável de formação destes ácidos envolve poderosos agentes oxidantes como o radical hidroxila, ozônio, ou peróxido de hidrogênio.

Tanto com o SO₂ quanto com NO₂, o caminho geral para a formação da chuva ácida é a partir da reação destes componentes com o radical hidroxila que é uma molécula altamente reativa. O NO₂ reage com o radical OH formando o ácido nítrico diretamente (equação 4).



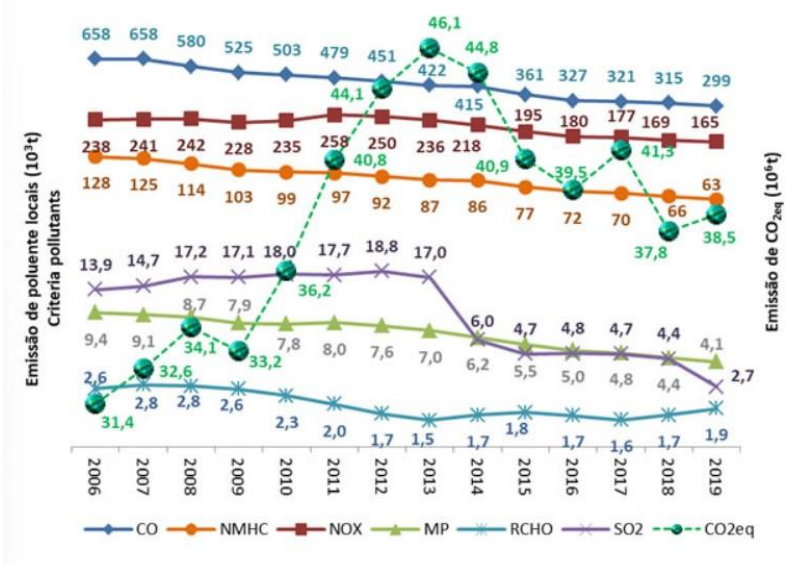
Esta reação acontece e se processa rapidamente em presença de luz solar e é a responsável pela maior parte do ácido nítrico formado no ar. O ácido nítrico formado pode ser incorporado a gotículas de água que formam as nuvens e posteriormente precipitar na forma de chuva ácida. Ou o ácido nítrico pode reagir com a amônia, que é um gás básico muito comum na atmosfera e formar NH₄NO₃ (s) que é uma partícula de sal. Estas partículas formam o aerossol fino contendo partículas menores que 2,5 um e que é altamente prejudicial à saúde quando respirado.

1.6.1 Fontes de dióxido de nitrogênio causadores da chuva ácida

Os maiores produtores dos óxidos de nitrogênio nas cidades são os motores de veículos movidos a motores a combustão, uma vez que estes óxidos são subprodutos gerados pela queima de combustíveis fósseis e também os biocombustíveis.

De acordo com o inventário de emissões veiculares elaborado pela agência ambiental paulista (CETESB) foram emitidas 165 mil toneladas de NO_x em 2018 no estado de São Paulo. O gráfico apresentado na figura 2, mostra a evolução da emissão do NO_x assim como de outros poluentes tóxicos entre os anos de 2006 a 2019.

Figura 2. Emissão de poluentes tóxicos de 2006 a 2019 em São Paulo



Fonte: CETESB (2024)

O Programa de Controle de Emissões Veiculares (Proconve) foi instituído a partir da Resolução Conama nº 18, de 6 de maio de 1986, com o objetivo de reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores para atender os Padrões de Qualidade do Ar, especialmente nos centros urbanos. Entre os objetivos do Proconve estava não apenas a redução da emissão de poluentes pelos veículos, mas também a promoção do desenvolvimento tecnológico nacional nos motores e a melhoria da qualidade dos combustíveis. Com este objetivo, foram criados prazos para que limites máximos de emissão por veículos e prazos para que essas melhorias sejam efetivadas. Essa meta de limitar a emissão pelos veículos obrigam que as montadoras de veículos deverão adaptar ou até retirar de fabricação os veículos que não se enquadram nas regras. Com a entrada da fase Proconve L7, no início de 2022 modelos, como VW Fox, o Fiat Uno e o Renault Sandero RS, Citroën C3 e Chevrolet Spin 1.8 manual foram retirados de fabricação já que estes carros não atingiram as metas da fase L7 de minimizar emissões de poluentes. Apesar das emissões nos veículos novos serem menores, o aumento do número de carros nas ruas prejudica parte dos avanços tecnológicos. Além disso, a parcela de veículos com tecnologia defasada é significativa.

1.7 “Smog” Fotoquímico

A poluição atmosférica causada pelos óxidos de nitrogênio também é uma das grandes causas do “smog” fotoquímico. “Smog” é um termo que junta as palavras em inglês “fumaça e neblina”. É um fenômeno fotoquímico devido a importância da luz solar neste processo, ou seja reações que ocorrem via fotoquímica na atmosfera

O óxido nítrico (NO) é formado em pequenas quantidades em motores de combustão pela combinação de nitrogênio com oxigênio pela reação:



Na atmosfera o NO é rapidamente oxidado a NO₂, segundo demonstra a equação (6):



A fotodissociação (quebra de uma ligação química por radiação) do NO₂ inicia as reações químicas associadas ao “smog” fotoquímico, segundo a equação (7):



O oxigênio atômico formado reage com o O₂ atmosférico gerando o O₃, principal chave para a formação do “smog” fotoquímico.

Apesar do ozônio ser fundamental na atmosfera agindo como uma barreira de proteção contra a radiação ultravioleta, ele é um contaminante tóxico em baixa atmosfera e em grandes concentrações pode causar riscos à saúde respiratória.

