GABRIEL GARCIA

Construção e calibração de amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Araraquara

2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, a meu pai Silvio Garcia, minha mãe Mara Tatiana Frohlich e meu irmão Felipe Garcia.

Dedico também a três pessoas incríveis que dispensam mais palavras: João, Marcão e Frodo.

E de maneira repentina, mas não por isso menos verdadeira e especial, vi surgir alguém que me deu novas esperanças, sonhos e forças. Dedico este trabalho também a esta pessoa tão importante, Flávia Aparecida Resende.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Arnaldo, meu orientador, mas que na verdade sempre foi mais que isso, praticamente um conselheiro e não só para mim, mas para todos do grupo com certeza.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, pelo convívio durante esse tempo todo.

E aqueles que são mais que colegas e mais que amigos, são familiares que conheci em Araraquara e que com certeza por causa deles estes anos todos foram tão bons, e nos raros momentos ruins eram eles que estavam sempre por perto, como uma verdadeira família: João, Marcão verdadeiro, Frodo, Marcão paraíba, André sucata, Frêra, Vampeta, Rodrigão, Tanabi, Letícia, Zé Rufino, Zé Renato, Tomate, Piá, Cristiano, Sayonara, Lentilha, Messias, Darth Wégner, e muitos outros. Todos com quem tive algum contato foram importantes e marcaram minha vida. Um grande abraço a todos vocês, meus amigos, muito obrigado por tudo.

“(...) e o pensamento calou-se, cala-se sempre quando a vontade é firme (...)”

(José Saramago)

RESUMO

Entre os compostos poluentes mais comuns presentes em ambientes abertos e fechados, o ozônio é considerado um dos mais agressivos à saúde humana, e de acordo com estudos realizados pela CETESB sua tendência geral no ambiente tem sido de aumentar sua concentração. Este trabalho descreve o desenvolvimento de novo amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico em estudos ambientais. O amostrador passivo construído possui características que possibilitam utilização de menor tempo de amostragem, somente 8 horas. Seu desempenho foi avaliado pela comparação com método ativo, através de amostragens acompanhadas com analisador de ozônio. Os desvios de exatidão e precisão foram respectivamente ± 10,2 % e ± 8,6 %, e os limites de detecção e quantificação foram respectivamente 3,8 ppb e 8,6 ppb. A curva analítica construída apresentou coeficiente angular de 0,88 e coeficiente de correlação (r) de 0,957. O amostrador foi então empregado em estudos de mapeamentos e monitoramentos simultâneos da concentração de ozônio, em escala municipal, com locais de amostragem na cidade de Araraquara, e em escala regional, abrangendo ampla área territorial, com um local de amostragem em cada cidade: Bauru, São José do Rio Preto, Presidente Prudente, Sorocaba e Ribeirão Preto. Após 10 meses de amostragens os resultados comprovaram bom desempenho do amostrador em mapeamentos e monitoramentos simultâneos, identificando locais de pico de concentração do poluente e avaliando o perfil da variação da concentração do poluente ao longo do período do estudo. Este tipo de trabalho pode ajudar a entender melhor o problema e servir como parâmetro importante para auxiliar a CETESB a incluir novos centros de monitoramento, e também a pesquisadores a direcionar suas pesquisas na busca de entendimento mais abrangente do problema, inclusive sobre sua ação na saúde da população.

Palavras-chave: Ozônio, amostragem passiva, monitoramento ambiental.

ABSTRACT

Among the most common pollutants in open and closed environments, ozone is considered one of the most aggressive to human health, according to studies performed by CETESB its general trend in the environment the increasing of its concentration. This paper describes the development of new passive sampler for determination of tropospheric ozone in environmental studies. The passive sampler constructed has features that allow use of small time of sampling, only 8 hours. Its performance was evaluated by comparison with active method, by an ozone analyzer monitoration. The deviations of accuracy and precision were respectively ± 10.2% and ± 8.6%, and the limits of detection and quantification were respectively 3.8 ppb and 8.6 ppb. The analytical curve showed slope constructed of 0.88 and correlation coefficient (r) of 0,957. The sampler was then used in studies of simultaneous mapping and monitoring the concentration of ozone, at municipal level, with sampling locations in the city of Araraquara, and at the regional scale, covering large geographical area with a place of sampling in each city: Bauru , São José do Rio Preto, Presidente Prudente, Ribeirão Preto and Sorocaba. After 10 months the sampling results confirmed the good performance of the sampler in mapping and monitor simultaneously, identifying peak concentration local of the pollutant and evaluating the profile of variation of the concentration of the pollutant over the period of study. This type of work can help better understand the problem and can be an important parameter to help CETESB include new centers for monitoring, and the researchers to direct further studies toward the problem understanding, including its action on the health of population.

Keywords: Ozone, passive sampling, environmental monitoring.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Equação simplificada da reação do corante Índigo trissulfonado de potássio com o ozônio 27

Figura 2: Montagem do amostrador aberto. Superfície reacional, papel de filtro impregnado com índigo, posicionada na base inferior do amostrador. Barreira porosa de Teflon® posicionada 11 milimetros acima da barreira coletora. 28

Figura 3: Montagem do amostrador destinado a branco de campo. Semelhante ao amostrador aberto, porém vedado com uma tampa construída com mesmo material das outras partes do amostrador 30

Figura 4: Conjunto de amostragem. Suporte adaptado contendo os amostradores abertos em triplicata e um branco de campo 33

Figura 5: Sistema gerador de ozônio acoplado à câmara de vidro. 39

Figura 6: Mapa com os locais de amostragem escolhidos para o mapeamento e monitoramento de ozônio na cidade de Araraquara. 42

Figura 7: Mapa com as cidades do interior do estado de São Paulo onde foram realizadas as amostragens para mapeamento e monitoramento de ozônio em escala regional. 43

Figura 8: curva de calibração do índigo. 45

Figura 9: Gráfico de absorbância em função do tempo para solução de Índigo não acidificada. 46

Figura 10: Gráfico de absorbância em função do tempo para solução de índigo acidificada com ácido cítrico. 47

Figura 11: Gráfico de absorbância em função do tempo para solução de índigo acidificada com ácido fórmico. 47

Figura 12: Gráfico de índigo remanescente percentual em cada solução, a 600 nm. 48

Figura 13: Curva de calibração do amostrador passivo, Relação entre concentração de ozônio monitorada pelo analisador ativo e determinada pelos amostradores. 49

Figura 14: Curva de calibração do amostrador passivo, Relação entre concentração de ozônio monitorada pelo analisador ativo e determinada pelos amostradores. 52
Figura 15: Resultados do mapeamento e monitoramento de ozônio na cidade de Araraquara. 56
Figura 16: Resultados individuais do local de amostragem no centro da cidade. 57
Figura 17: Resultados individuais de amostragens no Instituto de Química. 57
Figura 18: Resultados individuais das amostragens realizadas no DAAE. 58
Figura 19: Resultados individuais das amostragens realizadas no campus da Unesp. 58
Figura 20: Influência da radiação solar na concentração de ozônio troposférico. 60
Figura 21: Influência da umidade relativa do ar na concentração de ozônio troposférico. 60
Figura 22: Dados de radiação solar e umidade relativa do ar para cada dia de amostragem 61
Figura 23: Resultados do mapeamento e monitoramento de ozônio em escala regional. 63
Figura 24: Resultados individuais das amostragens realizadas em Araraquara. 64
Figura 25: Resultados individuais das amostragens realizadas em Sorocaba. 64
Figura 26: Resultados individuais das amostragens realizadas em Presidente Prudente. 65
Figura 27: Resultados individuais das amostragens realizadas em Bauru. 65
Figura 28: Resultados individuais das amostragens realizadas em São José do Rio Preto. 66
Figura 29: Resultados individuais das amostragens realizadas em Ribeirão Preto. 66
Figura 30: Espectros de emissão em 400 nm, com excitação em 245 nm, dos produtos da reação de ozônio com índigo, com tempos de exposição de 30 e 90 minutos, e de índigo não exposto ao ozônio. 69
Figura 31: Espectros de emissão da solução de extração após reação de índigo trissulfonado com ozônio, em comprimentos de onda de excitação 245 e 300 nm. 69
Figura 32: Mecanismo da reação do alceno índigo não substituído com ozônio. Com suas duas rotas possíveis para seqüência da reação e formação dos produtos finais. 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados para construção da curva de calibração do índigo. 44

Tabela 2: Resultados do teste de recuperação. 46

Tabela 3: Resultados das amostragens para calibração do amostrador. Comparação entre a concentração de ozônio em ppb encontrada pelo analisador ativo e concentração determinada pelo amostrador passivo, com desvio percentual para cada amostragem, num total de trinta. 51

Tabela 4: Dados das amostragens de calibração do amostrador passivo. Concentração média de ozônio (em ppb) entre as triplicatas de cada amostragem e respectivos valores de desvio padrão relativo. 53

Tabela 5: Resultados do mapeamento e monitoramento de ozônio em Araraquara. 55

Tabela 6: Resultados do mapeamento e monitoramento de ozônio em escala regional. 62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETESB	Companhia de tecnologia de saneamento ambiental
CO_2	Dióxido de carbono
COV	Compostos orgânicos voláteis
DAAE	Departamento autônomo de água e esgoto
EPA	*Environmental protection agency*
IQ	Instituto de química
IPMet	Instituto de pesquisas meteorológicas de Bauru
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
NIOSH	*National institute of safety and health*
NO	Monóxido de nitrogênio
NO_2	Dióxido de nitrogênio
NO_x	Oxidos nitrogenados
O_3	Ozônio
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
RMSP	Região metropolitana de São Paulo
UV	Ultra violeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

1.1 Aspectos gerais 13

1.2 Ozônio na troposfera 13

1.3 Ozônio troposférico: ação e efeitos 16
1.3.1 Fenômenos ambientais 17
1.3.2 Efeitos sobre os vegetais 18
1.3.3 Efeitos sobre a saúde humana 19
1.3.4 Efeitos sobre os materiais 19

1.4 Atuação pública no monitoramento da concentração de ozônio 20

1.5 Métodos de determinação de ozônio na troposfera 21

1.6 Amostragem Passiva 22

2 OBJETIVO 27

3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL 27

3.1 Construção do amostrador passivo 27

3.2 Definição do branco 28

3.3 Protocolo de análise 30
3.3.1 Preparo da solução estoque de índigo 31
3.3.2 Impregnação 32
3.3.3 Montagem e posicionamento dos amostradores 32
3.3.4 Amostragem 33
3.3.5 Ressolubilização do corante 33
3.3.6 Medidas espectrofotométricas: curva de calibração do índigo. 34

3.3.7 Exemplo de cálculo da concentração média de ozônio no período de amostragem 35

3.4 Teste de recuperação para avaliação do procedimento de ressolubilização 36

3.5 Avaliação do efeito de foto degradação do índigo estocado 37

3.6 Avaliação do desempenho do amostrador passivo 38
3.6.1 Amostragens para calibração em padrão gasoso 38
3.6.2 Amostragem para calibração em ambiente aberto 40
3.6.3 Limites de detecção e quantificação 40

3.7 Mapeamento e monitoramento espacial e temporal da concentração de ozônio. 41

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 43

4.1 Medidas espectrofotométricas: curva de calibração do índigo 43

4.2 Teste de recuperação para avaliação do procedimento de ressolubilização do corante 45

4.3 Avaliação do efeito de foto degradação do índigo estocado 46

4.4 Avaliação do desempenho do amostrador 49
4.4.1 Amostragens para calibração em padrão gasoso 49
4.4.2 Amostragem para calibração em ambiente aberto 50
4.4.3 Limites de detecção e quantificação 54

4.5 Mapeamento e monitoramento espacial e temporal da concentração de ozônio. 54

5 CONCLUSÃO 67

6 POSSIBILIDADE FUTURA DE TRABALHO: DETERMINAÇÃO ESPECTROFLUORIMÉTRICA DE OZÔNIO 68

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

O ozônio, fórmula molecular tri atômica de oxigênio (O_3), possui coloração levemente azulada no estado líquido e cor violeta-escuro no estado sólido; seus pontos de fusão e de ebulição são respectivamente –192° C e –112º C. Possui odor característico bastante forte, perceptível em concentrações da ordem de partes por bilhão (ppb) em volume de ar. O nome ozônio é originário do idioma grego, no qual "ózo" significa cheiro, aroma. O primeiro pesquisador a atribuir o nome de ozônio foi o químico alemão chamado Schöenbein, em 1840, após ter percebido odor estranho perto de um equipamento elétrico (NOVAIS, 1998).

Por sua ocorrência natural na forma gasosa, todo o ozônio existente se distribui na atmosfera terrestre. A atmosfera é dividida primeiramente em duas camadas maiores, baixa e alta atmosfera. Ambas se dividem em outras camadas menores, cujos limites são definidos de acordo com as características do perfil de distribuição da temperatura média ao longo da altitude em relação à crosta terrestre (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Praticamente todos os constituintes gasosos se distribuem nas duas primeiras camadas menores da atmosfera baixa, respectivamente troposfera e estratosfera. Cerca de 90% de todo o ozônio atmosférico encontra-se na estratosfera, onde compõe a camada de ozônio benéfica aos seres vivos por amenizar a incidência de radiações ultravioleta sobre a superfície da Terra. Porém, quando presente na camada mais baixa, a troposfera, mesmo em porcentagem minoritária pode tornar-se uma séria ameaça à vida (SOUZA et. al., 2004).

1.2 Ozônio na troposfera

A existência de ozônio troposférico, ao contrário do que se pode imaginar, não se deve a nenhuma fonte de emissão direta, natural ou antropogênica, deste gás; e exceto pelo fenômeno natural de migração das moléculas estratosféricas, sendo

responsável por um fluxo de aproximadamente 10^{10} moléculas.cm^{-2}.s^{-1}, sua concentração é decorrente de diversas reações atmosféricas foto induzidas (KLEY et. al., 1999).

O dióxido de nitrogênio, NO_2 é um constituinte atmosférico muito importante com respeito à formação de ozônio troposférico. Moléculas deste composto sofrem fotólise (quebra por ação de radiação, luz) pela radiação solar incidente, provocando uma nova reação, agora radicalar, que produz ozônio (reações 1 e 2). Nesta segunda reação, M é uma molécula que absorve energia, geralmente N_2 ou O_2 (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 1986; BAIRD, 2002).

$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + O\cdot \qquad (1)$$

$$O\cdot + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (2)$$

O óxido de nitrogênio, NO, também representa importante papel na produção e consumo de ozônio, e até mesmo em ambientes não poluídos está presente na atmosfera. Fenômenos naturais como raios de tempestades e emissões oriundas de atividade bacteriana são exemplos de fontes de NO. Já em ambientes urbanos, geralmente poluídos, há também a emissão de NO como produto da queima de combustíveis (BOUBEL et. al., 1994).

O NO_2 é produzido na troposfera pela oxidação de NO pelo ozônio (reação 3) ou pelo oxigênio atômico, radical (reação 4). Esta segunda reação é pouco relevante já que na camada mais baixa da atmosfera não há concentração apreciável desta espécie química. Assim a fotólise de NO_2 mostrada anteriormente incrementa a concentração de ozônio no ambiente, mas por sua vez também produz NO, que pode consumir ozônio, para formar NO_2 novamente. Essas reações são significativas fonte e sumidouro de ozônio, cuja concentração troposférica resulta em um estado estacionário (PARRISH et. al., 1999).

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (3)$$

$$NO + O\cdot + M \rightarrow NO_2 + M \qquad (4)$$

Existem outras reações relevantes de consumo de ozônio na troposfera, como sua destruição fotoquímica, e oxidação de NO_2.

