



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



Bacharelado em Química

Lucas Bueno Pereira

Desenvolvimento e otimização de um método analítico miniaturizado e
de baixo custo para determinação de SO₂ no ar

Araraquara – SP
2021

Lucas Bueno Pereira

Desenvolvimento e otimização de um método analítico miniaturizado e de baixo custo para determinação de SO₂ no ar

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Lucas Bueno Pereira

Desenvolvimento e otimização de um método analítico miniaturizado e de baixo custo para determinação de SO₂ no ar

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Araraquara-SP 03 de março de 2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso
Instituto de Química – UNESP, Araraquara – SP

Prof. Dr. Murilo de Oliveira Souza
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense – RJ

Manoel de Jesus de Aquino Lima
Instituto de Química de São Carlos (IQSC USP), São Carlos – SP

DADOS CURRICULARES

Identificação

Nome: Lucas Bueno Pereira

Nome em citações bibliográficas:

Bueno L. P.

Endereço profissional:

Rua Prof. Francisco Degni, 55 - Quitandinha - Araraquara/SP - CEP 14800-060

Produção Científica:

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8750222253132466>

Formação Acadêmica:

Bacharelado em Química

Participação em eventos científicos:

Reunião Anual da Sociedade brasileira de Química (2019)

CIC-UNESP (2019 e 2020)

DEDICATÓRIA

À minha Família, Amigos e Boas pessoas que mesmo distantes se fazem tão presentes.

AGRADECIMENTOS

À Deus e a Natureza por me dar o privilégio da Consciência Racional, Humildade, Sabedoria, Paciência, Amor e Plenitude;

À toda a minha família pela cooperação e fé nessa trajetória;

Ao meu orientador Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso por me auxiliar sempre e me conceder seu conhecimento sempre solícito;

À República A Rocha e todos amigos por terem me acolhido em Araraquara;

À todos os Professores e Professoras que de alguma maneira agregaram à minha experiência;

À Banca examinadora por ter aceito o convite;

Ao colaborador dessa pesquisa, o CEMPEQC (Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados);

Meus sinceros agradecimentos aos funcionários e servidores de todo IQ e Unesp Araraquara pela enorme atenção durante o curso e a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para esse trabalho.

七転び八起き

“Se 7 vezes eu cair, 8 vezes me levanto”

(Provérbio Japonês)

*“O único homem que está isento de erros é aquele
que não arrisca acertar.”*

(Albert Einstein)

RESUMO

O dióxido de enxofre (SO_2) é produto comum à combustão de qualquer combustível fóssil. Na atmosfera o gás participa de reações que formam aerossóis finos que são os que mais afetam a saúde humana. Outro produto é a formação de ácido sulfúrico que resulta na chuva ácida. Com isto, existe uma política de regulamentação e minimização de enxofre em combustíveis nos principais países do mundo, inclusive o Brasil. Desta forma o controle de emissões de SO_2 é fundamental para acompanhar estas mudanças no ambiente. Atualmente, a determinação de gases reativos *in situ* é um desafio para a química analítica. Isto porque nem sempre existe ponto de energia disponível para instalações de equipamentos de amostragens e determinação, ou ainda porque os equipamentos existentes são pesados ou grandes e de difícil manipulação no campo. Uma solução possível é o desenvolvimento de equipamentos miniaturizados tanto para as etapas de amostragem quanto para determinação do analito, funcionando à bateria. Sob o aspecto analítico, a determinação de microvolumes é factível e já utilizada em vários procedimentos de análise. Já o procedimento de amostragem de gases utilizando microvolumes, ainda pouco explorado, apresenta a vantagem de requerer menor tempo de amostragem para obter concentração detectável do analito. Neste projeto pretendemos desenvolver e otimizar um método para análise de SO_2 explorando as amostragens utilizando colunas de C-18 (apolar) impregnadas com reagentes impregnantes permitindo assim a absorção de SO_2 de forma seletiva para posterior determinação espectrofotométrica, após derivatização da amostra e adição do corante Verde Malaquita, com sua reação de descoramento. Foram feitas montagens de equipamentos de amostragem utilizando bombas de sucção de 12 volts (bombas de aquário) adquiridas no comércio. A amostra deve ser passível de sofrer transformação, resultando em solução com atividade óptica (absorbância) que pode ser medida e quantificada através de um espectrofotômetro. Dessa forma permitindo a análise de SO_2 em diferentes ambientes com simples montagem e utilização, de baixo custo e fácil transporte.

