



Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara (IQ-CAr)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica (DQAFQI)
Programa de Pós-Graduação em Química (PPG)

Augusto Sciamana de Moraes

“Desenvolvimento de amostrador analítico miniaturizado para coleta de dióxido de enxofre em ar ambiente e análise *in situ* por cromatografia de íons.”

Dissertação de Mestrado

Araraquara
28 de abril de 2025

Augusto Sciamana de Moraes

“Desenvolvimento de amostrador analítico miniaturizado para coleta de dióxido de enxofre em ar ambiente e análise *in situ* por cromatografia de íons.”

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, PPG, do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Araraquara

28 de abril de 2025

M827d Moraes, Augusto Sciamana de
Desenvolvimento de amostrador analítico miniaturizado para coleta de dióxido de enxofre em ar ambiente e análise in situ por cromatografia de íons / Augusto Sciamana de Moraes. -- Araraquara, 2025
96 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Arnaldo Alves Cardoso

1. Dióxido de enxofre atmosférico. 2. Análise ambiental. 3. Cromatografia. 4. Aparelhamento para amostragem do ar. 5. Química verde. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O monitoramento de poluentes atmosféricos é uma prática necessária, impulsionada pela necessidade de avaliações ambientais que garantam a qualidade do ar em áreas urbanas e ambientes de trabalho. Este projeto apresenta um método alternativo para a amostragem de dióxido de enxofre (SO₂), visando tornar o monitoramento ambiental e ocupacional mais prático e eficiente. A proposta substitui a utilização de um impinger tradicional por um micro impinger, utilizando vials de cromatografia, possibilitando sua amostragem e análise *in situ*.

POTENCIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

Monitoring air pollutants is a necessary practice, driven by the need for environmental assessments that guarantee air quality in urban areas and work environments. This project presents an alternative method for sampling sulfur dioxide (SO₂), aiming to make environmental and occupational monitoring more practical and efficient. The proposal replaces the use of a traditional impinger with a micro impinger, using chromatography vials, enabling *in situ* sampling and analysis.

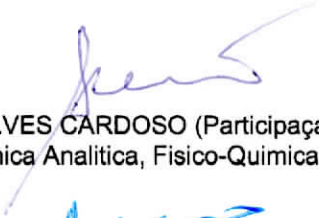
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ""Desenvolvimento de método analítico miniaturizado para coleta de dióxido de enxofre em ar ambiente e análise in situ por cromatografia de íons""


AUTOR: AUGUSTO SCIAMANA DE MORAES

ORIENTADOR: ARNALDO ALVES CARDOSO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. JOAO FLAVIO DA SILVEIRA PETRUCI (Participação Presencial)
Instituto de Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFU - Uberlândia


Prof.^a Dr.^a MARIA ANGELICA MARTINS COSTA (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 28 de abril de 2025

Dedico este trabalho aos meus pais, José Tarciso e Fátima, por sempre acreditar e apoiar as realizações e conquistas de seus filhos.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Fátima, meu pai José Tarciso, minha irmã Carolina, meu cunhado André e meu sobrinho Liam por todo companheirismo, incentivo e carinho.

A minha namorada Bruna Cristina Lopes Domingues, por todos os ensinamentos, compreensão, apoio, amor, carinho e momentos incríveis compartilhados.

Ao meu orientador Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso por todo suporte, compreensão, confiança, amizade e orientação ao longo dos dois anos de mestrado, auxiliando diretamente no meu desenvolvimento profissional e acadêmico.

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa de Análises Ambientais, Expedito, Stella, Cristine e Laís pelo auxílio significativo prestado na elaboração desse trabalho.

E aos amigos do departamento: Sayna, David, Carol, Evelim e Gabriel pelas conversas e pausas para o café.

As equipes do STPG e da biblioteca por todo respaldo e assistência durante o projeto.

A todos os meus amigos de longa data, em especial Bruno Rampim, Bruno Homma, Lucas, Murilo, Eduardo, Luís, Giovanni e Gustavo pelo apoio psicológico e emocional durante todo o projeto.

Em especial aos meus irmãos da República Viracopos por cada segundo, experiências, lágrimas, risos e aprendizados que compartilhamos durante esta trajetória.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001

“I will not say: do not weep; for not all tears are an evil.”

— J.R.R. Tolkien, *The Return of the King*.

“Preoccupied with a single leaf, you won’t see the tree. Preoccupied with a single tree, you’ll miss the entire forest.”

— Takehiko Inoue, *Vagabond*.

RESUMO

O gás dióxido de enxofre (SO_2) é encontrado na atmosfera de todo o planeta. Isto porque sua emissão pode ser por fontes naturais ou antrópicas. Após a revolução industrial, o homem passou utilizar combustíveis fósseis em larga escala e os centros urbanos tiveram forte expansão. A forte emissão de SO_2 foi uma consequência do uso crescente de combustíveis fósseis. Na atmosfera o SO_2 é um gás que quando inalado pode resultar em danos à saúde. Por conta de sua elevada reatividade, na atmosfera o SO_2 participa de diversas reações, levando à formação de material particulado fino e formação de ácido sulfúrico, resultando em chuvas ácidas. As consequências podem tanto ter efeitos sobre a saúde humana, quanto ter mudanças na acidez do ambiente, alterar o regime de chuvas, entre outros. Diante desses impactos, é essencial o desenvolvimento de métodos eficientes para a análise do SO_2 , pois só assim será possível identificar o problema e propor medidas de controle que possam ser avaliadas durante sua implementação.

Neste trabalho, propõe-se um método para a determinação de SO_2 utilizando uma solução diluída de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O produto dessa reação é o ácido sulfúrico, um composto estável, possibilitando seu armazenamento. Para a etapa de amostragem, foi proposto o uso de um vial de volume de 2,0 mL como um microamostrador. A principal vantagem desse método é o volume reduzido de amostra, permitindo um tempo de amostragem curto, de aproximadamente 2 minutos. Os estudos iniciais para caracterizar as condições ideais de uso do amostrador indicaram que as melhores condições são: Volume de solução coletora (0,5 mL), concentração de peróxido em solução coletora (0,1%), diâmetro do tubo de borbulhamento (0,45 mm), tamanho das bolhas formadas (5 e 6 mm), vazão máxima de amostragem ($0,5 \text{ L}/\text{min}^{-1}$), eficiência de coleta superior a 95%, não apresentou interferência para outros poluentes atmosféricos (H_2S e NO_2). O limite de detecção (LOD) obtido foi de 0,008 ppm, e o limite de quantificação (LOQ) foi de 0,027 ppm. Entre as principais vantagens do método destacam-se: baixa preparação amostral, baixo consumo de reagentes, facilidade de descarte dos produtos químicos utilizados e a portabilidade do sistema de amostragem.

Portanto, métodos analíticos confiáveis, rápidos, portáteis e financeiramente acessíveis são indispensáveis para a resolução de problemas relacionados à saúde humana e ao meio ambiente. A proposta apresentada neste trabalho representa uma alternativa viável e eficiente para a detecção e monitoramento do SO_2 , contribuindo para o controle de suas emissões e mitigação de seus impactos.

Palavras-chave: dióxido de enxofre; ar ambiente; micro amostrador; cromatografia de íons.

ABSTRACT

Sulfur dioxide (SO₂) gas is found in the atmosphere across the entire planet. This is because its emissions can originate from both natural and anthropogenic sources. After the Industrial Revolution, humans began using fossil fuels on a large scale, and urban centers expanded significantly. The substantial increase in SO₂ emissions was a consequence of the growing use of fossil fuels. In the atmosphere, SO₂ is a gas that, when inhaled, can cause harm to human health. Due to its high reactivity, SO₂ participates in various atmospheric reactions, leading to the formation of fine particulate matter and sulfuric acid, resulting in acid rain. The consequences of these processes can include effects on human health, changes in environmental acidity, alterations in rainfall patterns, among others. Given these impacts, the development of efficient methods for analyzing SO₂ is essential, as it is the only way to identify the problem and propose control measures that can be evaluated during their implementation.

In this study, a method for determining SO₂ using a diluted solution of hydrogen peroxide (H₂O₂) is proposed. The product of this reaction is sulfuric acid, a stable compound, allowing for its storage. For the sampling stage, the use of a 2.0 mL vial as a micro-sampler was proposed. The main advantage of this method is the reduced sample volume, which allows for a short sampling time of approximately 2 minutes. Initial studies to characterize the ideal conditions for using the sampler indicated that the best conditions are: collector solution volume (0.5 mL), hydrogen peroxide concentration in the collector solution (0.1%), bubbling tube diameter (0.45 mm), bubble size formed (5 and 6 mm), maximum sampling flow rate (0.5 L/min), collection efficiency greater than 95%, and no interference from other atmospheric pollutants (H₂S and NO₂). The obtained limit of detection (LOD) was 0.008 ppm, and the limit of quantification (LOQ) was 0.0027 ppm. Among the main advantages of the method are: low sample preparation, low reagent consumption, ease of disposal of the chemicals used, and the portability of the sampling system. Therefore, reliable, fast, portable, and financially accessible analytical methods are indispensable for addressing various problems related to human health and the environment. The proposal presented in this work represents a viable and efficient alternative for the detection and monitoring of SO₂, contributing to the control of its emissions and the mitigation of its impacts.

Keywords: sulfur dioxide; ambient air; micro-sampler; ion chromatography.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Escala de pH	20
Figura 2 – Comparação do tamanho do MP2,5 e MP10 com fio de cabelo e grão de areia	21
Figura 3 – Imagem demonstrativa de um impinger convencional	29
Figura 4 – Cromatógrafo de íons ICS-5000+ DP utilizado neste trabalho.	29
Figura 5 – Nota AGREE meramente ilustrativo	31
Figura 6 – Cromatograma de água utilizada para preparo de soluções	36
Figura 7 – Cromatograma dos ânions em solução padrão, concentração de 3,0 ppm.	37
Figura 8 – Sistema de geração de atmosfera padrão de SO ₂	40
Figura 9 – Sistema de conexão do gás de diluição com atmosfera padrão de SO ₂	41
Figura 10 – Gilian Gilibrator-2 Calibration System Standard Kits – Sensidyne	42
Figura 11 – Rotâmetro Cole Parmer (Meramente Ilustrativo).....	42
Figura 12 – Sistema responsável pela geração de ar limpo.	43
Figura 13 – Filtro para purificação de ar	44
Figura 14 – Exemplo de funcionamento de tubo de permeação	45
Figura 15 – Sistema de emissão padronizada de SO ₂	46
Figura 16 – Sistema de conexão do gás de diluição com o gás da atmosfera padrão de SO ₂	46
Figura 17 – Sistema de diluição da atmosfera padrão de SO ₂	47
Figura 18 – Sistema de descarte da atmosfera padrão SO ₂	50
Figura 19 – Mini bomba de sucção Rolling Pump (3,0 - 6,0 V).....	51
Figura 20 – Sistema de amostragem de atmosfera padrão de SO ₂	52
Figura 21 – Amostrador μ -impinger desenvolvido neste trabalho	52
Figura 22 – Peças e conexões do amostrador μ -impinger desmontados.	53
Figura 23 – Curva de calibração de sulfato preparada pelo Autor.....	55
Figura 24 – Amostragem simples para validação do tubo de permeação.	58
Figura 25 – Volume mínimo de solução coletora após correção	59
Figura 26 – Estudo volume mínimo de solução coletora para amostragem.....	60
Figura 27 – Estudo de variação da concentração de SO ₂	62
Figura 28 – Comparativo dos resultados do teste de variação de concentração de H ₂ O ₂ na solução coletora.....	63
Figura 29 – Comparativo do diâmetro interno do tubos utilizados para borbulhação.	64
Figura 30 – Comparativo da concentração de sulfato em solução utilizando tubos de borbulhamento com diferentes diâmetros internos.	64
Figura 31 – Gráfico comparativo entre: [sulfato] em solução; diâmetro interno dos tubos de borbulhamento (mm) e diâmetro da bolha formada (mm).	66
Figura 32 – Curva analítica para validação do efeito de perda de solução coletora.....	69
Figura 33 – Curva analítica do método proposto	70
Figura 34 – Avaliação do efeito de tempo mínimo de amostragem.	71

Figura 35 – Imagem do frasco que foi utilizado na montagem da câmara de vácuo.	72
Figura 36 – Esquema representativo do sistema de μ -impinger's em linha.	73
Figura 37 – Estudo de eficiência de coleta de SO ₂ pelo μ -impinger.....	74
Figura 38 – Curva de calibração para diluição de 1,0 L/min.....	77
Figura 39 – Curva de calibração para diluição 191 ppbv. Valor guia OMS - média 10 min.	78
Figura 40 – Amostrador μ -impinger desmontado.....	79
Figura 41 – Amostrador μ -impinger montado.	80
Figura 42 – Esquema do sistema de amostragem de SO ₂ desenvolvido.	80
Figura 43 – Sistema de amostragem desenvolvido neste trabalho.	81
Figura 44 – Diagrama de amostragem proposto neste trabalho.....	82
Figura 45 – Laboratório de Química ambiental - IQ.....	82
Figura 46 – Fotografia da área de amostragem: Em frente ao IQ e ao SENAI.....	83
Figura 47 – Nota AGREE do método desenvolvido.....	84
Figura 48 – Tubo de TEFLON com diâmetro interno de 1,0 mm, formando bolhas de tamanho médio de 6,0 mm \pm 0,05 mm. Vazão de borbulhamento: 0,05 L.min ⁻¹	94
Figura 49 – Tubo de TEFLON com diâmetro interno de 0,5 mm formando bolhas de tamanho médio de 5,0 mm \pm 0,05 mm. Vazão de borbulhamento: 0,05 L.min ⁻¹	94
Figura 50 – Tubo de TEFLON com diâmetro interno de 0,25 mm formando bolhas de tamanho médio de 5,0 mm \pm 0,05 mm. Vazão de borbulhamento: 0,05 L.min ⁻¹	95
Figura 51 – Ponteira T-300 com diâmetro interno de 0,45 mm formando bolhas de tamanho médio de 5,0 mm \pm 0,05 mm. Vazão de borbulhamento: 0,05 L.min ⁻¹	95
Figura 52 – Frasco de amostras material: PFA.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos do SO ₂ à saúde em diferentes concentrações	24
Tabela 2 – Tempo de retenção dos ânions analisados	37
Tabela 3 – Informações para o preparo de soluções dos principais ânions em concentração de 1000 ppm.	39
Tabela 4 – Estudo da vazão ideal de amostragem em concentração constante 50,5 ppbv SO ₂	48
Tabela 5 – Valores de concentração de SO ₂ geradas na câmara de permeação.....	50
Tabela 6 – Estudo da vazão ideal de amostragem em concentração constante 50,5 ppbv SO ₂	51
Tabela 7 – Valores da curva de calibração com os principais ânions.	54
Tabela 8 – Informações de calibração dos principais ânions. Concentrações: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 ppm.	54
Tabela 9 – Resultado do teste para Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ)	56
Tabela 10 – Resultados obtidos sobre estudo inicial de tempo de amostragem do gás padrão.	57
Tabela 11 – Resultado do estudo de volume mínimo de solução coletora.	58
Tabela 12 – Resultado do estudo de volume mínimo de solução coletora após correção de volume.	59
Tabela 13 – Efeito da variação da concentração da amostragem.	61
Tabela 14 – Média dos resultados referente à curva de calibração para diluição da concentração de SO ₂	61
Tabela 15 – Comparativo entre a capacidade de conversão de SO ₂ em diferentes concentrações de H ₂ O ₂ em solução coletora.	62
Tabela 16 – Comparativo entre a capacidade de conversão de SO ₂ em diferentes tubos de borbulhamento	65
Tabela 17 – Comparativo do diâmetro interno dos tubos para borbulhação, tamanho de bolha formado e a concentração de íon sulfato em solução após amostragem.	66
Tabela 18 – Estudo da vazão ideal de amostragem em concentração constante 50,5 ppbv SO ₂	67
Tabela 19 – Resumo de massa de solução coletora perdida para cada vazão de amostragem.	68
Tabela 20 – Estudo para tempo mínimo de amostragem SO ₂ em concentração de 1010 ppbv.	71
Tabela 21 – Estudo de eficiência de coleta de SO ₂ . Concentração constante em 252,5 ppbv SO ₂	73
Tabela 22 – Resultado do teste de interferentes para o NO ₂	74
Tabela 23 – Resultado do teste de interferentes para o H ₂ S.....	75
Tabela 24 – Resultado da curva de calibração em concentração de 50,5 ppbv (diluição de 1,0 L.min ⁻¹)	76

Tabela 25 – Curva de calibração de concentração de exposição aguda de até 10 min. . .	78
Tabela 26 – Amostragem em ambiente real fechado.....	83
Tabela 27 – Amostragem em ambiente real aberto.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C1	Caminho um
C2	Caminho dois
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DMS	Dimetilsulfeto
DP	Dual Pump
EPA	Environmental Protection Agency
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IC	Cromatografia de íons
ICP	Plasma Indutivamente Acoplado
ICS	Ion Chromatography System
IDLH	Immediately Dangerous to life or Health
INCOTERM	International Commercial Terms / Termos Internacionais de Comércio
IQ	Instituto de Química
ISSN	International Standard Serial Number
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LC-MS	Liquid Chromatography - Mass Spectrometry

LOD	Limite instrumental de detecção
LOQ	Limite instrumental de quantificação
MP	Material particulado
MSA	Ácido Metanossulfônico
NH ₃	Amônia
NO ₂	Nitrito
NO	Dióxido de Nitrogênio
O ₃	Ozônio
OMS	Organização Mundial da Saúde
OSHA	Occupational Safety and Health Act
P.A	"Para análise", alta pureza
PEEK	polieteretercetona
PFA	Perfluoroalcoxi
PM	Particulated Matter
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de Polivinila
R ²	Coefficiente de Determinação
SENAI	SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL
SO ₃	Trióxido de enxofre
SRS	Self Regenerating Supressor
TEFLON	Politetrafluoretileno (PTFE)
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UV	Radiação Ultravioleta
UV/VIS	Radiação ultravioleta/visível
°C	Graus Celsius

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Sobre o dióxido de enxofre	18
1.1.1	Fontes naturais de emissão de SO ₂	18
1.1.2	Fontes antrópicas de emissão de SO ₂	19
1.1.3	Impactos do SO ₂ ao meio ambiente e à saúde.....	19
1.1.4	Reatividade do dióxido de enxofre.....	21
1.1.4.1	Reação de oxidação com solução aquosa de peróxido de hidrogênio.....	22
1.1.4.2	Reação de oxidação com água.....	22
1.2	Legislação – Controle e Fiscalização	23
1.2.1	Limites de exposição ao SO ₂	23
1.3	Desenvolvimento de método analítico	24
1.3.1	Métodos de análise de SO ₂	25
1.3.2	Tipos de amostragem.....	26
1.3.2.1	Amostragem ativa.....	27
1.3.3	Etapa de pré-concentração do analito.....	27
1.3.3.1	Impinger's	28
1.3.4	Etapa de separação e detecção do analito.....	29
1.4	Princípios da química verde	30
1.4.1	Avaliação do método pela métrica AGREE	31
2	OBJETIVO GERAL	32
2.1	Objetivos específicos	32
3	METODOLOGIA DE TRABALHO	33
4	PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1	Materiais e reagentes	34
4.2	Equipamentos	35
4.3	Preparação de reagentes, amostras e soluções	35
4.3.1	Água ultrapura.....	35
4.3.2	Determinação de íons por cromatografia de íons	36
4.3.2.1	Identificação dos picos	36
4.3.3	Preparo de solução padrão para curva de calibração	37
4.3.4	Preparo de solução coletora do método de referência	39
4.3.4.1	Solução coletora com concentrações variadas.....	39
4.4	Montagem de sistema para geração de atmosfera de concentração variável e padronizada de SO₂	40

4.4.1	Calibração da vazão de ar.....	41
4.4.2	Geração de ar limpo e seco.....	43
4.4.3	Emissão de massa padronizada de SO ₂ (método de permeação).....	44
4.4.4	Diluição do padrão gasoso de SO ₂ para produção de diferentes concentrações	47
4.4.5	Variação de vazão de amostragem do padrão gasoso de SO ₂	50
4.4.6	Sistema de amostragem de SO ₂ com um “μ-impinger”.....	51
4.4.6.1	Montagem do amostrador μ-impinger	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1	Calibração do cromatógrafo de íons	54
5.2	Limite de detecção (LOD).....	55
5.3	Limite de quantificação (LOQ)	57
5.4	Estudo inicial do sistema de geração de gás padrão	57
5.5	Volume mínimo de solução coletora.....	58
5.6	Diluição da concentração de dióxido de enxofre.....	60
5.7	Concentração de H₂O₂ presente na solução coletora	62
5.8	Diâmetro do tubo para borbulhamento.....	63
5.9	Tamanho das bolhas	65
5.10	Vazão máxima de amostragem	67
5.10.1	Perda de solução coletora	67
5.11	Curva analítica do método proposto.....	69
5.12	Tempo mínimo de amostragem	70
5.13	Eficiência de absorção de solução coletora.....	71
5.14	Teste de interferentes	74
5.15	Teste de seletividade.	75
5.16	Faixa de trabalho.....	75
5.16.1	Ambientes com baixa concentração de SO ₂	76
5.16.2	Ambientes com elevada concentração de SO ₂	77
5.17	Sistema de amostragem portátil.....	78
5.18	Amostragem em ambientes reais.....	82
5.18.1	Ambiente fechado	82
5.18.2	Ambiente aberto	83
5.19	Avaliação do método pela métrica AGREE.....	84
5.20	Vantagens e desvantagens	85
6	CONCLUSÕES	86
6.1	Propostas futuras	86
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sobre o dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre (SO_2) é um gás tóxico, incolor e de odor irritante, amplamente emitido por atividades antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis contendo enxofre, (como, por exemplo, carvão e petróleo), e por diversos processos industriais, incluindo principalmente refinarias e fábricas de cimento. Além disso, o SO_2 pode ser liberado por fontes naturais, como vulcões, durante erupções e atividades geotérmicas. O gás é considerado um dos principais poluentes atmosféricos, devido aos seus efeitos nocivos tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. Na saúde humana, a exposição ao SO_2 pode causar irritação nas vias respiratórias, agravando condições como asma e bronquite, diretamente ligado à formação de material particulado fino (PM 2.5) na atmosfera (tamanho menor ou igual à $2,5 \mu\text{m}$). Em altas concentrações, pode causar tosse, dificuldade para respirar, e até a morte.¹⁻³

No ambiente, o SO_2 contribui significativamente para a formação de chuva ácida, resultante em danos a ecossistemas aquáticos e terrestres, degradação do solo e corrosão de construções e monumentos históricos. O SO_2 é altamente solúvel em água, formando ácido sulfuroso (H_2SO_3), que pode ser transportado na atmosfera por longas distâncias, afetando regiões distantes das fontes emissoras. Para mitigar seus efeitos, medidas de controle incluem a implementação de tecnologias de dessulfurização em indústrias, regulamentos mais rígidos para limitar as emissões, e a transição para fontes de energia mais limpas e renováveis, como energia solar, eólica e hidrelétrica.^{1,4,5}

Apesar de ser um poluente, o SO_2 tem diversas aplicações industriais importantes. Ele é amplamente utilizado na fabricação de ácido sulfúrico, um dos produtos químicos mais produzidos e utilizados no mundo, essencial em processos como a fabricação de fertilizantes, produtos químicos e refinamento de petróleo. Na indústria alimentícia, o SO_2 é utilizado como conservante em alimentos e bebidas, especialmente em frutas secas, sucos e vinhos, devido às suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes, que ajudam a prolongar a vida útil dos produtos e a manter sua qualidade.^{6,7}

Monitorar e controlar as emissões de SO_2 é fundamental para proteger a saúde pública e o meio ambiente, uma vez que a exposição a níveis elevados desse gás pode causar sérios problemas à saúde. A adoção de tecnologias de controle de poluição, como sistemas de dessulfurização de gases de combustão, e a implementação de regulamentos ambientais rigorosos são medidas essenciais para minimizar os impactos negativos do SO_2 , garantindo um equilíbrio entre seu uso industrial e a preservação ambiental.³⁻⁵

1.1.1 Fontes naturais de emissão de SO_2

Dentre as fontes naturais de SO_2 , destacam-se várias, sendo as principais: A emissão de grandes quantidades de SO_2 ocorre durante erupções vulcânicas, quando o magma atinge

a superfície, liberando gases vulcânicos. Além disso, em áreas geotérmicas, há uma constante liberação de SO_2 por meio de fumarolas e outras aberturas no solo, mesmo sem atividade eruptiva, como gêiseres, fontes termais. Embora menos frequente, a queima de biomassa durante incêndios florestais libera SO_2 na atmosfera, resultado da combustão de materiais ricos em enxofre presentes nas plantas e no solo.⁸⁻¹⁰

Também acontece no oceano, pois há oxidação de compostos que contém enxofre, como o dimetilsulfeto (DMS) produzido por algas marinhas, é uma fonte significativa de SO_2 . A decomposição de matéria orgânica em ambientes anaeróbicos, como pântanos, mangues e solos saturados de água, resulta na produção de compostos sulfurados. Durante esse processo, compostos como o sulfeto de hidrogênio (H_2S) podem ser liberados e, subsequentemente, oxidados a SO_2 . Essas fontes naturais desempenham um papel importante no ciclo global do enxofre, influenciando tanto a composição atmosférica quanto os processos ecológicos terrestres e aquáticos.¹¹⁻¹⁵