A primeira reação ocorre durante o dia, quando há incidência de radiação solar (reação 5); em conseqüência dessa reação ainda há a possibilidade da formação de radicais hidroxila (reação 6), importante oxidante atmosférico (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 1986; CHAN et. al., 1998):

$$O_3 + h\upsilon \rightarrow O + O_2 \qquad (5)$$

$$O + H_2O \rightarrow 2HO\cdot \qquad (6)$$

O segundo sumidouro citado é a oxidação do NO_2, para formação de radical nitrato (reação 7), outro forte oxidante atmosférico.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3\cdot + O_2 \qquad (7)$$

A reação 7, diferente das anteriores, ocorre no período noturno, pois não necessita de radiação para ocorrer, e principalmente porque durante o dia o radical nitrato, quando formado, é facilmente fotolisado produzindo NO_2 ou NO (reações 8 e 9) (WAYNE, 2000).

$$NO_3\cdot + h\upsilon \rightarrow O + NO_2 \qquad (8)$$

$$NO_3 + h\upsilon \rightarrow NO + O_2 \qquad (9)$$

Existe ainda toda uma classe de compostos que são extremamente relevantes na produção de ozônio troposférico, os compostos orgânicos voláteis COV. Estes compostos sofrem ataques de oxidantes atmosféricos, como radicais hidroxila e peróxido, em uma complexa seqüência de reações (10 a 14) que por fim

produz moléculas de NO_2 responsáveis pelas reações de dissociação fotoquímica para produção de ozônio como mostrado anteriormente (reações 1 e 2):

$$RH + OH\cdot \rightarrow H_2O + R\cdot \quad (10)$$

$$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2 \quad (11)$$

$$RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + RO\cdot \quad (12)$$

$$RO\cdot + O_2 \rightarrow HO_2 + RCHO\ ou\ RCOR \quad (13)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH\cdot \quad (14)$$

$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + O\cdot \quad (1)$$

$$O\cdot + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (2)$$

Existem também reações atmosféricas responsáveis pelo consumo de ozônio, constituindo os sistemas troposféricos de sumidouros naturais. São reações com radicais hidroperoxi, peróxi e vapor d'água (reações 15 a 17):

$$HO_2\cdot + O_3 \rightarrow OH\cdot + 2O_2 \quad (15)$$

$$RO_2 + O_3 \rightarrow RO + 2O_2 \quad (16)$$

$$H_2O + O_3 + h\upsilon \rightarrow 2OH^- + O_2 \quad (17)$$

Analogamente aos óxidos nitrogenados precursores de ozônio, os COV não são emitidos apenas por ação antropogênica, e sua ocorrência na atmosfera também pode ser atribuída a emissões naturais diversas (SOUZA e et. al., 2004).

1.3 Ozônio troposférico: ação e efeitos

Uma vez presente na troposfera o ozônio representa uma séria ameaça aos organismos vivos, com nocividade conferida pela sua característica de alta reatividade, com grande atividade oxidante. Por esta alta reatividade o ozônio é considerado um dos oxidantes atmosféricos mais importantes, geralmente responsável pelo início de cadeias de oxidações primárias e processos fotolíticos diversos (WAYNE, 2000). Além disso o ozônio também reage especificamente com compostos orgânicos insaturados, atacando a dupla ligação carbono-carbono pelo mecanismo conhecido por ozonólise, produzindo ao fim deste mecanismo compostos carbonílicos, como cetonas e aldeídos (SOLLOMONS e FRYHLE, 2005).

Justamente por essa ação oxidante específica, e pelas reações que o ozônio provoca ou está envolvido de alguma maneira, que sua presença na troposfera prejudica seriamente a qualidade de vida. Haja visto as infindáveis fontes de compostos orgânicos insaturados, como nos sistemas biológicos animal e vegetal, bem como em materiais manufaturados (poliméricos, têxteis etc.) e também as oxidações atmosféricas e fenômenos ambientais prejudiciais ao homem, aos quais o ozônio está diretamente relacionado.

1.3.1 Fenômenos ambientais

1.3.1.1 Efeito estufa

O planeta Terra emite energia térmica na região do infravermelho como qualquer corpo aquecido, e alguns constituintes atmosféricos têm a capacidade de absorver temporariamente e reemitir em direções aleatórias tal radiação que então é parcialmente reabsorvida pela atmosfera e pela crosta terrestre provocando aquecimento adicional (BAIRD, 2002). Este fenômeno é chamado de efeito estufa e recentemente vem tomando proporções globais preocupantes. Entre os constituintes atmosféricos considerados “gases estufa” o ozônio é o terceiro em ordem de relevância, atrás apenas de dióxido de carbono, CO_2, e metano, CH_4 (DERWENT et. al., 2002).

1.3.1.2 *Smog* fotoquímico

A palavra *smog* é uma combinação de outras duas palavras do idioma ingles, *smoke* e *fog*, e dá nome ao fenômemo ambiental conhecido pelo surgimento de uma neblina, ou fumaça, de tonalidade amarronzada que ocorre principalmente sobre áreas urbanas com altos níveis de poluíção. A formação de tal neblina se deve ao acúmulo de produtos de inúmeras reações químicas atmosféricas fotoinduzidas, cujos precurores principais são os poluentes primários (emitidos para a atmosfera) já citados, NO, e COV (BAIRD, 2002). Entre os produtos acumulados encontram-se ácido nítrico, HNO_3, e ozônio, que atingem concentrações elevadas afetando gravemente a qualidade do ar.

1.3.2 Efeitos sobre os vegetais

O ozônio se enquadra como um dos poluentes com maior poder fitotóxico, seu ataque sobre os vegetais ocorre nos estômatos, organelas responsáveis pelas trocas gasosas. Estas organelas são encontradas nas folhas, local onde os efeitos da exposição de vegetais ao ozônio são observados. Dependendo da concentração do gás no ambiente e do tempo de exposição ao mesmo, são observados desde o aparecimento de regiões esbranquiçadas ou com coloração estranha ao vegetal (BOUBEL et. al., 1994) até necrose dos tecidos (GUERRA et. al., 2004; ASHMORE et. al., 2004; GRAVANO et. al., 2004).

Plantações de alface, orquídeas e tabaco são exemplos de classes de vegetais economicamente relevantes altamente susceptíveis à ação do ozônio (DERWENT et. al., 2002), cujos efeitos observados sobre as folhas provocam perda de produção e prejuízo econômico. A agência de proteção ambiental americana EPA (*Environmental Protection Agency*) estimou perdas agrícolas anuais da ordem de 500 milhões de dólares causadas pelo ozônio, sem incluir os danos às folhagens de árvores e outras plantas que afetam a paisagem das cidades, áreas de recreação, parques urbanos e áreas de vegetação natural no ano de 2006 (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2008).

1.3.3 Efeitos sobre a saúde humana

Embora todo o trato respiratório humano seja suscetível à ação do ozônio, seus efeitos são mais pronunciados na região dos ductos alveolares, onde pode ser momentaneamente acumulada quantidade significativa do gás (KLEY et. al., 1999).

A intensidade dos efeitos da exposição humana ao ozônio tem relação direta com tempo de exposição e concentração do gás, e entre os principais efeitos desta exposição estão desde náuseas e dores de cabeça (CAMPBELL , 1986), tosse e dores no peito, até mesmo morte celular na região alveolar, diminuição da capacidade pulmonar, agravamento de quadro de asma e câncer de pulmão (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 1998).

1.3.4 Efeitos sobre os materiais

Com relação aos materiais, é a reação específica do ozônio sobre ligações duplas em compostos orgânicos insaturados que caracteriza sua ação degradante. Sendo assim existe uma gama imensa de produtos susceptíveis a este ataque.

Materiais poliméricos diversos, como pneus (compostos de unidades de isopreno), sofrem rachaduras pela exposição prolongada ao ozônio, causadas por quebra de ligações intramoleculares (CAMPBELL , 1998).

A industria têxtil é bastante afetada pela ação do ozônio, pois materiais como cottons e até mesmo de algodão sofrem perda de elasticidade. Os corantes comumente utilizados acabam por sofrer diminuição de intensidade de coloração por ação do gás. Desta maneira materiais compostos por corantes e de grande valor agregado, como obras de arte, são altamente susceptíveis a este ataque provocando prejuízos culturais e ecomômicos (SALMON et. al., 2000; GRØNTOFT et. al., 2004).

1.4 Atuação pública no monitoramento da concentração de ozônio

Em face do exposto fica evidente a necessidade de monitoramento das concentrações deste poluente em vários ambientes. O órgão público responsável pela avaliação da qualidade do ar, além de outras avaliações diversas no estado de São Paulo é a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, a CETESB, que realiza medidas diárias da concentração de ozônio em estações de monitoramento distribuídas somente na região metropolitana de São Paulo e algumas poucas cidades do interior: Campinas, Americana, Cubatão, Paulínia, São José dos Campos e Sorocaba.

Há algum tempo os valores determinados pelas estações da CETESB sugerem que a ocorrência do ozônio também é critica no interior do estado mesmo com longa distância da região metropolitana de São Paulo, RMSP, onde há maior ocorrência dos precursores atmosféricos do ozônio devido à intensa atividade urbana, com relação ao tráfego automotivo e atividades industriais. Em estudo investigativo publicado em 2004 comprovou-se 25 ocorrências de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar em relação a ozônio na região de Sorocaba, em monitoramentos realizados no período entre 2000 e 2002, enquanto que somente em 14 destas ocasiões houve ultrapassagens também em alguma estação da região metropolitana de São Paulo (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2004).

Embora se reconheça a ocorrência de valores críticos de concentração de ozônio no interior do estado, muitas vezes em valores maiores e mais freqüentes do que em locais com níveis de poluição mais altos, são poucos os trabalhos realizados com o objetivo de elucidação deste fenômeno (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2004), ou mesmo trabalhos para melhor compreensão dos fatores intervenientes na formação de ozônio troposférico (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2003).

Assim a busca por um mapeamento sobre a distribuição espacial e temporal do ozônio no estado de São Paulo pode vir ajudar a elucidar a extensão do problema e

servir como parâmetro importante para auxiliar a CETESB incluir novos centros de monitoramento. Indiretamente espera-se que pesquisadores busquem direcionar suas pesquisas sobre o entendimento deste complexo problema, inclusive sobre sua ação na saúde da população no interior do estado.

1.5 Métodos de determinação de ozônio na troposfera

Como apresentado nos itens 1.3 e 1.4 o monitoramento da concentração de ozônio troposférico é imprescindível para uma avaliação adequada da qualidade do ar, sendo assim, com este objetivo, diversos métodos de determinação deste gás, tanto diretos quanto indiretos, ja foram e ainda vem sendo desenvolvidos.

A técnica espectroscópica de absorção de radiação ultravioleta pela molécula de ozônio representa um método direto de determinação dos mais difundidos, e embora suas medidas e resultados apresentados sejam bastante confiáveis, seu equipamento é de alto custo dificultando aquisição do mesmo (PARRISH e FEHSENFELD, 2000). Os quimiluminescentes também representam parte relevante dos métodos de determinação existentes. Entre eles destacam-se os métodos que baseados na reação de ozônio com NO (reações 18 e 19) (KLEINDIENST et. al., 1993; RIDLEY et. al., 1992), ou aquelas reações que envolvem hidrocarbonetos insaturados e corantes, que apesar de muito sensíveis são complexos e de alto custo (PARRISH e FEHSENFELD, 2000; CHURATH, 1991).

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 \cdot + O_2 \qquad (18)$$

$$NO_2 \cdot \rightarrow NO_2 + h\upsilon \qquad (19)$$

Métodos indiretos de determinação também são amplamente utilizados e normalmente são de custo mais baixo. Geralmente se utilizam de reações específicas para ozônio, cuja determinação é possível pela quantificação dos produtos destas reações, ou até mesmo da determinação da degradação do reagente específico inicial. A grande maioria dos métodos indiretos se utiliza de

reações de ozonólise com compostos orgânicos, devido a grande especificidade deste tipo de reação onde há a quebra de uma dupla ligação carbono-carbono com produção de compostos carbonílicos.

Na reação do ozônio com o composto 4-alil-2-metoxifenol (eugenol) um dos compostos carbonílicos formados é o formaldeído (SACHDEV et. al., 1972), e pode-se quantificar o ozônio que reagiu pela quantificação do formaldeído produzido, respeitando a proporção estequiométrica de 1:1 entre eles. A partir da década de 80 começaram a ser empregados corantes orgânicos em diversos trabalhos, aproveitando a reação específica de ozonólise já citada e a atenuação de intensidade de coloração causada por ela.

Os primeiros trabalhos se dedicaram ao uso do corante curcumim [1,7-bis(hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona] (GROSJEAN et. al., 1984), e em seguida já começaram a ser empregados corantes índigos, que também são muito susceptíveis à ozonólise como o curcumim (BERGSHOEFF et. al., 1984; SCHEEREN e ADEMA, 1996). Para o corante trissubstituído, índigo trissulfonado de potássio, foi observado que sua reação com ozônio ocorre rapidamente e o descoramento é diretamente proporcional à quantidade do gás (BADER e HOIGNÉ, 1981; DARBY et. al., 1995).

1.6 Amostragem Passiva

A amostragem é uma das etapas mais importantes em qualquer análise química quantitativa, e para determinações em diversas matrizes existem basicamente dois tipos de amostragens, a passiva e ativa. A diferença entre elas é o método pelo qual é feita a coleta do analito gasoso. Na amostragem ativa, a coleta do gás pelo amostrador é feita com a utilização de bombas de vácuo e medidores de vazão, tornando métodos de análise em que se aplica amostragem ativa dependentes de energia elétrica, ruidosos e de custo elevado. Já amostragem passiva pode ser definida como uma técnica de amostragem baseada no fluxo livre das moléculas do analito do meio de amostragem para o meio de coleta, como resultado de uma diferença de concentração do analito entre os dois meios (KOT-WASIK et. al., 2007; GÓRECKI e NAMIESNIK, 2002; SEETHAPATHY e GÓRECKI, 2008).

Há décadas inúmeros diferentes amostradores que utilizam amostragem passiva vêm sendo desenvolvidos, mas uma característica muito importante e comum a todos é a presença de uma barreira entre os meios de amostragem e de coleta, essencial para análises quantitativas confiáveis, pois define uma região de estado estacionário dos gases, ou seja onde não há transporte convectivo dos constituintes atmosféricos. É esta região que propicia condições ideais para o fenômeno de difusão. Usualmente esta barreira pode ser de dois tipos: uma membrana polimérica não porosa semipermeável, amostrador do tipo de permeação, ou uma camada estática ao redor do meio de coleta, amostrador do tipo de difusão (GÓRECKI e NAMIESNIK, 2002).

Neste último, o transporte do analito devido à diferença de concentração ocorre pelo fenômeno de difusão, modelado pela primeira lei de Fick (GÓRECKI e NAMIESNIK, 2002) (equação 20). Este modelo descreve a relação proporcional entre o fluxo de um gás qualquer para o interior de um recipiente e o gradiente de concentração do mesmo gás ao longo deste recipiente. Para conferir tal relação entre as grandezas utiliza-se uma constante de proporcionalidade, o coeficiente de difusão tabelado e específico para cada gás em determinada matriz também gasosa.

$$F_A = -D_{AB} \frac{(dC_A)}{dz} \qquad (20)$$

Onde:

F_A = fluxo do gás A (mol cm^{-2} s^{-1})

D_{AB} = coeficiente de difusão do gás A no gás B (cm^2 s^{-1})

C_A = concentração do gás A no meio de amostragem (mol cm^{-3})

z = comprimento do caminho de difusão (cm)

Considerando que fluxo de um gás também pode ser definido com a quantidade em mol do gás que passa por uma determinada área em um período de tempo, basta efetuar simples tratamento matemático na equação 20 para se deduzir a equação aplicável ao método de amostragem passiva com amostradores do tipo de Difusão (equação 21).

$$Q_A = \frac{D_{AB}(C_A - C_{0,A})\,\pi\, r^2\, t}{z} \qquad (21)$$

Onde:

Q_A = quantidade de gás transferido (mol)

D_{AB}= coeficiente de difusão do ozônio em Ar (0,144 $cm^2\ s^{-1}$)

C_A = concentração de ozônio no meio de amostragem (mol cm^{-3})

$\pi\ r^2$ = área da abertura do cilindro (cm^2)

z = caminho de difusão (cm)

t = tempo de amostragem (segundos)

Nos amostradores chamados tubo de difusão, a camada estática é proporcionada por uma parte tubular do amostrador. Neste caso a configuração do mesmo é muito importante, pois é responsável por assegurar as condições para a região de estado estacionário das moléculas. Normalmente essas condições são favorecidas com pequeno diâmetro interno e grande comprimento da parte tubular, ficando assim com maior caminho de difusão (BERTONI et. al., 1990).

Nestes casos embora a configuração do amostrador favoreça a camada estática, o transporte turbulento com ventos em alta velocidade nas proximidades da entrada do amostrador pode causar turbulência dentro do mesmo, na região que deveria ser estática, e assim interferir crucialmente no fenômeno de difusão, diminuindo o comprimento do caminho de difusão.