Palavras Chaves: detecção de gases, verde malaquita, dióxido de enxofre, padrão gasoso, C18, amostrador de gases

Abstract

The sulphur dioxide (SO_2) is common product to the combustion of any fossil fuel. In the atmosphere the gas participates of reactions that forms fine aerosols that are the ones that more affects the health human being. Another product is the sulfuric acid, the formation of that results in acid rain. With this, it exists one politics of regulation and minimization of sulphur in fuels in the main countries of the world, also Brazil. In such a way the control of SO_2 emissions is basic to follow these changes in the environment. Currently, the determination of reactive gases in situ is a challenge for analytical chemistry. This because nor always it exists point of available energy for equipment installations of samplings and determination, or still because the existing equipment is weighed or great and of difficult manipulation in the field. A possible solution is an equipment development miniaturized in such a way for the stages of sampling how much for determination of the analyte, functioning to the battery. Under the analytical aspect, the determination of microvolumes feasible and already is used in some procedures of analysis. However the procedure of gases sampling using microvolumes, still little explored, presents the advantage to require minor of the sampling time to get detectable concentration of the analyte. In this project we intend to develop and to optimize a method for SO_2 analysis being explored the samplings using columns of C-18 (apolar) impregnated with impregnants reagents allowing the absorption of SO_2 in a selective form for an after photometric determination, after derivatization of the sample and addition of the Green Malachite, with its discoloration reaction. Bombs of suction of 12V had been used to made sampling equipment. The sample must be liable to suffer transformation, resulting in a solution with optic activity (absorbance) that it can be measured and be quantified through one espectrophotometer. Of this form allowing the analysis of SO_2 in different environments with simple assembly and use, of low cost and easy transport.

Keywords: gas detection, malachite green, sulfur dioxide, gaseous standard, C18, gas sampler

SUMÁRIO

1. Introdução	12
1.1 SO ₂ : os efeitos na natureza e vida humana	13
1.2 Desenvolvimento de metodologias miniaturizadas e de baixo custo	15
2. Objetivo	16
3. Metodologia de trabalho	16
3.1 Reagentes	16
3.2 Procedimento experimental	17
3.2.1 Montagem de sistema para geração de atmosfera dinâmica padronizada	17
3.2.2 Construção e otimização de cartuchos de amostragem contendo reagentes impregnados para reter o gás SO ₂	18
3.2.2.1 Sistema amostragem portátil	18
3.2.3 Montagem e otimização de cela de reação para acondicionar solução colorida proveniente da amostragem.	20
3.2.4 Determinação Espectral	20
3.3 Reação de descolorimento do Verde Malaquita pelo SO ₂	21
4. Resultados e discussões	22
4.1 Vazão	23
4.2 Tempo de amostragem	24
4.3 Influência do pH	24
5. Conclusões	25
6. Referências	25

1. Introdução

O dióxido de enxofre (SO_2) de origem antrópica encontrado na atmosfera é resultado principalmente da queima de combustíveis fósseis para aquecimento, doméstico, geração de energia e veículos a motor, assim como também de processos como fundição de minérios que contém o enxofre em sua composição. Um gás incolor acompanhado de certo grau de pungência e odor acentuado facilmente detectável quando é emitido ao ambiente.

Segundo OMS (Organização Mundial da Saúde), o dióxido de enxofre pode afetar o sistema respiratório e as funções dos pulmões além de causar irritação nos olhos. A inflamação do trato respiratório causa tosse, secreção de muco, agravamento da asma e bronquite crônica, é sabido também que o mesmo torna as pessoas mais propensas a infecções do trato respiratório. As internações por doenças cardíacas e mortalidade aumentam nos dias com níveis mais altos de SO_2 . Quando o mesmo se combina com a água, forma ácido sulfúrico; este é o principal componente da chuva ácida, que é uma das causas do desmatamento.

Para segurança, concentrações de $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ não devem ser excedidas em períodos médios de 10 minutos, ou $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em 24 horas (WHO, 2005). Enquanto que para a qualidade do ar atmosférico podemos observar as concentrações na tabela abaixo:

Meio	Concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Comentário	Referência
Ar	20	Média 24hrs	WHO, 2005
Ar	500	Média 10 minutos	WHO, 2005
Ar	60 40	Padrão – média 24hrs Padrão MMA	Decreto estadual nº 59113 de abril 2013 ¹

Tabela 1 - Padrões e valores orientadores (¹Padrão de Qualidade do Ar vigente no território do Estado de São Paulo; *Padrões Primários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população; MMA = Média Aritmética Anual.) FONTE: CETESB - Adaptado

Estudos indicam que pessoas com asma experienciam alterações na função pulmonar bem como nos sintomas respiratórios após períodos de exposição a óxido de enxofre muito curtos. (OGA, 2014).