1.1.2 Fontes antrópicas de emissão de SO_2

As principais fontes de SO_2 provêm de atividade humana. Sua utilização ocorre que diversos setores industriais, além de sua utilização em combustíveis fósseis (Carvão, petróleo e derivados com alto teor de enxofre). Além de usinas termelétricas, caldeiras industriais e motores a diesel. Tendo assim, forte impacto na economia. Nos processos industriais, destacam-se: Refino de petróleo, Produção de metais, como cobre, níquel e zinco, em fundições que utilizam minérios sulfurados. Indústrias químicas que produzem ácido sulfúrico, fertilizantes e outros compostos químicos. Mas pode ocorrer também por meio da queima de biomassa, como em: Incêndios florestais e queima de resíduos agrícolas que liberam enxofre contido no material orgânico. Nas cidades ocorrem principalmente pelas emissões de veículos: Motores a diesel e gasolina que utilizam combustíveis com enxofre em sua composição, embora tenham sido reduzidas significativamente em muitos países devido a regulamentações ambientais. Processos de produção de cimento e papel, que podem liberar enxofre durante o processamento de matérias-primas.¹⁶⁻¹⁹

1.1.3 Impactos do SO_2 ao meio ambiente e à saúde

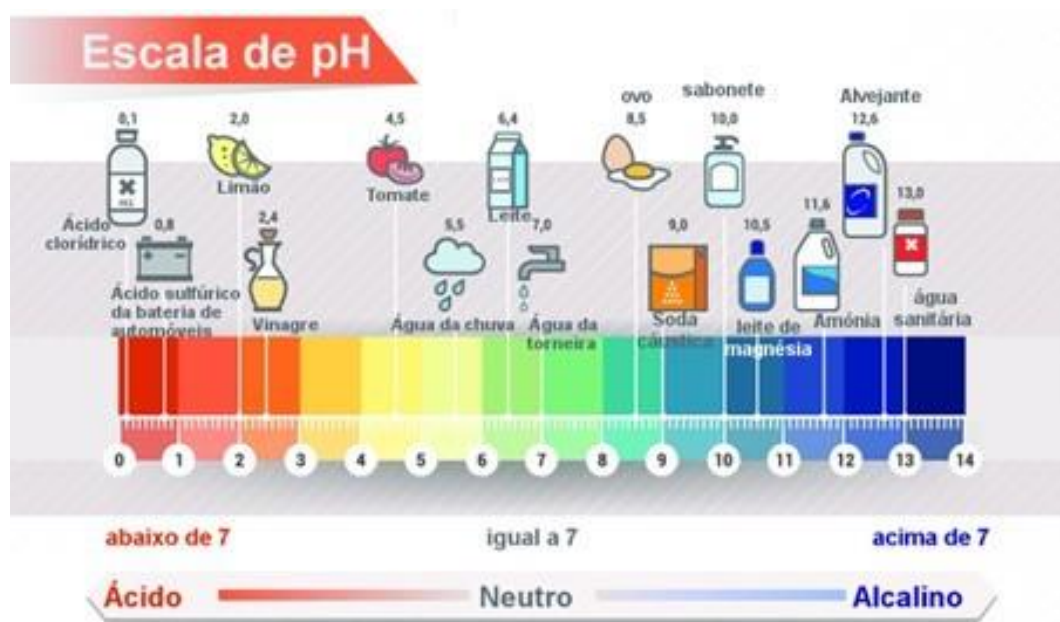
O SO_2 é amplamente reconhecido na literatura científica como um gás poluente. Quando liberado na atmosfera, o SO_2 participa de várias reações químicas, levando à formação de ácido sulfúrico, materiais particulados finos e poluentes secundários. Esses produtos de reação têm impactos adversos significativos na saúde humana. O ácido sulfúrico formado na atmosfera pode ser depositado tanto por meio de deposição úmida, quanto por deposição seca.²⁰⁻²⁵

- Deposição úmida

A deposição úmida desses compostos é conhecida como chuva ácida. Esse fenômeno acontece quando ácidos são formados na atmosfera a partir da reação dos óxidos de enxofre

(SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x) com a água. Esses ácidos podem então se precipitar na forma de chuva, neve, neblina ou granizo. A chuva ácida, resultante desse processo, pode causar impactos graves em ecossistemas, solos, corpos d'água e estruturas construídas, já que a acidez da água pode alterar o pH de rios, lagos e solos, afetando negativamente a fauna e a flora. Na figura 1, é apresentada uma escala comparativa que ilustra os níveis de pH.

Figura 1 – Comparativo de escala de pH



Fonte: <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/conceito-ph-poh.htm>

- Deposição seca

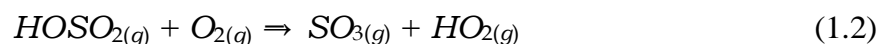
Partículas e gases ácidos também podem se depositar na superfície terrestre sem a necessidade de umidade, por meio de um processo chamado deposição seca. Nesse caso, partículas ácidas e gases provenientes de poluentes atmosféricos, como óxidos de enxofre e nitrogênio, se depositam diretamente em superfícies como rios, lagos, vegetação e construções. Dependendo das condições do ambiente, essa deposição pode acontecer rapidamente ou as partículas podem reagir durante o transporte, formando substâncias maiores que podem ser nocivas à saúde humana. A Figura 2 compara os tamanhos de PM_{2.5} e PM₁₀ com os tamanhos médios de um fio de cabelo humano (50-70µm) e grão de areia (90µm). As partículas respiráveis (PM_{2.5}) apresentam um maior perigo a saúde humana, pois permanecem em suspensão no ar por mais tempo. Quando inspiradas podem atingir as porções mais inferiores do trato respiratório onde estão situados os alvéolos pulmonares. Os constituintes do PM podem alcançar a corrente sanguínea, se espalhando pelo corpo e chegando até as células dos organismos vivos, causando efeitos deletérios diversos.

Figura 2 – Comparação do tamanho do PM_{2.5} e PM₁₀ com fio de cabelo e grão de areia

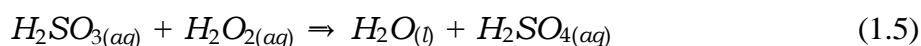
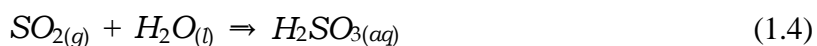
U.S. EPA (2013a).

1.1.4 Reatividade do dióxido de enxofre

O enxofre, devido à sua alta reatividade, participa de diversas reações químicas em processos atmosféricos. Embora reações na fase gasosa possam ocorrer, elas são menos frequentes devido à baixa probabilidade de colisões eficientes entre as moléculas nesse estado. A maioria das reações envolvendo enxofre acontece em interfaces, como na superfície de partículas suspensas ou em gotículas de água presentes na atmosfera. Nessas condições, compostos como o SO₂ podem ser oxidados, formando ácido sulfúrico (H₂SO₄), que desempenha um papel importante na formação de aerossóis e na ocorrência de chuva ácida. Além disso, a presença de catalisadores naturais, como metais presentes em partículas, pode acelerar essas reações, ampliando seu impacto nos processos atmosféricos e nas mudanças climáticas.²⁶⁻²⁸ A oxidação do SO₂ ocorre através das seguintes etapas de reação em fase gasosa, conforme representado nas reações 1.1, 1.2 e 1.3:



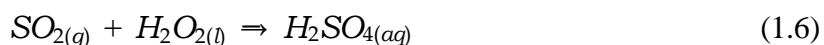
Reações ocorrendo em gotículas de água, como as presentes nas nuvens, são mais propensas a acontecer devido às condições favoráveis proporcionadas por esse meio. As gotículas de água formadas em atmosfera, facilitam a dissolução de gases e a interação entre moléculas, acelerando processos químicos, como a oxidação do SO_2 em ácido sulfúrico (H_2SO_4). Essas reações desempenham um papel crucial em fenômenos como a formação de chuva ácida e aerossóis, influenciando diretamente a química atmosférica e o clima global.^{29,30} A oxidação do SO_2 ocorre através das seguintes etapas de reação em fase aquosa de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conforme representado nas reações 1.4 e 1.5:



Quase todas as formas de enxofre, sejam gasosas ou particuladas, são reconhecidas como poluentes atmosféricos. Por essa razão, é crucial implementar políticas eficazes para controlar as emissões de compostos de enxofre na atmosfera. Paralelamente, é igualmente importante desenvolver métodos analíticos que sejam rápidos, confiáveis e de fácil aplicação para monitorar as emissões de SO_2 . O monitoramento contínuo desempenha um papel fundamental na avaliação do sucesso das políticas de controle adotadas, justificando a necessidade de métodos analíticos práticos, acessíveis e capazes de cobrir grandes áreas de estudo. Essas ferramentas são essenciais para assegurar a eficácia das medidas de redução de emissões e para proteger a qualidade do ar que respiramos.³¹⁻³³

1.1.4.1 Reação de oxidação com solução aquosa de peróxido de hidrogênio

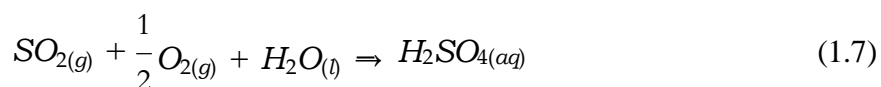
Através da queima de enxofre no ar, há a geração SO_2 . Esse gás reage com o de peróxido de hidrogênio, resultando na formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A oxidação do SO_2 com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ocorre através da seguinte reação, conforme representado na reação 1.6:



1.1.4.2 Reação de oxidação com água

A reação de formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em solução aquosa com oxigênio dissolvido (por meio de borbulhamento de oxigênio) ocorre em duas etapas principais. Primeiro,

o SO₂ é dissolvido em água, formando ácido sulfuroso (H₂SO₃). Em seguida, a adição de oxigênio dissolvido (através do borbulhamento) promove a oxidação do ácido sulfuroso, convertendo-o em ácido sulfúrico (H₂SO₄). Esse processo é amplamente utilizado em processos industriais para a produção de ácido sulfúrico, especialmente em ambientes controlados, onde é possível garantir a eficiência da reação e a pureza do produto final.^{34,35} A oxidação do SO₂ ocorre através das seguintes etapas de reação em fase aquosa, conforme representado na reação 1.7:



1.2 Legislação – Controle e Fiscalização

A legislação brasileira que se refere à qualidade do ar e ao dióxido de enxofre (SO₂) é a Resolução CONAMA n.º 491, de 2018. Esta resolução estabelece padrões de qualidade do ar para diversos poluentes, incluindo o SO₂. No Brasil, a legislação de referência da qualidade do ar é a Resolução CONAMA n.º 491, de 19 de novembro de 2018. A normativa dispõe sobre os padrões de qualidade do ar para os parâmetros Material Particulado - MP 10, Material Particulado - MP 2,5, Dióxido de enxofre (SO₂), Dióxido de nitrogênio (NO₂), Ozônio (O₃), Fumaça, Monóxido de carbono (CO), Partículas Totais em Suspensão (PTS) e Chumbo. Diversas autoridades de segurança e saúde ocupacional ao redor do mundo estabeleceram limites de exposição admissíveis ao dióxido de enxofre por inalação. Esses níveis de exposição são geralmente baseados em estudos epidemiológicos e toxicológicos realizados tanto em humanos quanto em animais, que avaliam os efeitos do SO₂ em diferentes períodos de exposição. Essas diretrizes consideram uma variedade de fatores, como a intensidade da exposição, a duração e a frequência, para garantir a proteção adequada dos trabalhadores e da população em geral. As regulamentações variam entre diferentes jurisdições, mas todas visam minimizar os riscos associados à exposição ao SO₂, conhecido por seus efeitos irritantes e potencial carcinogênico. Como resultado, esses níveis de exposição admissíveis são continuamente revisados e ajustados conforme novas evidências científicas emergem, garantindo a adequação das medidas de proteção à saúde humana.³⁶⁻³⁸

1.2.1 Limites de exposição ao SO₂

Os valores-limite são, em geral, divididos em duas categorias principais: exposição ocupacional, que ocorre em ambientes de trabalho, e exposição não ocupacional, típica de ambientes residenciais. O limite de exposição ocupacional (TLV) é frequentemente classificado em três tipos: média ponderada no tempo (TWA), limite de exposição de curto prazo (STEL) e valor teto (C), sendo este último o limite que não pode ser ultrapassado em nenhum momento.³⁹⁻⁴¹ Os principais efeitos para uma exposição limite de 24h ao SO₂ estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Efeitos do SO₂ à saúde em diferentes concentrações (média 24h)

Concentração de SO ₂ (µg/m ³)	Concentração de SO ₂ (ppm)	Situação
800	0,3	Atenção
1600	0,6	Alerta
2100	0,8	Emergência

Fonte: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Dio%CC%81xido-de-enxofre.pdf>

Os limites de exposição ao dióxido de enxofre são estabelecidos para proteger a saúde dos trabalhadores e da população em geral, considerando os efeitos adversos que a exposição a esse poluente pode causar. Assim, é fundamental o desenvolvimento de métodos e amostradores analíticos que garantam desempenho e qualidade nas análises, priorizando a saúde do operador e da população.

1.3 Desenvolvimento de método analítico

O desenvolvimento e a validação de metodologias analíticas são etapas essenciais para assegurar a precisão, confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados em análises químicas. Esses processos são fundamentais para garantir que os dados obtidos sejam consistentes e atendam aos padrões de qualidade exigidos. Para isso, temos alguns parâmetros que são de suma importância para a validação de métodos analíticos.⁴²⁻⁴⁴

- **Exatidão:** Refere-se à proximidade entre o valor medido e o valor verdadeiro. Um método analítico com alta exatidão produz resultados que refletem com fidelidade a quantidade real do analito presente na amostra.
- **Precisão:** Representa o grau de concordância entre os resultados obtidos em condições específicas, expressando a reprodutibilidade do método. A precisão pode ser subdividida em repetibilidade (mesmo operador, mesmas condições) e reprodutibilidade (diferentes operadores, diferentes condições).
- **Seletividade:** É a capacidade do método de medir com precisão o analito de interesse na presença de outros componentes, como impurezas, degradantes ou matriz complexa, sem interferência.
- **Linearidade:** Indica a capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito dentro de uma faixa especificada.
- **Faixa de Trabalho:** A faixa de trabalho é o intervalo de concentrações do analito em que o método apresenta linearidade, precisão e exatidão aceitáveis.

- **Limite de Detecção (LOD):** É a menor quantidade do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, com um nível aceitável de confiança. O LOD é importante para determinar a sensibilidade do método.
- **Limite de Quantificação (LOQ):** Refere-se à menor quantidade de analito que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis. O LOQ é crucial para garantir a confiabilidade dos resultados em baixas concentrações.
- **Robustez:** Define a capacidade do método de permanecer inalterado frente a pequenas variações em parâmetros operacionais, como temperatura, pH, ou tipo de solvente. A robustez é essencial para assegurar a consistência do método em diferentes condições de laboratório.

O método analítico apresentado neste estudo propõe quantificar o gás dióxido de enxofre (SO₂) presente no ar ambiente de forma rápida e confiabilidade. A proposta é reduzir ao máximo a manipulação de reagentes e da amostra coletada, simplificando o processo de análise. Dessa forma, o método busca garantir eficiência e precisão, além de minimizar possíveis erros que possam surgir devido a manuseios excessivos.

1.3.1 Métodos de análise de SO₂

A pré-concentração de gases, como o dióxido de enxofre (SO₂), tem sido realizada utilizando diferentes métodos. Entre eles, destacam-se frascos borbulhadores com soluções absorventes (conhecidos como impingers), tubos contendo sorventes sólidos (como carvão ativado, sílica gel ou Tenax) e superfícies impregnadas com reagentes específicos, como o carbonato de sódio (Na₂CO₃), especialmente para gases ácidos. Essas técnicas são amplamente empregadas para capturar e concentrar os gases antes da análise, garantindo maior sensibilidade e precisão nos resultados.⁴⁵⁻⁴⁷

O dióxido de enxofre (SO₂) pode ser medido no ar ou em gases de chaminé utilizando o método de titulação. Após a coleta do SO₂ e sua conversão em ácido sulfúrico (H₂SO₄), a quantidade de SO₂ é determinada por titulação. Entre os possíveis interferentes desse método estão a amônia livre, cátions solúveis em água e fluoretos, que podem afetar a precisão da análise.^{48,49}

Outra técnica utilizada para medir o dióxido de enxofre no ar é a colorimetria. Analisadores colorimétricos são dispositivos simples e altamente sensíveis, mas a intensidade da cor gerada pela reação pode ser influenciada por fatores como temperatura, pH, tempo de desenvolvimento da reação, pureza dos reagentes e a presença de interferentes atmosféricos.⁵⁰ Uma alternativa a esse método é a determinação condutimétrica, que pode ser realizada quando o dióxido de enxofre é absorvido em uma solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).⁵¹ Essa abordagem oferece uma maneira eficaz de quantificar o SO₂, minimizando possíveis interferências.

A análise condutimétrica é um método de fácil execução, com alta sensibilidade, resposta rápida, manutenção mínima e operação simples. No entanto, sua principal desvantagem é a suscetibilidade a interferências de gases que não são dióxido de enxofre (SO₂), mas que formam ou removem íons durante o processo.⁵²

Os analisadores amperométricos também são utilizados para medir o dióxido de enxofre no ar. Esses dispositivos medem a corrente elétrica necessária para manter uma concentração constante de titulante, à medida que o dióxido de enxofre reage e reduz o titulante. Esse método requer pouca manutenção, mas é limitado pela interferência de compostos que também reagem com o titulante.⁵³

As normas ambientais estão se tornando cada vez mais rigorosas, especialmente no que se refere aos níveis de enxofre no ar. Isso exige o desenvolvimento de técnicas analíticas novas, rápidas e confiáveis para a detecção desse elemento.⁵⁴ No entanto, a complexidade da composição do ar atmosférico, somada às baixas concentrações de compostos de enxofre presentes, torna o desenvolvimento desses métodos um grande desafio. Muitas vezes, as amostras coletadas precisam passar por várias etapas de tratamento antes de serem analisadas. Essas etapas geralmente incluem três fases principais: pré-concentração, separação e detecção.⁵⁵

Técnicas como cromatografia (líquida ou gasosa), espectrofotometria, quimioluminescência e fluorimetria são amplamente utilizadas para essas análises. No entanto, devido à complexidade das amostras e ao processo de preparação envolvido, essas técnicas podem ser demoradas e caras. Por isso, a busca por métodos mais rápidos e de menor custo impulsiona o desenvolvimento de novas abordagens, como sistemas de amostragem com soluções coletoras e sensores portáteis de detecção. Embora essas novas técnicas ofereçam vantagens em termos de agilidade e custo, elas também precisam ser validadas e otimizadas para garantir sua confiabilidade e reprodutibilidade, atendendo assim aos rigorosos padrões das normas ambientais.⁵⁶

1.3.2 Tipos de amostragem

Os principais tipos de amostragem para gases podem ser divididos em três categorias: amostragem passiva, amostragem ativa e amostragem contínua.

- 1) **Amostragem Passiva:** Utiliza a difusão natural do gás, sem a necessidade de bombas ou energia elétrica. O gás se difunde para dentro do amostrador, onde é capturado por um meio de coleta, como um adsorvente sólido ou líquido. Esse método é ideal para monitoramento de longo prazo, especialmente em locais onde não há acesso à energia elétrica.
- 2) **Amostragem Ativa:** Emprega uma bomba de sucção para puxar o ar contendo o gás para dentro de um amostrador. O gás é capturado em filtros, tubos adsorventes ou soluções líquidas. Esse método é adequado para coletas de curto prazo e situações que exigem

controle preciso do volume de ar coletado, permitindo maior flexibilidade e precisão nas medições.

- 3) **Amostragem Contínua:** Utiliza instrumentos automáticos que coletam e analisam os poluentes de forma contínua ao longo do tempo. Esses equipamentos fornecem dados em tempo real e são frequentemente empregados em estações de monitoramento de qualidade do ar, onde é necessário acompanhar variações instantâneas nas concentrações dos gases.

A escolha do método de amostragem depende das propriedades do gás, das condições do ambiente e dos objetivos da análise. Neste trabalho, será utilizada a amostragem ativa, devido ao uso de impingers (frascos borbulhadores) para a coleta e absorção do gás em solução líquida. A amostragem de ar ativa oferece diversos benefícios em comparação com métodos passivos, destacando-se pelo maior controle e precisão na coleta, uma vez que permite ajustes precisos de vazão e tempo de amostragem. Essa técnica apresenta alta eficiência na captura de diversos contaminantes, como partículas, gases e bioaerossóis, graças à possibilidade de utilizar diferentes meios de coleta, como filtros de membrana, tubos adsorventes e impingers. Além disso, é altamente versátil, podendo ser aplicada em ambientes industriais, laboratoriais e externos, garantindo melhor sensibilidade e limites de detecção mais baixos, o que é crucial para avaliar exposições ocupacionais e emissões ambientais.

1.3.2.1 Amostragem ativa

A amostragem ativa é uma técnica de coleta de ar que utiliza uma bomba de sucção para aspirar um volume específico de ar para dentro de um amostrador. Esse amostrador contém uma superfície ou material reativo, projetado para interagir quimicamente com o analito de interesse presente no ar. Durante o processo, o ar é continuamente puxado para dentro do dispositivo, e a análise subsequente da reação entre o analito capturado e a superfície reativa permite determinar a concentração do analito no ar amostrado.⁵⁷ A amostragem ativa é particularmente útil em ambientes onde as concentrações de analitos são muito baixas, pois possibilita a coleta de volumes maiores de ar, garantindo a detecção necessária. Além disso, é adequada para situações que exigem tempos de amostragem curtos, proporcionando resultados rápidos.⁵⁸ Por essas razões, é uma técnica preferida em cenários de monitoramento ambiental e ocupacional, onde a precisão e a eficiência são fundamentais.

1.3.3 Etapa de pré-concentração do analito

Conforme a definição da IUPAC, a pré-concentração é um processo pelo qual a razão de concentração de um analito, seja ele um microcomponente ou macrocomponente, é aumentada em relação ao restante da amostra. Esse aumento na concentração não apenas contribui para a melhoria do limite de detecção dos métodos analíticos, tornando possível identificar contaminantes em concentrações muito baixas.⁵⁹

A importância da pré-concentração na análise de ar é tão significativa que ela compete diretamente com a própria determinação analítica em termos de sua contribuição para a repetibilidade e exatidão dos resultados. Sem uma pré-concentração adequada, a detecção de contaminantes em baixas concentrações seria ainda mais desafiadora, comprometendo a qualidade e a confiabilidade dos dados obtidos. Portanto, a pré-concentração é um passo crítico que complementa e potencializa os métodos analíticos utilizados na análise de componentes traços da atmosfera.⁶⁰

Essa concentração também resulta em uma melhoria na qualidade e representatividade dos resultados obtidos, pois aumenta a probabilidade de detecção e quantificação adequadas, mesmo em amostras com concentrações extremamente baixas. Assim, a pré-concentração é uma etapa crucial para a realização de análises mais sensíveis e representativas, especialmente em cenários onde os componentes de interesse estão presentes em concentrações muito pequenas.

1.3.3.1 Impinger's

No processo de borbulhação, o gás é passado por um líquido, geralmente com alta afinidade química pelo composto a ser concentrado, permitindo que o gás se dissolva na solução líquida. O processo de pré-concentração envolve a coleta e concentração do analito de interesse em uma matriz mais simples e adequada para posterior análise laboratorial.

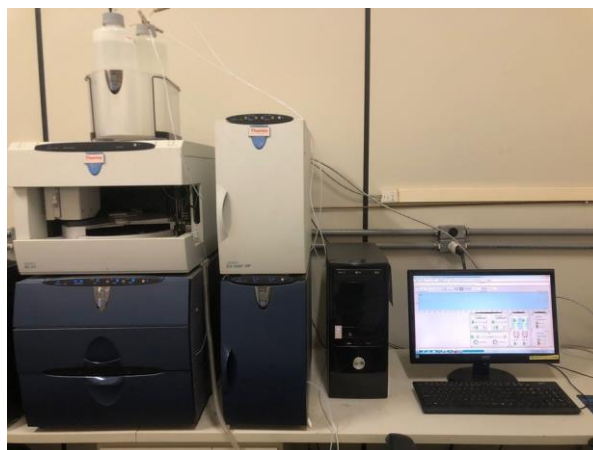
A amostragem com impingers envolve a passagem do ar através de um recipiente, geralmente de vidro, que contém uma solução líquida reagente específica. Essa solução é escolhida para dissolver ou reagir quimicamente com o gás de interesse presente no fluxo de ar. Este método é particularmente eficaz para gases que possuem alta solubilidade em líquidos ou que reagem prontamente com reagentes líquidos específicos. Por exemplo, gases como dióxido de enxofre (SO₂) podem ser absorvidos e neutralizados em soluções alcalinas. A amostragem com impingers é amplamente utilizada em análises ambientais e industriais para detectar e quantificar gases poluentes. Devido à sua capacidade de capturar gases reativos e solúveis de maneira eficaz, a amostragem com impingers é uma opção amplamente utilizada em monitoramentos de qualidade do ar e outras aplicações analíticas. O principal inconveniente da amostragem ativa é a evaporação do líquido que compõe a solução coletora. Em condições de baixa umidade do ar, a solução pode secar durante o processo de amostragem, comprometendo a eficiência da coleta e a precisão dos resultados. Esse problema é especialmente crítico em ambientes secos ou quando o tempo de amostragem é prolongado, exigindo atenção e ajustes no método para evitar perdas de volume e garantir a confiabilidade da análise.⁶¹ A figura 3 a seguir apresenta uma imagem de um Impinger comercial com capacidade de 30 ml.