Além deste inconveniente, a configuração com grande caminho de difusão e pequena área da parte tubular destes amostradores faz com que seja necessário maior tempo de residência do analito no interior do amostrador, aumentando o tempo de amostragem necessário e a possibilidade de reações em fase gasosa nesta região o que pode ser muito prejudicial ao resultado final, como em determinações de ozônio por exemplo (HEAL e CAPE, 1997). Amostradores de vidro

não permitem entrada de radiação ultra-violeta em sua camada estática, assim o equilíbrio fotoquímico do qual resulta a concentração de ozônio ambiente é cessado, fazendo com que a concentração de ozônio que atinge o meio de coleta seja diferente da concentração no ambiente (SEKINE et. al., 2002).

Em contrapartida, esta camada estática também pode ser proporcionada pelo uso de uma membrana porosa separando o meio de coleta do meio de amostragem (SEKINE et. al., 2002). Neste exemplo de amostrador são as caracteristicas do material poroso e a distância dessa membrana até o meio de coleta que possibilitam boas condições para a camada estática, e por conseqüência possibilitam análises quantitativas confiáveis de constituintes atmosféricos minimizando intensamente a influência negativa do transporte turbulento dos constituintes atmosféricos nas proximidades do amostrador (GÓRECKI e NAMIESNIK, 2002).

Tal minimização propicia novas possibilidades de configurações para os amostradores, pois não são mais necessárias pequenas áreas para partes tubulares, nem longos caminhos de difusão, o que implica por sua vez em redução do tempo de residência dos constituintes atmosféricos, com menor possibilidade de reações entre o analito e possíveis interferentes e principalmente redução do tempo de amostragem.

O perfil da concentração de ozônio tem caráter diurno e varia muito dia após dia, ou seja, as condições ambientais que determinam a concentração diária do ozônio variam fortemente, mesmo de um dia para o outro, portanto é desejável que sejam desenvolvidos e empregados amostradores que necessitam de curtos períodos de amostragem.

Mas de maneira geral, técnicas de amostragem passiva têm sido utilizadas com vantagem em relação a dispositivos ativos de amostragem principalmente pelas características de independência de energia elétrica, simplicidade de operação e custo mais baixo, sendo prioritariamente empregadas em estudos investigativos com amostragens simultâneas, em mapeamentos e monitoramentos iniciais, com diversos locais de amostragem, geralmente remotos e sem disponibilidade de energia elétrica (NAVAS et. al., 1997; SANTIS et. al, 1997; PLAISANCE et. al., 2007). Porém a confiabilidade desta técnica frente as variações de diversas condições ambientais ainda é fonte controvérsia, já que tanto o princípio de

funcionamento da coleta do analito por amostragem passiva, baseado em um modelo teórico (lei de Fick), quanto a concentração de qualquer constituinte atmosférico, dependem de inúmeros fatores como temperatura, pressão e umidade do meio de amostragem, velocidade do vento nas proximidades do amostrador, intensidade de radiação solar e presença de outros constituintes específicos na matriz (SEETHAPATHY e GÓRECKI, 2008).

Conseqüentemente, o desempenho de um amostrador passivo deve ser cuidadosamente avaliado no que diz respeito à recuperação analítica, capacidade de captação e taxa de amostragem, estabilidade de armazenagem, exatidão, precisão e efeito da temperatura, (SEETHAPATHY e GÓRECKI, 2008).

A influência de um número tão grande de fatores no desempenho de amostradores passivos é o motivo para *U.S. National Institute of Safety and Health, NIOSH,* aceitar os resultados com uma exatidão de ± 25% e precisão de ± 10% para amostradores passivos em aplicações de determinações atmosféricas. Além disso, amostradores passivos têm que ser validados por comparação dos seus resultados com amostragens por meio ativo, realizadas simultaneamente (SEETHAPATHY e GÓRECKI, 2008).

Frente a todo panorama de efeitos negativos da ocorrência de ozônio troposférico e fenômenos recentes de aumento de sua concentração em ambientes interioranos pouco poluídos, surge a necessidade de realização de maiores estudos a fim de avaliar e melhor compreender as razões e fatores intervenientes no perfil de distribuição de ozônio troposférico. Neste sentido o histórico de aplicações bem sucedidas de amostragem passiva em monitoramentos e mapeamentos atmosféricos aponta tal técnica de amostragem como ótima ferramenta a ser empregada em estudos investigativos, principalmente em etapas iniciais de mapeamento.

Não obstante, o trabalho desenvolvido veio aliar a necessidade por monitoramento e avaliação do perfil de concentração de ozônio com novas possibilidades de desenvolvimento de dispositivos de amostragem passiva.

2 OBJETIVO

O objetivo do trabalho desenvolvido foi construir, calibrar e testar em campo uma nova proposta de construção de amostrador passivo de difusão para determinar a concentração média de ozônio troposférico, amostrado em período de oito horas correspondente ao ozônio formado ao longo do dia.

3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

O método de determinação de ozônio a ser utilizado baseia-se na reação específica de ozonólise com o corante índigo trissulfonado de potássio. A reação atualmente descrita na literatura para a reação é a quebra da dupla ligação entre os átomos de carbono com a formação de uma carbonila em cada molécula formada na reação. A reação geral está esquematizada na figura 1.

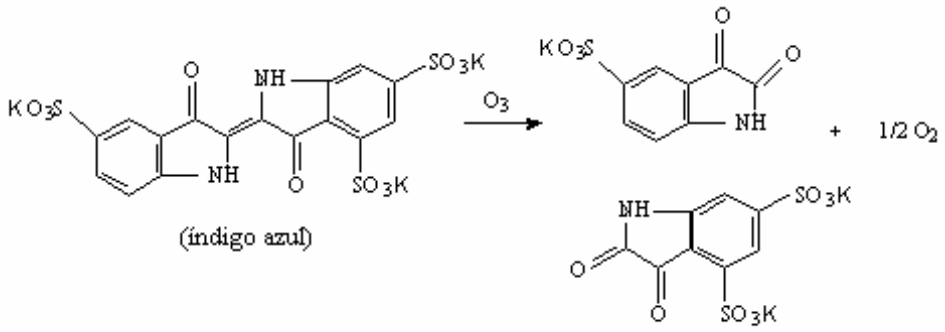


Figura 1: Equação simplificada da reação do corante Índigo trissulfonado de potássio com o ozônio

3.1 Construção do amostrador passivo

Para construção do amostrador passivo foram utilizadas partes de amostrador comercial para partículas (Millipore®), cilíndrico, com 33 mm de altura e 19 mm de

raio interno (figura 2). Para a superfície reacional foram utilizados papéis de filtro de celulose circulares (Whatman® Nº 41), com raio igual ao raio interno do amostrador, impregnados com solução de índigo trissulfonado de potássio e colocados na base inferior. Uma barreira porosa feita em Teflon® (Millipore® de raio 20 mm e porosidade 0,5 μm), colocada a 11 mm de distancia do papel de filtro coletor de ozônio. Esta barreira porosa tem função de criar uma zona onde o ar ambiente permanece estagnado possibilitando que o transporte do ozônio até a superfície coletora seja feita de maneira ordenada, possibilitando condições ideais ao fenômeno de difusão molecular.

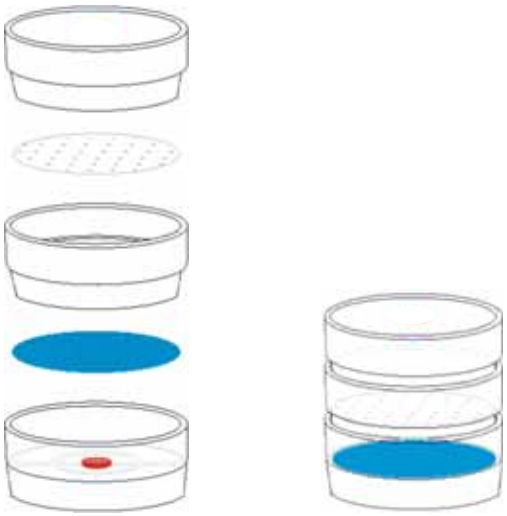


Figura 2: Montagem do amostrador aberto. Superfície reacional, papel de filtro impregnado com índigo, posicionada na base inferior do amostrador. Barreira porosa de Teflon® posicionada 11 milimetros acima da barreira coletora.

3.2 Definição do branco

Para definição do branco correto a ser utilizado devem ser levados em consideração os fatores intervenientes deste método. Um parâmetro reconhecidamente crítico é que o corante índigo é fotossensível, como a maioria dos

corantes, e para que este fenômeno não represente fonte de erro nas determinações deve-se conhecer o efeito de foto degradação do corante na determinação do ozônio.

O corante índigo sofre degradação quando exposto a condições ambientes de incidência de radiação solar. Se esta atenuação de intensidade de cor causada apenas pelo ambiente for ignorada, resulta em desvio de falso positivo nas determinações de ozônio. Consideramos que em cada amostragem o sinal analítico é resultante do decréscimo da quantidade de corante, que é resultado da soma da degradação do corante referente à ação da luz acrescido do descoramento do corante resultante da sua reação com o ozônio. Para a determinação da quantidade efetiva de gás ozônio que consumiu o corante deve-se, portanto, fazer uma correção subtraindo-se o efeito da ação da luz ambiente. A forma mais conveniente para corrigir a degradação fotoquímica é com a utilização de um branco de campo, que inclusive pode corrigir outros desvios ainda não conhecidos resultantes do descoramento do corante.

Desta maneira em todas as amostragens devem ser utilizados amostradores destinados à função de branco de campo, posicionados próximos ao amostrador aberto, com a função de reproduzir as condições ambientes de luz e calor. Porém obviamente sem permitir o contato efetivo entre o corante e a atmosfera a ser amostrada. O amostrador destinado a esta função é montado de maneira análoga ao amostrador aberto, com a única diferença que a abertura do amostrador é vedada com uma tampa translúcida de mesmo material em que foram montadas as outras partes do amostrador. O esquema de montagem do branco de campo está apresentado na figura 3.

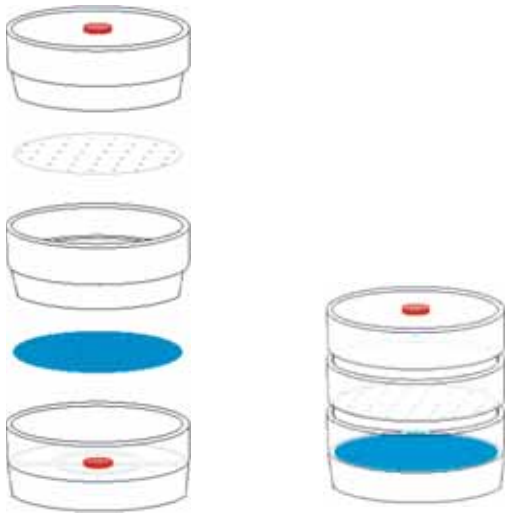


Figura 3: Montagem do amostrador destinado a branco de campo. Semelhante ao amostrador aberto, porém vedado com uma tampa construída com mesmo material das outras partes do amostrador

Definidas as configurações de montagem dos amostradores utilizados puderam-se então iniciar estudos complementares para aplicação do amostrador proposto, com a comparação de amostragens e testes diversos buscando determinar as melhores condições de uso e também suas características analíticas que pudessem resultar em medidas confiáveis. Para todo o trabalho que se segue foi estabelecido e respeitado um protocolo de análise com uma seqüência de etapas, anteriores e posteriores ao período de amostragem, definido como procedimento de análise do ozônio utilizando o amostrador passivo.

3.3 Protocolo de análise

Este procedimento consiste de três etapas: 1) Preparo dos amostradores; 2) Utilização em amostragem de campo; 3) Tratamento das amostras e medidas analíticas. São as seguintes subetapas efetuadas:

1) Preparo dos amostradores

- Preparo de solução de índigo;
- Impregnação de papéis de filtro com solução preparada;

2) utilização em amostragem de campo

- Montagem dos amostradores;
- Posicionamento dos amostradores no local de amostragem;

3) tratamento e preparo das amostras e medidas analíticas

- Ressolubilização do índigo residual nos papéis de filtro;
- Medidas espectrofotométricas das soluções de índigo residual;
- Cálculo da concentração média de ozônio no período de amostragem.

Em seqüência será descrito em detalhes cada um dos subitens do protocolo de análise.

3.3.1 Preparo da solução estoque de índigo

Para todas as amostragens e testes realizados para o desenvolvimento deste método, foi utilizada solução de índigo com concentração aproximadamente de 2,0 $mmol.L^{-1}$, usando como solvente solução aquosa 50% v/v de etilenoglicol. O procedimento padrão de preparo desta solução consiste na solubilização de 12,4 mg do corante em 10,0 mL da mistura de solventes citada. Após a impregnação do corante no papel, a água evapora e o resultado é um papel corado com o índigo. A função do etilenoglicol nesta solução é de agente umectante, que facilita a reação do gás ozônio com o corante índigo na etapa de amostragen. Neste trabalho foi utilizada água deionizada Milli-Q.

3.3.2 Impregnação

Cada papel de filtro utilizado como superfície coletora é impregnado com 80 µL da solução estoque de índigo com concentração de 2,0 mmol L^{-1}. Este volume foi encontrado em testes preliminares levando em consideração a relação entre a capacidade absorvedora do papel com conveniências práticas, como facilidade de impregnação e ressolubilização do corante. Ou seja, um volume de impregnação igual a 80 µL é próximo do volume máximo de solução que pode ser impregnado na superfície coletora. Além disso, este é um volume que contém quantidade de corante facilmente ressolubilizada em pequeno volume de água no final do processo de amostragem.

3.3.3 Montagem e posicionamento dos amostradores

Os amostradores são montados como mostrado nas figuras 2 e 3. Para toda amostragem realizada são empregados quatro amostradores, os abertos em triplicata e um branco de campo. Para o posicionamento dos amostradores em ambiente aberto foi adaptado um suporte construído com garrafa PET recoberta com papel alumínio, que os protege da chuva e minimiza a intensidade de radiação solar incidente. Neste suporte os amostradores ficam com orientação invertida (de ponta-cabeça), com a abertura voltada para baixo, e a superfície coletora para cima. Na figura 4 está representado o conjunto de amostragem, com os amostradores no suporte.

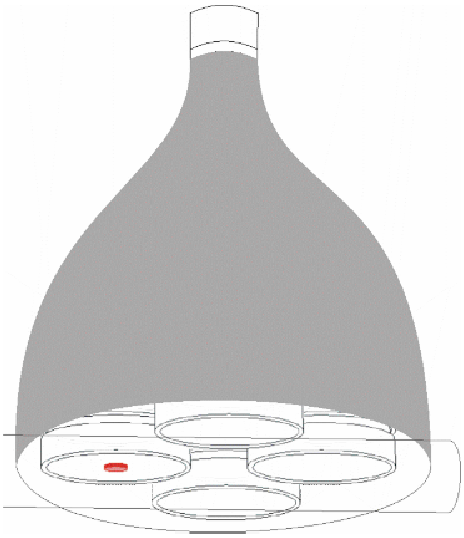


Figura 4: Conjunto de amostragem. Suporte adaptado contendo os amostradores abertos em triplicata e um branco de campo

3.3.4 Amostragem

O procedimento de amostragem consiste em posicionar o conjunto de amostragem em local desejado por um período de tempo em que quantidade suficiente de ozônio provoque degradação quantificável do corante. Portanto, um período mínimo de amostragem depende da concentração de ozônio a qual o amostrador é exposto. Levando em consideração concentrações de ozônio usualmente encontradas em ambiente e algumas amostragens prévias, o tempo de amostragem definido foi de 8 horas.

3.3.5 Ressolubilização do corante

Após o período de amostragem o índigo remanescente na superfície coletora deve ser ressolubilizado com água e coletado diretamente em balões volumétricos

de 10,0 ml de capacidade. Assim são obtidas as soluções do índigo remanescente de cada amostrador que serão determinadas espectrofotometricamente.

Um procedimento alternativo seria ressolubilizar o corante em um béquer e calcular o volume de água utilizado após pesagem da solução produzida com uso da densidade da água. Balões volumétricos de 10,0 mL possuem gargalos estreitos, o que deixa a ressolubilização nos mesmos trabalhosa, assim a não utilização de balões proposta pela professora doutora Maria Lúcia Arruda de Moura Campos e a aluna de iniciação científica Aline França de Brito, do departamento de química da USP, Ribeirão Preto, diminui o erro da medida além de facilitar a ressolubilização.

3.3.6 Medidas espectrofotométricas: curva de calibração do índigo.

Após a etapa de ressolubilização cada solução obtida deve ser submetida a medidas de absorbância no espectro visível em comprimento de onda 600 nm, para determinação do número de mols de corante remanescente na superfície coletora. Todas as medidas neste trabalho foram realizadas em espectrofotômetro HITACHI U-2000.