A construção de dispositivo analítico para determinação de gases, com qualidades de ser de baixo custo, portátil e simples de operar é um apelo real para a química analítica neste início de

século XXI. Acreditamos que o conhecimento gerado no desenvolvimento de equipamentos de medidas com estas características poderá inclusive ser base para resolução de outros problemas de determinação de espécies analíticas em baixa concentração presente em diferentes matrizes.

1.1 SO₂: os efeitos na natureza e vida humana

Podendo ser encontrado na natureza em seus variados estados de oxidação, de sulfetos a sulfatos, o enxofre é insípido, inodoro e um ametal que pode ser encontrado até mesmo na forma livre no ambiente (PIVELE, 2006). Na temperatura ambiente, o enxofre (S) pode ser encontrado na forma sólida como cristais amarelos (a coloração pode variar de acordo com o teor de impurezas presentes na formação do cristal) (OLIVEIRA, 2013).

As emissões de SO₂ ocorrem tanto de fontes antrópicas quanto naturais, porém o ser humano vem aumentando suas emissões consideravelmente nas últimas décadas, o que nos alerta sobre possíveis perigos. Para verificar se a produção de combustíveis que estão no mercado está de acordo com as leis, no Brasil contamos com a ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, que estipula os limites de enxofre nos combustíveis de acordo com normas específicos, assim como para a octanagem do combustível. Os experimentos para averiguação desses combustíveis são feitos por Universidades, Institutos de pesquisa e centros de monitoramento atrelados a ANP espalhados por todo país para que tudo esteja dentro das especificações da ANP.

Um enorme prejuízo para o governo com o sistema público de saúde é a questão dos problemas respiratórios e doenças causadas por poluentes como o dióxido de enxofre, mais especificamente quando falamos de grandes centros metropolitanos e cidades grandes. Isso ocorre pelo fato dos combustíveis brasileiros terem um grande aporte de enxofre em sua composição. Nesse cenário o biodiesel é uma alternativa pois sua adição acaba por diminuir essa poluição por apresentar menos enxofre na composição deste combustível renovável (CNT, 2012).

As altas concentrações de enxofre no diesel acaba causando muitos danos à saúde humana e isso se deve principalmente ao SO₂ e SO₃ formados. No entanto, um outro problema que pode ser causado é quando ainda dentro do motor esse SO₃ reage com água formando ácido sulfúrico e acarretando na corrosão dos motores dos veículos. Essa mesma reação também é muito comum na atmosfera, quando a umidade do ar encontra o SO₂, o ácido sulfúrico também é formado, entrando

no ciclo da água e atingindo solos, construções, rios e lagos afetando a vida animal e botânica bem como a urbana (CTN, 2012).

A vida aquática é afetada significativamente, não só pela acidez, mas também pela presença de metais pesados que são arrastados por essa chuva ácida para o habitat desses animais; um pH próximo a 4 e metais tóxicos, em pequenos lagos principalmente, podem causar um grande dano a cadeia alimentar prejudicada pela morte de pequenos animais essenciais aos de posições mais altas da cadeia (USP, 2013).

Mesmo a chuva ácida afetando a vida terrestre e a qualidade dos solos, alguns destes são capazes, através da presença natural de CaO e CaCO_3 , de neutralizar o solo minimizando os impactos (USP, 2013).

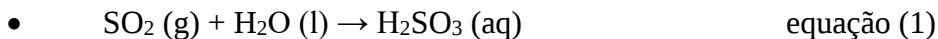
Na Inglaterra, em meados do século 20, Londres teve um sério problema por conta da combustão de carvão não só nas casas, mas também na indústria, o que levou cerca de 4000 pessoas a morte em pouco tempo por conta das altas emissões de dióxido de enxofre. Isso só aconteceu pelo fato de que na época houve uma inversão térmica que impossibilitou a dispersão dos gases pela atmosfera, que resfria subitamente bloqueando essa dispersão gasosa. Atualmente as atmosferas de Londres estão bem menos contaminadas devido a fiscalização. Estas emissões contribuem não só pra problemas respiratórios, mas também causam irritações e reações alérgicas em olhos e mucosas pois o SO_2 reage no corpo humano formando ácidos também pela presença de água por todo corpo humano (USP, 2013).

Na questão Urbana, edifícios e estátuas são danificados pela chuva ácida decorrente dessa emissão de SO_2 . É sabido que a poluição de SO_2 é uma poluição regional e muitas vezes, como no caso de um vulcão em erupção, pode ser até mesmo global a dispersão desse poluente. Analisando esse fator dispersão tomamos conhecimento de que os materiais particulados e os poluentes podem ser depositados bem distantes da fonte que os emitiu. (USP, 2013).