Figura 3 – Imagem de um impinger convencional

Fonte: <https://chemglass.com/midget-impinger-graduated>

1.3.4 Etapa de separação e detecção do analito

A etapa de separação e detecção é fundamental para garantir a precisão e a confiabilidade de uma análise. A eficácia desses processos é decisiva para obter resultados que reflitam de maneira fiel à identificação correta dos compostos presentes em uma amostra. Uma das principais vantagens da cromatografia iônica como método de determinação está em sua capacidade de isolar o analito de interesse dos demais íons que podem estar presentes na amostra.^{62,63} Por isso, o método de determinação proposto neste estudo adotou a cromatografia de íons tanto como técnica de separação quanto de identificação dos íons presentes no material analisado. Essa abordagem oferece uma vantagem significativa em relação ao método convencional de detecção baseado na condutividade dos íons, pois permite uma separação mais eficiente e uma identificação mais precisa dos compostos de interesse. A figura 4 apresenta o cromatógrafo de íons utilizado neste estudo, modelo ICS-5000⁺ DP.

Figura 4 – Fotografia do cromatógrafo de íons utilizado neste trabalho.

Elaborado pelo Autor (2025).

1.4 Princípios da química verde

A química verde é uma abordagem sustentável na indústria química cujo objetivo é reduzir ou eliminar o uso de substâncias tóxicas e perigosas, tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. Além disso, busca minimizar a geração de resíduos e promover o uso mais eficiente de recursos naturais e energia. Essa abordagem propõe a transformação de processos industriais, tornando-os mais seguros, limpos e ecologicamente responsáveis. Com base em princípios como a prevenção de resíduos, a utilização de matérias-primas renováveis e o desenvolvimento de produtos químicos mais biodegradáveis, a química verde visa promover um ciclo produtivo mais sustentável e eficiente. Dessa forma, ela desempenha um papel fundamental no avanço da economia circular e na promoção do desenvolvimento sustentável. A seguir, estão listados os 12 princípios da química verde: ⁶⁴⁻⁶⁸

- 1) **Prevenção de resíduos:** Evitar a geração de resíduos é melhor que tratá-los ou descartá-los.
- 2) **Economia atômica:** Projetar sínteses químicas que maximizem a incorporação de todos os materiais utilizados no produto final.
- 3) **Síntese de produtos químicos mais seguros:** Desenvolver métodos de síntese que utilizem e gerem substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade.
- 4) **Design de produtos menos tóxicos:** Criar produtos químicos que realizem a função desejada, mas com menor toxicidade.
- 5) **Solventes e auxiliares mais seguros:** Minimizar o uso de substâncias auxiliares (como solventes) ou optar por alternativas mais seguras e ambientalmente amigáveis.
- 6) **Energia eficiente:** Reduzir o consumo de energia, preferindo processos em temperatura e pressão ambientes.
- 7) **Matérias-primas renováveis:** Priorizar o uso de matérias-primas renováveis em vez de recursos não renováveis, como petróleo.
- 8) **Redução de derivados:** Evitar o uso de grupos protetores ou modificações temporárias, que geram resíduos desnecessários.
- 9) **Catálise:** Preferir o uso de catalisadores (em vez de reagentes estequiométricos) para aumentar a eficiência das reações.
- 10) **Design para degradação:** Desenvolver produtos químicos que se degradem em substâncias inofensivas após o uso.
- 11) **Análise em tempo real para prevenção da poluição:** Monitorar processos em tempo real para evitar a formação de substâncias perigosas.

- 12) **Prevenção de acidentes:** Escolher substâncias e processos que minimizem o risco de acidentes, como vazamentos, explosões ou incêndios.

1.4.1 Avaliação do método pela métrica AGREE

Atualmente, o desenvolvimento de métodos que sigam os princípios da química verde é de extrema importância. Para avaliar e classificar esses métodos de forma objetiva, foram criadas métricas específicas, entre as quais se destaca o AGREE (Analytical GREENness Metric Approach and Software). Essa ferramenta permite quantificar o grau de sustentabilidade de um método analítico, considerando diversos critérios alinhados aos princípios da química verde, como eficiência energética, uso de solventes, geração de resíduos e toxicidade dos reagentes.^{69,70}

Neste trabalho, o método proposto será avaliado utilizando o software AGREE. Essa ferramenta analisou aspectos como: Uso de solventes e sua toxicidade, geração de resíduos químicos, consumo de energia, segurança dos reagentes e procedimentos e eficiência do método. Essa avaliação permitirá classificar o método em relação ao seu impacto ambiental e à sua aderência às práticas sustentáveis. Dessa forma, será possível garantir que o método contribua para a redução de danos ao meio ambiente e à saúde humana, alinhando-se aos objetivos da química verde. Na figura 5, apresenta-se uma representação ilustrativa de avaliação de um método utilizando a métrica AGREE.

Figura 5 – Avaliação de um método utilizando a métrica AGREE (meramente ilustrativo).



Retirado de: AGREE—Analytical GREENness Metric Approach and Software

Diante da necessidade de métodos analíticos mais eficientes e seguros para o operador, este trabalho visa desenvolver e avaliar novos amostradores e técnicas de análise. A seguir, serão apresentados os principais objetivos do estudo, os métodos propostos e os resultados alcançados, com destaque para a otimização do desempenho analítico e a redução de riscos à saúde do profissional durante o processo.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral: desenvolvimento de método analítico para amostragem de SO₂, composto por um micro amostrador e sua quantificação utilizando técnica de cromatografia de íons.

2.1 Objetivos específicos

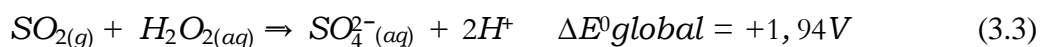
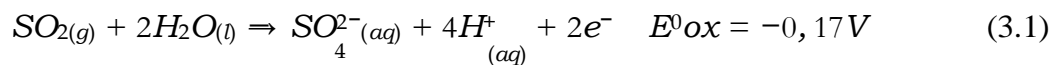
- Projeto e desenvolvimento do micro amostrador compacto e de baixo custo;
- Otimização das condições de trabalho de amostragem de SO₂;
- Método analítico proposto atenda os princípios da química sustentável;
- Levantamento dos parâmetros operacionais do micro amostrador e de seu desempenho analítico;
- Validação do micro amostrador proposto e aplicação do mesmo na determinação de SO₂ em ambientes reais.

3 METODOLOGIA DE TRABALHO

O objetivo deste projeto de pesquisa foi desenvolver um microamostrador para a coleta de dióxido de enxofre da atmosfera. A utilização de um microamostrador oferece a vantagem de, com um volume reduzido de coleta, atingir concentrações na amostra que sejam viáveis de determinar, mesmo em um curto período de amostragem. Para isso, a reação de fixação do SO₂ deve ser rápida e formar um produto estável, que possa ser quantificado posteriormente por meio de uma técnica analítica adequada.

A reação de oxidação do SO₂ para formar o íon sulfato (SO₄²⁻) ocorre de maneira rápida, e o produto resultante, o íon sulfato, é altamente estável. Essa característica torna o processo eficiente para a fixação e posterior determinação do SO₂, uma vez que a estabilidade do íon sulfato garante que ele possa ser quantificado com precisão por técnicas analíticas confiáveis. Essa propriedade é especialmente vantajosa para o desenvolvimento de métodos de amostragem e análise, como o microamostrador proposto neste projeto, que busca combinar eficiência, praticidade e precisão na detecção de SO₂ atmosférico.

As reações 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam os potenciais padrão de oxidação/redução (E°) para as reações do dióxido de enxofre (SO₂) com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em meio aquoso. Esses valores termodinâmicos descrevem a tendência relativa das espécies em sofrer oxidação ou redução sob condições padrão (25 °C, 1 atm, concentração 1 mol/L).



O principal desafio na determinação do produto por condutometria é a presença de outras espécies na atmosfera que, em solução aquosa, podem se comportar como íons interferentes. Para superar esse problema, optou-se pela determinação por cromatografia de íons, uma técnica que permite separar e eliminar os possíveis interferentes, garantindo maior precisão na análise.

A utilização de um microamostrador, desenvolvido a partir da adaptação de um vial (frasco) utilizado no cromatógrafo, combinada com uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como meio absorvente, mostrou-se uma solução eficiente para a determinação do analito. Após a amostragem, o vial (microamostrador) pode ser diretamente inserido no cromatógrafo, eliminando a necessidade de manipulação adicional da amostra. Essa abordagem reduz significativamente o risco de contaminação, comum durante o preparo convencional de amostras em laboratório, além de simplificar e agilizar o processo analítico.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e reagentes

- Peróxido de hidrogênio 30% (Synth);
- Água Ultrapura Tipo I - 18,2 MΩ.cm (Millipore Direct-Q 3 UV);
- Sulfato de sódio anidro (J.T. Baker);
- Nitrato de sódio (J.T. Baker);
- Nitrito de sódio (J.T. Baker);
- Fosfato de sódio (J.T. Baker);
- Cloreto de sódio (J.T. Baker);
- Algodão de vidro (Synth);
- Mangueira de Poliuretano 6 mm x 4 mm;
- Rotâmetros variados marca (Cole Parmer);
- Regulador de pressão de ar (Cole Parmer);
- Conexão rápida tipo T 6 mm;
- Cano de PVC 25 mm x 60 cm;
- Carvão ativo granulado (1 - 2 mm) - Êxodo científica;
- Sílica-gel azul (4 - 8 mm) P.A. (Synth);
- Seringa de polipropileno (10 e 20 ml);
- Torneiras de três vias;
- Conector LCX54-NY0 - 1/8 Male Slip Luer, Nylon, Natural;
- Conector MFA20-PP0 - 1/8 x 1/8 x 1/8 Barbed Fitting Tee, Polypropylene.
- Fita veda rosca "PTFE" 12 mm x 50 m (Firlon);
- Tubo de permeação de SO₂(Metronics Dynacal) - Part. NO. 140-633-0082-U35. Taxa de permeação: 130 ng/min ± 25% @ 35° C;
- Tubo de permeação de NO₂ (Metronics Dynacal) Part. NO. 140-633-0081-U35. Taxa de permeação: 98 ng/min ± 25% @ 35° C;

- Tubo de permeação de H₂S (Metronics Dynacal) Part. NO. 145-553-0110. Taxa de permeação: 20 - 100 ng/min \pm 25% @ 35° C;
- Vial 2,0 ml transparente - boca 8 mm, rosca;
- Tampa rosca, vial boca 8 mm (PTFE vermelho/Silicone branco pré-cortado);
- Micro Pipeta Eppendorf Research (100 - 1000 μ l);
- Micro Pipeta Gopet plus (20 - 200 μ l);
- Micro Pipeta Kasvi Plus (0,5 - 10 μ l);
- Ponteiros de micro pipeta Axygen Scientific - Pipet Tips T-300 (0,5 - 10 μ l).

4.2 Equipamentos

- Gerador de bolha Gilian Gilibrator 2 (Calibration System Standards Kits – Sensidyne);
- Banho termostático Microquímica modelo - MQBTC 99-20;
- Cromatógrafo de íons Dionex ICS-5000⁺DP;
- Balança Analítica AB204;
- Mini bomba de sucção Rolling Pump (3,0 - 6,0 V);
- Purificador de água Millipore Direct-Q 3 UV;
- Termômetro marca INCOTERM (0 - 200 °C \pm 1 °C).

4.3 Preparação de reagentes, amostras e soluções

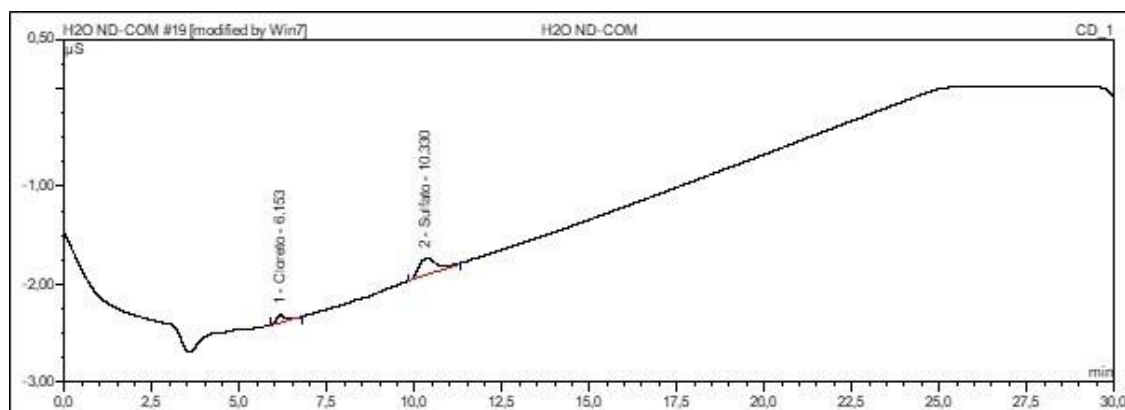
Para o preparo das soluções estoque, foram utilizados exclusivamente reagentes de grau P.A. (Pureza Analítica). Além disso, os procedimentos de preparação seguiram protocolos estabelecidos, que incluíram o uso de equipamentos devidamente calibrados e o controle das condições de temperatura e umidade, a fim de evitar variações que pudessem afetar a qualidade das soluções. Todas as soluções preparadas foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas em ambiente refrigerado, garantindo sua estabilidade e preservação.

4.3.1 Água ultrapura

As soluções aquosas utilizadas foram preparadas empregando água - tipo 1 recém deionizada pelo sistema Direct-Q 3 UV (Millipore). A água tipo 1, considerada de alta pureza, pode ser obtida por meio de processos de purificação como destilação, osmose reversa e troca

iônica. Esses métodos resultam em uma água livre de contaminantes orgânicos e inorgânicos, com uma resistividade de 18,2 M Ω .cm a 25 °C. Para garantir a pureza da água utilizada nos experimentos, um teste preliminar foi realizado. O cromatograma da água empregada na preparação dos reagentes é apresentado na figura 6, demonstrando a ausência de contaminantes e confirmando sua adequação para uso nas análises.

Figura 6 – Cromatograma da água utilizada para preparo de soluções



Elaborado pelo autor (2025).

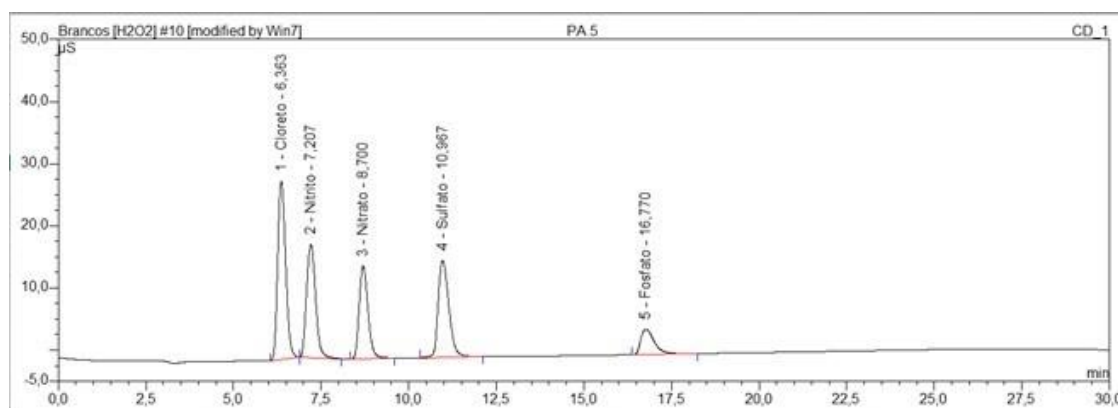
4.3.2 Determinação de íons por cromatografia de íons

As condições utilizadas no cromatógrafo de íons Thermo Scientific ICS 5000⁺ foram: Detector condutimétrico capilar, supressora autorregenerante capilar ACES300 e gerador de eluente EGC-KOH, com programa de eluição gradiente com hidróxido de potássio, com variação da concentração de base de 2 a 50 mmol.L⁻¹ com a rampa de concentração variando de 0-10 min. (2-10 mmol.L⁻¹), 10-20 min. (10-45 mmol.L⁻¹), 20-21 min. (45-50 mmol.L⁻¹), 21-21, 1 min. (50-2 mmol.L⁻¹) e 21, 1-30 min. (2-2mmol.L⁻¹). Coluna capilar IonPac AS-19 (0,4 x 250 mm) e coluna de guarda AG-19 (0,4 x 50 mm), fluxo de 0,25 ml.L⁻¹. Tempo de corrida de 30 minutos e sistema automático de amostragem (Dionex AS-AP).

4.3.2.1 Identificação dos picos

Para garantir a confiabilidade de um método analítico por cromatografia de íons, é essencial verificar se a separação e identificação dos picos obteve resultado satisfatório. Para isso, utilizou-se uma solução padrão de ânions de concentração de 3,0 ppm previamente preparada, empregando a coluna capilar IonPac AS-19 para separação. Observou-se que as condições cromatográficas utilizadas resultaram em uma boa resolução dos picos correspondentes a cada um dos íons presentes. O cromatograma obtido da solução padrão exibiu picos bem definidos e adequadamente separados, conforme ilustrado na figura 7. Na tabela 2, é apresentado o tempo de retenção de cada ânion analisado neste trabalho.

Figura 7 – Cromatograma dos ânions utilizando cromatógrafo de íons Thermo Scientific ICS 5000, sistema isocrático, eluente $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$ 20 mmol.L^{-1} , fluxo 0,250 ml.min^{-1} . Concentração de 3,0 ppm. Analitos: Cloreto (1), Nitrito (2), Nitrato (3), Sulfato (4), Fosfato (5).



Elaborado pelo autor (2025). Software: Chromelion 6.8

Tabela 2 – Tempo de retenção dos ânions analisados

Ânions	Tempo de retenção (min.)
Cloreto (Cl^-)	6,36
Nitrito (NO_2^-)	7,21
Nitrato (NO_3^-)	8,70
Sulfato (SO_4^{2-})	10,97
Fosfato (PO_4^{3-})	16,77

Elaborado pelo autor (2025).

Desta forma, é possível notar que os resultados obtidos na análise por cromatografia iônica demonstraram um desempenho satisfatório do método, com separação eficiente dos analitos de interesse. A resolução adequada entre os picos ($R_s > 1,5$), a simetria dos mesmos e a ausência de interferências indicam que o método apresenta boa seletividade e especificidade.

A linearidade ($R^2 > 0,995$) e a precisão ($\text{RSD} < 5\%$) confirmaram a robustez da técnica, atendendo aos critérios de validação metodológica.

4.3.3 Preparo de solução padrão para curva de calibração

Inicialmente, foram preparadas soluções aquosas com concentração de 1000 partes por milhão (ppm) para os ânions cloreto (Cl^-), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) e fosfato (PO_4^{3-}). Essas soluções foram então diluídas para atingir uma concentração de 10 ppm. A partir dessas diluições, foram preparadas soluções com concentrações variando entre 0,5 e

3,0 ppm, visando estabelecer curvas de calibração para cada um dos ânions analisados. Essa abordagem permite quantificar com precisão as concentrações desses íons nas amostras.

Para exemplificação dos cálculos empregados para o preparo de soluções com concentração conhecida, é demonstrado a seguir os cálculos realizados para o preparo de uma solução de cloreto (Cl^-). Para isso, foi utilizado cloreto de sódio da marca J.T. Baker, com pureza de 99,97%.

Igualando a massa molar do NaCl com a massa molar do ânion cloreto, podemos calcular qual a massa de NaCl que equivale a 1,0 g do ânion cloreto (1 g/L equivale a uma concentração de 1000 ppm). Conforme demonstra a equação 4.1.

$$\begin{aligned} 58,44g(\text{NaCl}) &- 35,45g(\text{Cl}^-) \\ x &- 1,00g(\text{Cl}^-) \\ x &= 1,65g(\text{NaCl}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Assim, será necessário pesar 1,65 g de NaCl. Porém, como o reagente utilizado possui uma pureza de 99,97%, é necessário realizar a sua correção de pureza para 100%. Conforme demonstra a equação 4.2.

$$\begin{aligned} 1,65g(\text{NaCl}) &- 99,97\% \\ y &- 100\% \\ y &= 1,65g(\text{NaCl}) \end{aligned} \quad (4.2)$$

A massa calculada anteriormente refere-se ao preparo de uma solução com volume total de 1L. Portanto, a massa de analito necessário para preparo de 0,1L de solução é apresentada na equação 4.3.

$$\begin{aligned} 1,65g(\text{NaCl}) &- 1,0L \\ z &- 0,1L \\ z &= 0,165g(\text{NaCl}) / 0,1L \end{aligned} \quad (4.3)$$

O raciocínio apresentado foi empregado para a preparação dos outros ânions de interesse. Os cálculos de correção de pureza e massa final pesada é apresentado a seguir na tabela 3.

Tabela 3 – Valores da massa molar, pureza e massa final para o preparo de soluções.

Ânions	Massa molar sal (g/mol)	Massa molar ânion (g/mol)	Pureza (%)	Massa final pesada (g)
Cloreto (Cl ⁻)	58,44	35,45	99,97	0,165 ± 0,001
Nitrito (NO ₂ ⁻)	69,00	46,00	99,40	0,151 ± 0,001
Nitrato (NO ₃ ⁻)	85,00	62,00	99,26	0,138 ± 0,001
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	142,04	96,06	100,00	0,148 ± 0,001
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	138,00	94,97	99,10	0,147 ± 0,001

Elaborado pelo autor (2025).

4.3.4 Preparo de solução coletora do método de referência

A solução coletora foi preparada utilizando como referência o método descrito no livro *Methods of Air Sampling and Analysis*, de James P. Lodge, no Método 704C, “Determination of Sulfur Dioxide Content of the Atmosphere (Hydrogen Peroxide Method)”, na página 503. Para o método de referência, foram preparadas: solução padrão aquosa de solução de ácido clorídrico (HCl 0,6 N) e solução de H₂O₂ (0,6% v/v). Para este trabalho, foi inicialmente preparado uma solução de H₂O₂ com concentração de 1,0% v/v, que será posteriormente diluída para a obtenção de soluções com concentrações menores, conforme necessário para a análise. A solução de H₂O₂ utilizada foi padronizada por meio do método de titulação por permanganometria. Para o preparo de Solução HCl 0,6 N. É necessário pipetar 5 ml de HCl concentrado (aproximadamente 12 N) em um recipiente de 100 ml e diluir até o menisco. Solução de H₂O₂ (0,6% v/v) - 20 ml de H₂O₂ 30% em balão de 1L. Pipetar 0,1 ml de HCl 0,6 N. Armazenar por até 30 dias em temperatura de até 40° C para não ter efeito na eficiência de coleta da solução coletora.

4.3.4.1 Solução coletora com concentrações variadas

Outro parâmetro crucial a ser considerado é a determinação da concentração otimizada da solução coletora a ser utilizada neste método. Para identificar a melhor concentração para a coleta de SO₂, adotou-se como referência o método descrito no livro *Methods of Air Sampling and Analysis*, de James P. Lodge, especificamente no Método 704C, na página 503.

Inicialmente, foi preparada uma solução coletora com concentração de 1,0% de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), seguindo as diretrizes do método mencionado. A partir dessa solução, foram realizadas diluições para obter concentrações de 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0%. Essas soluções diluídas foram empregadas em experimentos de coleta e análise de parâmetros, visando avaliar a eficiência do processo de captura de SO₂ em diferentes concentrações de H₂O₂, bem como em soluções neutras e ácidas. Essa abordagem permitiu identificar a concentração ideal da solução coletora para maximizar a eficiência de coleta do analito.