Quantificar o número de mols de corante nestas soluções requer uso de uma curva de calibração de índigo. Para construção da curva de calibração foram preparadas em triplicata seis soluções de diferentes concentrações de índigo, determinadas espectrofotometricamente em 600 nm de comprimento de onda.

Com a quantidade em mol de corante remanescente nos amostradores é possível calcular a quantidade em mol de ozônio coletado, o termo Q_a da equação deduzida da lei de Fick. Como há uma relação equimolar entre ozônio e corante que reagiu, que é de 1 mol para 1 mol, para encontrar o número de mols de ozônio coletado basta subtrair o número de mols de corante remanescente na amostra do número de mols de corante remanescente no branco de campo. Então o valor de Qa é utilizado na equação deduzida da lei de Fick (equação 21) para calcular a concentração média de ozônio no período de amostragem.

3.3.7 Exemplo de cálculo da concentração média de ozônio no período de amostragem

Em uma amostragem hipotética as soluções obtidas após ressolubilização do corante remanescente no branco de campo e em um amostrador aberto após período de amostragem de oito horas tiveram medidas de absorbância em 600 nm de 0,244 e 0,152 respectivamente. Os cálculos para determinação da concentração média de ozônio neste período estão descritos a seguir:

- Número de mols de índigo remanescente no branco (n Branco):

$\overline{A}_{600}$ Branco = 0,244

$A = 0{,}00333 + 14384{,}3 \times C_{Br}$ (Equação da curva de calibração do índigo)

$C_{Br} = 1{,}673 \times 10^{-5}\, mol/L$

$n_{Br} = (1{,}673 \times 10^{-5}) \times 0{,}0100 \longrightarrow n\ Branco$ = 1,67x10^{-7} mol no papel

- Número de mols de índigo remanescente na amostra:

$\overline{A}_{600}$ Amostra = 0,152

$A = 0{,}00333 + 14384{,}3 \times C_{Am}$

$C_{Am} = 1{,}034 \times 10^{-5}\, mol/L$

$n_{Am} = (1{,}034 \times 10^{-5}) \times 0{,}0100 \longrightarrow n\ Amostra$ = 1,03x10^{-7} mol no papel

$$n\ Índigo\ que\ reagiu = nO_3\ que\ reagiu = n\ Branco - n\ Amostra = Q_A$$

$$n\ O_3\ que\ reagiu = 1{,}67\times10^{-7} - 1{,}03\times10^{-7}$$

$$\underline{n_{\text{Ozônio}} = 6{,}40\text{x}10^{-8}\ \text{mols} = Q_A}$$

- Cálculo final da concentração de ozônio utilizando a equação deduzida da primeira lei de Fick:

$$Q_A = \frac{D_{AB}(C_A - C_{0,A})\,\pi\, r^2\, t}{z}$$

$$6{,}40\times10^{-8} = \frac{0{,}144(C_A - 0)\,\pi\, 1{,}9^2\ 28800}{1{,}1}$$

$C_A = 1{,}50\text{x}10^{-12}\ \text{mol/cm}^3 = \underline{1{,}50\text{x}10^{-9}\ \text{mol/L}}$

Considerando volume molar de um gás a 25ºC e a 1 atm igual 24,45 L:

1 mol de O_3 ———— 24,45 L

$1{,}50\text{x}10^{-9}$ mol ———— Volume de O_3

V $O_3 = 36{,}7\text{x}10^{-9}$ L em 1 L da mistura gasosa ⟶ **$[O_3]$ = 36,7 ppb**

3.4 Teste de recuperação para avaliação do procedimento de ressolubilização

O procedimento de ressolubilização é eficiente quando todo corante da superfície coletora é solubilizado no volume de água utilizado e essa eficiência pode ser

avaliada pelo do teste de recuperação. Nele a quantidade de corante presente na solução após ressolubilização é comparada com a quantidade inicial de corante adicionada à superfície coletora.

Seis superfícies coletoras foram impregnadas com 80 µL de solução de índigo 2,0 x 10^{-3} mol L^{-1} e outras seis com 40 µL da mesma solução. Depois foram submetidos à ressolubilização do corante e as soluções obtidas submetidas a medidas espectrofométricas. Outras soluções foram preparadas pela diluição de 80 µL e 40 µL da mesma solução de índigo e submetidas a medidas espectrofométricas, representando a quantidade total de corante presente na superfície coletora.

Por fim a quantidade de corante obtida pela ressolubilização foi comparada com a quantidade total de corante presente na superfície coletora e estes resultados avaliam a eficiência do procedimento de ressolubilização.

3.5 Avaliação do efeito de foto degradação do índigo estocado

O fenômeno de foto degradação do corante índigo é conhecido e para sua utilização é importante conhecer quantitativamente esta degradação em condições específicas de armazenamento das soluções e também as medidas corretivas que amenizariam tal efeito. Assim foi avaliada a ação de ácidos no aumento da estabilidade da solução de índigo armazenada sob resfriamento, a salvo da exposição à luz.

Foram preparadas três soluções do corante. Duas foram acidificadas, uma com ácido fórmico com valor de pH = 1,89 e outra com ácido cítrico com valor de pH = 2,09. As três foram submetidas a armazenamento em refrigerador ao abrigo da luz e a temperatura de cerca de 9 ºC. Periodicamente eram retiradas alíquotas de 80 µL de cada uma, diluídas até 10,0 mL de volume final com água e estas soluções submetidas a medidas espectrofotométricas em 600 nm e 250 nm.

3.6 Avaliação do desempenho do amostrador passivo

Avaliar o desempenho de qualquer metodologia é essencial e confere confiabilidade aos seus resultados. Assim foram necessárias amostragens para calibração do amostrador, comparando a concentração de ozônio determinada pelo amostrador passivo com a concentração média conhecida obtida por analisador de ozônio ativo.

Inicialmente foi testada a calibração em ambiente interno, com amostragens em padrão gasoso gerado em laboratório, porém seus resultados pouco satisfatórios fizeram com que fosse adotada a calibração em ambiente aberto.

A partir destas amostragens para calibração foi construída a curva analítica do amostrador e também foram obtidos os valores de exatidão e precisão.

3.6.1 Amostragens para calibração em padrão gasoso

Para estas amostragens foi necessária a criação de um padrão gasoso, que consiste em uma atmosfera de ozônio livre de interferentes, com concentração de ozônio homogênea, constante e monitorada por analisador ativo. Desta maneira foi construído um sistema amostragem, constituído de uma vazão conhecida de ar limpo direcionada a um sistema gerador de ozônio, acoplado a uma câmara para geração do padrão gasoso onde foram realizadas as amostragens.

- Sistema de amostragem

O gás de arraste utilizado para diluir o ozônio gerado foi produzido por uma fonte de ar comprimido e em seqüência, uma válvula controladora de pressão, um filtro de carvão ativado para retirada de compostos orgânicos, um filtro de sílica gel com iodeto de potássio para retirar umidade e possíveis traços de oxidantes.

Através de uma válvula era possível obter diferentes vazões de ar, aferidas por um medidor de vazão. Somente conexões e tubulações de teflon®, que apresenta baixa reatividade com ozônio, foram utilizadas no escoamento do gás. O ar comprimido passa ao redor de uma lâmpada de ultravioleta germicida Phillips de 4 W de potência, onde o oxigênio do ar sofre decomposição pela ação da radiação ultravioleta, formando radicais oxigênio, que atacam novas moléculas de oxigênio formando ozônio. Assim o fluxo final do gás está a uma pressão constante, a uma vazão conhecida e sem interferentes ou umidade, constituindo uma mistura gasosa de concentração constante de ozônio. Finalmente foi acoplada à saída da mistura gasosa uma câmara de amostragem em forma de paralelepípedo construída com placas de vidro com dimensões 34x15x21 cm. Na abertura superior existia uma tampa móvel feita com uma placa de vidro, que podia ser vedada com auxilio de fita de teflon e adesiva comum. Por esta abertura eram colocados os amostradores e por onde era feito o monitoramento do analito com analisador UV de ozônio. O sistema de amostragem está apresentado na figura 6.

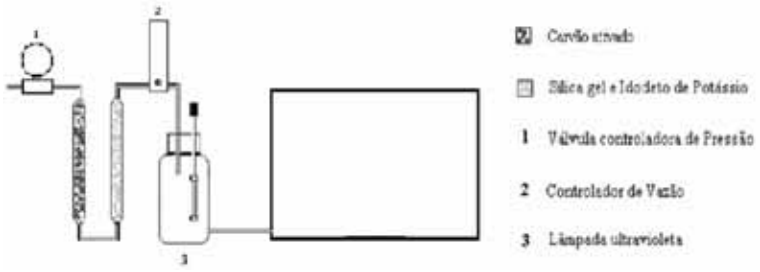


Figura 5: Sistema gerador de ozônio acoplado à câmara de vidro.

- Analisador de ozônio

Foi utilizado aparelho analisador de ozônio Thermo Electron Corporation modelo 49i, que permite medir concentrações de ozônio gasoso por espectrofotometria com medidas de absorbância em 254 nm em uma grande faixa de detecção, de 0,1 ppb a até concentrações de ordem 10^3 ppm.

Durante as amostragens a concentração média de ozônio a cada meia hora era armazenada na memória do aparelho, possibilitando o cálculo da concentração média no período de amostragem, que deveria ser comparada com a concentração de ozônio média obtida pelo amostrador passivo na mesma amostragem.

3.6.2 Amostragem para calibração em ambiente aberto

Concomitantemente foram realizadas amostragens para calibração em ambiente aberto, no Instituto de Química próximo ao prédio do departamento de química analítica, com o mesmo objetivo de avaliação de desempenho do amostrador.

3.6.3 Limites de detecção e quantificação

Para obtenção dos limites de detecção e quantificação, parâmetros muito importantes de avaliação de desempenho, foram realizados testes com replicatas de valores de branco, muito semelhentes aos realizados por Sekine et. al. (2008).

Neste teste foram utilizadas dez replicatas do branco submetidos a condições ambientes de amostragem. O limite de detecção foi definido como o valor médio de concentração de ozônio correspondente à degradação do corante no branco, acrescido de três vezes o valor de seu desvio padrão entre as replicatas (equação 22)

$$LD = O_3\ Branco + (3 \times SD) \qquad (22)$$

Já o limite de quantificação foi definido como o mesmo valor correspondente à degradação do corante no branco, mas agora acrescido de dez vezes o valor de seu desvio padrão entre as replicatas (equação 23)

$$LQ = O_3\ Branco + (10 \times SD) \qquad (23)$$

3.7 Mapeamento e monitoramento espacial e temporal da concentração de ozônio.

Estas amostragens representam aplicação ambiental do amostrador passivo para mapear e monitorar a concentração de ozônio em determinada área por certo período, com locais escolhidos de modo conveniente para avaliar a existência ou não de relação entre a distribuição da concentração de ozônio nestes locais com as condições climáticas sazonais e antropogênicas.

Com este objetivo foram realizados estudos em dois escopos diferentes em abrangência territorial: um estudo de mapeamento e monitoramento dentro da cidade de Araraquara, e um outro abrangendo grande área do interior do estado de São Paulo. As amostragens em ambos foram realizadas simultaneamente e com periodicidade quinzenal, de 13 de Março a 11 de Dezembro de 2008.

Na cidade de Araraquara foram escolhidos quatro locais de amostragem: um na região central da cidade onde a CETESB realiza algumas amostragens atmosféricas. Dois locais em regiões periféricas, sendo um deles nas proximidades da represa de captação de água da cidade, com a colaboração do DAAE, Departamento Autônomo de Água e Esgoto de Araraquara, e outro local nas mediações do campus da Unesp. O último foi o Instituto de Química onde já se realizavam as amostragens para calibração. Os locais estão indicados no mapa da cidade de Araraquara na figura 7.

Figura 6: Mapa com os locais de amostragem escolhidos para o mapeamento e monitoramento de ozônio na cidade de Araraquara.

Já no escopo regional os locais foram escolhidos em função de distribuição geográfica e a presença de Campus de Universidade com instrumentação necessária para desenvolver o projeto. Os colaboradores deste projeto de cada cidade foram: Prof. Dr. João Roberto Fernandes e aluna Cristina Penna Crispim da cidade de Bauru. O Prof. Dr. Homero Marques Gomes e o aluno Flávio Cesar Bedatty Fernandes da cidade de Presidente Prudente. A Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos e a aluna Aline França de Brito, da cidade de Ribeirão Preto. De Sorocaba foram colaboradoras a Profa. Dra. Elisabete Alves Pereira e a aluna Juliana Trotta. E da última cidade, São José do Rio Preto, foram colaboradores os Profs. Drs. Altair B. Moreira e Márcia Cristina Bisinoti, e os alunos Breila Del Arco Matheus e João Henrique dos Reis Barretos.

Após treinamento realizado no Instituto de Química em Araraquara foram realizadas as amostragens simultaneamente, tanto em Araraquara com quatro locais de amostragem quanto nas cinco cidades citadas que contavam com um local de amostragem cada uma. Realizadas como já dito: quinzenalmente, no período de 13 de Março a 11 de Dezembro de 2008.

Assim este mapeamento pôde promover avaliações distintas de concentração de ozônio, em escalas municipal e estadual. As cidades que realizaram amostragens estão indicadas no mapa do estado de São Paulo na figura 8.

Figura 7: Mapa com as cidades do interior do estado de São Paulo onde foram realizadas as amostragens para mapeamento e monitoramento de ozônio em escala regional.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Medidas espectrofotométricas: curva de calibração do índigo

Com o procedimento descrito foi possível traçar uma curva de calibração para o corante, com limites de concentração inferior e superior, respectivamente iguais a 2,59 e 20,7 µmol L^{-1}. Os dados para a construção da curva de calibração estão apresentados na tabela 1, e a mesma está apresentada na figura 8.

Tabela 1: Dados para construção da curva de calibração do índigo.

Solução	Concentração (mol/L)	Absorbância 600 nm	A_{600} média	RSD
1	$2,59_x10^{-6}$	0,038 0,044 0,041	0,041	7,3
2	$5,19_x10^{-6}$	0,079 0,075 0,078	0,077	2,7
3	$8,28_x10^{-6}$	0,123 0122 0,122	0,122	0,47
4	$1,04_x10^{-5}$	0,153 0,153 0,152	0,152	0,38
5	$1,66_x10^{-5}$	0,240 0,243 0,243	0,242	0,71
6	$2,07_x10^{-5}$	0,300 0,301 0,300	0,300	0,19

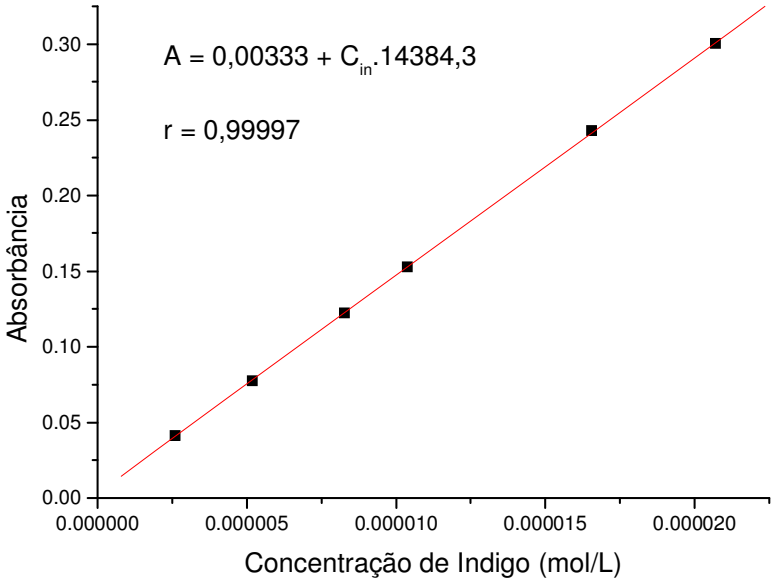


Figura 8: curva de calibração do índigo.

A curva de calibração construída com soluções de concentração conhecida de índigo entre os limites citados apresentou coeficiente de correlação, r, igual a 0,99997, e coeficiente angular de 14384,3.

4.2 Teste de recuperação para avaliação do procedimento de ressolubilização do corante

Os resultados deste teste estão dispostos na tabela 2. Além dos papéis de filtro Whatman® 41, foram submetidos ao teste de recuperação papéis filtro faixa preta Filtrak® 388.

Tabela 2: Resultados do teste de recuperação.