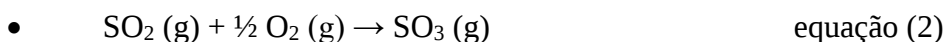
Como comentado anteriormente, a acidez da água de rios é acarretada principalmente por óxidos de nitrogênio e de enxofre mas neste presente trabalho estamos direcionando os estudos para análise apenas de SO_2 atmosférico proveniente das combustões antrópicas.

Vejamos abaixo algumas das principais reações que levam a essa acidificação:

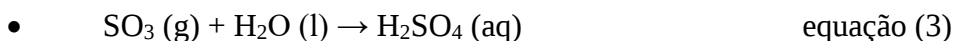
Na equação (1) o ácido formado é o sulfuroso, que se é produzido no primeiro contato com a água:



Na Equação (2) quando em contato com o oxigênio, o SO_2 reage formando o trióxido de enxofre:



Quando o tri-óxido de enxofre reage com a água da chuva por exemplo ou com umidade do ar, o produto formado é o ácido sulfúrico (Equação 3):



A poluição atmosférica por emissão de enxofre acarreta na acidificação e contaminação de lagos, rios e mares prejudicando a vida aquática, prejudica a saúde humana, podendo levar à morte ou efeitos colaterais irreversíveis e causa problemas para construções urbanas.

Sem dúvida alguma o principal responsável por isso são as emissões, de combustíveis como o diesel, que após a combustão gera a poluição primária (SO_2), porém a partir dessa poluição primária vimos um pouco do exemplo de uma poluição secundária (H_2SO_4) e os danos que estes poluentes podem acarretar a saúde humana e ao meio ambiente.

Isso nos leva a necessidade de desenvolvimento de métodos analíticos simplificados, de baixo custo e portáteis para determinação de compostos sulfurados na atmosfera e de produtos utilizados em larga escala passíveis de emissão de SO_2 , como o diesel e outros combustíveis.

1.2 Desenvolvimento de metodologias miniaturizadas e de baixo custo

A demanda por monitoramento de espécies químicas de importância ambiental, como o SO_2 , é uma prática que tende a aumentar como consequência de avaliações ambientais necessárias para conhecimento e controle da poluição atmosférica sobre cidades e regiões próximas. Paralelamente, estudos para reconhecer o grau de exposição ocupacional de trabalhadores em

ambientes fechados são cada vez mais frequentes. Entretanto, ampla aplicação de monitoramentos ambientais depende de métodos de análises químicas que sejam fáceis de usar, economicamente viáveis e se possível, que a determinação do sinal analítico utilize equipamento de baixo custo ou comum a qualquer laboratório de análise.

Nessa necessidade visamos através da química trazer a simplicidade e a eficiência em um único produto.

2. Objetivo

O objetivo deste projeto foi o desenvolvimento de um método para determinação de dióxido de enxofre na atmosfera. O método procura ser de fácil utilização e portátil para que possa ser utilizado *in situ*, que consuma pouco reagente e tempo análise no laboratório.

Após a etapa de amostragem obter uma amostra que tratada com verde malaquita forme uma solução opticamente ativa.

Como perspectiva futura, a intensidade do sinal analítico será medida por um sistema fotométrico microcontrolado utilizando LEDs ou sistema de aquisição e processamento de imagens, mas por hora as medidas de absorbância foram obtidas por um espectrofotômetro HITACHI U-2000.

3. Metodologia de trabalho

3.1 Reagentes

Materiais e Equipamentos

- C18
- Bomba de sucção
- Rotâmetros
- Tubos e conectores teflon
- Banho termostaticado
- Espectrofotômetro

Soluções:

- Solução Coletora: Etanol 5% (mesma solução para lavagem)
- Verde Malaquita (VM) 0,014%
- Solução impregnante: 1,7% etilenoglicol (v/v); 5,0% trietanolamina (v/v); 12,5% acetona (v/v)
- Tampão Acetato de sódio/Ácido Acético pH 5,0
- Água deionizada
- Tubo de permeação SO₂ padronizado.

Como fonte de SO₂ foi utilizado um tubo de permeação com emissão de 130 ng/min a 30 °C. O gás de arraste é o ar atmosférico previamente comprimido, filtrado e seco com sílica gel.

3.2 Procedimento experimental

As principais etapas necessárias para o desenvolvimento experimental do trabalho estão descritas a seguir:

3.2.1 Montagem de sistema para geração de atmosfera dinâmica padronizada

Foi utilizado como gás de diluição o próprio ar atmosférico filtrado livre de contaminantes. Tubos de permeação padronizados de SO₂ foram utilizados na geração de quantidades conhecidas do analito.

Para o estudo da eficiência de coleta do amostrador e posterior desenvolvimento do método para dióxido de enxofre, foi montado um sistema de geração e diluição do SO₂ padrão.