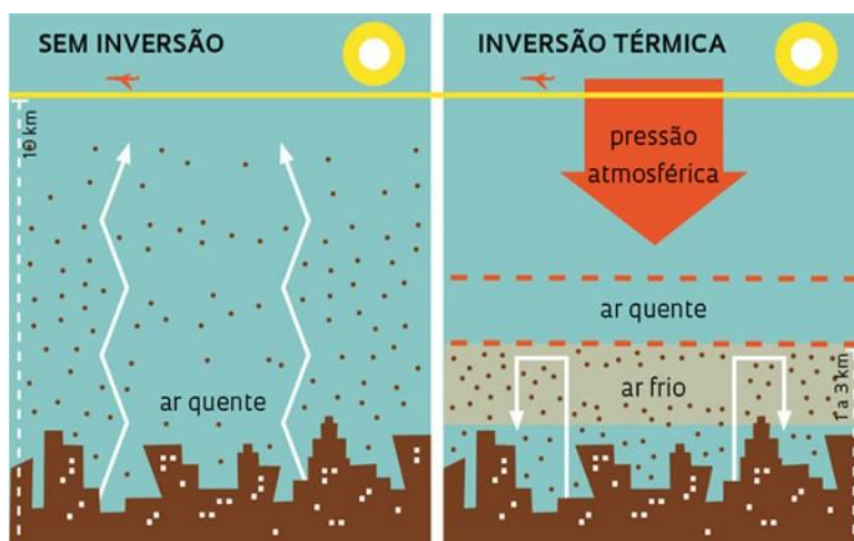
O ozônio formado em princípio deveria voltar a ser consumido, porém com a entrada de compostos orgânicos voláteis na atmosfera COVs na baixa atmosfera ele passa a inibir a reação (6) e ainda reagir com o NO e formar NO₂ que é o catalisador da formação de ozônio via reações (5) e (7) pode reagir por exemplo com o NO e formar NO₂.

Os óxidos de nitrogênio e o ozônio são os componentes primários do smog fotoquímico. O ozônio pode reagir com hidrocarbonetos presentes na atmosfera (que

também são liberados pela queima incompleta em motores de combustão) produzindo radicais orgânicos como CH_3O e HC=O . Estes radicais reagem rapidamente com o NO_2 e formam derivados que constituem os contaminantes secundários do smog fotoquímico.

A questão do “*smog*” é intensificada com a formação da chamada camada de inversão (ou inversão térmica), que trata-se de um fenômeno meteorológico que bloqueia a circulação dos ventos e com isto aumenta a concentração dos poluentes locais.

Figura 3. Inversão térmica



Fonte: Revista FAPESP (2012)

Na inversão térmica (Figura 3) o ar frio (mais denso) fica preso próximo ao solo devido a pressão exercida por uma camada de ar quente (mais leve). esta camada quente é seca e permite a passagem do máximo de luz possível. A falta de vento e umidade também impedem a dispersão do ar, fazendo com que os contaminantes secundários se acumulem na camada inferior reagindo fotoquimicamente como demonstrado pelas equações acima. Essa camada de “smog” criada tem a aparência de neblina por conta da presença de partículas sólidas em suspensão.

1.8 Amostradores passivos utilizados em amostragens de ar

A amostragem passiva é governada pela primeira Lei de Fick. Os amostradores passivos normalmente são objetos cilíndricos de dimensões geométricas conhecidas.

Figura 4. Modelo esquemático do processo de amostragem passiva.



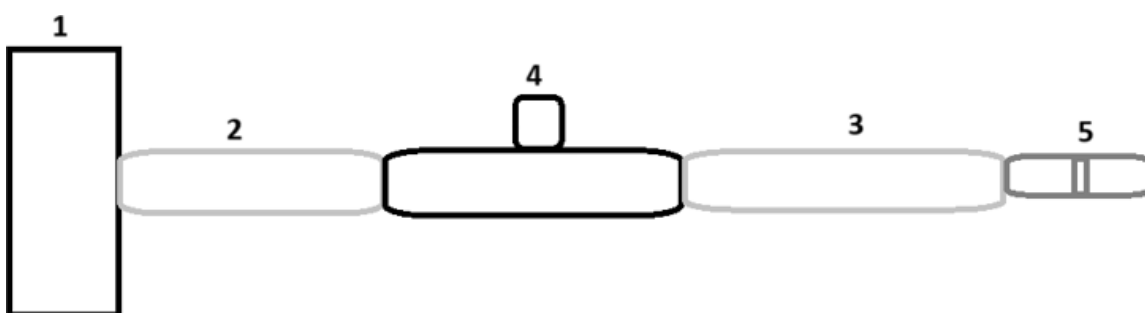
Fonte: Santos (2000)

No esquema de amostrador passivo (Figura 4) demonstrado existe uma abertura onde foi fixada uma membrana semipermeável que permite a entrada do ar contendo o gás de interesse. No seu interior é criada uma região onde o ar permanece em estado próximo ao estagnado e por onde ocorre a difusão do gás para a superfície de coleta do analito que é um papel de filtro impregnado com um reagente. O amostrador passivo pode ser utilizado em qualquer ambiente e não é necessário energia elétrica para que seja utilizado. O conjunto com 10 amostradores fica em torno de R\$2500,00.