Tipo de papel	Volume de impregnação (µL)	A_{600} Média (Índigo inicial)	Desvio Padrão	A_{600} Média (Índigo ressolubilizado)	Desvio Padrão	**Recuperação (%)**
Whatman 41	40	0,118	$9,81x10^{-4}$	0,116	$1,31x10^{-3}$	**98,3**
Whatman 41	80	0,234	$1,53x10^{-3}$	0,234	$8,16x10^{-4}$	**100**
Filtrak 388	40	0,102	$8,98x10^{-4}$	0,099	$1,60x10^{-3}$	**97,0**
Filtrak 388	80	0,201	$1,15x10^{-3}$	0,203	$2,10x10^{-3}$	**101**

4.3 Avaliação do efeito de foto degradação do índigo estocado

Os resultados desta avaliação estão apresentados nas figuras 9, 10 e 11.

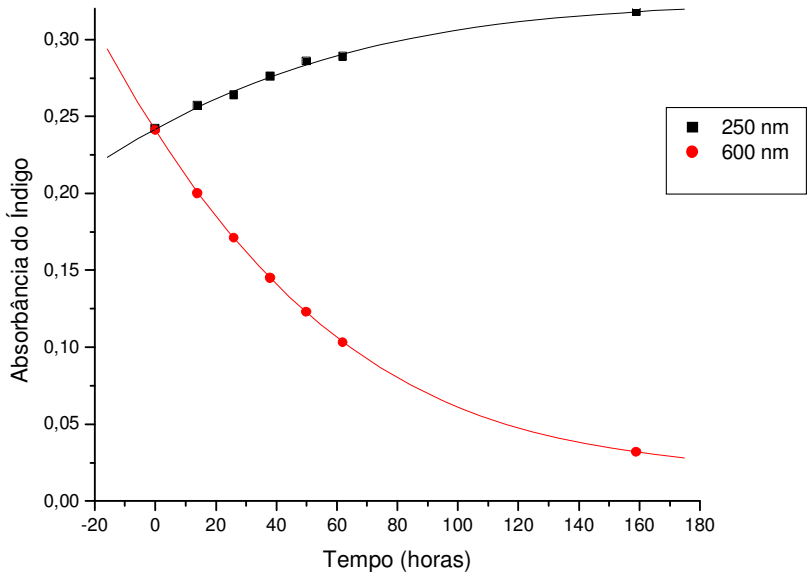


Figura 9: Gráfico de absorbância em função do tempo para solução de Índigo não acidificada.

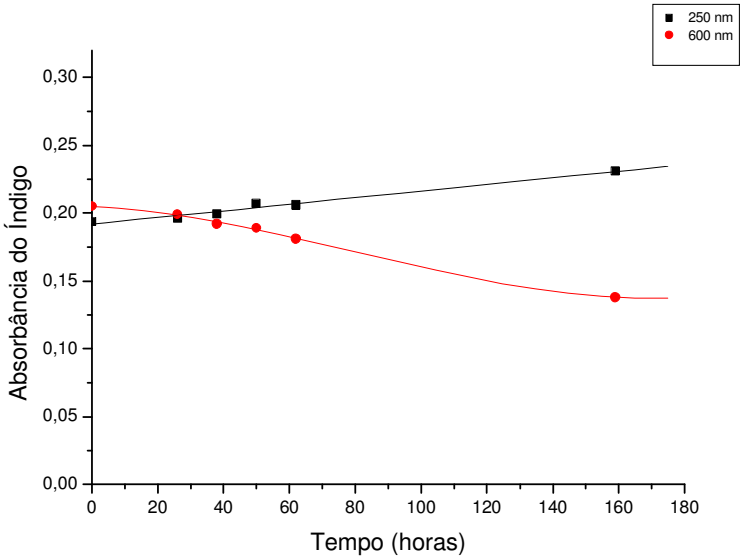


Figura 10: Gráfico de absorbância em função do tempo para solução de índigo acidificada com ácido cítrico.

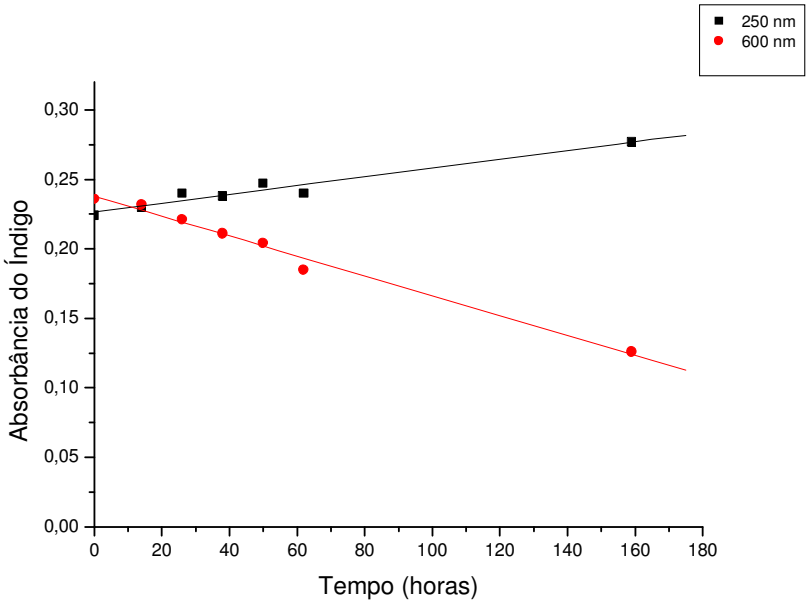


Figura 11: Gráfico de absorbância em função do tempo para solução de índigo acidificada com ácido fórmico.

Foi possível avaliar simultaneamente a degradação percentual do corante nas três soluções em comprimento de onda de 600 nm. Tal resultado pode ser observado na figura 12.

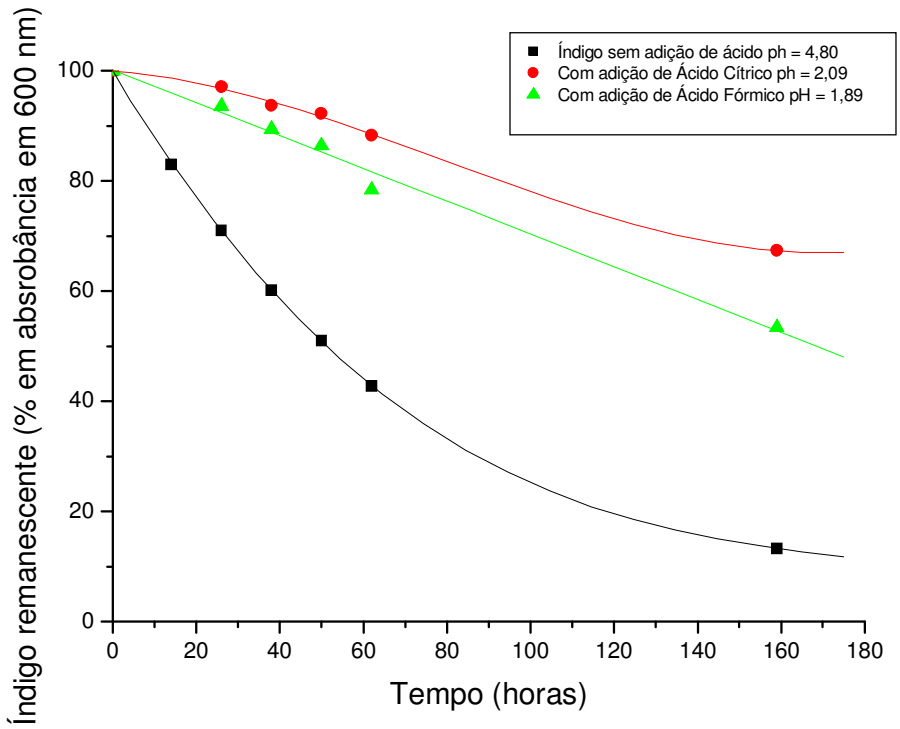


Figura 12: Gráfico de índigo remanescente percentual em cada solução, a 600 nm.

A acidificação a pH próximo de dois com ácido cítrico aumenta significativamente a estabilidade da solução de índigo preparada. Desta maneira, menos corante é degradado e assim a solução pode ser utilizada por mais tempo, o que diminui o consumo de reagentes e o volume de resíduos gerados. Porém observaram-se dificuldades nas etapas de impregnação e ressolubilização do corante, assim o uso de soluções acidificadas foi descartado.

4.4 Avaliação do desempenho do amostrador

4.4.1 Amostragens para calibração em padrão gasoso

Foram realizadas amostragens com diferentes concentrações de ozônio na câmara, através de alterações nas condições da área de exposição da lâmpada e vazão de ar. Pôde-se então construir uma curva de calibração do amostrador, observada na figura 13.

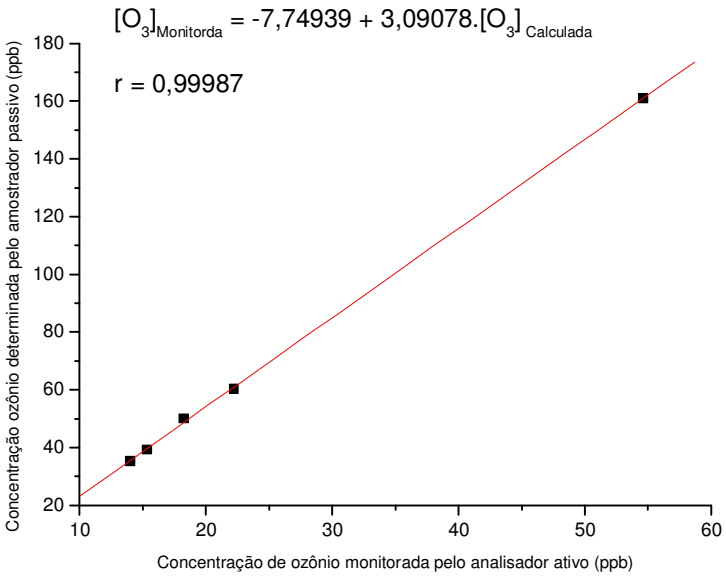


Figura 13: Curva de calibração do amostrador passivo, Relação entre concentração de ozônio monitorada pelo analisador ativo e determinada pelos amostradores.

A curva apresentou coeficiente de correlação, r, de valor 0,99987, erro percentual médio entre concentração de ozônio monitorada pelo analisador ativo e determinada pelos amostradores de 132,3% e o coeficiente angular com valor de 3,09.

Os principais fatores causadores destes resultados ruins estão os problemas com a câmara de amostragem, como homogeneização deficiente da atmosfera padrão, com conseqüente monitoramento não representativo da concentração real de ozônio na região em que o amostrador se encontra. Além disso, o procedimento de abertura da câmara para posicionamento dos amostradores provoca variação brusca da

concentração de ozônio na atmosfera padrão, fato também relevante para causar o desvio encontrado.

Novas avaliações sobre estes problemas foram realizadas e realmente foi observado que a câmara de amostragem utilizada não é confiável para geração de padrão gasoso pela observação dos seguintes fatos.

Não havia distribuição homogênea da concentração de ozônio na câmara. Monitoramentos em posições diferentes do local de sucção do aparelho em uma mesma atmosfera padrão mostraram grande variação da concentração de ozônio.

Um *cooller* de computador foi utilizado para tentar melhorar a homogeneização na atmosfera padrão, mas por fim nenhum efeito positivo foi observado. Nesta situação foi causada maior turbulência da atmosfera padrão e nenhuma melhora na sua homogeneização.

Uma vez iniciada a amostragem não era mais possível aferição da vazão de entrada da mistura gasosa na câmara, portanto possíveis oscilações nesta vazão seriam também causa da variação da concentração de ozônio durante as amostragens.

Algumas mudanças ainda poderiam ser feitas buscando melhorias na obtenção da atmosfera padrão de ozônio, porém o tempo necessário para isto poderia ser longo e inviabilizaria o objetivo final deste trabalho.

4.4.2 Amostragem para calibração em ambiente aberto

Logo de início os resultados das amostragens de calibração do amostrador passivo em ambiente aberto foram muito mais satisfatórios, e assim estas amostragens foram adotadas para o cumprimento dos objetivos do trabalho.

Após longo período e realização de dezenas de amostragens pôde-se também construir a curva analítica do amostrador, expressa como usualmente é encontrada na literatura (DELGADO-SABORIT e ESTEVE-CANO, 2007), dispondo os resultados das amostragens e a curva analítica do amostrador junto com níveis percentuais dos desvios de exatidão comumente aceitos (SEETHAPATHY e GÓRECKI, 2008). Os resultados são expostos na tabela 3 e figura 14.

Tabela 3: Resultados das amostragens para calibração do amostrador. Comparação entre a concentração de ozônio em ppb encontrada pelo analisador ativo e concentração determinada pelo amostrador passivo, com desvio percentual para cada amostragem, num total de trinta.

	Ativo	Passivo	Desv. %		Ativo	Passivo	Desv. %
1	6,6	6,5	-0,7	**16**	29,8	36,7	23,1
2	11,4	9,8	-13,7	**17**	30,2	34,6	14,6
3	12,6	9,6	-23,8	**18**	30,2	25,0	-17,4
4	13,2	14,3	8,5	**19**	30,9	26,0	-16,1
5	18,5	17,4	-5,9	**20**	31,2	27,1	-13,1
6	19,8	16,3	-18,0	**21**	33,5	30,6	-8,8
7	20,6	20,6	0	**22**	38,2	35,8	-6,4
8	21,2	22,2	5,0	**23**	39,0	31,1	-20,2
9	23,4	23,5	0,6	**24**	40,3	37,6	-6,8
10	24,0	27,2	13,3	**25**	41,0	37,7	-8,1
11	24,8	24,3	-1,9	**26**	44,4	44,0	-0,9
12	26,0	22,1	-15,0	**27**	46,2	40,4	-12,5
13	26,0	28,2	8,3	**28**	50,1	47,4	-5,4
14	27,3	27,0	-1,2	**29**	55,6	47,7	-14,3
15	27,4	23,5	-14,1	**30**	29,8	36,7	23,1

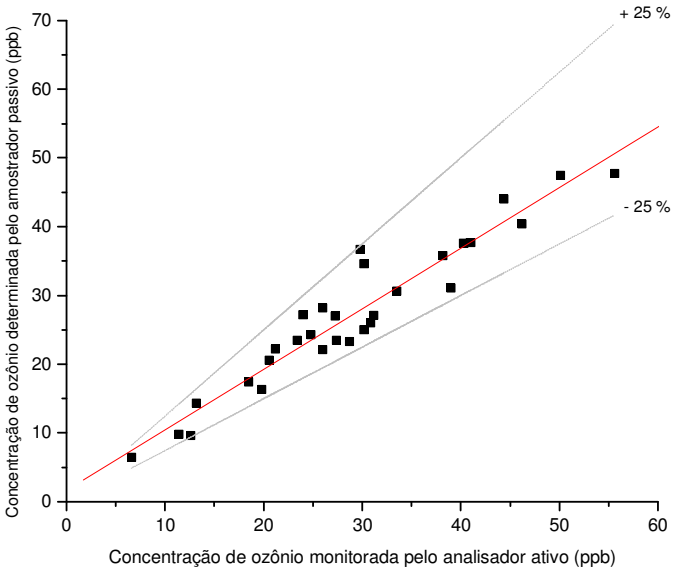


Figura 14: Curva de calibração do amostrador passivo, Relação entre concentração de ozônio monitorada pelo analisador ativo e determinada pelos amostradores.

Assim pôde-se construir a curva analítica do amostrador desenvolvido:

$$[O_3]passivo = 0{,}88 \times [O_3]ativo + 1{,}66 \qquad (24)$$

Muitas informações relevantes são obtidas dos resultados de calibração. Parâmetros como coeficiente angular (b) e coeficiente de correlação (r) obtidos da curva analítica, com valores respectivamente iguais a 0,88 e 0,957, representam excelente resultado, e indicam bom desempenho do amostrador passivo, como normalmente é encontrado na literatura (DELGADO-SABORIT e ESTEVE-CANO, 2007; GEROSA et. al., 2007).

É possível avaliar a exatidão do amostrador através do desvio percentual médio entre os valores determinados de modo ativo e passivo para cada amostragem, encontrados na tabela 3.

A precisão do amostrador deve ser avaliada pelo desvio padrão relativo entre as replicatas das amostras. Cada amostragem foi realizada em triplicata, então para

cada valor de concentração de ozônio obtido por monitoramento ativo existem três valores obtidos por amostradores passivos, e o valor final da determinação passiva é a média entre eles. A precisão do amostrador pode ser avaliada pelo desvio padrão relativo destas concentrações médias, de todas as amostragens. A tabela 4 apresenta os dados que ainda restam para completar a avaliação destes parâmetros.