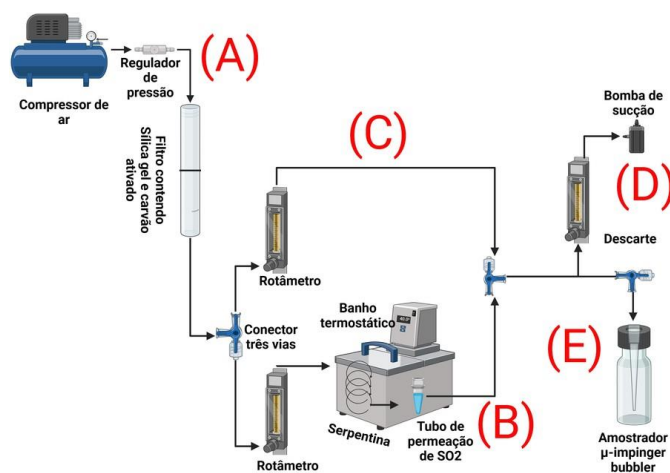
4.4 Montagem de sistema para geração de atmosfera de concentração variável e padronizada de SO₂

A preparação de padrões gasosos ou atmosferas com concentrações conhecidas para o estudo de contaminantes atmosféricos é uma tarefa complexa e desafiadora, exigindo atenção rigorosa ao controle de diversas condições de trabalho. Dentre as principais, destacam-se: manutenção de temperatura constante, pressão uniforme, ausência de reações químicas entre os componentes, volume fixo ou controlado, e eliminação de contaminantes ou impurezas. O objetivo é desenvolver um sistema que ofereça alta reprodutibilidade e precisão nos resultados, além de ser, preferencialmente, um processo simples e de fácil operação. Esses critérios são essenciais para garantir a confiabilidade dos dados obtidos e a aplicabilidade do método em estudos ambientais e analíticos.^{71,72}

Os métodos dinâmicos consistem em sistemas que geram continuamente padrões gasosos, utilizando um fluxo de gás que é constantemente contaminado por um componente químico de interesse, cuja geração é controlada de forma precisa. Dentre as técnicas mais conhecidas e utilizadas no método dinâmico, destacam-se: o método de injeção, o método das transformações químicas e o método de permeação. Cada uma dessas técnicas oferece vantagens específicas, dependendo das características do analito e das condições experimentais, sendo amplamente empregadas na preparação de atmosferas padrão para estudos de contaminantes atmosféricos e calibração de equipamentos.^{71,72}

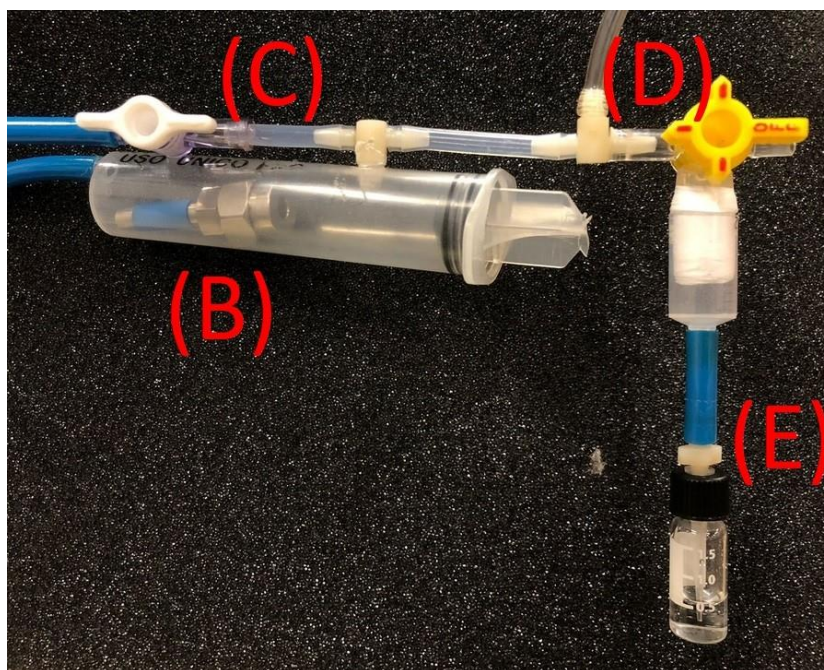
A figura 8 apresenta uma representação esquemática do sistema de geração de atmosfera padrão de SO₂ utilizado neste trabalho, dividido em cinco áreas principais: (A) Geração de ar limpo e seco, (B) Emissão padronizada de SO₂, (C) Diluição do padrão gasoso de SO₂ para amostragem, (D) Descarte de SO₂ residual e (E) Sistema de amostragem. Essa divisão permite um controle e variação de cada etapa do processo, garantindo a geração de uma atmosfera padrão com concentrações conhecidas e estáveis de SO₂.

Figura 8 – Sistema de geração de atmosfera padrão de SO₂.



O sistema de conexão para diluição do padrão gasoso de SO_2 para amostragem (C), o descarte de SO_2 residual (D) e o sistema de amostragem (E) são ilustrados na figura 9.

Figura 9 – Sistema de conexão do gás de diluição com atmosfera padrão de SO_2 , além da conexão para descarte e amostragem.



Elaborado pelo Autor (2025).

4.4.1 Calibração da vazão de ar

A calibração da vazão de ar foi realizada com o auxílio de um medidor de vazão Gilian Gilibrator-2 Calibration, conhecido como “bolhômetro”, um instrumento utilizado como padrão primário para calibrar os rotômetros do sistema. O funcionamento do bolhômetro baseia-se na medição da vazão por meio de um filme de sabão que se desloca ao longo de um tubo com dimensões conhecidas. O tempo de deslocamento do filme é registrado por dois sensores: o primeiro é acionado quando o filme passa pela marca inicial, e o segundo detecta sua passagem pela marca final. Com base nesse intervalo de tempo, a vazão é calculada e exibida no visor do dispositivo. Antes de cada medição de borbulhamento para os pontos da curva de calibração, a vazão que atingiria o vial era verificada no bolhômetro, garantindo a confiabilidade dos dados obtidos durante o processo de calibração e medição. Dessa forma, o bolhômetro assegura a precisão e a exatidão das medições de vazão realizadas pelos rotômetros. A figura 10 apresenta uma imagem real do medidor de vazão gerada, tipo bolhômetro.

Figura 10 – Gerador de bolha Gilian Gilibrator 2 Calibration System Standard Kits – Sensidyne – utilizado como medidor de vazão padronizado.



Elaborado pelo autor (2025)

A medição e o ajuste da vazão de ar foram realizados com o auxílio de rotâmetros da marca Cole Parmer. Os rotâmetros são instrumentos secundários para medição de vazão, que operam com base na passagem do ar ao redor de uma esfera de massa e densidade conhecidas. À medida que o fluxo de ar aumenta, a esfera se desloca verticalmente dentro de um tubo cônico, indicando a vazão correspondente em uma escala graduada. Para garantir a precisão das medições, os rotâmetros foram previamente calibrados utilizando um bolhômetro (Gilian Gilibrator-2), que serve como padrão primário. Essa calibração assegurou que as leituras de vazão estivessem dentro dos parâmetros desejados, contribuindo para a confiabilidade dos dados obtidos durante os experimentos. A figura 11 apresenta uma imagem dos rotâmetros utilizados neste trabalho.

Figura 11 – Rotâmetro Cole Parmer (Meramente Ilustrativo)

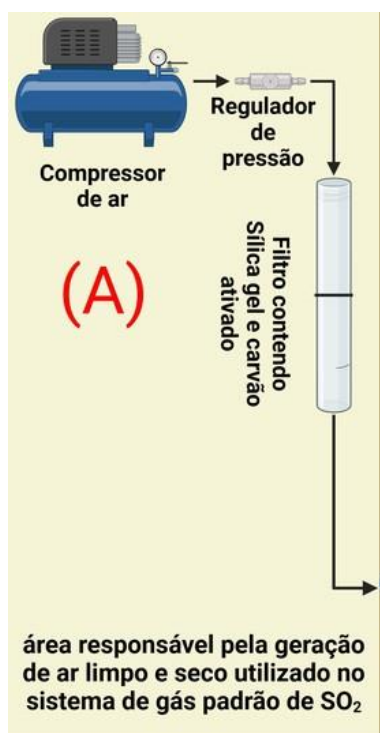


Fonte: <https://www.amazon.ae/Cole-Parmer-65-mm-Correlated-Flowmeter-high-res/dp/B00NG2V4MM>

4.4.2 Geração de ar limpo e seco

Ao realizar análises de gases em baixas concentrações, é fundamental utilizar reagentes de alta pureza, bem como equipamentos devidamente limpos e isentos de contaminantes. Para garantir a precisão dos resultados, é imprescindível criar uma atmosfera controlada, livre de interferentes como material particulado, umidade, compostos orgânicos e outros agentes que possam comprometer as medições. Esse ambiente livre de impurezas é essencial para assegurar a confiabilidade e a sensibilidade das análises, permitindo a detecção de concentrações extremamente baixas de substâncias. A figura 12 apresenta o esquema de construção desse sistema de atmosfera controlada.^{73,74}

Figura 12 – Área destacada representa a parte do sistema de geração de ar limpo (A).



Elaborado pelo Autor (2024). Criado em <https://BioRender.com>.

A área destacada refere-se à etapa de (A) Geração de ar limpo e seco. Os componentes utilizados incluem um compressor de ar, conectado a uma unidade de filtragem que consiste em um cilindro de PVC. Esse cilindro é preenchido com carvão ativado, sílica-gel azul e algodão de vidro, conforme ilustrado na figura 13. A fim de assegurar resultados precisos e isentos de contaminação, o sistema de filtragem de ar passou por limpeza, troca de componentes e regeneração mensalmente.

Figura 13 – Filtro para purificação de ar, contendo carvão ativado, sílica-gel e algodão de vidro.



Elaborado pelo Autor (2025). Criado em <https://BioRender.com>.

A descrição detalhada da função e aplicação de cada componente utilizado é apresentada a seguir:

- **Cano de PVC:** Material resistente a corrosão, intempéries, produtos químicos e vibrações mecânicas. Possui elevada durabilidade, facilidade de manuseio e custo-benefício. Utilizado como “corpo” do sistema de filtração do ar.
- **Carvão Ativo:** Um sólido apolar, utilizado para a adsorção de compostos apolares, como benzeno e outros hidrocarbonetos voláteis. Sua estrutura porosa permite capturar de forma eficaz essas substâncias, contribuindo para a purificação do ar utilizado.
- **Sílica-Gel Azul:** Um sólido polar, empregado para a adsorção de gases polares, especialmente para água (H₂O). Também fornece uma indicação visual de saturação da umidade através da mudança de cor, auxiliando no controle da umidade do ar utilizado neste trabalho.
- **Algodão de Vidro:** Utilizado para a filtração química, o algodão de vidro retém partículas maiores e serve como um filtro, protegendo os outros componentes do sistema de filtragem contra contaminação por partículas sólidas.

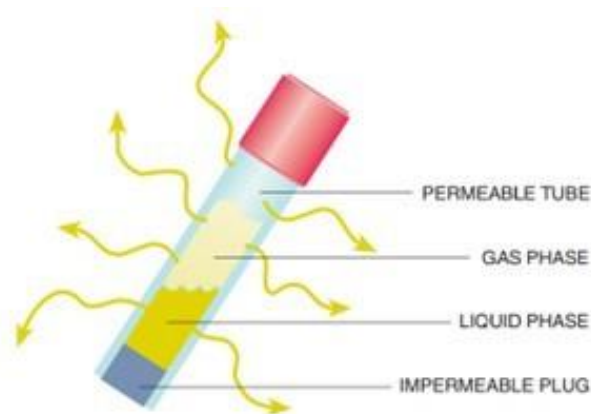
Essa combinação de materiais permite a remoção eficiente de diversas impurezas do ar, criando uma atmosfera controlada adequada para análises de gases em baixas concentrações.

4.4.3 Emissão de massa padronizada de SO₂ (método de permeação)

A emissão de massa padronizada de gases é essencial em diversas áreas industriais, científicas e ambientais. O método utilizado neste trabalho, conhecido como método de permeação, permite a liberação controlada e uniforme da massa de gases de interesse por meio de uma membrana permeável, garantindo uma taxa de emissão (massa/tempo) constante e conhecida, representado na figura 14. A utilização do método de permeação assegura leituras precisas de detectores e analisadores de gases, fundamentais para o monitoramento ambiental e o controle de qualidade. Para a pesquisa científica, a emissão controlada de gases é crucial para a

reprodutibilidade de experimentos, permitindo estudos detalhados de interações químicas e físicas. Por fim, na segurança ocupacional, a permeação contribui para a calibração de equipamentos de detecção de gases tóxicos, prevenindo acidentes e garantindo ambientes de trabalho seguros. A precisão, estabilidade e flexibilidade do método o tornam indispensável em aplicações que exigem controle rigoroso e constante de gases.^{75,76,77} A vazão de permeação em tubos de padrões gasosos refere-se à taxa controlada em que um gás atravessa a parede permeável do tubo (geralmente de polímero), liberando quantidades precisas do composto para aplicações como calibração de analisadores ambientais e geração de misturas gasosas de baixa concentração. Essa vazão, expressa em unidades como ml/min, $\mu\text{g}/\text{min}$ ou nmol/min , depende de fatores como temperatura, pressão, material e espessura do tubo.

Figura 14 – Esquema de funcionamento de tubo de permeação modelo “Tubular Device” para compreensão.

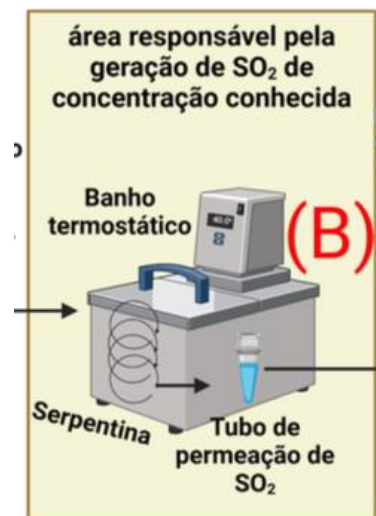


Retirado de: <https://www.vici.com/calib/permtube.pdf>

A figura 15 exhibe, na área destacada, a parte do sistema responsável pela emissão padronizada de SO_2 (B) empregando o método do tubo de permeação. Os componentes utilizados incluem um banho termostático da marca Microquímica, modelo MQBTC 99-20, utilizado para o controle e regulação de temperatura. Esse equipamento permite a realização de testes com gases em diferentes temperaturas de trabalho, atuando na faixa térmica adequada ao tubo de permeação utilizado.

Após o ajuste de vazão pelos rotâmetros, o gás segue pelo caminho C1. Ele passa por uma serpentina de 1,5 m de comprimento, composta por mangueira de poliuretano de 6 mm x 4 mm, localizada dentro do banho termostático. Esse percurso garante que o gás atinja a temperatura de trabalho desejada. O tubo de permeação garante uma emissão controlada de SO_2 somente quando operado em temperaturas de até 30 °C. Por este motivo, a temperatura foi mantida dentro deste limite durante todo o processo.

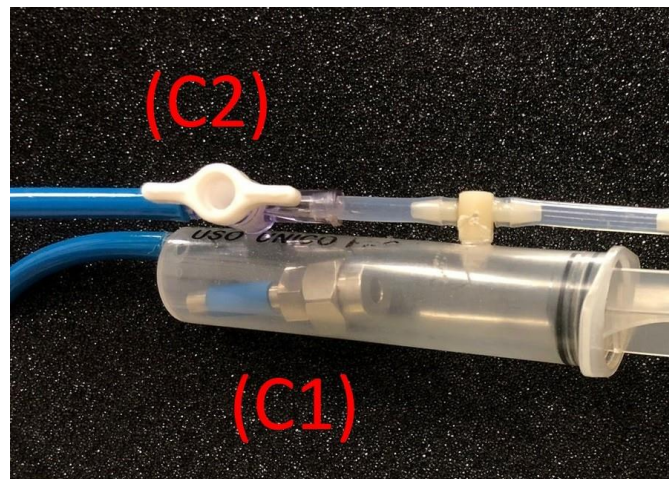
Figura 15 – Área destacada representa a parte do sistema responsável pela emissão padronizada de SO_2 .



Elaborado pelo Autor (2025). Criado em <https://BioRender.com>.

Na figura 16, observa-se que o gás de trabalho percorre seu caminho passando por uma seringa de polipropileno de 20 ml, a qual contém o tubo de permeação. Na extremidade oposta, um conector MFA20-PP0 é utilizado para conectar o gás padrão gerado na área (B) ao gás de diluição que vem do caminho (C2), conforme explicado com mais detalhes na seção 4.4.4.

Figura 16 – Câmara para geração de atmosfera padronizada.



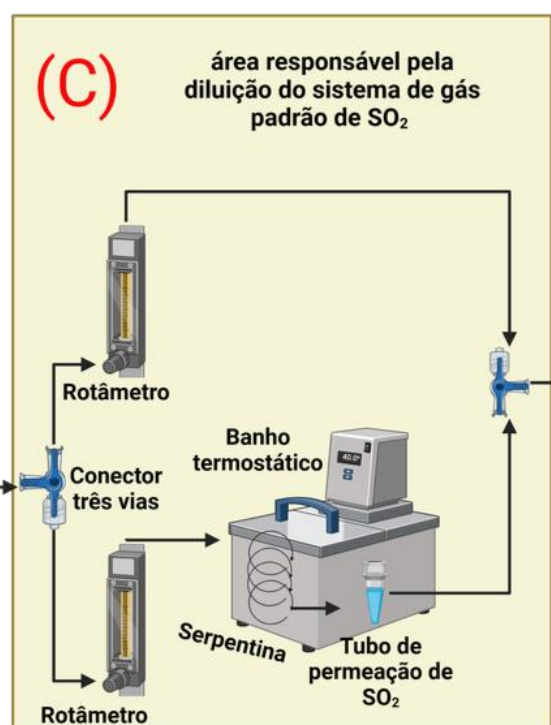
Elaborado pelo Autor (2025).

O método consiste na utilização de um tubo de permeação de SO_2 acoplado no interior de um cilindro de seringa de 20 mL, conectado a um sistema que mistura o gás de diluição (C1) com a atmosfera padrão de SO_2 (C2), permitindo a diluição controlada do padrão gasoso para avaliação de seus parâmetros em diferentes concentrações. Esta configuração possibilita a geração de concentrações precisas e reprodutíveis, facilitando a análise sistemática do gás em diversas faixas de concentração.

4.4.4 Diluição do padrão gasoso de SO₂ para produção de diferentes concentrações

A diluição do padrão gasoso é realizada combinando linhas de gases com vazões conhecidas. A linha de gás que passa pelo tubo de permeação (C1) gera uma concentração específica do analito. Em seguida, essa linha é conectada a uma linha de gás limpo (C2), resultando em uma concentração mais diluída do analito. Conforme indicado na figura 17, na área destacada. Neste experimento, uma alíquota do gás diluído é utilizada para amostragem, enquanto o restante do gás gerado é descartado.

Figura 17 – Sistema de diluição de atmosfera padrão de SO₂ (C).



Elaborado pelo Autor (2025). Criado em <https://BioRender.com>.

A tabela 4, demonstra como se variou a concentração de SO₂ mantendo uma vazão de amostragem constante. Para isso, utiliza-se uma mini bomba de sucção Rolling Pump (3,0 - 6,0 V), posicionada ao final do sistema na área (D). Essa bomba permite descartar o volume de ar em excesso após a adição do gás para diluição. Em sistemas de amostragem de ar, a vazão de diluição refere-se à vazão controlada de um gás limpo o qual é misturado à amostra de ar para reduzir a concentração dos analitos a níveis adequados para análise. Já a vazão de descarte corresponde à porção da vazão total que não é direcionada para o sistema, liberada para o ambiente ou descartada, garantindo que apenas o volume necessário seja analisado. Processo que será detalhado na próxima seção.

Tabela 4 – Valores de concentração de SO₂ de amostragem para vazão de amostragem constante.

Volume de diluição total (L.min ⁻¹)	Vazão pela permeação (C1) (L.min ⁻¹)	Vazão de diluição (L.min ⁻¹)	Vazão de descarte (L.min ⁻¹)	Vazão amostragem (L.min ⁻¹)
0,5	0,5	0,0	0,0	0,5
0,6	0,5	0,1	0,1	0,5
0,7	0,5	0,2	0,2	0,5
0,8	0,5	0,3	0,3	0,5
0,9	0,5	0,4	0,4	0,5
1,0	0,5	0,5	0,5	0,5

Elaborado pelo autor.

Para determinar a concentração real de SO₂, é necessário calcular o volume ocupado por 1,0 mol de dióxido de enxofre nas condições específicas deste estudo. Para isso, utilizamos a Lei dos Gases Ideais, que relaciona pressão, volume, temperatura e quantidade de gás em mols. Essa lei permite calcular o volume do gás aplicando os valores das condições experimentais. A Equação 4.4, apresentada a seguir, descreve essa relação:

$$P.V = n.R.T \quad (4.4)$$

Onde:

- P = pressão (atm),
- V = volume (L),
- n = quantidade de matéria (Mol),
- R = constante dos gases ideais,
- T = temperatura em Kelvin (K).

Para determinar o volume ocupado pelo gás, reorganizamos a fórmula da Lei dos Gases Ideais, isolando o volume (V) como a variável de interesse. Esse rearranjo da equação é apresentado a seguir na Equação 4.5:

$$V = \frac{n.R.T}{P} \quad (4.5)$$

Após reorganizar a equação, podemos substituir os valores experimentais conhecidos para calcular o volume do gás. Esse processo é ilustrado na Equação 4.6, onde as variáveis — pressão, temperatura e quantidade de gás — são substituídas pelos valores específicos deste estudo. Com isso, obtemos o volume que o gás ocupa nas condições experimentais definidas.

$$V = \frac{1,0 \text{ mol} \times 0,082 \times 303,5 \text{ K}}{1,0 \text{ atm}} = 24,887 \text{ L} \quad (4.6)$$

Portanto, sabemos que 1,0 mol de dióxido de enxofre (SO₂), a uma temperatura de 30 °C e sob uma pressão de 1,0 atm, ocupa um volume de 24,887 L. No entanto, como estamos trabalhando com uma emissão padrão em nanomol (nmol) de SO₂, é necessário ajustar o cálculo para essa quantidade. Esse ajuste é demonstrado na Equação 4.7, apresentada a seguir.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol SO}_2 &= 24,887 \text{ L} \\ 2,03 \times 10^{-9} \text{ mol SO}_2 &= y \\ y &= 5,05 \times 10^{-8} \text{ L} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Após determinar o volume ocupado por 2,03 nmol de SO₂, o próximo passo é calcular a concentração do gás produzido. A concentração é obtida pela razão entre o volume de SO₂ e o volume total do gás gerado. Esse cálculo é apresentado na Equação 4.8, demonstrada a seguir.

$$C = \frac{V_{\text{olumeso}_2}}{V_{\text{olumentotal}}} \quad (4.8)$$

Para calcular a concentração final de SO₂ em ppbv (partes por bilhão em volume), divide-se o volume de SO₂ pelo volume total da mistura gasosa e multiplica-se o resultado por 10⁹. Essa conversão é essencial para expressar a concentração de SO₂ em uma unidade adequada para análises ambientais, especialmente em casos de baixas concentrações. Substituindo os valores na Equação 4.9, obtém-se uma concentração de 1010 ppbv de SO₂ para uma vazão de 0,05 L.min⁻¹.

$$C = \left(\frac{5,05 \times 10^{-8} \text{ L}}{0,05 \text{ L}} \right) \times 10^9 = 1010 \text{ ppbv/SO}_2 \quad (4.9)$$

Dessa forma, foi preparada uma solução gasosa com um volume total de 0,05 L, gerado em 1 minuto de gás limpo passando pela câmara que contém o tubo de permeação. Isso resultou em uma concentração de 1010 ppbv de SO₂. Ao variar as vazões de ar limpo, é possível obter diferentes concentrações de SO₂. A tabela 5, mostra a relação entre o volume de diluição utilizado e a concentração final de SO₂ no gás produzido.

Tabela 5 – Valores de concentração de SO₂ geradas na câmara de permeação.

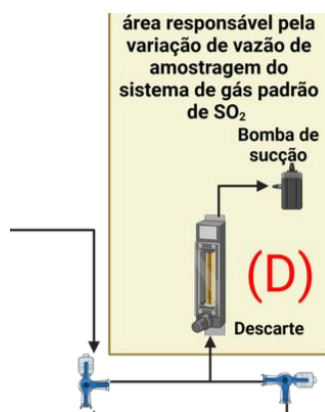
Volume da solução de conc. conhecida de SO ₂ (L min ⁻¹)	Concentração de SO ₂ (ppbv)	Concentração de SO ₂ (µg/m ³)
0,05	1010	2645
0,10	505	1322
0,20	252	660
0,30	168	440
0,40	126	330
0,50	101	264
0,60	84	220
0,70	72	188
0,80	63	165
0,90	56	147
1,00	50	131

Elaborado pelo autor (2025).

4.4.5 Variação de vazão de amostragem do padrão gasoso de SO₂

A vazão de amostragem é um parâmetro essencial em sistemas analíticos, pois determina a velocidade com que os analitos são coletados ou adsorvidos ao passar por um amostrador. Esse parâmetro impacta diretamente a quantidade de analito coletada, influenciando o tempo de amostragem e a qualidade dos resultados, incluindo precisão e exatidão. Neste estudo, a variação da vazão de amostragem foi controlada utilizando uma mini bomba de sucção, posicionada ao final do sistema na área (D), como ilustrado na figura 18.

Figura 18 – Área destacada representa a parte do sistema responsável pelo descarte da atmosfera padrão de SO₂ produzida.



Elaborado pelo Autor (2025). Criado em <https://BioRender.com>.

A inclusão desse componente na linha final do gás permite um descarte controlado de parte do volume total produzido. Isso possibilita a coleta da alíquota de ar necessária para análise e o descarte do excesso não utilizado. Dessa forma, a vazão de amostragem do sistema pode ser controlada com precisão. A figura 20 apresenta uma imagem da bomba utilizada neste trabalho.

Figura 19 – Mini bomba de sucção Rolling Pump (3,0 - 6,0 V)



Elaborado pelo Autor (2025).

A tabela 6 demonstra variação de vazão de amostragem, mantendo uma concentração constante de SO₂ no gás produzido.

Tabela 6 – Valores de vazão de amostragem a concentração constante 50,5 ppbv SO₂.