O ar atmosférico foi previamente comprimido e purificado em colunas poliméricas (plástico PVC) preenchidas com dessecante sólido (sílica gel), que atuam retirando a umidade e carvão ativo, para retirar impurezas e principalmente traços de amônia gasosa. Válvulas agulha e medidores de vazão foram utilizados para regular a vazão do ar e controlar a vazão de diluição. O ar purificado

foi dividido em dois segmentos: o primeiro passava pela câmara de vidro contendo o tubo de permeação ou difusão de SO_2 e o segundo foi utilizado para diluir convenientemente o padrão gasoso e obter diferentes concentrações do composto. O excesso do padrão gasoso é descartado com o auxílio de uma bomba de sucção colocada antes do amostrador. Na saída de ar é acoplada a C18 já impregnada com a solução impregnante.

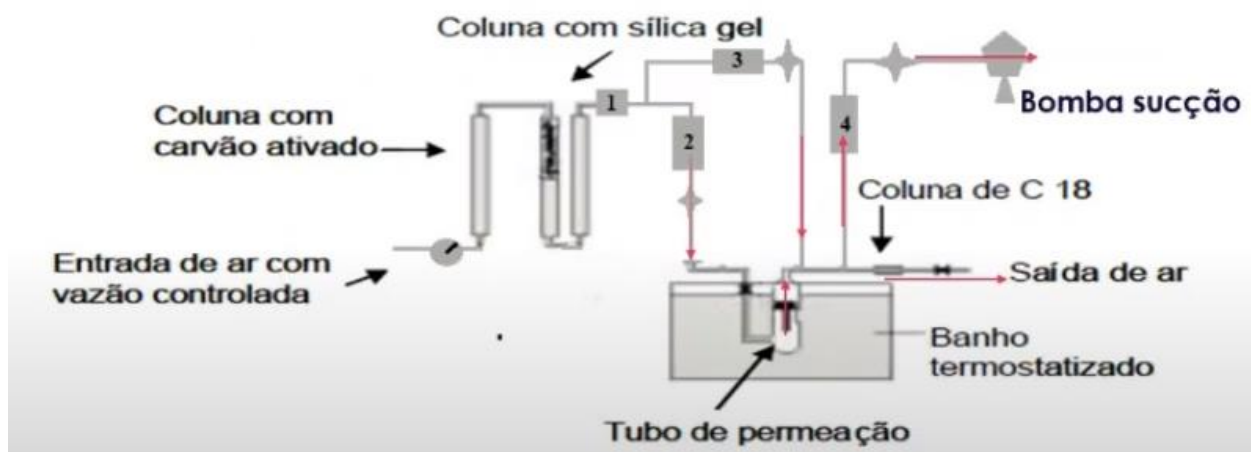


Figura 1 - Sistema de geração de atmosfera de gás padrão controlada.

3.2.2 Construção e otimização de cartuchos de amostragem contendo reagentes impregnados para reter o gás SO_2

Após o preparo das soluções e montagem do sistema de geração de gás padrão foram feitos alguns testes preliminares para otimizar o cartucho C18 que será responsável por reter as moléculas de SO_2 que por ali escoarem. Para tais testes foram utilizados primeiramente 5,0 mL da solução de etanol 5% para a lavagem do cartucho e retirado o excesso com ar limpo.

Com o cartucho C18 ativado e limpo, 5,0 mL de solução impregnante é aplicada lentamente para que passe através da parte interna do cartucho e o excedente novamente é retirado com ar limpo.

3.2.2.1 Sistema amostragem portátil

Composto por uma mini-bomba de sucção, tubos de teflon, rotâmetro e cartucho C18.



Figura 2 – Mini-bomba de sucção a bateria (12V)



Figura 3 – Conjunto Kit de amostragem aparatos (¹bomba, ²rotâmetro, ³C18 e ⁴tubos teflon)

3.2.3 Montagem e otimização de cela de reação para acondicionar solução colorida proveniente da amostragem.

Preparado o cartucho para a passagem do SO₂, o mesmo é acoplado, ao sistema de geração de gás padrão para otimização e calibração ou, ao sistema de amostragem portátil quando em campo, e após as moléculas ficarem retidas às paredes internas da C18, que estão previamente impregnadas com a solução impregnante, foi feita a extração dessas moléculas de SO₂ através de uma simples lavagem com 5,0 mL de etanol para dentro de um balão de 10,0 mL. Logo em seguida é adicionado cerca 1,0 mL do tampão, 2,5 mL de verde malaquita 0,014% e completado o volume com água deionizada.

Os experimentos iniciais mostraram que a solução impregnante coleta o SO₂ de forma quantitativa e repetitiva. Parâmetros como vazão, tempo de amostragem e pH do meio são de grande importância para a calibração do método que serão discutidos mais adiante.