Tabela 4: Dados das amostragens de calibração do amostrador passivo. Concentração média de ozônio (em ppb) entre as triplicatas de cada amostragem e respectivos valores de desvio padrão relativo.

	Concentração média	RSD		Concentração média	RSD
1	6,5	32,0	**16**	36,7	10,2
2	9,8	10,3	**17**	34,6	5,4
3	9,6	16,3	**18**	25,0	3,4
4	14,3	13,8	**19**	26,0	8,2
5	17,4	10,2	**20**	27,1	8,2
6	16,3	12,9	**21**	30,6	5,2
7	20,6	5,7	**22**	35,8	9,2
8	22,2	10,6	**23**	31,1	4,0
9	23,5	5,9	**24**	37,6	10,4
10	27,2	8,7	**25**	37,7	4,1
11	24,3	7,9	**26**	44,0	6,7
12	22,1	6,2	**27**	40,4	8,9
13	28,2	7,3	**28**	47,4	6,3
14	27,0	5,3	**29**	47,7	3,5
15	23,5	6,8	**30**	36,7	3,5

Assim os valores de exatidão e precisão do amostrador foram de ± 10,2 % e ± 8,6 % respectivamente. Tais valores também são comumente encontrados em amostragem passiva, atendem as expectativas e objetivos do trabalho e comprovam o bom desempenho do amostrador passivo construído, conferindo confiabilidade de seus resultados (SEETHAPATHY e GÓRECKI, 2008; GEROSA et. al., 2007; BERGSHOEFF et. al., 1984).

4.4.3 Limites de detecção e quantificação

Cada branco apresentou certa degradação que corresponderia a um valor de concentração de ozônio, e a média destes valores foi de 1,7 ppb, com desvio padrão de 0,69 ppb. Calculados como anteriormente, os limites de detecção e quantificação foram 3,8 ppb e 8,6 ppb respectivamente.

4.5 Mapeamento e monitoramento espacial e temporal da concentração de ozônio.

Após o período deste estudo foram obtidos resultados de concentração média de ozônio para cada dia de amostragem e para todos os locais de amostragem.

Mapeamento e monitoramento de ozônio em Araraquara.

Os resultados em concentração de ozônio em ppb encontrados para cada dia e para cada local de amostragem estão dispostos na tabela 5, e plotados em gráficos que apresentam estes resultados nas figura de 15 a 19.

Tabela 5: Resultados do mapeamento e monitoramento de ozônio em Araraquara.

	Concentração de Ozônio (ppb) ± Erro (ppb)			
Dta da amostragem	**CETESB**	**IQ**	**DAAE**	**Campus**
13/3/2008	3,6 ± 0,3	6,5 ± 0,6	10,2 ± 0,9	13,7 ± 1,2
27/3/2008	24,0 ± 2,1	24,3 ± 2,1	34,3 ± 2,9	26,8 ± 2,3
10/4/2008	15,4 ± 1,3	17,4 ± 1,5	21,2 ± 1,8	24,7 ± 2,1
24/4/2008	27,6 ± 2,4	23,5 ± 2,0	34,9 ± 3,0	36,5 ± 3,1
8/5/2008	43,4 ± 3,7	37,7 ± 3,2	50,0 ± 4,3	44,1 ± 3,8
15/5/2008	26,7 ± 2,3	27,2 ± 2,3	34,9 ± 3,0	22,8 ± 2,0
5/6/2008	9,8 ± 0,8	7,0 ± 0,6	8,7 ± 0,7	9,8 ± 0,8
19/6/2008	28,5 ± 2,5	23,5 ± 2,0	14,8 ± 1,3	36,1 ± 3,1
3/7/2008	29,6 ± 2,5	20,6 ± 1,8	34,7 ± 3,0	30,6 ± 2,6
17/7/2008	32,7 ± 2,8	34,6 ± 3,0	41,4 ± 3,6	40,9 ± 3,5
31/7/2008	30,7 ± 2,6	27,0 ± 2,3	43,7 ± 3,8	26,8 ± 2,3
14/8/2008	33,9 ± 2,9	37,6 ± 3,2	39,1 ± 3,4	43,4 ± 3,7
28/8/2008	49,2 ± 4,2	47,4 ± 4,1	52,6 ± 4,5	51,3 ± 4,4
11/9/2008	55,0 ± 4,7	47,7 ± 4,1	63,4 ± 5,5	65,4 ± 5,6
25/9/2008	50,8 ± 4,4	40,4 ± 3,5	55,7 ± 4,8	52,7 ± 4,5
9/10/2008	29,0 ± 2,5	25,0 ± 2,2	39,0 ± 3,4	43,0 ± 3,7
23/10/2008	30,9 ± 2,7	28,1 ± 2,4	42,8 ± 3,7	44,1 ± 3,8
6/11/2008	34,6 ± 3,0	35,8 ± 3,1	44,8 ± 3,9	43,3 ± 3,7
27/11/2008	29,5 ± 2,5	30,6 ± 2,6	33,8 ± 2,9	33,2 ± 2,9
4/12/2008	34,9 ± 3,0	27,1 ± 2,3	36,6 ± 3,1	36,0 ± 3,1
11/12/2008	29,4 ± 2,5	31,0 ± 2,7	39,6 ± 3,4	38,2 ± 3,3

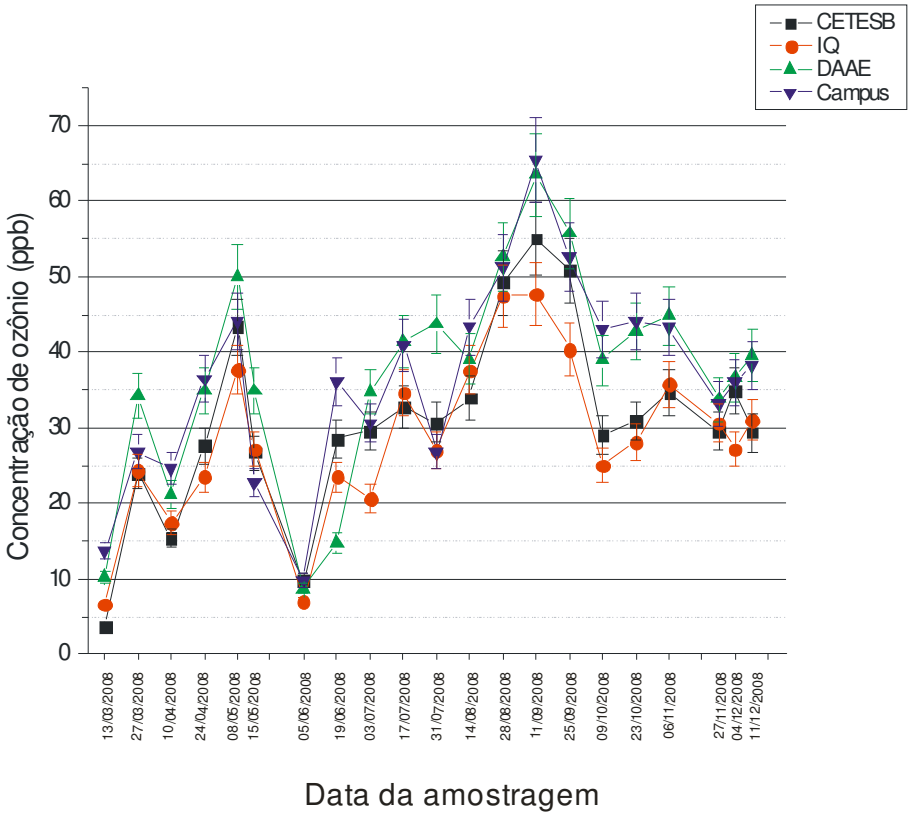


Figura 15: Resultados do mapeamento e monitoramento de ozônio na cidade de Araraquara.

Os resultados podem ser plotados de modo a facilitar a visualização dos valores de cada local separadamente. Estes gráficos são apresentados nas figuras de 16 a 19.

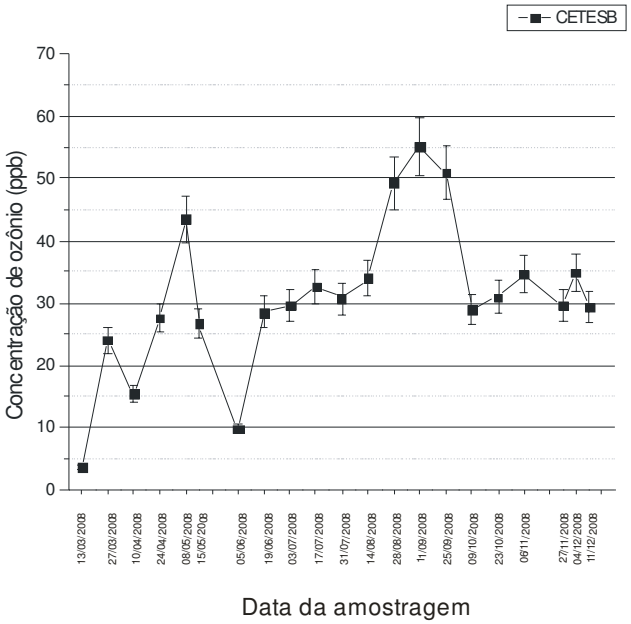


Figura 16: Resultados individuais do local de amostragem no centro da cidade.

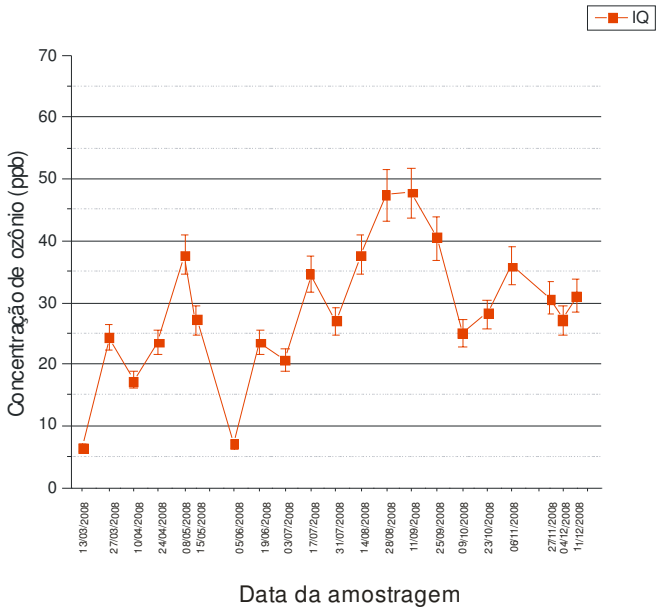


Figura 17: Resultados individuais de amostragens no Instituto de Química.

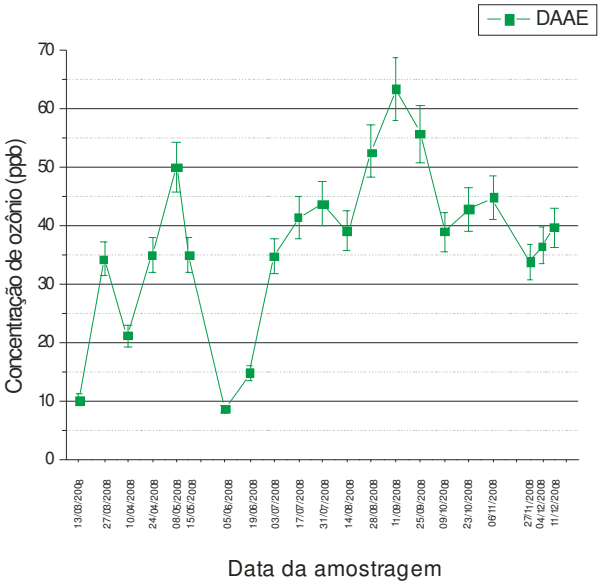


Figura 18: Resultados individuais das amostragens realizadas no DAAE.

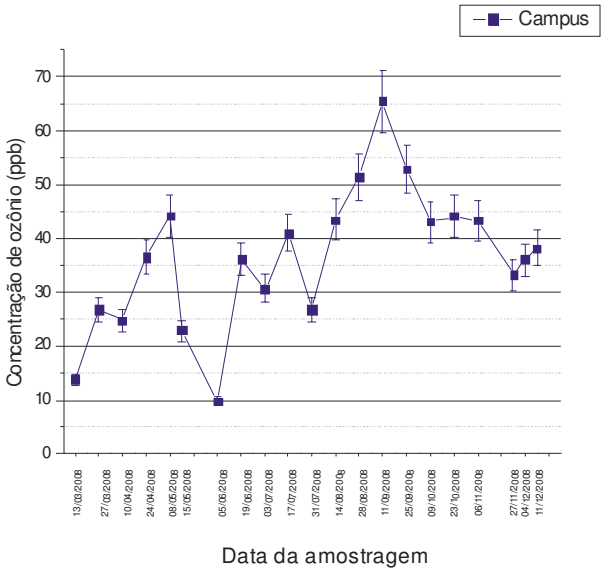


Figura 19: Resultados individuais das amostragens realizadas no campus da Unesp.

A análise dos resultados obtidos permite duas observações principais. A primeira delas é que em mais de 80% dos dias de análise as concentrações de ozônio

encontradas em regiões periféricas como no DAAE e no Campus foram maiores do que a concentração de ozônio encontrada na região central (CETESB) e no IQ.

A região central apresenta tráfego automotivo muito maior que nas regiões periféricas, e os poluentes oriundos desta atividade são responsáveis tanto por produzir como por consumir ozônio na troposfera (reações 1 a 4). Levando em consideração que o consumo de ozônio é mais veloz que a produção de ozônio por estas reações, nas regiões centrais o ozônio encontra-se em baixas concentrações porque é consumido rapidamente pelo NO abundante, enquanto que NO_2, também abundante, produz ozônio em menor velocidade, podendo ser carregado para regiões mais afastadas antes que possa incrementar a concentração de ozônio na região de emissão dos poluentes.

Para avaliar se esta abordagem é correta seria necessário monitoramento constante das características da massa de ar, como velocidade e direção dos ventos.

A outra observação é que o perfil de variação da concentração de ozônio ao longo do ano é muito semelhante em todos os locais de amostragem da cidade e para compreender tal fenômeno é preciso avaliar os outros parâmetros climáticos que influenciam a formação de ozônio: intensidade de radiação solar incidente e umidade relativa do ar.

A CETESB realiza tais medições em várias de suas estações de monitoramento, porém não há dados completos em nenhuma delas. Desta forma foram obtidos os dados dos parâmetros citados para cada dia de amostragem com a colaboração do Instituto de Pesquisas Meteorológicas de Bauru (IPMet).

As figuras 20 e 21 mostram a influência da radiação solar e umidade relativa do ar na concentração de ozônio encontrada, respectivamente.

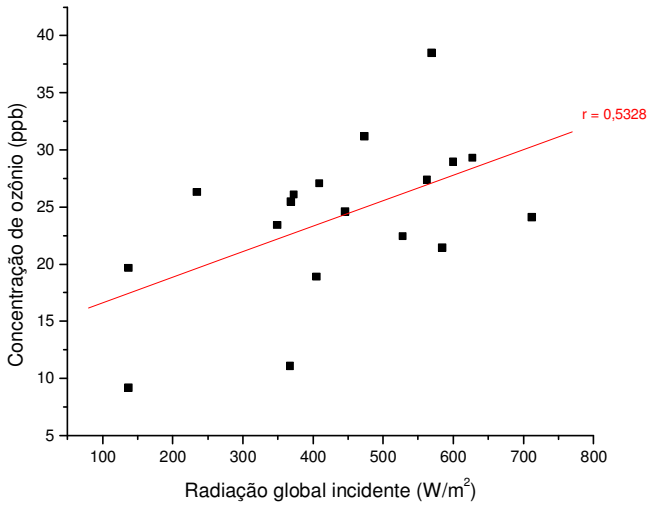


Figura 20: Influência da radiação solar na concentração de ozônio troposférico.