Volume de diluição total (L.min ⁻¹)	Vazão de permeação (L.min ⁻¹)	Vazão de diluição (L.min ⁻¹)	Vazão de descarte (L.min ⁻¹)	Vazão de amostragem (L.min ⁻¹)
1,0	0,5	0,5	0,9	0,1
1,0	0,5	0,5	0,8	0,2
1,0	0,5	0,5	0,7	0,3
1,0	0,5	0,5	0,6	0,4
1,0	0,5	0,5	0,5	0,5

Elaborado pelo autor.

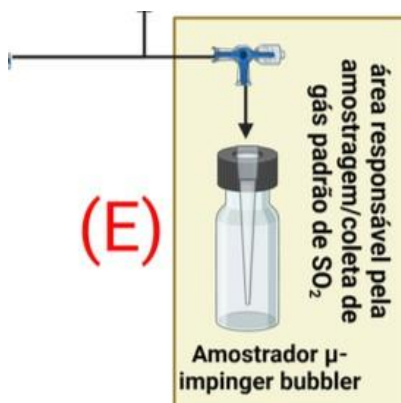
4.4.6 Sistema de amostragem de SO₂ com um “μ-impinger”

Após a geração do gás padronizado e a separação da alíquota de trabalho, o processo de amostragem é iniciado diretamente no vial que será utilizado para a análise por cromatografia iônica. Essa abordagem elimina a necessidade de transferências ou manipulações adicionais do gás e da solução coletora, mantendo as condições de amostragem e análise sob controle. Como

resultado, evita-se a contaminação e a perda do analito, otimizando a quantificação e garantindo resultados mais confiáveis.

Além disso, essa metodologia permite o monitoramento em tempo real, já que o tempo de amostragem é reduzido e o vial pode ser inserido diretamente no cromatógrafo após a coleta. Essa prática é fundamental para assegurar a qualidade e a confiabilidade dos resultados. A figura 20 ilustra a área (E) do sistema, responsável pela amostragem, coleta e análise *in situ* de SO₂.

Figura 20 – Área destacada representa o sistema de amostragem de atmosfera padrão de SO₂.



Elaborado pelo Autor (2025). Criado em <https://BioRender.com>.

4.4.6.1 Montagem do amostrador μ -impinger

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi projetado um microamostrador capaz de realizar a amostragem com a fixação do analito em uma solução coletora e sua determinação imediata de SO₂. Esse microamostrador foi inspirado em um impinger convencional, porém em escala reduzida. Um vial de 2,0 ml, normalmente utilizado em cromatógrafos de íons, foi empregado como recipiente para a solução coletora. Para garantir que o ar amostrado borbulhasse na solução, uma ponteira de micropipeta de 10 μ l foi adaptada. A figura 21 mostra uma imagem do μ -impinger proposto.

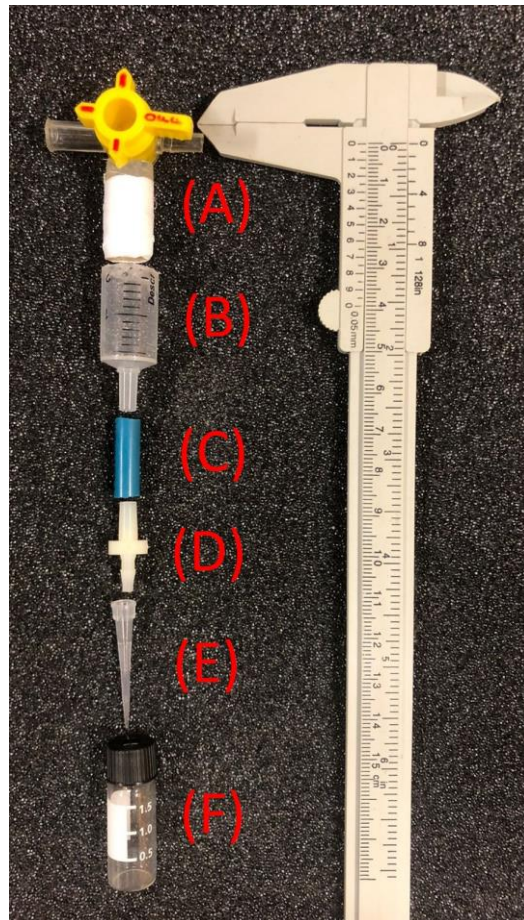
Figura 21 – Foto do amostrador μ -impinger.



Elaborado pelo Autor (2025).

A conexão do μ -impinger ao sistema principal é realizada por meio de um conector de três vias (A) acoplado a uma ponta de seringa de polipropileno cortada (B), que atua como conector. Um tubo de poliuretano de 6x6 mm é utilizado para fazer essa ligação (C). Além disso, um conector LCX54-NY0 - 1/8 Male Slip Luer (D) é acoplado diretamente à ponteira de micropipeta (E) fixada na tampa do vial (F). A figura 22 mostra os conectores desmontados, facilitando a compreensão do sistema.

Figura 22 – Conexões do amostrador μ -impinger desmontados.



Elaborado pelo Autor (2025).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Calibração do cromatógrafo de íons

Conforme mencionado na seção 4.3.3, após a preparação da solução padrão de ânions com concentração conhecida de 10 ppm, foram construídas curvas de calibração com concentrações variando de 0,5 a 3,0 ppm. As concentrações utilizadas foram: P.A. 1 (0,5 ppm); P.A. 2 (1,0 ppm); P.A. 3 (1,5 ppm); P.A. 4 (2,0 ppm); e P.A. 5 (3,0 ppm). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Valores da curva de calibração com os principais ânions.

N.º	Nome	[Cloreto] (ppm)	[Nitrito] (ppm)	[Nitrato] (ppm)	[Sulfato] (ppm)	[Fosfato] (ppm)
1	P.A. 1	0,487	0,464	0,493	0,478	0,404
2	P.A. 1	0,501	0,484	0,507	0,505	0,513
3	P.A. 2	1,009	1,023	1,020	1,024	1,054
4	P.A. 2	1,001	1,014	1,009	1,014	1,063
5	P.A. 3	1,500	1,509	1,491	1,497	1,522
6	P.A. 3	1,503	1,513	1,487	1,492	1,521
7	P.A. 4	2,000	2,011	1,988	1,994	1,955
8	P.A. 4	2,003	2,012	1,986	1,989	1,954
9	P.A. 5	3,001	2,990	3,016	3,011	3,011
10	P.A. 5	2,993	2,981	3,002	2,996	3,003

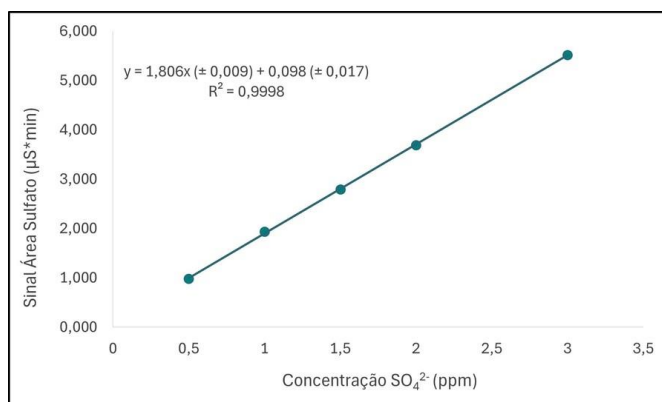
Elaborado pelo autor.

A tabela 8 apresenta os parâmetros obtidos para a curva de calibração dos ânions, com base nas soluções padrões preparados. Em seguida, a figura 23 apresenta a reta de calibração de sulfato preparada para este estudo.

Tabela 8 – Valores da curva analítica de calibração dos ânions e seu coeficiente de determinação (R^2)

N.º	Nome pico	Inclinação	Intersecção	R^2
1	Cloreto	2,368	0,401	0,9999
2	Nitrito	1,823	0,047	0,9996
3	Nitrato	1,440	0,008	0,9998
4	Sulfato	1,806	0,098	0,9998
5	Fosfato	0,662	- 0,149	0,9971

Elaborado pelo autor.

Figura 23 – Curva de calibração de sulfato preparada neste trabalho

Elaborado pelo Autor (2025).

Curva analítica de diferentes concentrações de íons sulfato preparados para calibração de sinal analítico pelo cromatógrafo de íons. Dessa forma, obtivemos a equação da curva de calibração para sulfato: $y = 1,806x (\pm 0,009) + 0,098 (\pm 0,017)$ com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9998.

5.2 Limite de detecção (LOD)

O limite de detecção (LOD) pode ser definido como a menor concentração de um analito que pode ser distinguida de forma confiável do branco operacional. O branco operacional é uma amostra representativa que não contém o analito de interesse. Esse limite é determinado pela relação entre a intensidade do sinal analítico e as flutuações estatísticas observadas no sinal do branco. O LOD é geralmente calculado como três vezes o desvio padrão do branco (S_{br}), dividido pelo coeficiente angular (m) da curva de calibração. A fórmula para o cálculo é apresentada a seguir na equação 6.1.

$$LOD = \frac{3S_{br}}{m} \quad (5.1)$$

Esse cálculo permite estabelecer a menor concentração do analito que pode ser detectada com confiança, considerando a variabilidade do sinal do branco. Dessa forma, foi realizada a avaliação da solução do branco utilizada neste trabalho. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 9, que detalha as medições e os cálculos relacionados ao branco operacional, incluindo o desvio padrão e outras informações relevantes.

Tabela 9 – Resultado do teste para Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ)

N.º Amostras	Sinal área sulfato ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	Conc. de sulfato em solução (ppm)
1	0,172	0,031
2	0,164	0,027
3	0,166	0,028
4	0,155	0,022
5	0,173	0,032
6	0,157	0,023
7	0,155	0,022
8	0,152	0,020
9	0,148	0,018
10	0,173	0,032
11	0,172	0,031
12	0,166	0,028
13	0,168	0,029
14	0,165	0,027
15	0,155	0,022
16	0,182	0,037
17	0,179	0,035
18	0,176	0,033
19	0,170	0,030
20	0,161	0,025
Média (μ)	0,165	0,028
Desvio Padrão (σ)	$\pm 0,009$	$\pm 0,005$
Desvio Padrão Relativo (%)	5,45%	17,85%

Elabora pelo autor (2025)

Substituindo os valores de S_{br} (desvio padrão do branco) mencionados anteriormente na Equação 5.1 e considerando que o coeficiente angular (inclinação) da curva de calibração é 1,806, o cálculo do limite de detecção (LOD) pode ser realizado conforme a fórmula apresentada na equação 5.2.⁷⁸

$$LOD = \frac{(3 \times 0,005)}{1,806} = 0,008 \text{ ppm} \quad (5.2)$$

O cálculo realizado indica que o Limite de Detecção (LOD) é de 0,008 ppm para o sulfato.

5.3 Limite de quantificação (LOQ)

O limite de quantificação (LOQ) é a menor concentração de um analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão. Sendo assim, um parâmetro fundamental para garantir que as concentrações de analitos sejam determinadas com um grau aceitável de confiabilidade, sem risco de interferências ou resultados imprecisos. O LOQ é geralmente calculado como 10 vezes o desvio padrão do branco (S_{br}), dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração (m).⁷⁸ Demonstrado a seguir pela equação 5.3.

$$LOQ = \frac{(10 \times S_{br})}{m} \quad (5.3)$$

Substituindo os valores obtidos na equação 5.3, obtemos a equação 5.4, com o seguinte resultado:

$$LOQ = \frac{(10 \times 0,005)}{1,806} = 0,027 \text{ ppm} \quad (5.4)$$

O cálculo realizado indica que o Limite de Quantificação (LOQ) é de 0,027 ppm para o sulfato.

5.4 Estudo inicial do sistema de geração de gás padrão

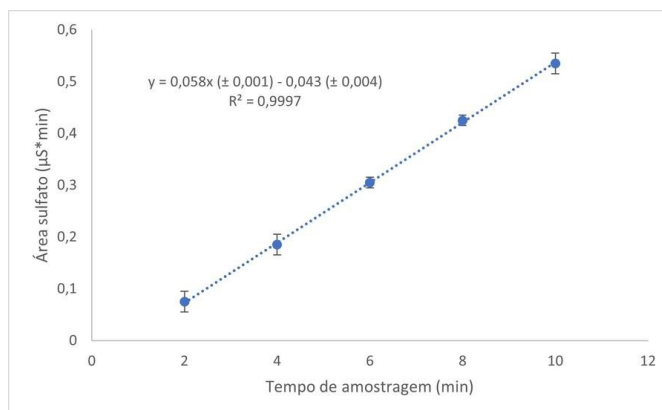
Um estudo inicial foi conduzido para avaliar a eficiência da coleta de SO_2 em diferentes tempos de amostragem, mantendo uma concentração constante de 1010 ppbv de SO_2 . Os tempos de amostragem variaram de 1 a 5 minutos, com intervalos de 1 minuto. A vazão de amostragem foi fixada em $0,05 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, e o volume da solução coletora utilizado foi de 0,5 ml, contendo H_2O_2 a 0,1%. A temperatura durante a amostragem foi mantida a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse estudo permitiu analisar como o tempo de amostragem influencia a eficiência de coleta do SO_2 . A tabela 10 a seguir apresenta os resultados obtidos para o estudo inicial sobre tempo de amostragem do gás padrão.

Tabela 10 – Resultados obtidos sobre estudo inicial de tempo de amostragem do gás padrão.

Tempo de amostragem (min.)	Sinal área sulfato ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Desvio Padrão (σ)
2,0	0,075	$\pm 0,018$
4,0	0,185	$\pm 0,017$
6,0	0,305	$\pm 0,013$
8,0	0,425	$\pm 0,011$
10,0	0,535	$\pm 0,020$

Na figura 24, é apresentada a curva de calibração referente à emissão de SO₂ pelo tubo de permeação, obtida a partir de uma amostragem realizada em intervalos de 1 a 5 minutos.

Figura 24 – Curva de calibração da validação da emissão de SO₂ pelo tubo de permeação



Elaborado pelo Autor (2025).

Curva de analítica para validação do estudo inicial de tempo de amostragem do gás padrão. O padrão gasoso foi borbulhado em um volume de 0,5 ml da solução de coletora 0,1%, a uma vazão de 0,1 L.min⁻¹. A equação da reta obtida é: $y = 0,058x (\pm 0,001) + 0,043 (\pm 0,004)$ com um valor de $R^2 = 0,9997$.

5.5 Volume mínimo de solução coletora

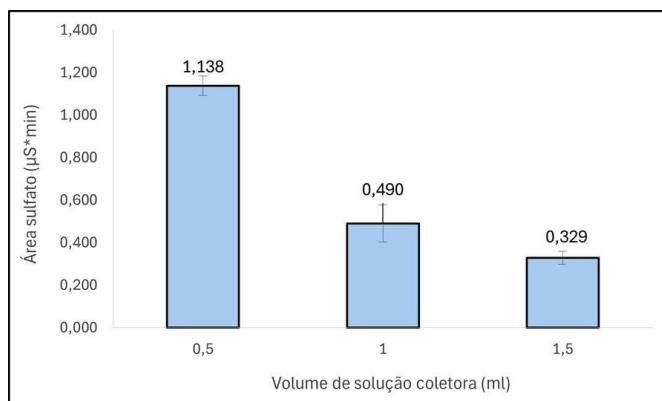
Para otimizar o uso da solução coletora, foi testada a eficiência da etapa de pré-concentração do analito em três volumes diferentes: 0,5 ml, 1,0 ml e 1,5 ml. O teste foi realizado com uma vazão de borbulhamento fixa em 0,05 L.min⁻¹, um tempo de amostragem de 5 minutos e temperatura controlada a 30 °C. O objetivo foi determinar o volume mínimo de solução coletora necessário para garantir uma eficiência de captura adequada de SO₂, otimizando o processo e reduzindo o consumo de reagentes. Além disso, o teste permitiu avaliar como diferentes volumes afetam a eficiência da coleta. A tabela 11 apresenta os resultados obtidos para o teste de volume mínimo de solução coletora necessária. A figura 25 mostra o resultado da conversão de SO₂ em sulfato, utilizando diferentes volumes de solução coletora.

Tabela 11 – Resultado do estudo de volume mínimo de solução coletora.

Volume solução coletora (ml)	Área sulfato (µS*min)	Desvio padrão (σ)
0,5	1,138	± 0,046
1,0	0,490	± 0,087
1,5	0,329	± 0,030

Elaborado pelo autor.

Figura 25 – Análise dos resultados do teste de volume mínimo de solução coletora para amostragem. Condições analíticas descritas no texto.



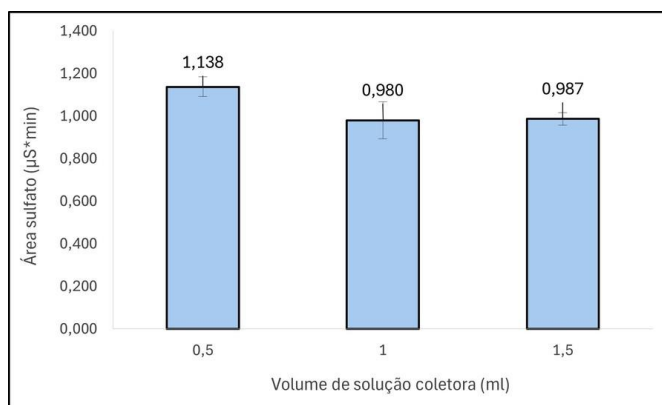
Elaborado pelo autor (2025)

No entanto, como estamos comparando a eficiência de coleta entre três volumes diferentes (0,5 ml, 1,0 ml e 1,5 ml), foi necessário ajustar os resultados para uma mesma proporção. Para isso, o resultado obtido para o volume de 1,0 ml foi multiplicado por 2, e o de 1,5 ml por 3, conforme ilustrado na tabela 12. Dessa forma, os resultados tornam-se diretamente comparáveis ao obtido com 0,5 ml, permitindo uma análise proporcional da eficiência de coleta. Na figura 26 são apresentados os resultados após a correção de volume.

Tabela 12 – Resultado do estudo de volume mínimo de solução coletora após correção de volume.

Volume solução coletora (ml)	Área sulfato (µS*min)	Desvio Padrão (σ)
0,5	1,138	$\pm 0,046$
1,0	0,980	$\pm 0,087$
1,5	0,987	$\pm 0,030$

Elaborado pelo autor.

Figura 26 – Análise dos resultados do teste de volume mínimo de solução coletora após correção

Elaborado pelo autor (2025)

Com base nos resultados, observamos que não houve uma variação significativa na eficiência de coleta entre as três vazões testadas. Isso indica que é possível realizar a amostragem utilizando apenas 0,5 ml de solução coletora, mantendo uma eficiência semelhante à obtida com 1,5 ml.

No entanto, esse volume mostrou uma limitação prática: em velocidades de amostragem superiores a $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, para um volume de solução superior à 1,0 ml, ocorreu derramamento da solução coletora. Diante disso, os resultados permitem concluir que o volume mínimo ideal para a amostragem é de 0,5 ml, pois garante uma coleta eficiente sem comprometer a precisão analítica, além de evitar problemas operacionais como o derramamento.

5.6 Diluição da concentração de dióxido de enxofre

O estudo do sistema de diluição do gás padrão de SO_2 , gerado na câmara que contém o tubo de permeação, é fundamental para a calibração do método. Para isso, foi avaliado o efeito da diluição com ar limpo sobre a concentração de SO_2 produzida na câmara de permeação. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 13.

Neste estudo, a vazão do gás diluente variou entre $0,0$ e $0,20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto a vazão do gás proveniente do tubo de permeação foi mantida fixa em $0,05 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. O tempo de amostragem foi estabelecido em 2,0 minutos. A validação desse processo é crucial para garantir que os resultados estejam dentro dos parâmetros esperados e representem adequadamente as condições reais de amostragem.

Tabela 13 – Efeito da vazão sobre a capacidade de coleta de SO₂ pelo μ -impinger desenvolvido. (Concentração 202 – 1010 de SO₂, tempo de amostragem: 2 min.).

Volume total de solução gasosa (L.min ⁻¹)	Vazão de permeação (L.min ⁻¹)	Vazão de diluição (C2) (L.min ⁻¹)	Vazão de amostragem (C) (L.min ⁻¹)	Vazão de descarte (D) (L.min ⁻¹)	Área sulfato (μS*cm)
0,050	0,050	0,000	0,050	0,000	0,683
0,100	0,050	0,050	0,050	0,050	0,415
0,150	0,050	0,100	0,050	0,100	0,234
0,200	0,050	0,150	0,050	0,150	0,206
0,250	0,050	0,200	0,050	0,200	0,195

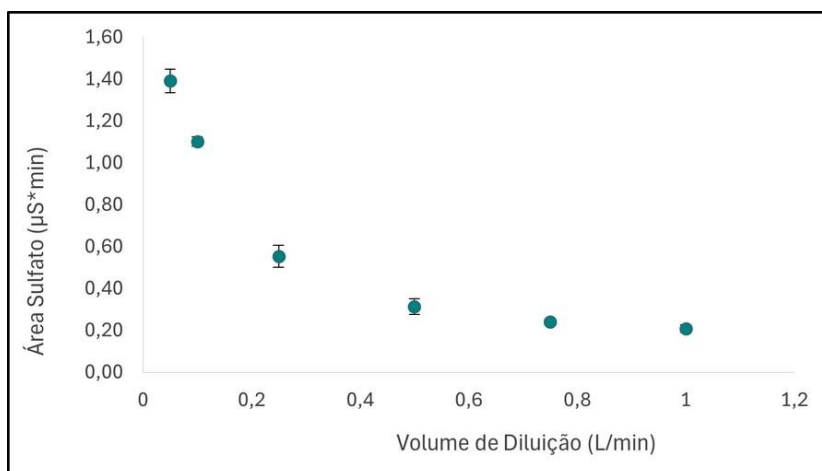
Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos são apresentados a seguir na tabela 14. Na figura 27, é apresentado o gráfico de diluição de SO₂ e o estudo de variação da concentração de SO₂.

Tabela 14 – Média dos resultados referente à curva de calibração para diluição da concentração de SO₂.

Volume total de solução gasosa de SO ₂ (L.min ⁻¹)	Concentração de SO ₂ (ppbv)	Área sulfato (μS*cm)	Desvio padrão (σ)
0,050	1010	1,391	± 0,056
0,100	505	1,102	± 0,023
0,250	202	0,554	± 0,052
0,500	101	0,313	± 0,037
0,750	67	0,241	± 0,010
1,000	50	0,209	± 0,017

Elaborado pelo autor (2025).

Figura 27 – Demonstração gráfica de diluição de SO₂. Estudo de variação da concentração de SO₂

Elaborado pelo autor.

5.7 Concentração de H₂O₂ presente na solução coletora

Com base no método descrito em *Methods of Air Sampling and Analysis*, de James P. Lodge (Método 704C), foram preparadas soluções de peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações, variando de 0,0% a 1,0% (v/v). Essas soluções foram utilizadas para avaliar a eficiência na coleta de dióxido de enxofre (SO₂) em função da concentração de peróxido de hidrogênio. O estudo foi realizado em uma atmosfera com concentração constante de 1010 ppbv de SO₂, utilizando uma vazão de amostragem de 0,05 L.min⁻¹. O tempo de amostragem foi de 5 minutos, e o volume da solução coletora foi de 0,5 ml. A tabela 15 a seguir apresenta os detalhes e os resultados obtidos no experimento.

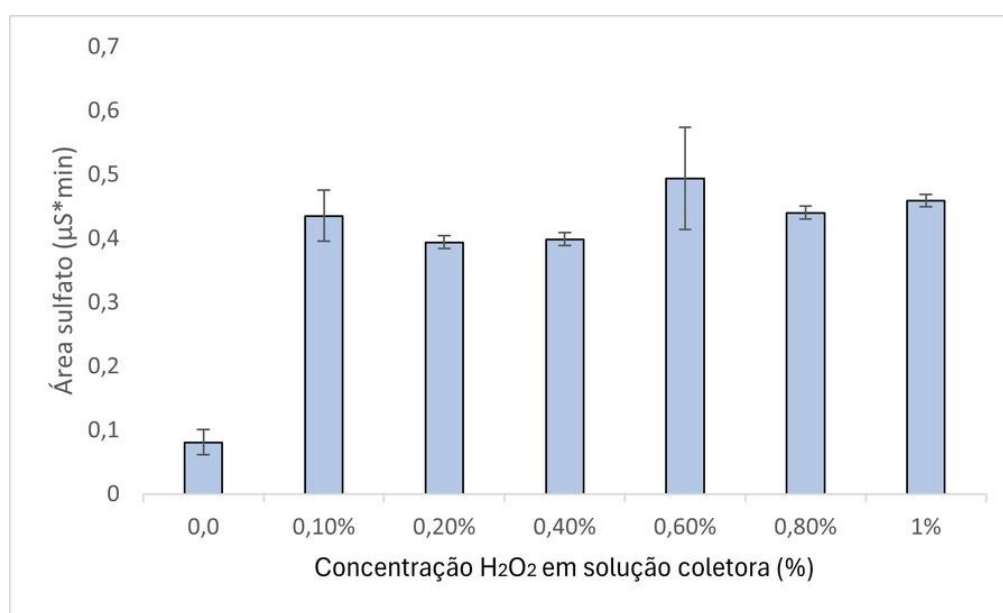
Tabela 15 – Comparativo entre a capacidade de conversão de SO₂ em diferentes concentrações de H₂O₂ em solução coletora.