3.2.4 Determinação Espectral

Leitura da absorção da solução final colorida pelo verde malaquita em diferentes concentrações de dióxido de enxofre através de um espectrofotômetro HITACHI modelo U-2000.

Como este trabalho foi iniciado em novembro de 2019; de março de 2020 a dezembro de 2020 o trabalho foi via home office devido as regras sanitárias decorrente da pandemia causada pelo novo coronavírus (COVID-19) e por conta disso não foi possível concretizar a determinação através dispositivos móveis e as poucas semanas durante a pandemia entre março e dezembro de 2020 foram utilizadas para otimização dos parâmetros do método de amostragem. Porém, como perspectivas futuras a análise final do coletado deverá ser feita in situ através de um sistema de leitura montado como um kit junto da amostragem.

A partir da leitura ocorrerá a aquisição e o processamento de imagens digitais com uma webcam ou smartphone de forma similar ao descrito em artigo do grupo (PASSARETTI FILHO; DA SILVEIRA PETRUCCI; ALVES CARDOSO, 2015).

3.3 Reação de descoramento do Verde Malaquita pelo SO₂

O dióxido de enxofre reage com uma solução de verde malaquita (VM) resultando em um corante incolor. A descoloração da solução é diretamente proporcional a quantidade de dióxido de enxofre. O corante VM reage com SO₂ em condições de soluções próximas a neutralidade. Para garantir esta condição de reação, foi adicionado a solução de VM a uma solução tampão de acetato de sódio/ácido acético. Para o estudo da reação de VM com SO₂ é necessário inicialmente preparar um padrão de SO₂ diluído em ar atmosférico como descrito no item 3.2.1.

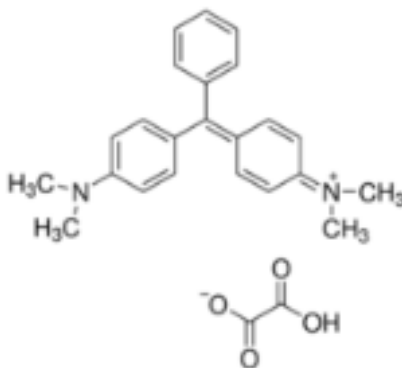


Figura 4. Fórmula do oxalato de verde malaquita, (N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminotriphenylcarbenium oxalate) massa molecular: 463,50 g/mol

Ao entrar em contato com a solução aquosa o SO₂ reage com a água formando sulfito:



Conforme reage com o sulfito o corante vai descorando quanto maior a quantidade de SO₂ na solução perdendo a cor azulada do corante para incolor vide reação abaixo onde neste momento o acetato também atua deslocando o equilíbrio para o descoramento ao consumir os íons H⁺ dos produtos da reação:

Os parâmetros mensurados, para uma melhor retenção do SO₂ que fora escoado pela C18 impregnada, foram a vazão, o tempo e o pH da solução final demonstrados abaixo

4.1 Vazão

Primeiramente determinamos a melhor vazão. Foi utilizado 5 minutos de amostragem para que todas vazões estudadas tivessem o mesmo efeito.

Vazão [L/min]	Abs1	Abs 2	Abs 3	Abs média
0,2	0,539	0,542	0,547	0,543
0,3	0,467	0,478	0,472	0,472
0,4	0,401	0,394	0,396	0,397
0,5	0,359	0,357	0,338	0,351
0,6	0,382	0,385	0,396	0,388
0,7	0,427	0,431	0,429	0,429
0,8	0,582	0,576	0,568	0,575

Tabela 2 – Otimização vazão (L/min)

Após encontrada a melhor vazão, de 0,5 L/min para amostragem, foi analisado o melhor tempo de amostragem, onde foi escolhido 15 minutos pois a partir desse tempo não houve variação significativa na absorção pela solução corada.

4.2 Tempo de amostragem

tempo (min)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs média
5	0,355	0,352	0,357	0,3546667
10	0,324	0,32	0,329	0,3243333
15	0,298	0,296	0,291	0,295
20	0,294	0,293	0,29	0,2923333
25	0,289	0,292	0,295	0,292

Tabela 3 – Otimização tempo de amostragem

4.3 Influência do pH

Por fim, foi estudado o melhor pH, onde o SO₂ se mantinha como espécie de interesse, com tampão acetato de sódio/ácido acético em pH 4,5~5,0 demonstrando maior disponibilidade do analito pelo maior descoramento da solução nessa faixa de pH.

pH	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs média
3	0,638	0,642	0,647	0,642
3,5	0,593	0,589	0,595	0,592
4	0,474	0,481	0,472	0,476
4,5	0,327	0,329	0,331	0,329
5	0,329	0,325	0,318	0,324
5,5	0,391	0,388	0,396	0,392
6	0,485	0,493	0,49	0,489
6,5	0,536	0,54	0,557	0,544

Tabela 4 – Otimização pH do meio

Por conta da pandemia não foi possível finalizar a calibração do método para amostragem. Porém, enquanto em home office foi projetado o sistema para amostragem no ambiente.