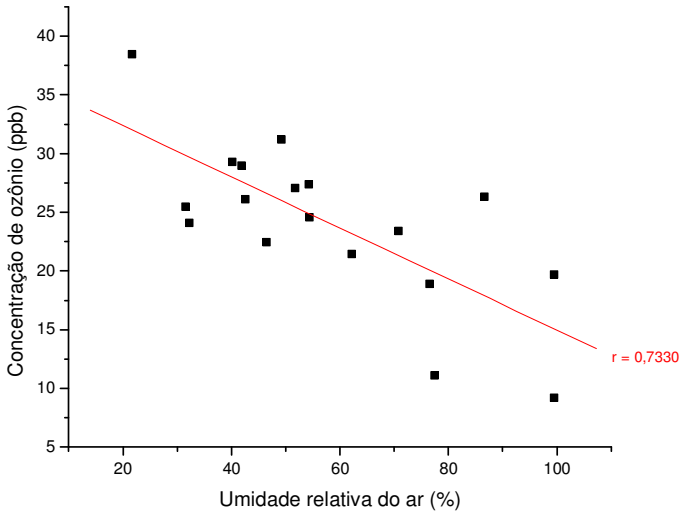


Figura 21: Influência da umidade relativa do ar na concentração de ozônio troposférico.

Pôde-se notar que a radiação solar influencia de maneira diretamente proporcional a formação de ozônio, enquanto que a umidade relativa do ar influencia de maneira inversamente proporcional a formação de ozônio.

Agora na figura 22 estão apresentados os valores destas condições atmosféricas simultâneamente para cada dia de amostragem.

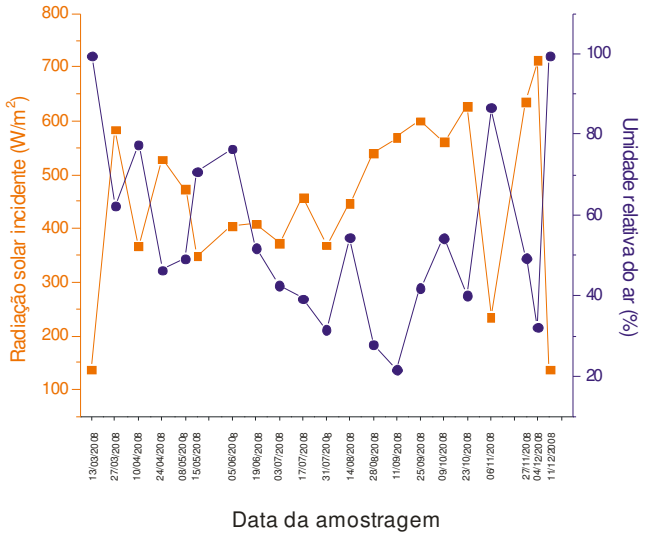


Figura 22: Dados de radiação solar e umidade relativa do ar para cada dia de amostragem

Esta análise dos dados permite comprovar as influências direta e inversamente proporcionais, da radiação solar e umidade relativa do ar respectivamente, na formação de ozônio. Os dias mais úmidos apresentaram concentrações baixas de ozônio. E os meses mais secos do ano, do fim de agosto a começo de outubro foram os que apresentaram maiores concentrações de ozônio. Os meses referentes ao verão têm meior intensidade de radiação solar incidente, porém são mais úmidos, por isso as concentrações de ozônio encontradas foram mais baixas.

Mapeamento e monitoramento de ozônio em escala regional.

A tabela 6 apresenta os resultados deste estudo, em concentração de ozônio em ppb, encontrados para cada dia e para cada local de amostragem. Resultados plotados em gráfico apresentado na figura 23.

Tabela 6: Resultados do mapeamento e monitoramento de ozônio em escala regional.

	Concentração de Ozônio (ppb) ± Erro (ppb)					
Data da análise	**Araraquara (IQ)**	**Sorocaba**	**Presidente Prudente**	**Bauru**	**São José do Rio Preto**	**Ribeirão Preto**
13/3/2008	6,5 ± 0,6	12,6 ± 1,1	9,0 ± 0,8	9,2 ± 0,8	22,5 ± 1,9	40,0 ± 3,4
27/3/2008	24,3 ± 2,1	29,8 ± 2,6	10,1 ± 0,9	21,4 ± 1,8	8,8 ± 0,8	33,7 ± 2,9
10/4/2008	17,4 ± 1,5	19,8 ± 1,7	11,6 ± 1,0	11,1 ± 1,0	9,0 ± 0,8	26,0 ± 2,2
24/4/2008	23,5 ± 2,0	23,4 ± 2,0	20,6 ± 1,8	22,5 ± 1,9	23,4 ± 2,0	20,6 ± 1,8
8/5/2008	37,7 ± 3,2	34,3 ± 2,9	22,1 ± 1,9	31,2 ± 2,7	6,2 ± 0,5	-
15/5/2008	27,2 ± 2,3	20,2 ± 1,7	18,6 ± 1,6	23,4 ± 2,0	30,2 ± 2,6	-
5/6/2008	7,0 ± 0,6	18,7 ± 1,6	4,8 ± 0,4	18,9 ± 1,6	13,9 ± 1,2	-
19/6/2008	23,5 ± 2,0	12,5 ± 1,1	21,2 ± 1,8	27,1 ± 2,3	10,0 ± 0,9	-
3/7/2008	20,6 ± 1,8	14,5 ± 1,2	35,3 ± 3,0	26,1 ± 2,2	11,1 ± 1,0	-
17/7/2008	34,6 ± 3,0	30,9 ± 2,7	30,8 ± 2,6	-	16,1 ± 1,4	-
31/7/2008	27,0 ± 2,3	25,6 ± 2,2	19,4 ± 1,7	25,5 ± 2,2	29,6 ± 2,5	-
14/8/2008	37,6 ± 3,2	13,4 ± 1,2	20,7 ± 1,8	24,6 ± 2,1	10,4 ± 0,9	-
28/8/2008	47,4 ± 4,1	38,1 ± 3,3	40,7 ± 3,5	-	41,3 ± 3,6	-
11/9/2008	47,7 ± 4,1	52,4 ± 4,5	48,1 ± 4,1	38,5 ± 3,3	37,9 ± 3,3	-
25/9/2008	40,4 ± 3,5	27,9 ± 2,4	25,0 ± 2,2	29,0 ± 2,5	46,5 ± 4,0	-
9/10/2008	25,0 ± 2,2	21,6 ± 1,9	36,1 ± 3,1	27,4 ± 2,4	23,0 ± 2,0	21,7 ± 1,9
23/10/2008	31,5 ± 2,7	34,0 ± 2,9	27,4 ± 2,4	29,3 ± 2,5	30,5 ± 2,6	30,9 ± 2,7
6/11/2008	35,8 ± 3,1	16,7 ± 1,4	25,7 ± 2,2	26,3 ± 2,3	21,1 ± 1,8	22,3 ± 1,9
27/11/2008	30,6 ± 2,6	26,3 ± 2,3	50,4 ± 4,3	-	18,9 ± 1,6	14,9 ± 1,3
4/12/2008	27,1 ± 2,3	19,9 ± 1,7	26,9 ± 2,3	24,1 ± 2,1	45,3 ± 3,9	20,1± 1,7
11/12/2008	31,0 ± 2,7	12,5 ± 1,1	19,3 ± 1,7	19,7 ± 1,7	28,3 ± 2,4	16,0 ± 1,4

- Amostragem perdida

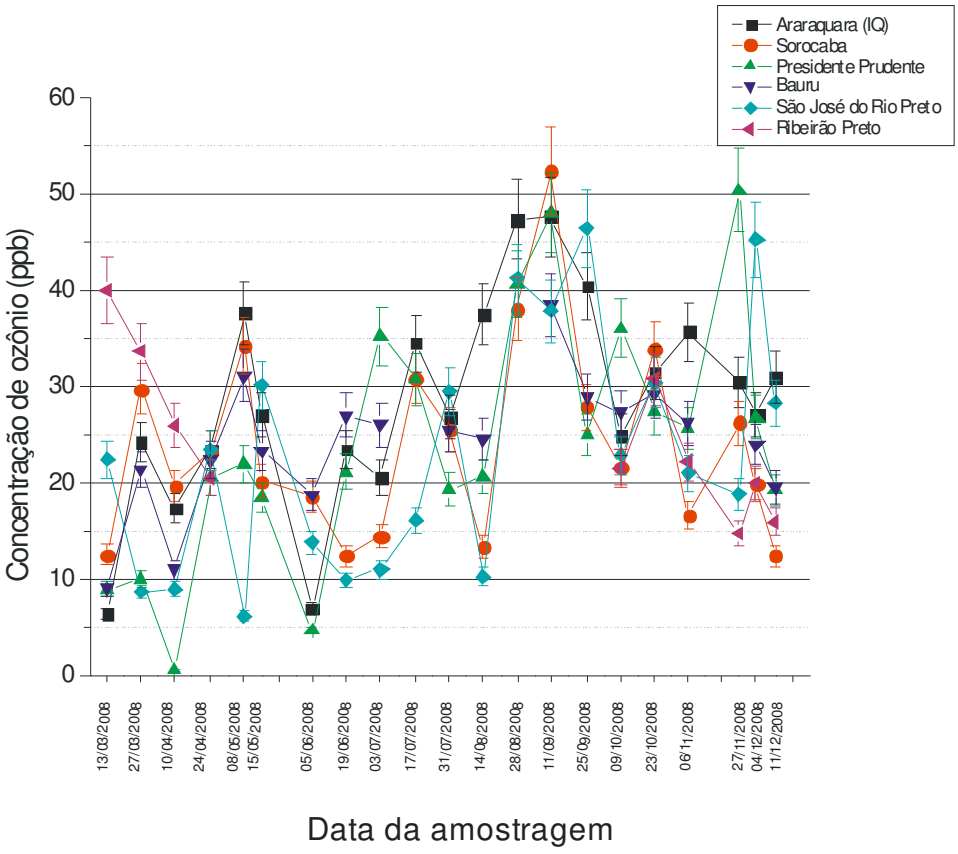


Figura 23: Resultados do mapeamento e monitoramento de ozônio em escala regional.

Estes resultados podem ser apresentados separadamente para melhor visualização e compreensão, como estão dispostos a seguir nas figuras de 24 a 29.

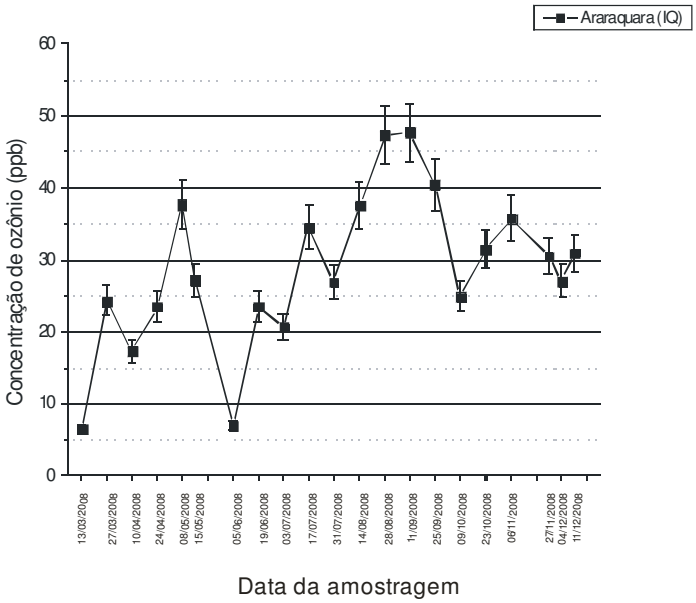


Figura 24: Resultados individuais das amostragens realizadas em Araraquara.

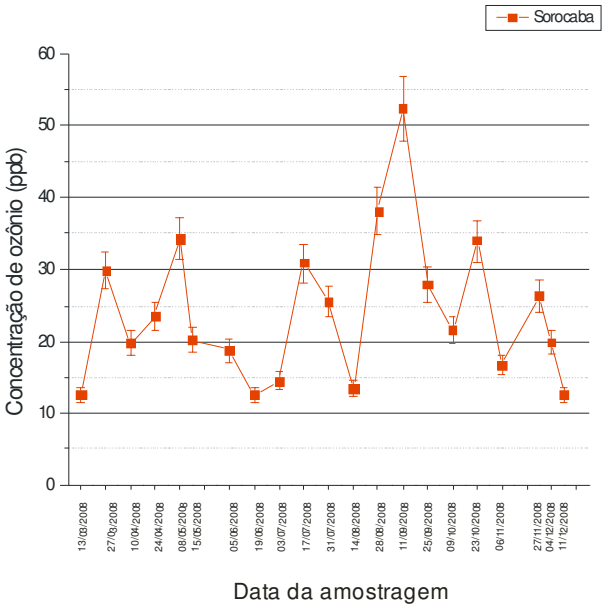


Figura 25: Resultados individuais das amostragens realizadas em Sorocaba.

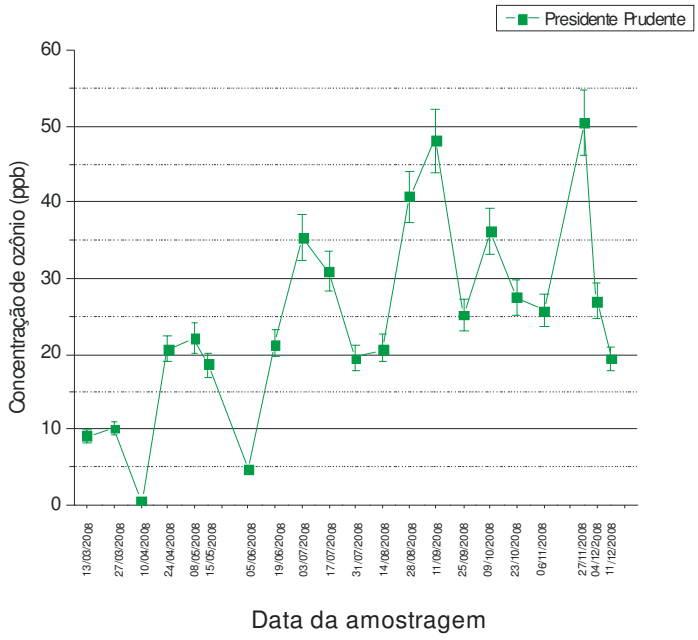


Figura 26: Resultados individuais das amostragens realizadas em Presidente Prudente.

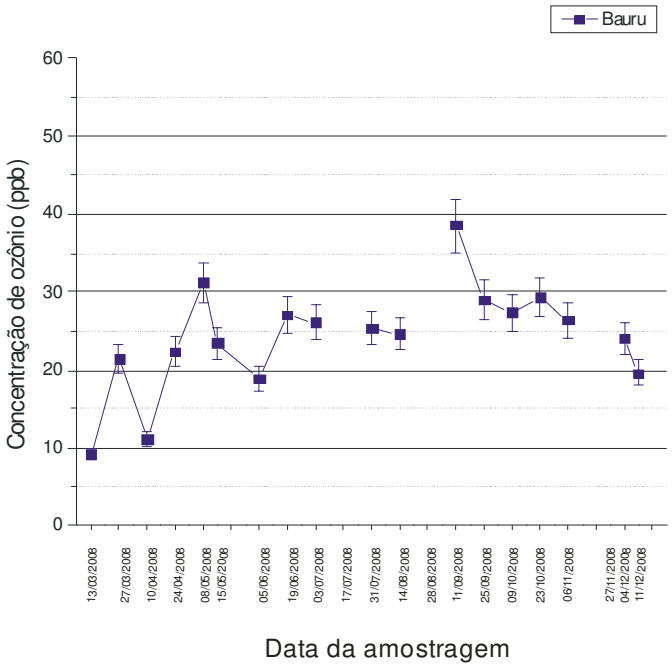


Figura 27: Resultados individuais das amostragens realizadas em Bauru.

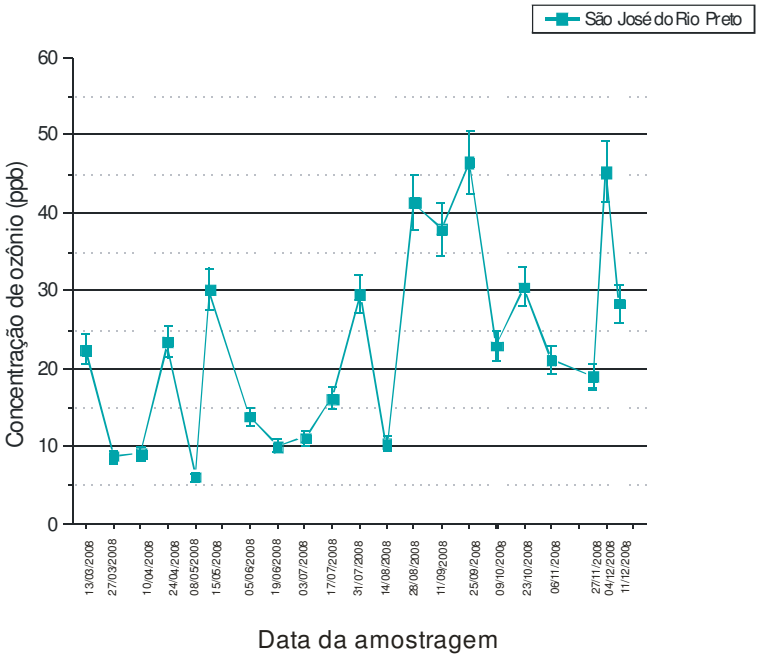


Figura 28: Resultados individuais das amostragens realizadas em São José do Rio Preto.