1.9 Amostradores ativos utilizados em amostragens de ar:

Na amostragem ativa ocorre uma sucção do ar para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba. Apesar da amostragem ativa ser relativamente mais difícil de se utilizar pois exige que haja corrente elétrica no local da análise, o método é mais rápido e são comumente mais aplicados quando comparados com a amostragem passiva. O dispositivo de amostragem ativa também pode ser colocado em qualquer ambiente aberto ou fechado, desde que haja a possibilidade de ser conectado a um ponto de energia elétrica. O custo total é de cerca de R\$50,00 não incluindo a coluna de C18 e os reagentes.

Figura 5. Esquema da montagem do amostrador ativo: 1a bomba de sucção do ar;o 2 e 3 a mangueira plástica; 4 controle de vazão de gás que vai entrar no dispositivo, 5 a coluna C-18 .



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O esquema (Figura 5) demonstra como fica o amostrador após a montagem. No ponto 1 é demonstrado a bomba que fará o trabalho da sucção do ar; no ponto 2 e 3 a mangueira plásticas por onde o ar vai passar; no ponto 4 a torneira que controla a vazão de gás que vai entrar no dispositivo e no ponto 5 a coluna C-18 que vai absorver as moléculas de gás NO₂. Antes de realizar a análise com a coluna

C-18, no lugar dela é introduzido o rotâmetro para averiguar a vazão e só então após a verificação a análise pode ser feita.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo a construção de dois tipos de dispositivo para detecção e medidas de NO₂ no ambiente; um dispositivo de amostragem ativo e um dispositivo de amostragem passivo, ambos portáteis e de baixo custo.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar a concentração de dióxido de nitrogênio em ambientes variados;
- Analisar a qualidade atmosférica de ambientes abertos e fechados;
- Verificar o funcionamento dos amostradores desenvolvidos.

3 Procedimento Experimental

3.1 Materiais e reagentes

Dentre os materiais dispostos na construção do amostrador ativo estão a bomba de ar (12V), coluna C-18, válvula agulha, mangueiras plásticas e gás de arraste (ar comprimido). Para as amostragens passivas os materiais foram o amostrador passivo, o papel filtro quantitativo GR 41 WHATMAN, já muito utilizado nesse tipo de amostragem e fita veda rosca 18mm x 25 Metros. Quanto aos

reagentes e soluções, ácido sulfanílico (Synth), ácido acético glacial (Merck) e N-(1-naftil)-etilenodiamina (Merck) foram empregados para produção do reagente colorimétrico utilizado nas análises. Enquanto que a trietanolamina (reagente responsável por reter NO_2 na superfície do filtro e da coluna C-18), acetona etilenoglicol (famoso umectante que impede a evaporação da trietanolamina e acetona) foram usados para o preparo de uma solução de trietanolamina (TEA) 25%. Usou-se água destilada em ambos os reagentes produzidos, assim como os reagentes citados foram utilizados nos dois tipos de amostrador e por fim, utilizou-se na etapa de determinação analítica dos dois amostradores uma solução de etanol 5% (v/v). Todas as análises passaram pelo Espectrofotômetro UV-1800 (Shimadzu).

3.1.1 Preparo de soluções

- Solução adicionada a coluna C-18 e aos filtros:

A solução absorvente foi preparada dissolvendo 11 mL trietanolamina (TEA), 3,6 mL de etilenoglicol e diluindo-se com 25 mL de acetona e completando o volume até 100 mL com água. O filtro Whatman utilizado é como superfície sorvente no amostrador passivo e a coluna C-18 é a superfície sorvente do amostrador ativo.

- Solução de Griess Saltzman

A solução de Griess Saltzman foi utilizada para a identificação do NO_2 . Seu preparo foi realizado a partir da dissolução de 0,5 g de ácido sulfanílico em 80 mL de água contendo 14 mL de ácido acético glacial em aquecimento brando. Após a completa dissolução dos cristais de ácido sulfanílico, a solução foi deixada para esfriar. Após esse tempo, foi adicionado à solução 2 mL de solução 0,1% (m/v) de N-(1-naftil)-etilenodiamina e completou-se o volume até 100 mL.

3.2 Processo de montagem

3.2.1 Amostrador Ativo

Para a construção do amostrador ativo (Figura 6), foi utilizado uma bomba de ar de 12V ligada a uma mangueira plástica ligada a uma válvula agulha que controla o fluxo da amostragem e em seguida outra mangueira plástica que se conecta à coluna C-18. Após a montagem do dispositivo, a vazão é ajustada pela válvula agulha. A coluna C-18 contém o material sorvente utilizado como coletor do NO_2 . Nela adicionou-se 5 mL da solução trietanolamina (TEA) 25%, reagente que possibilita que o NO_2 seja retido pela coluna. Após a impregnação da trietanolamina, a amostragem foi iniciada.

Figura 6. Amostrador ativo desenvolvido. 1- bomba de sucção do ar; 2 e 3 a mangueira plástica; 4 controle de vazão de gás que vai entrar no dispositivo, 5 a coluna C-18 .



Fonte: elaborado pela própria autora (2024)

3.2.2 Amostrador passivo

Na amostragem passiva, o dispositivo (Figura 7) foi composto por uma tampa, pelo corredor (caminho de difusão) e uma base onde foi colocado o filtro que funciona como o material sorvente no amostrador passivo. O material sorvente neste monitor trata-se do papel quantitativo Whatman Grade 41. No filtro, assim como

aconteceu na coluna C-18, foi adicionado a solução TEA 25% (80µL), reagente responsável por reter as moléculas de NO₂ na superfície do filtro.