Concentração H ₂ O ₂ (%)	Sinal área sulfato (µS*min)	Desvio padrão (σ)
Branco	0,165	± 0,009
0,0 (Água pura)	0,081	± 0,018
0,1	0,435	± 0,035
0,2	0,394	± 0,007
0,4	0,399	± 0,009
0,6	0,494	± 0,079
0,8	0,440	± 0,007
1,0	0,459	± 0,014

Elaborado pelo autor (2025)

A figura 28 apresenta um gráfico que relaciona a concentração da solução coletora com o respectivo sinal analítico. A solução contendo 0,0% de H_2O_2 , ou seja, água pura, foi utilizada como referência para comparação com as soluções que contêm peróxido de hidrogênio. Os resultados mostraram que, embora a água pura consiga converter o SO_2 em sulfato, sua eficiência de conversão é inferior à das soluções com peróxido de hidrogênio.

Figura 28 – Efeito da variação de concentração de H_2O_2 na solução coletora. Atmosfera com concentração constante 1010 ppbv SO_2 . Vazão de amostragem: $0,05 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Tempo de amostragem: 5 min. Volume de solução coletora: 0,5 mL.



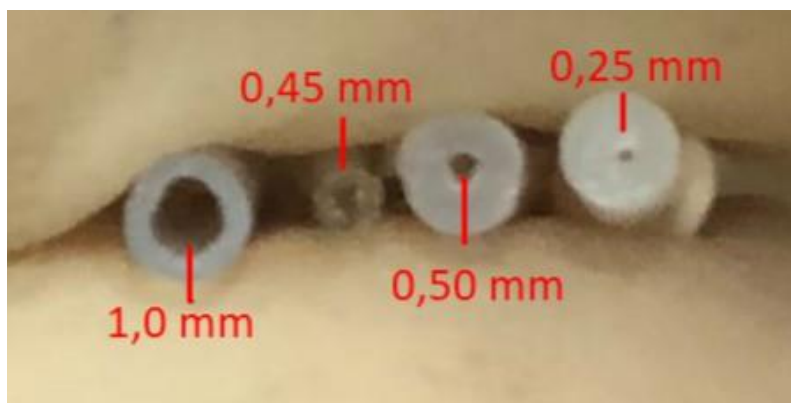
Elaborado pelo Autor (2025).

As demais soluções apresentaram desempenhos semelhantes, com a solução de 0,6% demonstrando o maior nível de coleta. No entanto, neste trabalho, optou-se pela concentração de 0,1% de H_2O_2 , seguindo os princípios da química verde, que priorizam o uso de menores quantidades de reagentes sem comprometer a eficiência do processo.

5.8 Diâmetro do tubo para borbulhamento

Visando maximizar a formação de bolhas durante a amostragem, foram testados tubos para borbulhamento com diferentes diâmetros internos. Os diâmetros dos tubos selecionados são apresentados na figura 29. A escolha desses diâmetros foi baseada na busca por uma maior eficiência na coleta de SO_2 , visando uma melhor interação entre as bolhas de ar formadas e a solução coletora.

Figura 29 – Tubo de TEFLON com diâmetro interno de 1,0 mm, ponteira T-300 (diâmetro interno 0,45 mm), Tubo de TEFLON com diâmetro interno 0,5 mm e 0,25 mm, respectivamente.

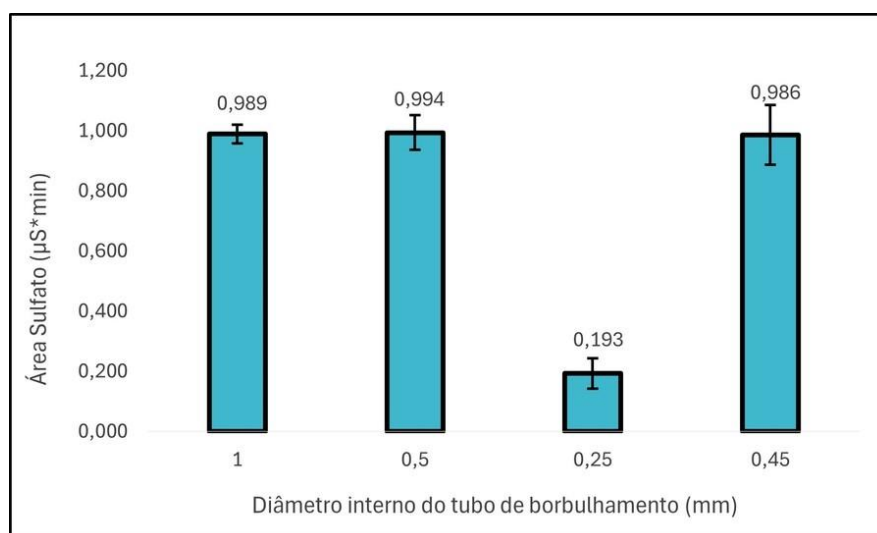


Elaborado pelo Autor (2025).

O estudo foi conduzido em uma atmosfera com uma concentração constante de 1010 ppbv de SO₂. A vazão de amostragem foi fixada em 0,05 L.min⁻¹, e a concentração de H₂O₂ utilizada foi de 0,1%. Durante o experimento, a temperatura foi mantida em 30 °C, e o tempo de amostragem foi de 5 minutos. O resultado obtido é exibido na figura 30.

A tabela 16 apresenta os resultados obtidos para o estudo inicial sobre a avaliação da eficiência de coleta de SO₂ utilizando tubos de borbulhamento com diferentes diâmetros internos.

Figura 30 – Avaliação da eficiência de coleta de SO₂ utilizando tubos de borbulhamento com diferentes diâmetros internos. Condições analíticas descritas no texto.



Elaborado pelo autor (2025)

Tabela 16 – Comparativo entre a capacidade de conversão de SO₂ em diferentes tubos de borbulhamento

Diâmetro int. tubo (mm)	Sinal área sulfato ($\mu\text{S}^*\text{min}$)	Desvio Padrão (σ)
1,00	0,989	$\pm 0,031$
0,50	0,994	$\pm 0,058$
0,25	0,193	$\pm 0,050$
0,45	0,986	$\pm 0,099$

Elaborado pelo autor.

O tubo com diâmetro interno de 0,25 mm apresentou o menor sinal analítico, ou seja, a menor conversão de SO₂. Isso ocorreu porque o diâmetro reduzido dificultou a passagem do gás durante a amostragem, causando um aumento na pressão do sistema e diminuindo o fluxo do gás. Por outro lado, o tubo com diâmetro interno de 0,45 mm (ponteira) teve um desempenho semelhante ao dos tubos de 1,0 mm e 0,5 mm, demonstrando ser um borbulhador altamente eficiente. Sua capacidade de permitir um fluxo adequado do gás de amostragem, sem causar grandes variações na pressão, resultou em uma eficácia comparável aos demais tubos. Com isso, conclui-se que o tubo de 0,45 mm oferece uma solução equilibrada, com bom desempenho no sistema de amostragem.

5.9 Tamanho das bolhas

Visando formar bolhas com o menor tamanho possível, aumentando assim a superfície de contato entre o gás e a solução coletora, foi realizada uma análise do tamanho das bolhas de ar geradas por tubos com diferentes diâmetros.

Para a realização deste teste, foram utilizados dois instrumentos principais: uma cubeta e um paquímetro. A cubeta foi posicionada de forma que o paquímetro pudesse ser colocado atrás dela, permitindo a medição das bolhas formadas durante o processo de borbulhamento. Quando as bolhas eram geradas, o paquímetro era utilizado para medir o tamanho dessas bolhas. Esse procedimento permitiu a comparação do tamanho das bolhas formadas por tubos com diferentes diâmetros internos, fornecendo dados precisos sobre a relação entre o diâmetro do tubo e o tamanho das bolhas produzidas. Os resultados dessa verificação estão resumidos na tabela 17. As imagens que ilustram esse processo podem ser consultadas no anexo, nas figuras 48 a 51.

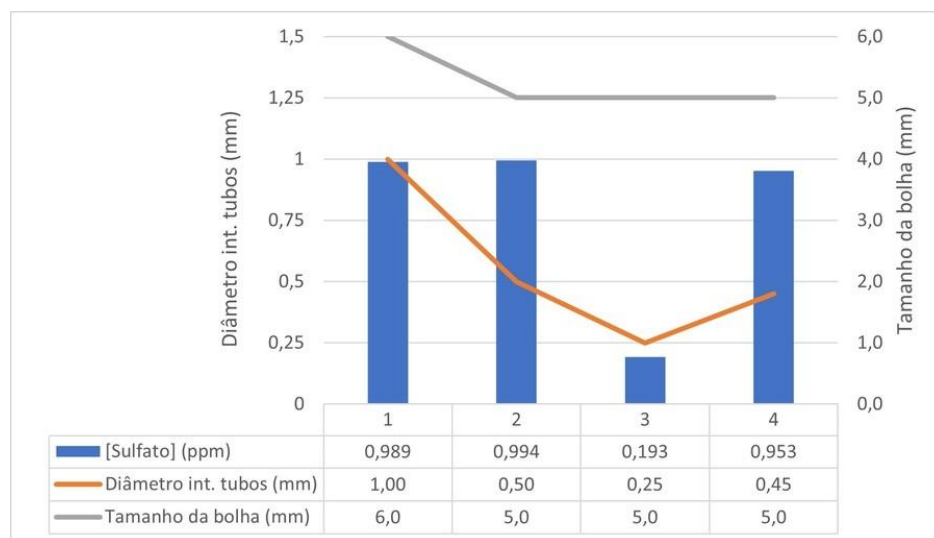
Tabela 17 – Comparativo do diâmetro interno dos tubos para borbulhação e o tamanho de bolha formado.

Diâmetro int. tubo (mm)	Sinal área sulfato ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	Tamanho da bolha formada
		(mm)
1,00	0,989	6,00
0,50	0,994	5,00
0,25	0,193	5,00
0,45	0,953	5,00

Elaborado pelo autor.

A figura 31 apresenta a avaliação do efeito de coleta, comparando: a concentração de sulfato (ppm) na solução após a amostragem; o diâmetro interno dos tubos de borbulhamento (mm); e o diâmetro das bolhas formadas (mm). As condições do experimento foram: vazão de $0,05 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, tempo de amostragem de 5 minutos, volume de solução coletora de 0,5 ml e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 31 – Gráfico comparativo da eficiência de coleta de SO_2 , diâmetro interno do tubo e o diâmetro da bolha formada



Elaborado pelo Autor (2025).

Os resultados mostraram que o tubo de TEFLON com diâmetro interno de 1,0 mm produziu bolhas com um diâmetro médio de 6,0 mm. Enquanto os outros tubos formaram bolhas com um diâmetro médio de 5,0 mm.

5.10 Vazão máxima de amostragem

Para determinar a vazão máxima de amostragem, foram testadas diferentes taxas de borbulhamento. Os resultados dessa verificação estão resumidos na tabela 18. A análise mostrou que tanto o sistema de geração de gás padrão de dióxido de enxofre (C1) quanto o micro amostrador (C2) têm limitações operacionais que impedem a realização de testes em vazões mais elevadas. Por esse motivo, foi definido um valor máximo de diluição de 1,0 L.min⁻¹.

As condições do experimento foram: Vazão: 0,1 - 1,0 L.min⁻¹ incluindo uma medição do branco. Tempo de amostragem: 5 min. Volume de solução: 0,5 ml. Concentração de H₂O₂ em solução coletora: 0,1%. Temperatura: 30° C.

Tabela 18 – Estudo da vazão ideal de amostragem com concentração constante 50,5 ppbv SO₂.

Volume de diluição total (L.min ⁻¹)	Vazão amostragem (L.min ⁻¹)	Vazão descarte (L.min ⁻¹)	Perda de solução coletora por derramamento
1,0	0,1	0,9	não
1,0	0,2	0,8	não
1,0	0,3	0,7	não
1,0	0,4	0,6	não
1,0	0,5	0,5	não
1,0	0,6	0,4	sim
1,0	0,7	0,3	sim
1,0	0,8	0,2	sim
1,0	0,9	0,1	sim
1,0	1,0	0,0	sim

Elaborado pelo autor.

Após a realização dos testes, verificou-se a necessidade de quantificar a massa de solução coletora perdida por minuto em cada vazão de amostragem analisada. Essa medição foi essencial para avaliar a eficiência do sistema e calibrar possíveis perdas durante o processo. Os resultados obtidos são apresentados na seção 5.10.1, onde se detalha a relação entre a vazão de amostragem e a taxa de perda da solução coletora.

5.10.1 Perda de solução coletora

O sistema apresentava dificuldades em manter uma vazão constante, causando flutuações que impactaram diretamente os resultados. Esse comportamento irregular foi mais evidente em vazões superiores a 0,05 L.min⁻¹, gerando inconsistências nos dados. Essas instabilidades

podem ser visualizadas na figura 35, que ilustra a relação entre a vazão e a precisão das medições. Tais variações destacam a necessidade de aprimorar a estabilização do sistema para garantir a confiabilidade e a repetibilidade das amostras, especialmente em vazões mais altas.

Esse problema ocorre devido à formação excessiva de bolhas de ar no interior do recipiente, provocando o transbordamento da solução coletora e a perda de volume. Esse transbordamento torna-se crítico quando a geração de bolhas é muito intensa, reduzindo a quantidade de solução disponível para a amostragem e comprometendo a precisão dos resultados. Nos testes realizados com outros volumes de solução coletora, não houve perdas significativas de volume causadas pela formação excessiva de bolhas ou pelo deslocamento da solução. Esses resultados estão detalhados na tabela 19, que permite uma análise comparativa e a definição do volume ideal para minimizar perdas e otimizar a eficiência do processo.

É essencial controlar cuidadosamente o fluxo de gás durante o borbulhamento. Quando o borbulhamento é muito intenso, pode ocorrer uma pequena perda de solução, devido à formação de bolhas grandes, expelidas para fora do frasco. Para evitar essas perdas e garantir maior precisão na amostragem, é necessário ajustar adequadamente o fluxo de gás. A tabela 19 a seguir apresenta os detalhes e os resultados obtidos no experimento.

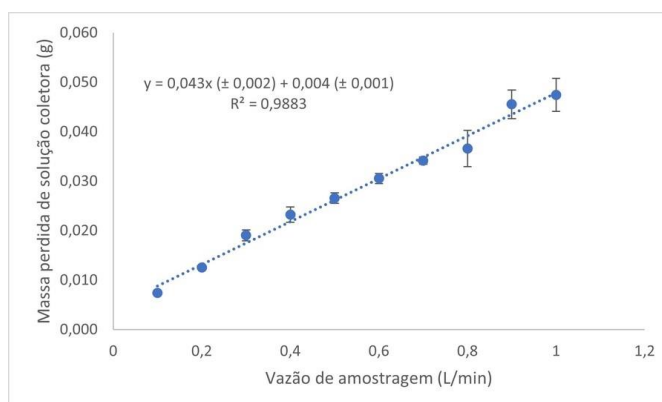
Tabela 19 – Resumo de massa de solução coletora perdida para cada vazão de amostragem.

Vazão de amostragem (L.min ⁻¹)	Massa perdida (g)	Massa perdida (%)
0,1	0,007 ± 0,001	0,3 ± 0,0
0,2	0,013 ± 0,000	0,5 ± 0,0
0,3	0,019 ± 0,001	0,8 ± 0,0
0,4	0,023 ± 0,002	0,9 ± 0,1
0,5	0,027 ± 0,001	1,0 ± 0,0
0,6	0,031 ± 0,001	1,2 ± 0,0
0,7	0,034 ± 0,001	1,3 ± 0,0
0,8	0,037 ± 0,004	1,4 ± 0,2
0,9	0,046 ± 0,003	1,8 ± 0,1
1,0	0,047 ± 0,003	1,9 ± 0,1

Elabora pelo autor

A figura 32 apresenta uma comparação entre a média da perda de massa (g) da solução coletora durante a amostragem e a eficiência de coleta de SO₂. O gráfico ilustra a relação entre esses dois parâmetros, destacando como a perda de massa da solução coletora pode influenciar a eficiência do processo de captura do dióxido de enxofre (SO₂). Essa análise é essencial para avaliar a precisão e a confiabilidade do sistema de amostragem, garantindo que a coleta de SO₂ seja realizada de forma eficiente e com mínimas perdas.

Figura 32 – Concentração constante 50,5 ppbv SO₂. Vazão: 0,1 - 1,0 L.min⁻¹ (intervalos de 0,1 L.min⁻¹) e Branco. Tempo de amostragem: 5 min. Volume de solução: 0,5 ml. Concentração de H₂O₂ em solução coletora: 0,1%. Temperatura: 30° C.

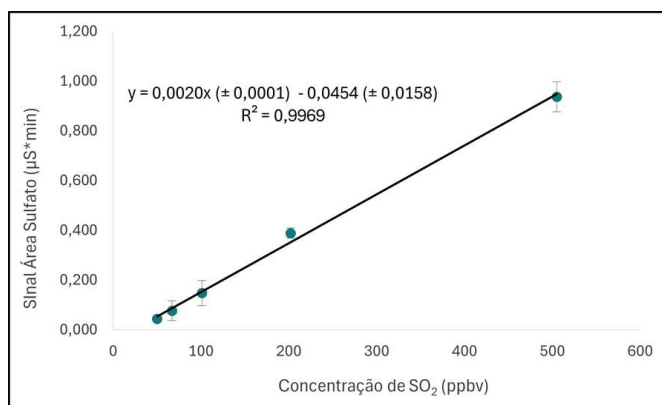


Elaborado pelo Autor (2025).

Curva analítica para validação do efeito de perda de solução coletora. Os padrões gasosos foram borbulhados no volume de 0,5 ml da solução de coletora 0,1%, a uma vazão de 0,1 - 1,0 L.min⁻¹. A equação da reta obtida é: $y = 0,043x (\pm 0,002) + 0,004 (\pm 0,001)$ com um valor de $R^2 = 0,9883$.

5.11 Curva analítica do método proposto

Para a validação dos parâmetros analíticos do método proposto, foi construída uma curva de calibração sob condições otimizadas de trabalho, visando avaliar a linearidade, sensibilidade e adequação do método. A curva analítica foi obtida mantendo-se constantes o tempo de amostragem (3 min.) e a vazão de amostragem (0,1 L.min⁻¹), parâmetros previamente definidos como ideais durante a etapa de otimização. A figura 33 apresenta o gráfico da curva de calibração, que demonstra uma relação linear ($R^2 = 0,9969$) dentro da faixa de concentração estudada de 67-505 ppbv, indicando que o método atende aos critérios de desempenho analítico estabelecidos. Os padrões gasosos foram borbulhados no volume de 0,5 ml da solução de coletora 0,1%. A equação da reta obtida é: $y = 0,0020x (\pm 0,0001) - 0,0454 (\pm 0,0158)$.

Figura 33 – Curva analítica do método proposto neste trabalho

Elaborado pelo autor (2025).

A análise da curva de calibração permite avaliar a precisão do método em diferentes concentrações do gás, fornecendo dados críticos para a validação da técnica e interpretação confiável dos resultados analíticos. Observa-se uma resposta linear consistente nas diluições testadas, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,9969$, indicando excelente correlação entre os valores medidos e os teóricos. O sistema de geração de SO₂ padrão utilizado demonstrou desempenho adequado, com estabilidade de sinal, atendendo aos requisitos para análises quantitativas. Esses resultados validam a confiabilidade do processo de geração de padrões gasosos e sua aplicabilidade na calibração do equipamento sob as condições experimentais estabelecidas.

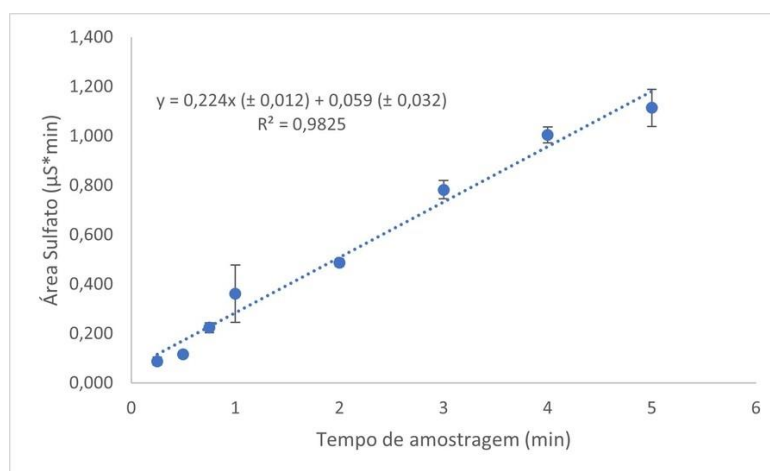
5.12 Tempo mínimo de amostragem

É de extrema importância que métodos analíticos sejam rápidos e eficientes, especialmente quando se trata da análise de gases poluentes. A agilidade na coleta e análise dos dados contribui para a otimização do processo e garante resultados mais dinâmicos. Dessa forma, foi avaliado o tempo mínimo necessário para realizar uma amostragem em um ambiente com uma concentração de SO₂ de 1010 ppbv. A fim de determinar o período ideal de coleta que assegure a detecção confiável do gás sem comprometer a eficiência do processo. Essa avaliação é crucial para garantir que o método seja aplicável em situações reais, onde a rapidez e a precisão são fundamentais. A tabela 20 mostra os resultados do teste realizado para determinar o tempo mínimo de amostragem em uma concentração fixa de 1010 ppbv de SO₂. Os padrões gasosos foram borbulhados no volume de 0,5 ml da solução de coletora 0,1%, a uma vazão de 0,05 L.min⁻¹. Dessa forma, foi possível construir uma curva de resposta analítica correlacionando o tempo de amostragem com a intensidade do sinal detectado. A relação obtida, é apresentada na figura 34.

Tabela 20 – Estudo para tempo mínimo de amostragem SO₂.

Tempo de amostragem (min.)	Sinal área sulfato (µS*min)	Desvio Padrão (σ)
0,25	0,088	± 0,02
0,50	0,116	± 0,01
0,75	0,223	± 0,02
1,00	0,361	± 0,12
2,00	0,486	± 0,01
3,00	0,783	± 0,04
4,00	1,004	± 0,03
5,00	1,114	± 0,07

Elaborado pelo autor (2025).

Figura 34 – Avaliação do efeito de tempo mínimo de amostragem. Concentração de 1010 ppbv

Elaborado pelo Autor (2025).

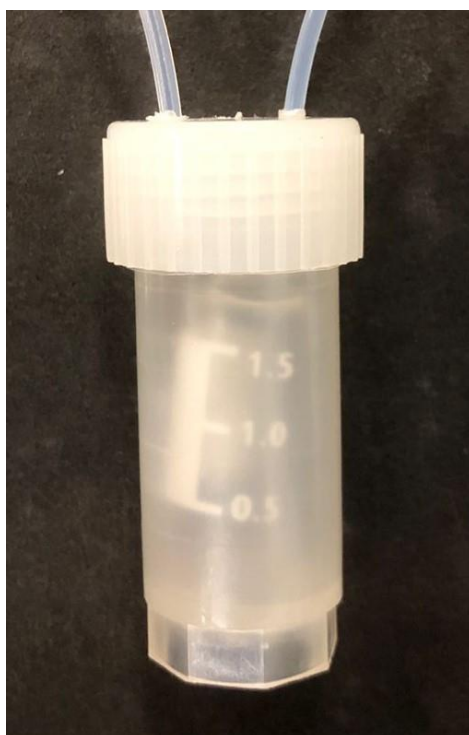
Com base nos resultados analíticos obtidos, conclui-se que o tempo mínimo de amostragem necessário para garantir a obtenção de sinais analíticos confiáveis é de 1 minuto. Esta determinação fundamenta-se em critérios estatísticos robustos, incluindo um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9825$ e erros padrão dos coeficientes inferiores a 5%, que confirmam a linearidade e precisão do método no intervalo estudado. A equação da reta obtida é: $y = 0,224x (\pm 0,012) + 0,059 (\pm 0,032)$.

5.13 Eficiência de absorção de solução coletora

Para avaliar a eficiência de coleta do dióxido de enxofre (SO₂) pela solução coletora, foi realizado um teste com dois sistemas de borbulhamento conectados em série (um após o outro). Para viabilizar o experimento, foi desenvolvida uma câmara que operava sob pressão de

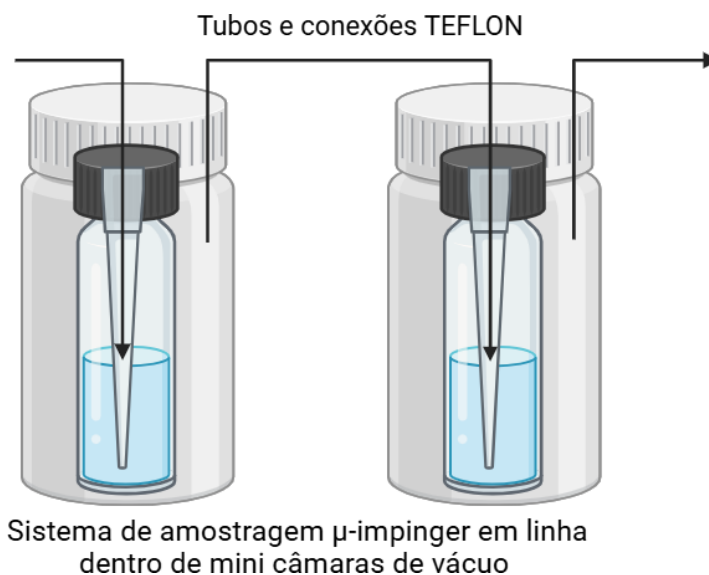
vácuo. Nesse sistema, utilizou-se um frasco de amostras feito de material PFA, escolhido por sua resistência química e adequação para o processo. Essa configuração permitiu verificar se a solução coletora conseguia reter o SO_2 de forma eficiente, garantindo a confiabilidade do método de amostragem. A figura 35 apresenta uma imagem real do sistema utilizado para a realização deste teste, destacando seus principais componentes e configuração. No anexo, a figura 52 exhibe uma imagem do frasco de amostras que foi utilizado na montagem da câmara de pressão de vácuo.