Ainda serão analisadas diferentes concentrações de dióxido de enxofre mantendo a vazão constante em 0,5 L/min e pH 5,0 para construir a curva analítica que permitirá analisar os valores obtidos da análise da amostragem e finalizar a determinação.

5. Conclusões

O sistema mostrou-se ser de fácil montagem para quando as análises forem realizadas in situ precisando apenas do cartucho C18 acoplado a uma mini bomba de sucção à bateria (12V). Para a posterior determinação da concentração o procedimento também espera-se ser simples precisando apenas de um espectrofotômetro ou como expectativa futura a utilização de um sistema portátil de aquisição e processamento de imagens digitais pra que a determinação também seja feita in situ.

Espera-se, visto a resposta dos parâmetros analisados, que após a construção da curva de calibração obtenhamos uma curva com boa sensibilidade para determinar o dióxido de enxofre em regiões que sofrem pelo grande fluxo de automóveis e locais industriais ($\sim 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) o que o torna essencial em muitos casos corriqueiros e também de grande importância no cotidiano e também no dia a dia indústrias de automóveis pela portabilidade, baixo custo e boa sensibilidade.

Como perspectivas futuras com o retorno ao laboratório após a liberação dos órgãos sanitários diante da pandemia do novo coronavírus, a curva de calibração do método será realizada utilizando o sistema descrito na figura 1.

Serão analisados, a fim de finalizar o método para amostragem e determinação de SO_2 em ar, parâmetros como linearidade, sensibilidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e recuperação através da curva obtida por padrão gasoso. A utilização de padrão gasoso frente ao padrão líquido influencia positivamente contra o efeito de matriz (SOUZA, 2020) e assim obter uma calibração sem interferentes.

6. Referências

OGA, S.; CAMARGO, M.M.A; BATISTUZZO, J.A.O. (eds). Fundamentos de Toxicologia. 4ª edição. São Paulo: Atheneu Editora, 2014. 685p.

Souza, Murilo de O; Sanchez, B; Canela, M. C. Analytical validation using a gas mixing system for the determination of gaseous formaldehyde. *Analytical Methods*, v. 12, n. 43, p. 5247-5256, 2020.

Milani, M. R.; Neto, JAC; Cardoso, Arnaldo Alves. Colorimetric determination of sulfur dioxide in air using a droplet collector of malachite green solution. *Microchemical Journal*. San Diego: Academic Press Inc., v. 62, n. 2, p. 273-281, 1999. Available at: <<http://hdl.handle.net/11449/36432>>

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 42. 2011.

JFS Petrucci, AA Cardoso, Portable and disposable paper-based fluorescent sensor for in situ gaseous hydrogen sulfide determination in near real-time, *Analytical chemistry* 88 (23), 11714-11719 (2016)

ALLEN, A. G.; MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A. Measurements and modeling of reactive nitrogen deposition in southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 5, p. 1190–1197, 2011.

BEASLEY, R. K. et al. Sampling of formaldehyde in air with coated solid sorbent and determination by high performance liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 7, p. 1110–1114, 1 jun. 1980.

CARDOSO, A. Fluorometric fiber optic drop sensor for atmospheric hydrogen sulfide. **Talanta**, v. 44, n. 6, p. 1099–1106, jun. 1997.

CARDOSO, A. A.; DASGUPTA, P. K. Analytical Chemistry in a Liquid Film/Droplet. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 15, p. 2562–2566, 1 ago. 1995.

CARDOSO, A. A.; PITOMBO, L. R. M. Alguns métodos para preparação de misturas padrões de gases e vapores. **Quím. Nova**, v. 12, n. 2, 1989.

COFER, W. R.; COLLINS, V. G.; TALBOT, R. W. Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases. **Environmental Science & Technology**, v. 19, n. 6, p. 557–560, 1 jun. 1985.

CRUZ, A. F. D. et al. A low-cost miniaturized potentiostat for point-of-care diagnosis. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 62, p. 249–254, 2014.

DASGUPTA, P. K. et al. Light emitting diode based flow-through optical absorption detectors. **Talanta**, v. 40, n. 1, p. 53–74, 1993.

DESSY, R. E. Microelectronics in analytical chemistry. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 25, n. 3, p. 282–288, 1985.

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

GARCIA, G.; CARDOSO, A. A.; SANTOS, O. A. M. DOS. From shortage to stress on earth: a century of changes in the nitrogen cycle. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1468–1476, 2013.