Figura 7. Conjunto de amostradores passivos utilizados para determinação da concentração dos gases de NO₂: 3 com plugues vermelhos para identificar as medidas em triplicata e 1 com plugue azul que é utilizado como branco



Fonte: elaborado pela autora (2024)

O conjunto de amostradores (Figura 7) consiste em 4 amostradores passivos que foram utilizados para obter os resultados da análise; 3 deles ficaram sem a parte da tampa e 1 amostrador ficou fechado e foi utilizado como branco na amostragem. Neste dispositivo não é necessário o controle de vazão, pois o gás fica retido no filtro pelo no processo de difusão dos gases, então após a adição da solução TEA 25% a amostragem foi iniciada.

3.3 Diferenças entre os dispositivos:

O tempo de amostragem no dispositivo de amostragem ativo e passivo são bem diferentes. Enquanto no tipo de amostragem ativa é necessário 1 hora para obter bons resultados, no amostrador passivo necessário 24 horas de amostragem. Isso acontece porque na amostragem ativa por ser um dispositivo elétrico, ele “puxa” o ar atmosférico para dentro da coluna, facilitando a impregnação dos gases NO₂. No caso da amostragem passiva, ela depende da difusão do ar, ou seja, da capacidade existente nas moléculas dos gases de se movimentarem de maneira espontânea através de outros gases. Isso significa que em uma amostragem ativa é

possível realizar mais de uma amostragem no mesmo dia, possibilitando checar as diferentes concentrações de NO_2 ao longo do dia permitindo analisar as diferenças entre elas ou em que horários elas são mais baixas ou elevadas. Na amostragem passiva é obtido uma média da concentração dentro de 24 horas, portanto não é possível determinar as concentrações do dióxido de nitrogênio em momentos específicos, apenas uma média do dia.

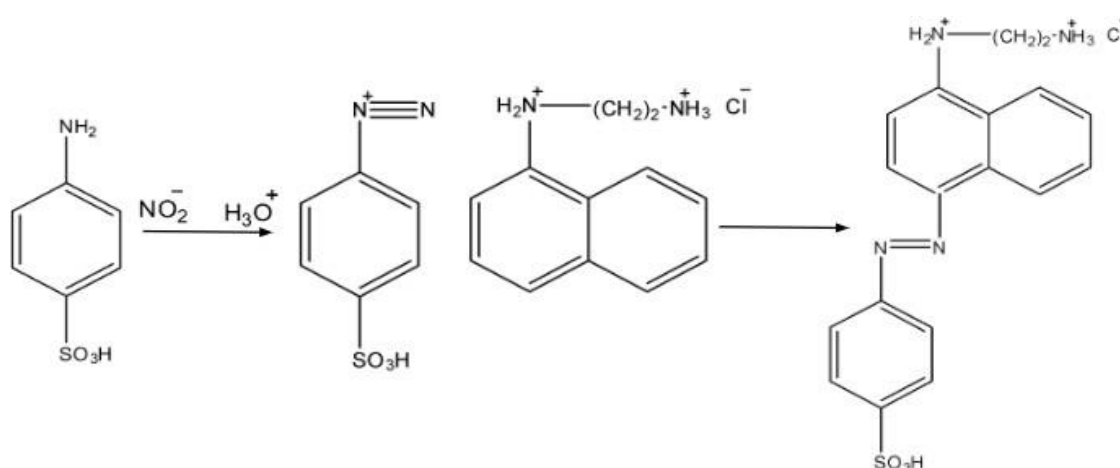
3.4. Determinação Analítica:

Após o tempo de amostragem necessário correspondente com a necessidade de cada dispositivo, os amostradores (tanto ativo quanto passivo) foram levados para o laboratório para que o NO_2 seja coletado. No caso do amostrador ativo, o NO_2 fica impregnado na coluna C-18. Para obter o gás impregnado na coluna C-18 o material foi coletado com 5 mL de uma solução extratora de etanol 5% (v/v) com o auxílio de uma pipeta. O etanol foi inserido dentro da coluna, extraíndo o material e esse processo foi repetido por 3 vezes em cada coluna, e a cada repetição a coluna foi seca com gás comprimido. As soluções extraídas eram depositadas em balões volumétricos de 25 mL. A amostragem passiva foi feita em triplicata e como o NO_2 fica retido no filtro, para extrair o gás de cada filtro foram utilizados 5 mL de uma solução de etanol 5% (v/v) também com o auxílio de uma pipeta. O etanol foi adicionado aos filtros com eles ainda nas bases dos amostradores e posicionados acima de balões volumétricos de 10 mL e então as soluções foram extraídas dos filtros para estes balões passando pelas aberturas que há nas bases dos amostradores. Após a extração, os balões foram completados com reagente de Griess-Saltzman, utilizado como indicador de NO_2 , tanto na amostragem ativa quanto passiva. Após o tempo de reação do reagente de Griess-Saltzman de em média 15 minutos, tanto as amostras da amostragem ativa quanto da passiva foram levadas para o espectrofotômetro, onde foram medidas suas respectivas absorbâncias no comprimento de onda de 540nm, correspondente ao comprimento de onda de maior absorção.

3.4.1 Reação colorimétrica:

Quando a solução coletora (trietanolamina) reage com o NO_2 presente na atmosfera é formado o íon nitrito. O íon nitrito reage em meio ácido com o grupo amina do ácido sulfanílico presente no reagente de Griess-Saltzman e produz um cátion diazônio. Este cátion por sua vez se acopla à molécula de N-(1-naftil)-etilenodiamina, gerando o corante azo ($-\text{N}=\text{N}-$) correspondente dando uma coloração rosa para a análise, determinando a presença de NO_2 na amostra.