Figura 35 – Amostrador μ -impinger individual montado.



Elaborado pelo Autor (2025).

Para facilitar o entendimento do sistema empregado, a figura 36 apresenta um diagrama que representa o processo de amostragem. Esse esquema detalha as etapas e os componentes principais envolvidos na coleta e análise do dióxido de enxofre (SO_2), proporcionando uma visão clara e organizada do funcionamento do método. A análise da conversão de SO_2 foi realizada em ambos os recipientes. Caso o segundo recipiente apresentasse um aumento na concentração de sulfato na solução, indicaria que o SO_2 borbulhado no primeiro recipiente, não foi completamente convertido em sulfato, portanto, teria sido transferido para o segundo recipiente.

Figura 36 – Esquema representativo do sistema de μ -impinger's em linha.

Elaborado pelo Autor (2025). Criado em <https://BioRender.com>.

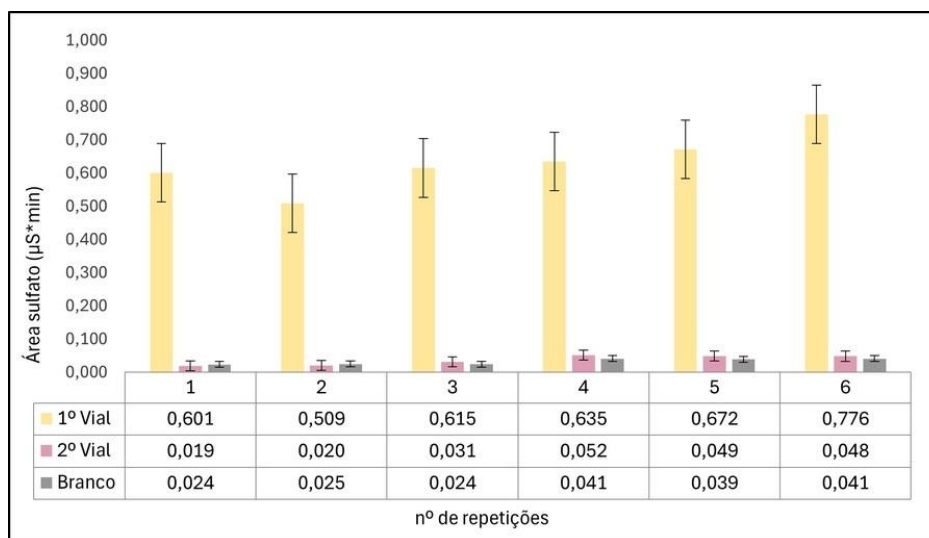
Os resultados desse experimento estão detalhados na tabela 21. Os parâmetros utilizados foram: Concentração constante 252,5 ppbv SO_2 . Vazão: $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Tempo de amostragem: 5 min. Volume de solução coletora 0,5 ml. Concentração de peróxido (0,1%). Temperatura: 30°C .

Tabela 21 – Resultado do teste de eficiência de conversão de SO_2 pela solução coletora.

N.º da amostra	1º Vial sinal área sulfato ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	2º Vial sinal área sulfato ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Branco sinal área sulfato ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
1	0,601	0,019	0,024
2	0,509	0,020	0,025
3	0,615	0,031	0,020
4	0,635	0,052	0,041
5	0,672	0,049	0,039
6	0,776	0,048	0,041
Média (μ)	0,635	0,036	0,032
Desvio Padrão (σ)	$\pm 0,088$	$\pm 0,015$	$\pm 0,009$

Elaborado pelo autor.

Com base nas análises realizadas, observou-se um aumento no pico de sulfato no primeiro frasco. Por outro lado, não houve um aumento significativo no pico de sulfato no segundo frasco. Esse resultado indica que a eficiência de absorção da solução coletora foi adequada, uma vez que praticamente todo o SO_2 foi convertido em sulfato no primeiro frasco, sem transferência relevante para o segundo. Essa conclusão é ilustrada na figura 37, apresentada a seguir.

Figura 37 – Avaliação do resultado do teste de eficiência de coleta de SO₂ entre 1º e 2º vial.

Elaborado pelo autor (2025)

5.14 Teste de interferentes

Para que um método analítico seja considerado eficiente, é crucial identificar e compreender a presença de possíveis interferentes que possam afetar a precisão e a confiabilidade dos resultados. Visando avaliar a influência desses interferentes, foram testados dois poluentes atmosféricos comuns em ambientes urbanos e industriais: o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o sulfeto de hidrogênio (H₂S). Além desses, outros interferentes relevantes incluem compostos particulados de enxofre e o ácido sulfúrico presentes no ar.

Para minimizar ou eliminar a interferência desses compostos, uma abordagem eficaz é a utilização de um pré-filtro no sistema de amostragem. Esse pré-filtro retém partículas e substâncias indesejadas antes que elas possam comprometer a análise. Os resultados detalhados dos testes com NO₂ estão apresentados na tabela 22.

Tabela 22 – Resultado do teste de interferentes para o NO₂.

Tempo amostragem (min.)	Concentração de nitrato (ppm)	Concentração de sulfato (ppm)
2,5	1,556	0,187
5,0	1,547	0,247
7,5	1,548	0,336

Elaborado pelo autor.

Os resultados indicaram que não houve conversão significativa do gás NO₂ em nitrato, demonstrando que ele não atua como interferente. Os testes realizados com dióxido de nitrogênio

(NO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) mostraram que nenhum desses compostos apresentou interferências relevantes nos resultados. Isso sugere que, devido ao curto tempo de borbulhamento, esses gases não possuem afinidade suficiente com a solução coletora, impedindo sua absorção eficiente. Portanto, conclui-se que ambos os poluentes (NO₂ e H₂S) não interferem de maneira significativa na amostragem de SO₂. A tabela 23 a seguir apresenta os resultados obtidos para o teste de interferência química entre o H₂S e o SO₂.

Tabela 23 – Resultado do teste de interferentes para o H₂S

Tempo amostragem (min.)	Concentração de H₂S (ppm)	Concentração de sulfato (ppm)
2,5	1,556	0,187
5,0	1,547	0,247
7,5	1,548	0,336

Elaborado pelo autor

Compostos que possuem o mesmo tempo de retenção que o íon sulfato, nas condições de operação do cromatógrafo de íons (IC) utilizado neste método, também podem ser considerados interferentes. Caso esses interferentes sejam identificados, é possível ajustar os parâmetros de separação no equipamento para resolver ou minimizar o problema. Entre os parâmetros que podem ser modificados estão o comprimento da coluna de separação, a taxa de fluxo do eluente, a força iônica do eluente, entre outros. Esses ajustes ajudam a melhorar a resolução das análises e a garantir a precisão dos resultados.

5.15 Teste de seletividade.

A seletividade é um aspecto crucial para assegurar que os resultados obtidos sejam precisos e representem de forma correta o analito de interesse, mesmo na presença de substâncias que possam interferir nas medições. Para avaliar essa seletividade, foram conduzidos testes para o SO₂, utilizando em conjunto, tubos de permeação de NO₂ e H₂S. Além de testes utilizando amostras atmosféricas “reais”.

Os resultados mostraram que os picos correspondentes a outras substâncias não sofreram alterações durante os testes, enquanto o pico relacionado ao sulfato apresentou mudanças, conforme o esperado. Com base nos dados obtidos, conclui-se que o método proposto é seletivo para a determinação de SO₂.

5.16 Faixa de trabalho

É essencial que um método analítico possua uma faixa de trabalho (ou faixa de atuação) claramente estabelecida, uma vez que esse parâmetro define os limites de concentração dentro dos

quais o método consegue fornecer resultados confiáveis e precisos. Para avaliar a aplicabilidade do método proposto neste estudo, determinou-se a sua faixa de trabalho por meio da construção de uma curva analítica utilizando soluções padrão.

A faixa de trabalho linear corresponde ao intervalo entre o limite inferior de quantificação (LIQ) e o limite superior de quantificação (LSQ), onde a resposta analítica apresenta uma relação linear com a concentração do analito. Neste estudo, a faixa de trabalho linear do método foi estabelecida entre 0,5 e 3,0 ppm.

5.16.1 Ambientes com baixa concentração de SO₂

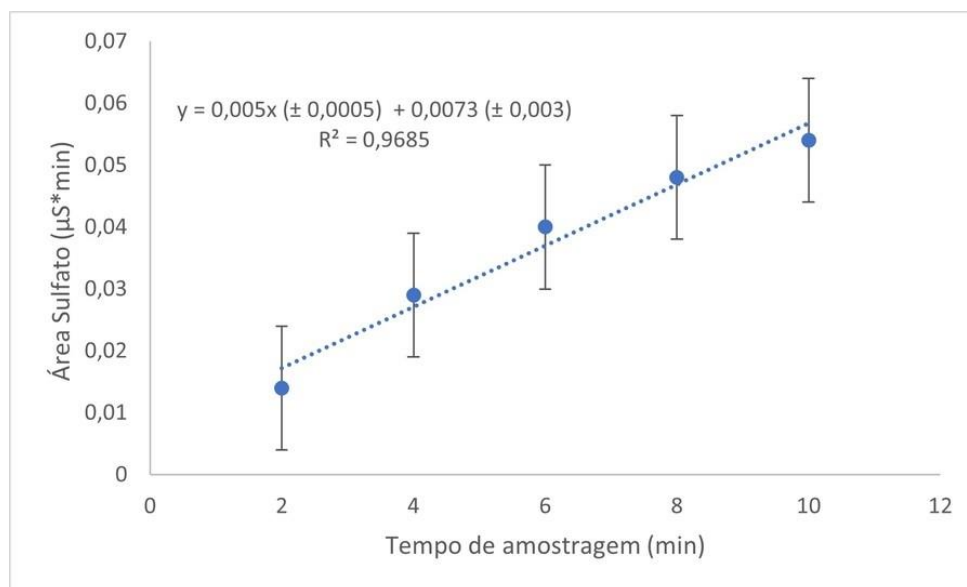
De acordo com informações fornecidas pela CETESB, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece que a exposição ao dióxido de enxofre (SO₂) deve ser limitada a 40 µg/m³ (equivalente a 15 ppb) para uma exposição de até 24 horas. Devido a limitações do sistema utilizado para avaliação dos parâmetros deste trabalho, não foi possível produzir um gás com tamanha diluição. Desta forma, não foi possível atingir a faixa de trabalho de concentração de SO₂ para este parâmetro. O sistema utilizado alcançou uma diluição máxima correspondente a uma concentração de 50,5 ppbv de SO₂, com um fluxo de diluição de 1,0 L.min⁻¹. Para atingir a concentração desejada de SO₂, seria necessário diluir o gás em um volume de 3,3 L, o que corresponde a três vezes a capacidade máxima de diluição do sistema empregado, inviabilizando sua utilização.

A tabela 24 apresenta os resultados analíticos das medições de SO₂ realizadas em ambientes com concentrações reduzidas do gás. A figura 38 complementa esses dados, demonstrando visualmente a relação entre as concentrações medidas e os sinais detectados. Os padrões gasosos foram borbulhados no volume de 0,5 ml da solução de coletora 0,1%, a uma vazão de 0,1 L.min⁻¹.

Tabela 24 – Resultado da curva de calibração em concentração de 50,5 ppbv (diluição de 1,0 L.min⁻¹)

Tempo amostragem (min.)	Sinal área de sulfato (µS*min)	Desvio Padrão (σ)
0,0	0,165	± 0,01
2,0	0,014	± 0,01
4,0	0,029	± 0,01
6,0	0,040	± 0,01
8,0	0,048	± 0,01
10,0	0,054	± 0,01

Elaborado pelo autor

Figura 38 – Curva de calibração para diluição de 1,0 L.min⁻¹.

Elaborado pelo autor (2025).

O método apresentou resultados analíticos satisfatórios para determinação de SO₂ em matrizes de baixa concentração, atendendo aos requisitos para análises ambientais quantitativas. A consistência dos resultados valida sua aplicação em estudos de monitoramento atmosférico. Observa-se uma resposta linear consistente nas diluições testadas, com coeficiente de determinação R²= 0,9685, indicando excelente correlação entre os valores medidos. A equação da reta obtida é: $y = 0,005x (\pm 5.10^{-4}) + 0,0073 (\pm 0,003)$.

5.16.2 Ambientes com elevada concentração de SO₂

De acordo com dados fornecidos pela CETESB, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece um limite de exposição ao dióxido de enxofre (SO₂) de 500 µg/m³ (equivalente a 191 ppbv) para períodos de até 10 minutos. Esse limite foi definido visando proteger a saúde humana, principalmente em ambientes de trabalho e áreas urbanas, onde a concentração de poluentes atmosféricos tende a ser mais elevada.

Com base nesse parâmetro, foi realizada uma curva de calibração para garantir a precisão e confiabilidade das medições de SO₂ no ar em uma concentração de 202 ppbv (equivalente à 529 µg/m³). A curva de calibração é essencial para calibrar os equipamentos de monitoramento, assegurando que os dados coletados estejam alinhados com os padrões internacionais e possam ser utilizados para avaliar a qualidade do ar de forma precisa. Desta forma, foi realizado a diluição para 0,25 L.min⁻¹, com posterior descarte de 0,15 L.min⁻¹, totalizando uma vazão de amostragem de 0,1 L.min⁻¹. Os padrões gasosos foram borbulhados em volume de 0,5 ml da solução de coletora de concentração 0,1%.

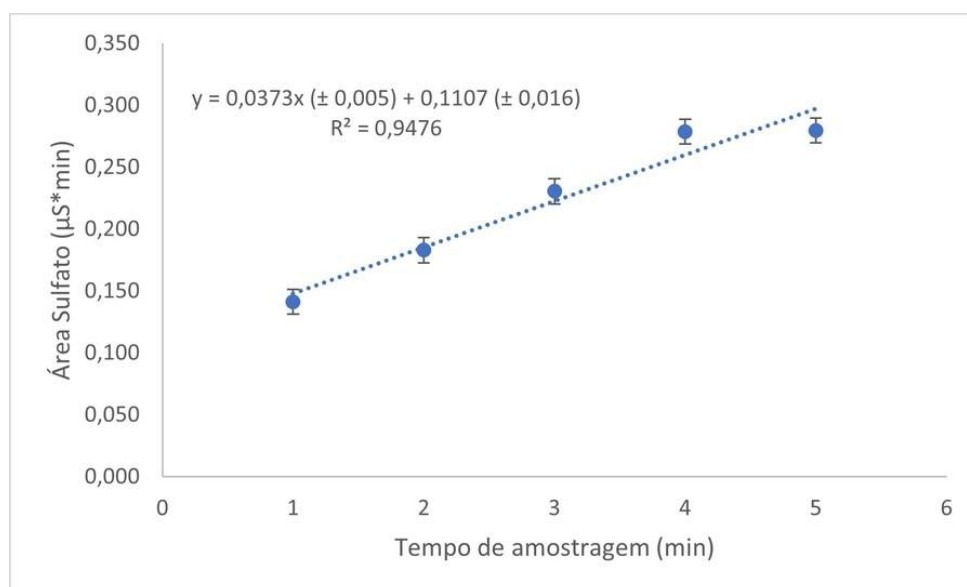
A tabela 25 a seguir apresenta os resultados obtidos para o teste de ambientes com elevada

concentração de SO₂. Essa conclusão é ilustrada na figura 39.

Tabela 25 – Curva de calibração de concentração de exposição aguda de até 10 min.

Tempo amostragem (min.)	Sinal área de sulfato (μS*min)	Desvio Padrão (σ)
1	0,141	± 0,01
2	0,183	± 0,01
3	0,230	± 0,01
4	0,279	± 0,01
5	0,280	± 0,01

Figura 39 – Curva de calibração para diluição de 0,25 L.min⁻¹ (500 μg/m³ ou 191 ppbv). Valor guia OMS (média 10 min).



Elaborado pelo autor (2025)

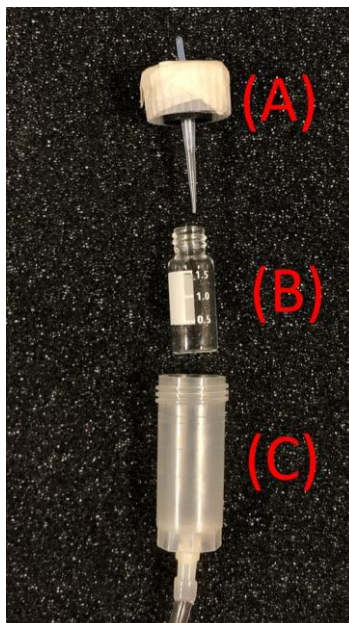
O método apresentou resultados analíticos satisfatórios para determinação de SO₂ em matrizes de elevada concentração, atendendo aos requisitos para análises ambientais quantitativas. A consistência dos resultados valida sua aplicação em estudos de monitoramento atmosférico. Observa-se uma resposta linear consistente nas diluições testadas, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,9476$, indicando excelente correlação entre os valores medidos. A equação da reta obtida é: $y = 0,037x (\pm 0,005) + 0,110 (\pm 0,016)$.

5.17 Sistema de amostragem portátil

A imagem do Mini bomba de sucção Rolling Pump (3,0 - 6,0 V) pode ser vista na figura 20, já apresentada anteriormente. Uma imagem do sistema microamostrador utilizado para a

determinação de SO₂ no ar ambiente é apresentado na figura 40. A imagem ilustra a disposição dos componentes, como o frasco de amostras, a ponteira de micropipeta, o tubo de TEFLON e o conector de TEFLON, que se integra ao sistema de vácuo. Essa configuração permite uma amostragem controlada e adequada para a análise de SO₂ no ar ambiente.

Figura 40 – Amostrador μ -impinger desmontados. Descrição de montagem no texto.



Elaborado pelo autor.

O sistema é composto por quatro componentes principais, descritos a seguir:

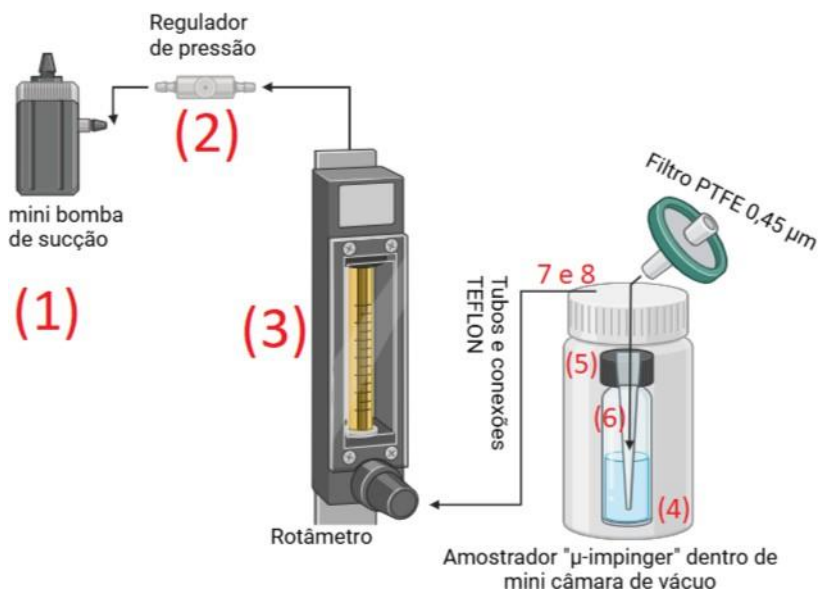
- **(A) Tampa do recipiente de TEFLON conectado a uma tampa de vial:** Atua como recipiente de vedação para vácuo
- **(A) Ponteira de micropipeta:** funciona como borbulhador e conector.
- **(B) Frasco de amostras.** Vial de cromatografia de íons, capacidade para 2,0 ml.
- **(C) Recipiente de TEFLON:** Responsável pela formação de vácuo pelo sistema
- **(C) Conector de TEFLON:** liga o sistema de amostragem à bomba de sucção.

O sistema apresentado na figura 41 é complementado por um conector LCX54-NY0 - 1/8 Male Slip Luer (D) é acoplado diretamente à ponteira de micropipeta (E) fixada na tampa do vial (F). A figura 22 mostra os conectores desmontados, facilitando a compreensão do sistema. Todo o conjunto foi projetado com materiais resistentes e compatíveis (inertes), assegurando a eficácia do processo de coleta e análise. A ponteira de micropipeta, em particular, desempenha um papel duplo, atuando tanto como borbulhador quanto como conector, aumentando a versatilidade do sistema. A figura 41 apresenta uma imagem do sistema microamostrador utilizado para a determinação de SO₂ no ar ambiente.

Figura 41 – Amostrador μ -impinger montado. Descrição de montagem no texto.

Elaborado pelo autor.

A figura 42 a seguir apresenta um diagrama do sistema microamostrador utilizado para a determinação de SO_2 no ar ambiente.

Figura 42 – Representação do sistema de amostragem de SO_2 . Descrição dos componentes no texto.

Elaborado pelo Autor (2025). Criado em <https://BioRender.com>.

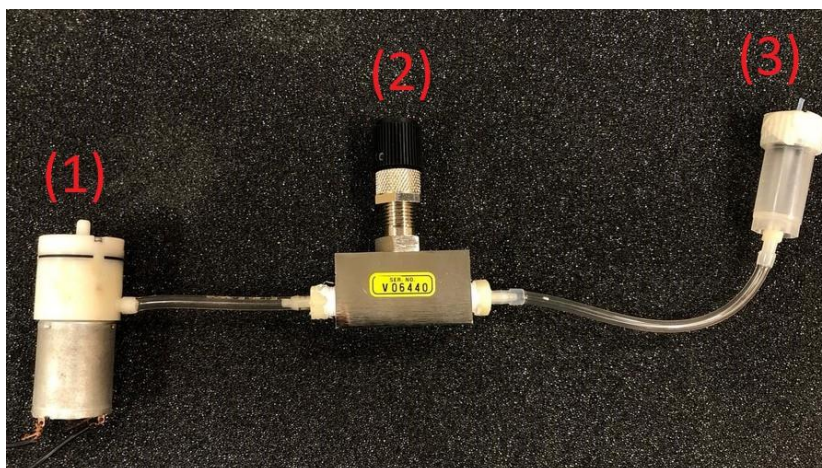
O sistema pode ser descrito com base em oito componentes principais, que atuam de forma integrada para garantir uma amostragem eficiente e controlada. Esses componentes são:

- 1) **Mini bomba de sucção:** responsável por gerar o fluxo de ar necessário para a coleta da amostra.
- 2) **Regulador de pressão:** controla e mantém a pressão do sistema, assegurando um fluxo de ar estável.

- 3) **Rotâmetro:** mede e regula a vazão do ar, garantindo precisão durante o processo de amostragem.
- 4) **Frasco de TEFLON:** utilizado para armazenar a amostra, oferecendo resistência e compatibilidade química.
- 5) **Vial's de 2,0 ml:** recipientes para coleta e armazenamento das amostras.
- 6) **Ponteiras de micropipeta:** funcionam como borbulhadores e conectores, permitindo um controle preciso do volume de amostra.
- 7) **Conectores:** facilitam a conexão entre os componentes do sistema.
- 8) **Tubulação Tygon S3:** conduz o fluxo de ar, garantindo flexibilidade e resistência a agentes químicos.

Neste sistema apresentado a seguir, não houve a necessidade da utilização de um rotâmetro, pois a amostragem foi realizado em vazão constante de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ devido à utilização do regulador de pressão Cole Parmer previamente regulado para a vazão desejada. Uma foto do sistema utilizado é apresentado a seguir pela figura 43.

Figura 43 – Sistema de amostragem desenvolvido neste trabalho.



Elaborado pelo Autor (2025).

O sistema pode ser descrito com base em três componentes principais, que atuam de forma integrada para garantir uma amostragem eficiente e controlada. Esses componentes são: (1) Mini bomba de sucção Rolling Pump 6,0 V, (2) Regulador de pressão (Cole Parmer) e (3) Sistema de amostragem micro impinger desenvolvido neste trabalho.

Esses elementos trabalham em conjunto para assegurar um processo de amostragem preciso, com controle do fluxo de ar e manutenção da integridade da amostra. O uso de materiais como TEFLON e Tygon S3 garante resistência e compatibilidade com diversos produtos químicos, evitando contaminações ou reações indesejadas durante a coleta e análise. A figura 44 a seguir

apresenta um diagrama de amostragem proposto neste trabalho. Consiste na coleta *in situ* de SO₂ por meio de borbulhamento em solução coletora no ambiente de interesse a ser analisado, em seguida é realizada a análise direta por cromatografia de íons.

Figura 44 – Diagrama de amostragem proposto neste trabalho.



Elaborado pelo Autor (2025). Criado em <https://BioRender.com>.