HARPER, M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. **Journal of Chromatography A**, v. 885, n. 1-2, p. 129–151, jul. 2000.

KAMPA, M.; CASTANAS, E. Human health effects of air pollution. **Environmental pollution**, v. 151, n. 2, p. 362–367, 2008.

LELIS, C. et al. A low-cost microcontrolled photometer with one color recognition sensor for selective detection of Pb²⁺ using gold nanoparticles. **Analytical Methods**, 2015.

LEVAGGI, D. A.; SIU, W.; FELDSTEIN, M. A new method for measuring average 24-hour nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 23, n. 1, p. 30–33, 1973.

Lodge, J. P., Jr., Ed. **Methods for Air Sampling and Analysis**, 3rd ed.; Lewis Publishers: Chelsea, MI, 1989; Method 406, pp 389-393.

MA, J.; YANG, B.; BYRNE, R. H. Determination of nanomolar chromate in drinking water with solid phase extraction and a portable spectrophotometer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219-220, p. 247–252, 2012.

MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Atmospheric Emission of Reactive Nitrogen during Biofuel Ethanol Production. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 2, p. 381–385, 1 jan. 2008.

MCCLAIN, R. L. Construction of a Photometer as an Instructional Tool for Electronics and Instrumentation. **Journal of Chemical Education**, v. 91, n. 5, p. 747–750, 2014.

MILANI, M. R.; CARDOSO, A. A. Construction and performance of a drop cell for the nephelometric determination of sulfur dioxide. **Microchemical Journal**, v. 74, n. 1, p. 75–82, fev. 2003.

Milani, M. R. e Dasgupta P. Measurement of nitrogen dioxide and nitrous acid using gas-permeable liquid core waveguides *Analytica Chimica Acta* 431 (2001) 169–180

World Health Organization. [who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP (2013). Poluição atmosférica e chuva ácida. Disponível em: <http://www.usp.br/qambiental/chuva_acidafront.html>

PASSARETTI FILHO, J.; DA SILVEIRA PETRUCCI, J. F.; ALVES CARDOSO, A. Development of a simple method for determination of NO₂ in air using digital scanner images. **Talanta**, 2015.

PEARCE, J. M. Building research equipment with free, open-source hardware. **Science**, v. 337, n. 6100, p. 1303–1304, 2012.

OLIVEIRA, J. R. L. (2013). Enxofre e seus compostos. <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABt0AL/relatorio-10-revisao-literaria-enxofre-seus-compostos>>

PITOMBO, L. R. M.; CARDOSO, A. A. Standard Gas Mixture Production Based on the Diffusion Method. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 349–360, 1 ago. 1990.

PITOMBO, L. R. M.; CARDOSO, A. A. Solids Coated With Sodium Tetrachloropalladate: Sorbents For Reduced Sulfur Compounds in Air. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 54, n. 3, p. 221–231, 1 jan. 1994.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. [s.l.] Artmed, 2004.

ROCKSTRÖM, J. et al. A safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, n. 7263, p. 472–475, 2009.

Saltzman, B. E. *Anal. Chem.* **1954**, **26**, 1949-1954.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. São Paulo: ABES, 2006.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.

UGUCIONE, C.; DE AGOMES NETO, J.; CARDOSO, A. A. Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio Atmosférico com preconcentração em coluna de C-18. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 353–357, 2002.

URBAN, P. L. Universal electronics for miniature and automated chemical assays. **The Analyst**, v. 140, n. 4, p. 963–975, 2015.

VASIREDDY, S.; STREET, K. W.; MARK, H. B. Cadmium(II)-exchanged zeolite as a solid sorbent for the preconcentration and determination of hydrogen sulfide in air. **Analytical Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 868–873, 1 maio 1981.

WAYNE, R. P. et al. The nitrate radical: physics, chemistry, and the atmosphere. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 25, n. 1, p. 1–203, 1991.

WAYNE, R. P. **Chemistry of atmospheres**. third edit ed. New York: Oxford Univ. Press, 2000.

YANG, B. et al. Seawater pH measurements in the field: A DIY photometer with 0.01 unit pH accuracy. **Marine Chemistry**, v. 160, p. 75–81, 2014.

MR Milani, JAG Neto, AA Cardoso, Colorimetric determination of sulfur dioxide in air using a droplet collector of malachite green solution. **Microchemical journal** 62 , 273-281(1999)

J Passaretti Filho, JF da Silveira Petrucci, AA Cardoso, Development of a simple method for determination of NO₂ in air using digital scanner images, **Talanta** 140, 73-80 (2015)

LANGANKE, R. Chuva ácida. Disponível em:
<http://eco.ib.usp.br/lepac/conservacao/ensino/des_chuva.htm>