Figura 8. Reação colorimétrica da determinação do NO_2



Fonte: Elaborada pela autora (2024)

3.5 Tratamento de dados:

Para entender como são tratados os dados de uma amostragem passiva e como se obtém a concentração de NO_2 neste tipo de amostragem, é necessário saber que os resultados vão depender do processo de difusão do ar atmosférico. O processo de difusão de um gás através do interior do tubo e a determinação do número de mols (Q) de NO_2 retidos na superfície coletora podem ser descritos pela equação derivada da primeira lei de difusão de Fick. Os valores encontrados para as concentrações do dióxido de nitrogênio foram determinados da seguinte forma:

através interpolação dos resultados obtidos na equação da reta os valores de concentração molar de NO_2 foram encontrados; sabendo que a concentração obtida é referente a 10 ml de solução é possível encontrar o número de mols (Q); o valor de Q encontrado foi aplicado na equação deduzida da primeira lei de Fick de difusão (Equação 8) para a determinação da concentração de NO_2 em mol/cm^3 descrevendo a taxa na qual as moléculas do gás cruzam uma camada estagnada de moléculas de ar.

$$Q_{\text{NO}_2} = D_{\text{NO}_2} C_{\text{NO}_2} \pi r^2 t / z \quad (8)$$

Na equação: D corresponde ao coeficiente de difusão do NO_2 em ar atmosférico a 25°C ($0,1594 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$); πr^2 corresponde a área circular do amostrador; t é o tempo de amostragem (s) e z é o comprimento do cilindro do amostrador que corresponde ao caminho de difusão (cm). É demonstrado abaixo como transformar o valor dado em mol/cm^3 pela equação de Fick em $\mu\text{g/m}^3$ e como relacionar o valor em $\mu\text{g/m}^3$ com ppb:

Passo 1 : converter mol cm^{-3} para mol/m^3 :

$$8,093 \times 10^{-13} \text{ mol/cm}^3 \times 10^6 = 8,093 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3$$

Passo 2: converter mol/m^3 para g/m^3 multiplicando pela massa molar do NO_2 :

$$8,093 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3 \times 46 \text{ g/mol} = 3,72 \times 10^{-5} \text{ g/m}^3$$

Passo 3: converter g/m^3 para $\mu\text{g/m}^3$:

$$3,72 \times 10^{-5} \text{ g/m}^3 \times 10^6 = 37,22 \mu\text{g/m}^3$$

Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) o volume molar dos gases é de 24,5L. Esse conceito vem da lei dos gases que diz que o volume de um gás é diretamente proporcional ao número de moléculas presentes. Portanto, foi possível relacionar a concentração de massa por unidade de volume com a concentração em ppb, uma vez que o volume molar oferece uma conversão direta entre a quantidade de gás e o volume ocupado por ele em condições padrão. Portanto, para relacionar a concentração em $\mu\text{g/m}^3$ com o valor em ppb pode-se utilizar a fórmula:

$$\text{Concentração (ppb)} = \frac{\text{Concentração } (\mu\text{g/m}^3) \times 24,5\text{L}}{\text{Massa Molar } (\text{NO}_2)} = 19,83 \text{ ppb}$$

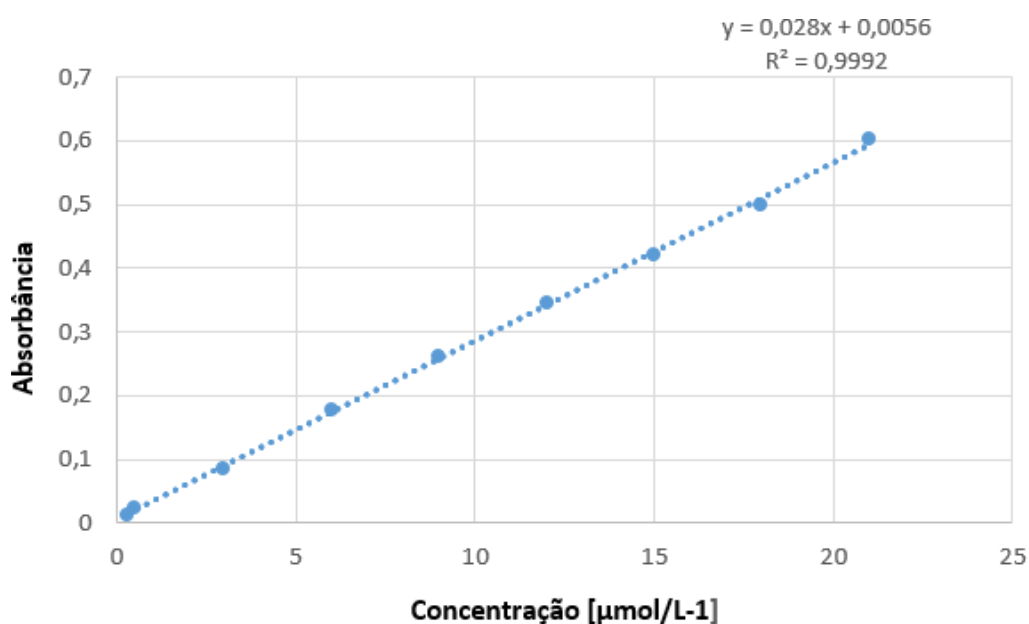
Na amostragem ativa, por ser um dispositivo que faz uso da corrente elétrica para a sucção do gás para a coluna, o cálculo para encontrar a concentração de NO_2 não utiliza a lei de Fick de difusão do ar. A coluna C-18 foi avaliada para a faixa de vazão de amostragem entre 0,5 e 1,7 L min⁻¹. Deste estudo resultou que a melhor vazão de amostragem foi 0,5 L/min portanto a vazão utilizada nas análises foi de 0,5 L/min em tempo de amostragem de 1 hora. A concentração do NO_2 na atmosfera é dada pela relação unidade de (massa/volume). Portanto, para determinar a concentração de NO_2 na atmosfera mediu-se o volume de ar amostrado utilizando o tempo e a vazão medida no rotâmetro. O amostrador, no caso, a coluna C-18 coletou a massa (ou mol) de NO_2 presente neste volume de gás amostrado. Após a solubilização do analito coletado foi feita a reação de formação do corante, a quantidade do NO_2 é encontrada pela leitura da sua absorbância e o valor comparado com a equação da reta que correlaciona absorbância do corante com sua concentração. Como resultado foi possível determinar o número de mol do NO_2 . Como a vazão de amostragem foi de 0,5 L/min durante 1 hora, determinou-se um volume de 30 L de ar amostrado. Com o número de mols de NO_2 coletado na amostragem e sabendo o volume total de ar amostrado foi possível encontrar a concentração de NO_2 unidade de (massa/ volume) no ambiente analisado.