5.18 Amostragem em ambientes reais

5.18.1 Ambiente fechado

Para realizar o teste para determinação de SO₂ em ambientes fechados, foi escolhido o Laboratório de Química Ambiental - Localizado no departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP - Araraquara. Com isso, foram realizadas amostragens de 20 minutos em triplicata. As dimensões do laboratório é: 3,88 x 7,12 x 10,57m, totalizando 292 m³. As amostragens foram realizadas no período vespertino, entre 16:00h - 17:00h. Uma foto do laboratório é apresentada a seguir na figura 45. A vazão de amostragem utilizada foi de 0,2 L.min⁻¹. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 26.

Figura 45 – Laboratório de Química Ambiental - IQ.



Elaborado pelo Autor (2025).

Tabela 26 – Amostragem em ambiente real fechado

Horário da amostragem	Sinal área de sulfato ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	Desvio Padrão (σ)
16:00h - 16:20h	0,03	$\pm 0,01$
16:20h - 16:40h	0,03	$\pm 0,01$
16:40h - 17:00h	0,05	$\pm 0,01$

Elaborado pelo autor (2025)

Uma vez que o sinal analítico correspondente à concentração de SO_2 no laboratório apresentou valores próximos ao limite de detecção, conclui-se que a presença deste gás no ambiente é insignificante, conforme esperado. Tais resultados indicam que a qualidade do ar no interior do laboratório atende aos padrões estabelecidos, com concentrações mínimas de poluentes atmosféricos.

5.18.2 Ambiente aberto

Para isso, foi realizado uma amostragem em frente ao Instituto de Química e ao Senai (Av. Prof. Francisco Degni, 329-249 - Jardim Quitandinha, Araraquara - SP, 14800-060). Coordenadas: $21^\circ 48' 26.0''\text{S}$ $48^\circ 11' 29.7''\text{W}$ das 17h às 18h, 3 amostragem de 20 minutos. Dos dias 24 - 28/02/2025. Apresentado a seguir na figura 47. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 27.

Figura 46 – Fotografia da área de amostragem: Em frente ao IQ e ao SENAI.



Google Street View (agosto de 2024)

Tabela 27 – Amostragem em ambiente real aberto

Horário da amostragem	Sinal área de sulfato ($\mu\text{S}^*\text{min}$)	Desvio Padrão (σ)
17:00h - 17:20h	0,01	$\pm 0,01$
17:20h - 17:40h	0,02	$\pm 0,01$
17:40h - 18:00h	0,02	$\pm 0,01$

Elaborado pelo autor (2025)

Apesar da intensa circulação de veículos pesados (caminhões e ônibus) durante o horário de pico, os resultados analíticos demonstraram que as concentrações de SO_2 não atingiram níveis suficientes para gerar um sinal analítico significativo. Essa observação pode ser atribuída a dois fatores principais: Dispersão atmosférica em área aberta e efeito de remoção por precipitação pluviométrica, pois o local de amostragem caracteriza-se por um amplo espaço aberto, favorecendo a rápida dispersão do SO_2 na atmosfera, reduzindo sua concentração local. Em ambientes com maior ventilação natural, os poluentes gasosos tendem a diluir-se mais eficientemente, diminuindo sua detecção instrumental. Além do período de coleta coincidiu com condições climáticas chuvosas, as quais promovem a deposição úmida de SO_2 .

5.19 Avaliação do método pela métrica AGREE

Comparar a nota obtida pelo método desenvolvido com os métodos estabelecidos da literatura. A figura 47 a seguir apresenta o resultado do método proposto neste trabalho pelo sistema de métrica AGREE.

Figura 47 – Nota AGREE do método desenvolvido



Elaborado pelo Autor (2025). Programa utilizado: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.0c01887>

Observa-se que a nota que apresentou o maior impacto negativo está diretamente

relacionada à técnica de cromatografia utilizada. Esse impacto foi causado principalmente pela quantidade significativa de resíduos gerados durante o processo de cromatografia iônica, bem como pelo alto consumo de energia necessário para realizar essa análise. Ambos os fatores contribuíram para o aumento do impacto ambiental e dos custos operacionais, resultando em uma avaliação mais negativa.

5.20 Vantagens e desvantagens

O método apresentado oferece sensibilidade suficiente para medir concentrações de SO₂ no ar, onde seu nível é considerado de atenção (tempo de exposição de 10 minutos). Apresentando seletividade ao SO₂. Além disso, as amostras coletadas são analisadas rapidamente, uma vez que não requerem preparação ou manipulação após preparação. No entanto, o método proposto apresenta alguns desafios. Devido ao trabalho de gases em baixas concentrações, é fundamental garantir a ausência de contaminação, tanto durante a amostragem quanto no preparo das amostras. Apesar disso, o método se destaca pela sua robustez e reprodutibilidade, fatores essenciais para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado e descrito um método analítico inovador para a coleta e determinação *in situ* de dióxido de enxofre presente no ar ambiente, por meio do desenvolvimento de um amostrador miniaturizado para a etapa de pré-concentração do SO₂. O método proposto apresentou resultados promissores, como: Volume mínimo de 0,5 ml. Vazão máxima de amostragem em 0,5 L.min⁻¹. Concentração de solução coletora mais eficiente 0,1%. Limite de detecção (LOD) de 0,008 ppm e limite de quantificação (LOQ) de 0,027 ppm. Por meio do estudo sobre o tamanho das bolhas formadas, foi possível notar que não houve diferença significativa em seus resultados. O método desenvolvido apresentou elevada seletividade para o SO₂. Para o estudo quanto aos possíveis interferentes, constatou-se que H₂S e NO₂ não causam interferência. O tempo mínimo de amostragem com uma margem de segurança é de 2 minutos. Com uma eficiência de coleta satisfatória. A metodologia proposta possibilita a amostragem em concentrações de 500 µg/m³ (aproximadamente 191 ppbv de SO₂, exposição máxima recomendada pela OMS durante 10 minutos).

6.1 Propostas futuras

Este trabalho tem como propostas futuras a publicação de artigos científicos, o desenvolvimento de novos sensores, amostradores e métodos analíticos mais precisos e sustentáveis, além da possibilidade de patentear tecnologias inovadoras e automatizar o sistema de amostragem. Essas ações visam otimizar processos, reduzir custos e erros, e ampliar a aplicação das soluções desenvolvidas em áreas como saúde, meio ambiente e indústria. O objetivo é consolidar os avanços alcançados, fomentar colaborações e gerar impacto científico, tecnológico e social.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CETESB. **Ficha de Informação Toxicológica: Dióxido de Enxofre**. [S.l.], 07/2012. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Dio%CC%81xido-de-enxofre.pdf>. Acesso em: 10/08/2024.
- (2) Robock, A., L. Oman, and G. L. Stenchikov (2008), Regional climate responses to geoengineering with tropical and Arctic SO₂ injections, *J. Geophys. Res.*, 113, D16101, doi:10.1029/2008JD010050.
- (3) Khalaf EM, Mohammadi MJ, Sulistiyani S, Ramírez-Coronel AA, Kiani F, Jalil AT, Almulla AF, Asban P, Farhadi M, Derikondi M. Effects of sulfur dioxide inhalation on human health: a review. *Rev Environ Health*. 2022 Dec 22;39(2):331-337. doi: 10.1515/reveh-2022-0237. PMID: 36635910.
- (4) <https://www.epa.gov/acidrain/what-acid-rain>
- (5) <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>
- (6) Britannica, The Editors of Encyclopaedia. “sulfur dioxide”. Encyclopaedia Britannica, 11 Nov. 2024, <https://www.britannica.com/science/sulfur-dioxide>. Accessed 6 October 2024.
- (7) https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/fining-stabilities/microbiological/avoidance/sulfur_dioxide/
- (8) Review of the Secondary National Ambient Air Quality Standards for Oxides of Nitrogen, Oxides of Sulfur, and Particulate Matter. Acessado em: <https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2024-12-27/pdf/2024-29463.pdf>
- (9) JION, Most Mastura Munia Farjana et al. A critical review and prospect of NO₂ and SO₂ pollution over Asia: Hotspots, trends, and sources. **Science of The Total Environment**, v. 876, p. 162851, 2023.
- (10) ROY, P.; SARDAR, A. SO₂ emission control and finding a way out to produce sulphuric acid from industrial SO₂ emission. **J Chem Eng Process Technol**, v. 6, n. 2, p. 1000230, 2015.
- (11) Andreae, M. O., & Crutzen, P. J. (1997). Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 276(5315), 1052-1058. <https://doi.org/10.1126/science.276.5315.1052>
- (12) Bates, T. S., Lamb, B. K., Guenther, A., Dignon, J., & Stoiber, R. E. (1992). Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1-4), 315-337. <https://doi.org/10.1007/BF00115242>
- (13) Kettle, A. J., & Andreae, M. O. (2000). Flux of dimethylsulfide from the oceans: A comparison of updated data sets and flux models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D22), 26793-26808. <https://doi.org/10.1029/2000JD900252>
- (14) Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O., & Warren, S. G. (1987). Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326(6114), 655-661. <https://doi.org/10.1038/326655a0>

(15) Watts, S. F. (2000). The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *Atmospheric Environment*, 34(5), 761-779. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00342-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00342-8)

(16) Smith, S. J., van Aardenne, J., Klimont, Z., Andres, R. J., Volke, A., and Delgado Arias, S.: Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1101–1116, <https://doi.org/10.5194/acp-11-1101-2011>, 2011.

(17) Ghosh, Manojit & Banerjee, Partha & Ray, H.. (2014). Environmental pollution due to gaseous emissions during non-ferrous extraction processes. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 55. 263-269. [10.3103/S1067821214030055](https://doi.org/10.3103/S1067821214030055).

(18) Potter, C., V. Brooks-Genovese, S. Klooster, and A. Torregrosa, Biomass burning emissions of reactive gases estimated from satellite data analysis and ecosystem modeling for the Brazilian Amazon region, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8056, doi:10.1029/2000JD000250, 2002.

(19) ZHANG, Zhibin; YANG, Wenxin; YE, Jianliang. Why sulfur dioxide emissions decline significantly from coal-fired power plants in China? Evidence from the desulfurated electricity pricing premium program. *Energy Policy*, v. 148, p. 111996, 2021.

(20) Khoder, Mamdouh. (2002). Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere*. 49. 675-84. [10.1016/S0045-6535\(02\)00391-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00391-0).

(21) Sedyaw, Panchakarla & Bhaladhare, Darwin & Kawade, Sanket & Pandey, Ayushi. (2024). A REVIEW ON ACID RAIN IT'S CAUSES, EFFECTS AND MANAGEMENT MEASURES. *Bhartiya Krishi Anusandhan Patrika*. 12. 2320-2882. [10.18805/BKAP732](https://doi.org/10.18805/BKAP732).

(22) Theobald, Mark & García Vivanco, Marta & Aas, Wenche & Andersson, Camilla & Ciarelli, Giancarlo & Couvidat, Florian & Cuvelier, Kees & Manders, A. & Mircea, Mihaela & Pay, Maria-Teresa & Tsyro, S. & Adani, Mario & Bergström, Robert & Bessagnet, Bertrand & Briganti, Gino & Cappelletti, Andrea & D'Isidoro, Massimo & Fagerli, Hilde & Mar, Kathleen & Colette, Augustin. (2019). An evaluation of European nitrogen and sulfur wet deposition and their trends estimated by six chemistry transport models for the period 1990–2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 19. 379-405. [10.5194/acp-19-379-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-379-2019).

(23) Hsu YM, Bytnerowicz A, Fenn ME, Percy KE. Atmospheric dry deposition of sulfur and nitrogen in the Athabasca Oil Sands Region, Alberta, Canada. *Sci Total Environ*. 2016 Oct 15;568:285-295. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.205. Epub 2016 Jun 10. PMID: 27295600.

(24) KAUPENJOHANN, M. et al. Effects of acid rain on soil chemistry and nutrient availability in the soil. In: **Forest decline and air pollution: A study of spruce (*Picea abies*) on acid soils**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989. p. 297-340.

(25) Butlin RN. Effects of air pollutants on buildings and materials. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh Section B Biological Sciences*. 1990;97:255-272. doi:10.1017/S02697270000053

(26) BEILKE, S. and GRAVENHORST, G.. HETEROGENEOUS SO₂-OXIDATION IN THE DROPLET PHASE. 1978. DOI: [10.1016/B978-0-08-022932-4.50025-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022932-4.50025-2)

(27) He, H., Wang, Y., Ma, Q. *et al.* Mineral dust and NO_x promote the conversion of SO₂

to sulfate in heavy pollution days. *Sci Rep* **4**, 4172 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep04172>

(28) Ye C, Lu K, Song H, Mu Y, Chen J, Zhang Y. A critical review of sulfate aerosol formation mechanisms during winter polluted periods. *J Environ Sci (China)*. 2023 Jan;123:387-399. doi: 10.1016/j.jes.2022.07.011. Epub 2022 Jul 16. PMID: 36522000.

(29) SINGH, Anita; AGRAWAL, Madhoolika. Acid rain and its ecological consequences. *Journal of environmental biology*, v. 29, n. 1, p. 15, 2007.

(30) Anglada JM , Martins-Costa MTC , Francisco JS , Ruiz-López MF . Triplet state promoted reaction of SO₂ with H₂O by competition between proton coupled electron transfer (pcet) and hydrogen atom transfer (hat) processes. *Phys Chem Chem Phys*. 2019 May 15;21(19):9779-9784. doi: 10.1039/c9cp01105f. PMID: 31025661.

(31) Schreifels, Jeremy J. & Fu, Yale & Wilson, Elizabeth J., 2012. “**Sulfur dioxide control in China: policy evolution during the 10th and 11th Five-year Plans and lessons for the future**,” Energy Policy, Elsevier, vol. 48(C), pages 779-789.

(32) SICKLES, Joseph E. et al. Development of a method for the sampling and analysis of sulfur dioxide and nitrogen dioxide from ambient air. *Analytical Chemistry*, v. 62, n. 4, p. 338-346, 1990.

(33) MCLINDEN, Chris A. et al. Space-based detection of missing sulfur dioxide sources of global air pollution. *Nature Geoscience*, v. 9, n. 7, p. 496-500, 2016.

(34) MARTIN, L. R. **Sulfur dioxide oxidation reactions in aqueous solutions**. US Environmental Protection Agency, Environmental Sciences Research Laboratory, 1981.

(35) MARWA, Mami et al. An environmental life cycle assessment of an industrial system: case of industrial sulfuric acid. *International Journal of Energy, Environment and Economics*, v. 25, n. 4, p. 255-268, 2017.

(36) Resolução Conama nº 5/1989 (Pronar); Valores da OMS 2021; Lei 14.850/2024 (Política Nacional de Qualidade do Ar).

(37) ORELLANO, Pablo; REYNOSO, Julieta; QUARANTA, Nancy. Short-term exposure to sulphur dioxide (SO₂) and all-cause and respiratory mortality: A systematic review and meta-analysis. *Environment international*, v. 150, p. 106434, 2021.

(38) WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. **WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. World Health Organization, 2021.

(39) National Research Council (US) Committee on Toxicology. Emergency and Continuous Exposure Limits for Selected Airborne Contaminants: Volume 2. Washington (DC): National Academies Press (US); 1984. SULFUR DIOXIDE. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK208295/>

(40) Toxicological Profile for Sulfur Dioxide. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US); 1998 Dec. 1, PUBLIC HEALTH STATEMENT. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK596176/>

(41) VAN THRIEL, Christoph et al. Sensory and pulmonary effects of acute exposure to

sulfur dioxide (SO₂). **Toxicology Letters**, v. 196, n. 1, p. 42-50, 2010.

(42) PERIS-VICENTE, Juan; ESTEVE-ROMERO, Josep; CARDA-BROCH, Samuel. Validation of analytical methods based on chromatographic techniques: An overview. **Analytical separation science**, p. 1757-1808, 2015.

(43) GUIDELINE, ICH Harmonised Tripartite et al. Validation of analytical procedures: text and methodology. **Q2 (R1)**, v. 1, n. 20, p. 05, 2005.

(44) SHARMA, Shivani; GOYAL, Swapnil; CHAUHAN, Kalindi. A review on analytical method development and validation. **International Journal of Applied Pharmaceutics**, v. 10, n. 6, p. 8-15, 2018.

(45) SZULEJKO, Jan E.; KIM, Ki-Hyun. A review of sampling and pretreatment techniques for the collection of airborne amines. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 57, p. 118-134, 2014.

(46) WOOLFENDEN, Elizabeth. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2685-2694, 2010.

(47) Temime, Brice et al. "A denuder-filter sampling technique for the detection of gas and particle phase carbonyl compounds." *Environmental science & technology* vol. 41,18 (2007): 6514-20. doi:10.1021/es070802v

(48) **U.S. Environmental Protection Agency (EPA)**. (1978). "*Method 6: Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources*". Acesso em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-06/documents/m-06.pdf>

(49) BRIMBLECOMBE, Peter. **Air composition and chemistry**. Cambridge University Press, 1996.

(50) DASGUPTA, Purnendu K. et al. Continuous liquid-phase fluorometry coupled to a diffusion scrubber for the real-time determination of atmospheric formaldehyde, hydrogen peroxide and sulfur dioxide. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 22, n. 5, p. 949-963, 1988.

(51) **ISO 7935:1992**. "*Stationary Source Emissions – Determination of Sulfur Dioxide – Performance Characteristics of Automated Measuring Methods*".

(52) Hagan, D. H., Isaacman-VanWertz, G., Franklin, J. P., Wallace, L. M. M., Kocar, B. D., Heald, C. L., and Kroll, J. H.: Calibration and assessment of electrochemical air quality sensors by co-location with regulatory-grade instruments, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 315–328, <http://doi.org/10.5194/amt-11-315-2018>, 2018.

(53) BARON, Ronan; SAFFELL, John. Amperometric gas sensors as a low cost emerging technology platform for air quality monitoring applications: A review. **ACS sensors**, v. 2, n. 11, p. 1553-1566, 2017.

(54) WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. **WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. World Health Organization, 2021.

(55) PANDEY, Sudhir Kumar; KIM, Ki-Hyun. A review of methods for the determination

of reduced sulfur compounds (RSCs) in air. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 9, p. 3020-3029, 2009.

(56) ARYAL, Prakash et al. Microfluidics in environmental analysis: advancements, challenges, and future prospects for rapid and efficient monitoring. **Lab on a Chip**, v. 24, n. 5, p. 1175-1206, 2024.

(57) Harper, M. "Sorbent trapping of volatile organic compounds from air." *Journal of chromatography. A* vol. 885,1-2 (2000): 129-51. doi:10.1016/s0021-9673(00)00363-0

(58) BROWN, R. H.; PURNELL, C. J. Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres: The performance of a Tenax-GC adsorbent tube. **Journal of Chromatography A**, v. 178, n. 1, p. 79-90, 1979.

(59) IUPAC. (2014). "Compendium of Analytical Nomenclature" (Orange Book).

(60) HUSSAIN, Chaudhery Mustansar; KECILI, Rustem. **Modern environmental analysis techniques for pollutants**. Elsevier, 2019.

(61) HINDS, William C.; ZHU, Yifang. **Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles**. John Wiley & Sons, 2022

(62) WEISS, Joachim. **Handbook of Ion Chromatography, 3 Volume Set**. John Wiley & Sons, 2016.

(63) Jackson, P.E. et al. (2006). "Advances in Ion Chromatography for Environmental Analysis". **Journal of Chromatography A**, 1100 (1), 1-13.

(64) EPA (Environmental Protection Agency): EPA. (2023). *Basics of Green Chemistry*. Disponível em: <https://www.epa.gov/greenchemistry>

(65) Lancaster, M.: Lancaster, M. (2016). *Green Chemistry: An Introductory Text*. 3rd Edition. Royal Society of Chemistry.

(66) Sheldon, R. A.: Sheldon, R. A. (2012). Fundamentals of green chemistry: Efficiency in reaction design. *Chemical Society Reviews*, 41(4), 1437-1451. <https://doi.org/10.1039/C1CS15219J>

(67) Zhang, W., & Cue, B. W. (Eds.): Zhang, W., & Cue, B. W. (Eds.). (2012). *Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry*. Wiley.

(68) Tundo, P., Perosa, A., & Zecchini, F.: Tundo, P., Perosa, A., & Zecchini, F. (Eds.). (2007). *Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction*. Wiley.

(69) Pena-Pereira, Francisco et al. "AGREE-Analytical GREENness Metric Approach and Software." *Analytical chemistry* vol. 92,14 (2020): 10076-10082. doi:10.1021/acs.analchem.0c01887

(70) Francisco Pena-Pereira, Marek Tobiszewski, Wojciech Wojnowski, Eleftheria Psillakis, A Tutorial on AGREEprep an Analytical Greenness Metric for Sample Preparation, *Advances in Sample Preparation*, Volume 3, 2022, 100025, ISSN 2772-5820, <https://doi.org/10.1016/j.sampr e.2022.100025>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772582022000225>)

(71) (BARRAT, 1981)

(72) (CARDOSO & PITOMBO, 1989).

(73) CLAUDINO, Andréia et al. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua**

utilização na remoção de poluentes. 2003. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

(74) PAULISTA, Bragança. CARVÃO ATIVO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS COMO ADSORVENTE DE POLUENTES AMBIENTAIS.

(75) Massey, L K, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, 2003, Andrew Publishing, ISBN 978-1-884207-97-6

(76) “Thin silicone membranes – Their permeation properties and some applications”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 146, issue 1 Materials in, pp. 119–137 W. L. Robb

(77) O.V. Malykh, A.Yu. Golub, V.V. Teplyakov, “Polymeric membrane materials: New aspects of empirical approaches to prediction of gas permeability parameters in relation to permanent gases, linear lower hydrocarbons and some toxic gases”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 165, Issues 1–2, 11 May 2011, Pages 89–99 doi:10.1016/j.cis.2010.10.004

(78) Fonte:<https://www2.ufjf.br/nupis/files/2012/04/aula-1-m%c3%a9todos-de-calibra%c3%a7%c3%a3o.pdf>

Anexos

Figura 48 – Tubo de TEFLON com diâmetro interno de 1,0 mm, formando bolhas de tamanho médio de 6,0 mm \pm 0,05 mm. Vazão de borbulhamento: 0,05 L.min⁻¹.

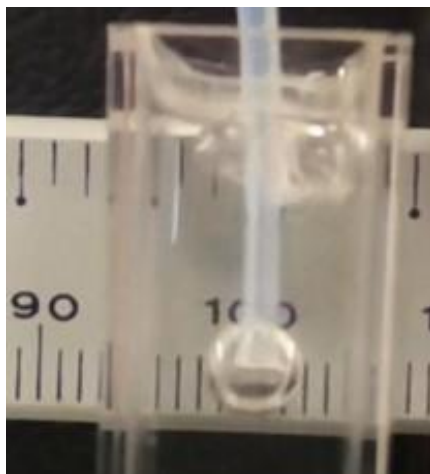


Figura 49 – Tubo de TEFLON com diâmetro interno de 0,5 mm formando bolhas de tamanho médio de 5,0 mm \pm 0,05 mm. Vazão de borbulhamento: 0,05 L.min⁻¹.

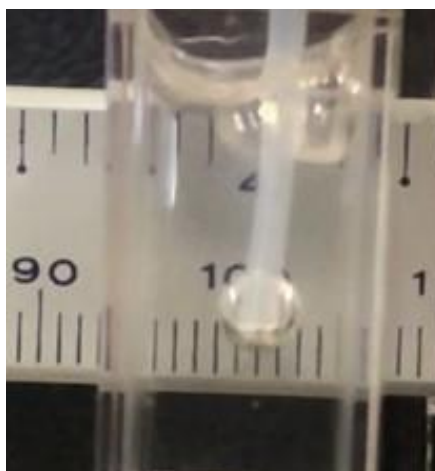


Figura 50 – Tubo de TEFLON com diâmetro interno de 0,25 mm formando bolhas de tamanho médio de 5,0 mm \pm 0,05 mm. Vazão de borbulhamento: 0,05 L.min⁻¹.

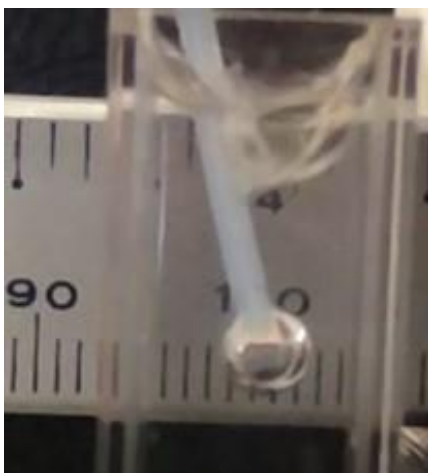


Figura 51 – Ponteira T-300 com diâmetro interno de 0,45 mm formando bolhas de tamanho médio de 5,0 mm \pm 0,05 mm. Vazão de borbulhamento: 0,05 L.min⁻¹.

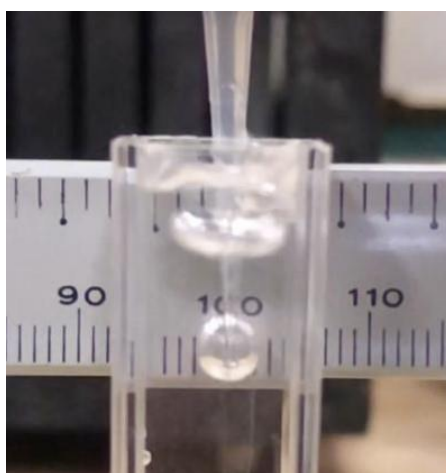


Figura 52 – Frasco de amostras material: PFA