4 Resultados

4.1 Construção da curva analítica:

Para determinar a concentração de NO_2 foi construída uma curva analítica no intervalo de 0,3 a 21 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 9). A padronização foi feita a partir de uma solução de NaNO_2 em diferentes concentrações em balões de 10 mL.

Figura 9. Curva analítica para NO_2



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Foi aplicado um grande intervalo de concentração para a construção da curva, possibilitando a interpolação direta dos sinais obtidos pelas amostras. A equação da regressão linear obtida para a curva analítica foi $[\text{Abs}] = 0,0028 \times [\text{concentração molar de } \text{NO}_2] + 0,056$ e $r^2 = 0,9992$. O limite de detecção foi calculado como $4,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, a partir da equação 9:

$$LD = \bar{X} + ts \quad (9)$$

Onde: $\bar{X}$ é a média dos valores dos brancos das amostras ($n = 3$), t é o valor da distribuição de Student (com intervalo de confiança de 95%) e s é o desvio padrão dos valores dos brancos da amostra.

Tabela 1. Dados de absorbância, médias e desvios-padrão das soluções utilizadas para construção da curva analítica para calibração do NO_2 .

Concentração [$\mu\text{mol/L-1}$]	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Média	Desvio Padrão
0,3	0,011	0,015	0,014	0,013	0,002
0,5	0,022	0,023	0,021	0,022	0,001
3	0,087	0,087	0,089	0,085	0,004
6	0,177	0,175	0,175	0,176	0,001
9	0,262	0,263	0,262	0,262	0,001
12	0,351	0,326	0,358	0,345	0,016
15	0,419	0,422	0,423	0,421	0,002
18	0,495	0,501	0,501	0,499	0,003
21	0,607	0,604	0,597	0,603	0,005

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na tabela 1 estão representados os dados das absorbâncias obtidas nas soluções utilizadas para a construção da curva, bem como suas respectivas médias e desvios-padrão. Estabelecendo a curva analítica, deu-se início às amostragens ativas e passivas em diferentes ambientes.

4.2 Resultados da amostragem passiva

Foi construído um conjunto de amostradores com 3 deles para análise e um sendo utilizado como branco no qual foi instalado na área externa do Instituto de Química próximo ao estacionamento. As datas na tabela correspondem aos dias em que as análises no IQ foram realizadas. Todos os ensaios tiveram 24 horas de duração.

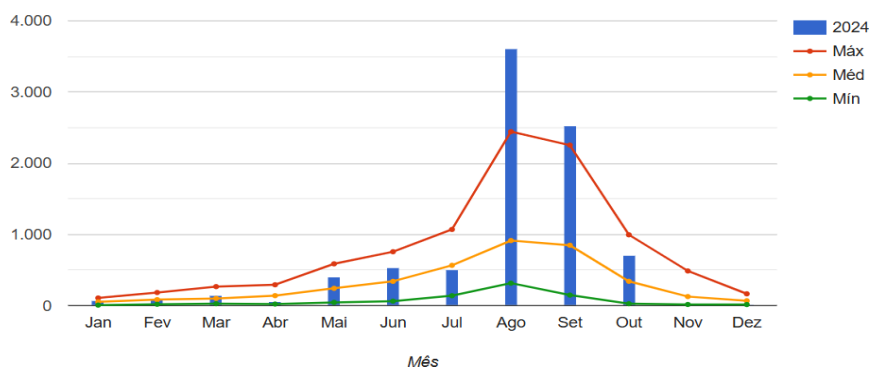
Tabela 2. Resultado das análises com os amostradores passivos para NO₂ instalados no estacionamento do Instituto de Química.

Data	Absorbâncias Médias	Desvio Padrão	Q (mol)	NO ₂ (ppb)	NO ₂ (µg m ³)
11/abr	0,014	0,001	3×10^{-9}	1,3	2,4
30/abr	0,015	0,001	$3,36 \times 10^{-9}$	1,4	2,37
28/jul	0,040	0,002	$1,23 \times 10^{-8}$	5,4	9,8
07/ag	0,049	0,002	$1,55 \times 10^{-8}$	6,6	12,0
10/ago	0,072	0,003	$2,37 \times 10^{-8}$	10,1	18,9
14/ago	0,123	0,002	$4,19 \times 10^{-8}$	17,8	33,4

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As concentrações de gás NO₂ obtidas no Instituto de Química (Tabela 2) não ultrapassaram os limites recomendados pela OMS (25 µg/m³ para uma média de 24 horas), exceto pelo dia 14 de agosto, que chegou a 33,41 µg/m³. O aumento da taxa deste poluente nesta época se deve ao grande número de queimadas que aconteceram no mês de agosto em Araraquara e região que aumentaram a concentração de COV na baixa atmosfera gerando mais NO₂. Os resultados sugerem que com a chegada da temporada seca e o aumento no número de queimadas a concentração do dióxido de nitrogênio aumentou.

Figura 10. Dados de focos de queimada no Estado de São Paulo em 2024 e valores máximos, médios e mínimos de focos de queimada, no período de 1998 até 12/Nov.



Fonte: INPE (2024)

Dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) demonstram que no mês de agosto de 2024 houve o maior número de focos ativos de incêndios (Figura 10). Os números ultrapassam o limite máximo atingido no ano de 2010 de 2444 focos de incêndio. Só no mês de agosto foram registradas 3612 queimadas no estado de São Paulo. O fato de haver mais queimadas e incêndios, aumenta a emissão de NO, colaborando para o acúmulo de NO₂.

Foram realizadas duas análises também em um prédio na avenida Castro Alves, uma rua muito movimentada no centro da cidade de Araraquara, onde um suporte com 4 amostradores foi deixado no térreo do prédio e outro suporte com 4 amostradores foi deixado no décimo quarto andar do mesmo prédio e ao mesmo tempo, a fim de averiguar a diferença da concentração de NO₂ entre uma altura e outra.

Tabela 3. Resultado das análises com os amostradores passivos para NO₂ instalados no prédio.

Data	Abs Média	Desvio Padrão	Q (mol)	NO ₂ (ppb)	NO ₂ (µg m ³)
12/09 Térreo	0,143	0,001	$4,9 \times 10^{-8}$	19,8	37,2
12/09 14º andar	0,125	0,003	$4,26 \times 10^{-8}$	15,9	29,9
15/10 Térreo	0,250	0,006	$8,72 \times 10^{-8}$	30,2	56,7
15/10 14º andar	0,129	0,002	$4,40 \times 10^{-8}$	15,3	28,6

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Nas análises feitas no prédio (Tabela 3) era esperado que os níveis de concentração de NO₂ fossem mais altos no térreo por ser mais próximo das principais fontes do poluente. A emissão perto das fontes foi de NO (g) e a reação de $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ deve ocorrer na medida que os gases são transportados para as camadas mais altas da atmosfera. Este resultado também foi visível aos olhos, pois foi formado o smog fotoquímico que deixou o céu com uma aparência esfumaçada por muitos dias. Em todas as análises feitas no prédio o limite de concentração de NO₂ recomendado pela OMS foi excedido (25 µg/m³ para uma média de 24 horas), o que constata a gravidade dos grandes incêndios causados no final do inverno e começo da primavera de 2024.

4.3 Resultados da amostragem ativa:

As análises da amostragem ativa foram feitas em 3 locais diferentes (Tabela 4) incluindo ambientes abertos e fechados. As amostras foram coletadas no estacionamento do Instituto de Química de Araraquara, na rodoviária de Araraquara e em uma cozinha de 30,6 metros cúbicos. Os testes realizados na cozinha foram realizados três vezes e de maneiras diferentes : a primeira coleta foi feita com as janelas e portas abertas e sem usar o fogão; na segunda com janelas e portas fechadas e 10 minutos com um dos bicos do fogão aceso; e por fim na terceira

análise com as janelas e portas fechadas e 10 minutos com quatro bicos do fogão aceso. É importante ressaltar que todas as análises feitas na cozinha foram no mesmo dia e que cada uma durou uma hora.

Tabela 4. Resultado das análises com os amostradores ativos para NO₂ instalados em ambientes abertos e fechados.

	Abs Média	Desvio Padrão	nº de mols (NO ₂)	NO ₂ (µg m ³)	NO ₂ (ppb)
Estacionamento IQ	0,043	0,003	3,35x10 ⁻⁸	51,5	27,4
Cozinha 1	0,016	0,001	9,29x10 ⁻⁹	14,2	7,6
Cozinha 2	0,138	0,0005	1,18x10 ⁻⁷	181,3	96,6
Cozinha 3	0,292	0,002	2,56x10 ⁻⁷	392,1	208,9
Rodoviária 1	0,039	0,001	2,98x10 ⁻⁸	45,7	24,4
Rodoviária 2	0,033	0,002	2,45x10 ⁻⁸	37,1	20,0

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A OMS recomenda um limite de 200 µg/m³ para exposições de até uma hora ambientes fechados. O teste da cozinha 3 sendo com as 4 bocas do fogão aceso e com as janelas e portas fechadas ultrapassou este limite. Isso significa que em ambientes pouco ventilados e com as chamas de fogões acesas como em uma cozinha industrial os níveis de concentração de dióxido de nitrogênio podem ultrapassar o que se considera ideal, podendo trazer riscos à saúde.

5 Conclusão

É possível constatar que o dióxido de nitrogênio é de fato perigoso em ambientes fechados e sem ventilação, pois nesses lugares o gás atinge concentrações elevadas e maiores que de atmosfera de ambiente aberto. Muito possivelmente isto acontece porque ele não reage com facilidade, por exemplo pela ausência de luz solar direta. Como resultado ele se concentra e como resultado pode causar danos à saúde de quem fica nesses ambientes por longos períodos de tempo. Porém, apesar do NO₂ em ambientes abertos reagir facilmente é importante analisar e controlar seu acúmulo na atmosfera, uma vez que ele favorece a formação de gases poluentes ainda mais perigosos que ele. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os amostradores ativos e passivos funcionam na presença de pequenas e grandes concentrações de dióxido de nitrogênio. Foi possível avaliar que os dispositivos podem ser utilizados para além da amostragem direta do NO₂ na atmosfera de ambientes abertos, ele pode indiretamente servir de alerta mas também que outros poluentes estão presentes na atmosfera, refletindo as atividades antrópicas. Como observado, suas medidas de alta concentração no ar foram indicativos de outros processos paralelos de emissão de poluentes estavam ocorrendo. Como as emissões de uma cidade não podem variar bruscamente, eles indicaram que a origem era fora da cidade e no caso das queimadas de biomassas que ocorreram intensamente na região em parte do período estudado. Dada a importância das medidas de NO₂, é importante que todas as cidades do país iniciem seu controle e medidas de poluição atmosférica por este gás. E como mostrado neste trabalho, estas medidas podem ser feitas com equipamento de baixo custo e fácil de montar e utilizar.

;

Referências

- ¹ILSABRASIL. Ciclo do Nitrogênio e suas Reações. Disponível em: <https://ilsabrasil.com.br/ciclo-do-nitrogenio-e-suas-reacoes/>. Acesso em: 03 jul. 2024.
- ²BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Poluentes Atmosféricos. Disponível em: [https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluente-atmosf%C3%A9ricos.html#:~:text=Di%C3%B3xido%20de%20Nitrog%C3%AAnio%20\(NO2\)%20%2D%20%C3%A9%20um%20g%C3%A1s%20poluente,sobre%20as%20mudan%C3%A7as%20clim%C3%A1ticas%20globais](https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluente-atmosf%C3%A9ricos.html#:~:text=Di%C3%B3xido%20de%20Nitrog%C3%AAnio%20(NO2)%20%2D%20%C3%A9%20um%20g%C3%A1s%20poluente,sobre%20as%20mudan%C3%A7as%20clim%C3%A1ticas%20globais). Acesso em: 03 jul. 2024.
- ³AQICN. Disponível em: <https://aqicn.org/map/world/pt/>. Acesso em: 04 jul. 2024.
- ⁴MICRONICS INC. Particulate Matter. Disponível em: <https://www.micronicsinc.com/pt-br/filtration-news/particulate-matter/>. Acesso em: 04 jul. 2024.
- ⁵WHO. Air Quality Guidelines: Global Update 2021. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>. Acesso em: 08 jul. 2024.
- ⁶OPAS . Novos dados da OMS revelam que bilhões de pessoas ainda respiram ar insalubre. Disponível em: <https://www.paho.org/pt/noticias/4-4-2022-novos-dados-da-oms-revelam-que-bilhoes-pessoas-ainda-respiram-ar-insalubre>. Acesso em: 08 jul. 2024.
- ⁷BRENA, N. A. A chuva ácida e os seus efeitos sobre as florestas: consequências da chuva ácida à saúde humana - efeito estufa, aquecimento da Terra e mudanças climáticas. 2. ed. eBook.
- ⁸BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Poluentes Atmosféricos. Disponível em: https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluente-atmosf%C3%A9ricos.html#Dioxido_de_nitrogenio. Acesso em: 05 nov. 2024.
- ⁹CETESB , Veículos. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/>. Acesso em: 05 nov. 2024.
- ¹⁰ODETTI, H. S. Química geral. 2. ed. Santa Fe: Universidad Nacional del Litoral, 2006. 523 p.
- ¹¹CETESB, Nitrato e nitrito. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/12/Nitrato-e-Nitrito.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2024.
- ¹²CAMPOS, 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, 2006.
- ¹³VIEIRA, T. D.; CARDOSO, L. S.; VASCONCELOS, L. M. Avaliação da eficiência do uso de filtros de carvão ativado na remoção de poluentes atmosféricos. *Química Nova*, v. 45, n. 6, p. 799-807, 2022. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/TPwyDF3hdJwSjTrrcGgYvGC/>. Acesso em: 16 out. 2024.
- ¹⁴NASCIMENTO, F. P.; DORNELLES, D. P.; CARNEIRO, J. F. Caracterização química de amostras de chuva em áreas urbanas do Rio de Janeiro e São Paulo. *Química Nova*, v. 45, n. 6, p. 815-825, 2022. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/G7CRbnLSV9VKM79kjr7NNrm/>. Acesso em: 16 out. 2024.

¹⁵SOUZA, C. P.; et al. Estudo da eficiência de sistemas de adsorção na remoção de poluentes atmosféricos. *Química Nova*, v. 45, n. 6, p. 835-843, 2022. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/ybFKYGZBfWKZ9mgsq4qxsfp/>. Acesso em: 16 out. 2024.

¹⁶U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: <https://www.epa.gov/>. Acesso em: 05 nov. 2024.

¹⁷ARRIGUES, S. Analytical Research Based on the Use of Low Cost Instrumentation. Pharmaceutical Sciences, Valencia, 2019.

¹⁸UGUCIONE, C; GOMES N., J. A.; CARDOSO, A. A. Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna de C-18. *Quim. Nova*, São Paulo, 200

¹⁹INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Monitoramento dos Focos Ativos por Estado, Região ou Bioma. Programa Queimadas. Disponível em: https://terrabilis.dpi.inpe.br/queimadas/situacao-atual/estatisticas/estatisticas_estados/. Acesso em: 13 nov. 2024.