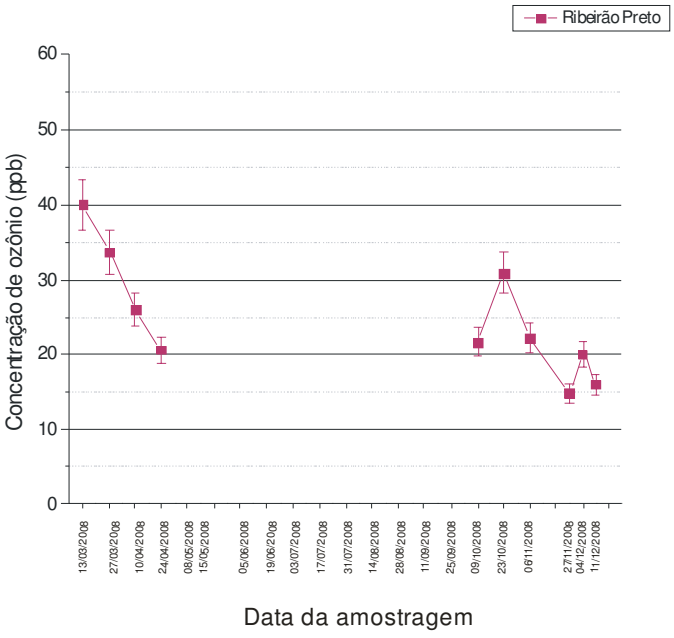


Figura 29: Resultados individuais das amostragens realizadas em Ribeirão Preto.

De acordo com os resultados observa-se que o perfil de variação da concentração de ozônio ao longo do período de estudo é muito diferente em cada

cidade, oposto do que aconteceu no mapeamento em Araraquara, fato esperado devido à abrengência territorial muito maior. Porém mesmo com variações distintas, a concentração de ozônio foi crítica em todos os locais de amostragens nos mesmos meses, de final de Agosto a começo de Outubro, os mais secos do ano, concordando com o ocorrido em Araraquara.

As cidades de Araraquara e Sorocaba mostraram-se locais de pico de concentração de ozônio, sendo que a maior média encontrada entre todos os locais de amostragem foi em Sorocaba, dia 11 de Setembro, atingindo valor de 52,4 ppb, quando em Araraquara no mesmo dia a concentração média de ozônio foi de 47,7 ppb.

A ocorrência de grandes concentrações de ozônio em Sorocaba já era conhecida (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2004), mas nenhuma avaliação ou estudo havia sido feito em Araraquara. As médias de concentração de ozônio nesta cidade também são alarmantes e são significativamente maiores que as concentrações médias encontradas nas outras cidades estudadas como São José do Rio Preto e Presidente Prudente.

Alguns problemas aconteceram durante o ano com as amostragens de Ribeirão preto, e foram solucionados somente no mês de outubro, quando as amostragens voltaram a ser realizadas normalmente. Assim não é possível haver comparação com outros locais. Já em Bauru a concentração média de ozônio durante o período de amostragens apresentou-se com valores intermediários em relação aos outros locais.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho um novo amostrador passivo de difusão foi construído, com configurações adequadas a uma nova proposta de aplicação de amostragem passiva, com tempo de amostragem de oito horas.

O método espectrofotométrico de determinação de ozônio baseado na reação de ozonólise com o corante orgânico insaturado Índigo trissulfonado de potássio foi desenvolvido e avaliado em laboratório.

Assim o amostrador passivo foi submetido à avaliação de seu desempenho, o que conferiu confiabilidade aos seus resultados. Foi também empregado em estudos ambientais de mapeamento e monitoramento de concentração de ozônio.

Por fim os resultados mostraram excelente desempenho de maneira geral do amostrador passivo construído, provando ser uma ótima ferramenta para estudos ambientais diversos como monitoramentos e mapeamentos iniciais, identificação de locais de pico de concentração (onde usualmente são empregados locais remotos de amostragens) e avaliação do perfil de variação da concentração de um poluente.

6 POSSIBILIDADE FUTURA DE TRABALHO: DETERMINAÇÃO ESPECTROFLUORIMÉTRICA DE OZÔNIO

O método espectrofotométrico de determinação de ozônio apresenta uma inconveniência: a necessidade de realizar duas leituras, o que representa fonte de erro.

Experimentos realizados anteriormente constataram que o corante índigo não apresenta propriedade fluorescente, mas que os produtos de sua reação com ozônio apresentam sinal de emissão em 400 nm, proporcional à quantidade de ozônio que reagiu com o corante, como está esquematizado na figura 30. Desta forma existe a possibilidade de empregar a espectrofluorimetria para quantificar os produtos fluorescentes da reação de índigo com ozônio através de apenas uma única medida, e assim minimizar o erro associado ao resultado.

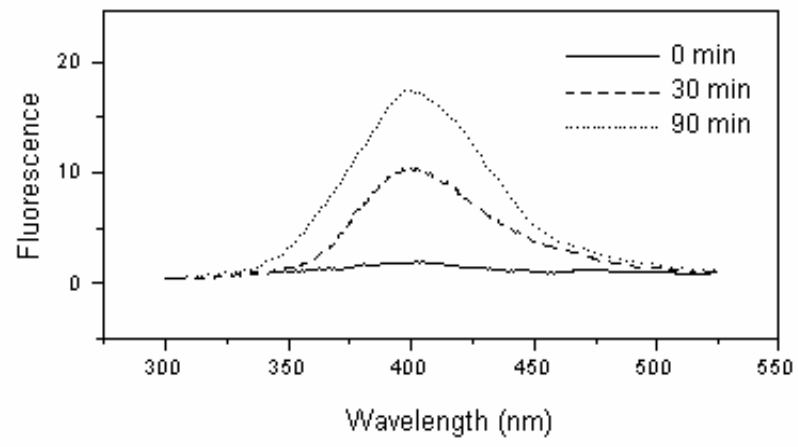


Figura 30: Espectros de emissão em 400 nm, com excitação em 245 nm, dos produtos da reação de ozônio com índigo, com tempos de exposição de 30 e 90 minutos, e de índigo não exposto ao ozônio.

Após exposição ao ozônio o índigo trissulfonado da superfície coletora foi ressolubilizado e a solução obtida foi submetida a uma avaliação espectrofluorimétrica mais detalhada. Houve um pequeno sinal de fluorescência com máximo de emissão em 450 nm, com excitação em 300 nm. Porém assim como anteriormente, foi observado um forte sinal de emissão em 400 nm com excitação em 245 nm. Na figura 31 estão apresentados os espectros de emissão com os respectivos valores de comprimento de onda de excitação.

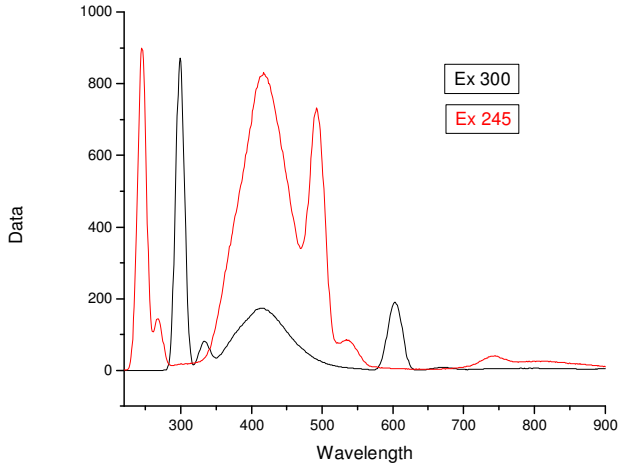


Figura 31: Espectros de emissão da solução de extração após reação de índigo trissulfonado com ozônio, em comprimentos de onda de excitação 245 e 300 nm.

Desta forma fica clara a possibilidade de aplicação de espectrofluorimetria para determinação de ozônio, mas ainda é necessário conhecer melhor o mecanismo desta reação de ozonólise e seus produtos para identificar a espécie química à qual pertence a propriedade fluorescente observada.

Mecanismo da reação do índigo com ozônio

Os produtos da reação de uma molécula de índigo com ozônio vem sendo descritos como duas moléculas de isatina (BERGSHOEFF et. al., 1984; FELIX e CARDOSO, 2006; FELIX et. al. 2006; BADER e HOIGNÉ, 1981; CLERESCI, et. al., 1989), porém as informações existentes a respeito de propriedades fluorescentes deste composto são contraditórias. Há estudos evidenciando nenhuma propriedade fluorescente da isatina (HAUCKE et. al., 1987), estudos em que isatina de sódio em meio etanólico apresenta propriedades fluorescentes com máximo de emissão em 420 nm quando excitada em 243 nm (FILHO et. al., 1995), e há até trabalhos propondo métodos de determinação fluorimétrica de isatina em urina humana após conversão a ácido antranílico (2-Aminobenzóico) (MAWATARI e. al., 2001).

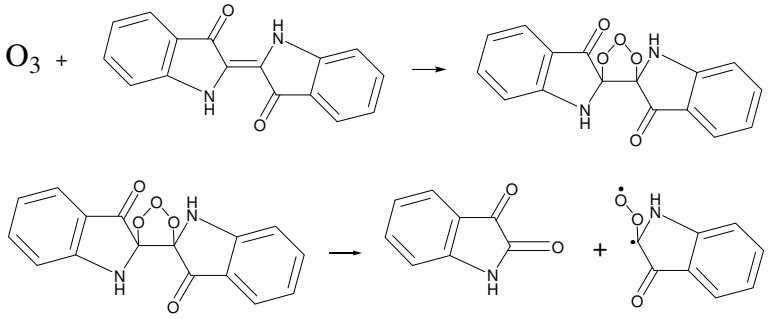
Embora já estudado, o mecanismo de reação de ozônio sobre alcenos não é totalmente compreendido. Sabe-se que a primeira etapa deste mecanismo é o ataque do ozônio à dupla ligação formando um composto chamado molozonídeo, muito instável que por sua vez se quebra, produzindo um composto carbonílico e um biradical.

1 Alceno + 1 Ozônio → 1 Molozonídeo → 1 Carbonílico + 1 Biradical.

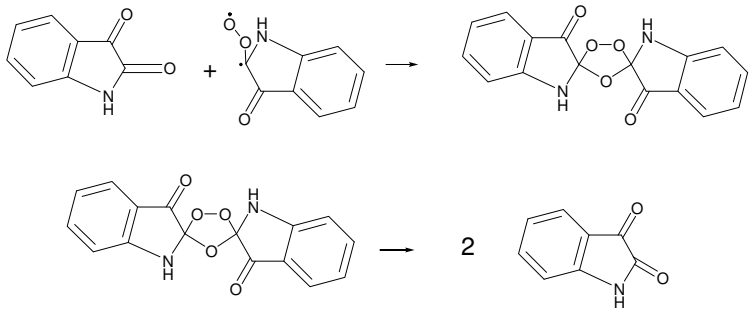
A partir daí existem duas rotas possíveis para a seqüência da reação. Na primeira haveria uma recombinação dos dois produtos formados anteriormente resultando em um composto instável chamado ozonídeo, que após decomposição produzia dois compostos carbonílicos. No caso específico de uma reação com

índigo trissulfonado como alceno, estes dois compostos carbonílicos seriam Isatinas sulfônicas.

Na segunda rota possível haveria uma breve estabilização do composto biradical, que depois reagiria com água para formar outra espécie carbonílica. Supondo novamente um uma reação de índigo trissulfonado como alceno, esta nova espécie carbonílica formada seria Antranilato sulfônico. O mecanismo desta reação, com as duas rotas possíveis, está exposto na figura 32.



1) Recombinação dos produtos, com formação de duas Isatinas.



2) Estabilização do biradical com formação de Antranilato.

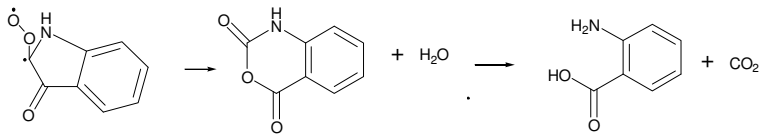


Figura 32: Mecanismo da reação do alceno índigo não substituído com ozônio. Com suas duas rotas possíveis para seqüência da reação e formação dos produtos finais.

Na tentativa de identificar o composto fluorescente e também de obter informações contundentes sobre a rota de reação preferencial, soluções de Isatina (Aldrich) e Ácido antranílico (Reagen) foram preparadas em mesmo pH e concentração de etilenoglicol usadas em todo o trabalho.

A solução de isatina mostrou propriedade fluorescente muito pequena, e seu espectro de emissão não apontou nenhuma banda específica já encontrada nos testes anteriores para qualquer comprimento de onda de excitação. Mesmo quando adicionada em solução de índigo antes da exposição ao ozônio nenhuma mudança na fluorescência resultante foi observada, mostrando que a possível oxidação de isatina pelo ozônio durante o período de amostragem não é responsável pela propriedade fluorescente observada nos produtos.

Já a solução de ácido antranílico mostrou intensa emissão em 400 nm quando excitada em 245 nm, bastante similar aos resultados obtidos dos espectros de emissão dos produtos da reação de ozônio com índigo mostrados na figura 30.

Foram realizados também testes espectrofotométricos com as mesmas soluções e foi observado que os produtos da reação apresentaram absorbância em 300 e 400 nm. Tanto a isatina quanto o ácido antranílico apresentaram absorbância em 300 nm, porém, somente a isatina apresentou absorbância em 400 nm, sugerindo sua presença entre os produtos da reação.

Estes resultados indicam que a propriedade fluorescente observada nos produtos da reação de índigo trissulfonado de potássio pode estar relacionada a antranilatos sulfonados, e que isatina também pode ser um dos produtos da reação estudada. De maneira geral após todos estes resultados conclui-se que tal reação se processa pela segunda rota, formando as espécies Isatina e Antranilato como produtos.

Conclusão

A propriedade fluorescente do antranilato possibilita a determinação de ozônio por espectrofluorimetria sem que haja necessidade de realizar duas medidas diferentes, como ocorre no método de espectrofotometria, o que diminuiria o erro da determinação.

Outro argumento favorável ao emprego de espectrofluorimetria é sua característica de maior sensibilidade em relação à espectrofotometria. Isto resultaria em diminuição de corante empregado, diminuição de resíduos gerados e principalmente diminuição do período de amostragem, já que seria possível quantificar menor quantidade de antranilato do que é feito com índigo por espectrofotometria.

REFERÊNCIAS

ASHMORE, M.; EMBERSON, L.; KARLSSON, P. E.; PLEIJEL, H. New directions: a new generation of ozone critical levels for the protection of vegetation in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 15, p. 2213-2214, 2004.

BADER, H.; HOIGNE, J. Determination of ozone in water by the indigo method. **Water Research**, v. 15, n. 4, p. 449-456, 1981.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BERGSHOEFF, G.; LANTING, R. W.; VAN HAM, J.; PROP, J. M. G.; REIGNDERS, H. F. R. Spectrophotometric determination of ozone in air with Indigo disulphonate. **Analyst**, v. 109, n. 9, p. 1165-1169, 1984.

BERTONI, G.; CANEPARI, S.; ROTATORI, M.; FRATARCANGELI, R.; LIBERTI A. Evaluation tests and applications of a double-layer tube-type passive sampler. **Journal of Chromatography A**, v. 522, p. 285-294, 1990.

BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D.B. **Fundamentals of Air Pollution**. 3rd ed. New York: Academic Press, 1994.

CAMPBELL, I.M. **Energy and the atmosphere:** a physical-chemical approach. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1986.

CHAN, L. Y.; LIU.H. Y.; WANG, T.; OLTMANS, S.J.; HARRIS, J. M. Analysis of the seasonal behavior of tropospheric ozone at Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 2, p. 159-168, 1998.

CLESCERI L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17nd ed. Washington: Port City Press, 1989. p.4162-4165.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Análise dos padrões de vento e de sua influência sobre as máximas concentrações de ozônio na estação Ibirapuera**. São Paulo, 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Estudos investigativos da ocorrência de ozônio troposférico na região de Sorocaba – SP**. São Paulo, 2004.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo**. São Paulo, 2008.

DARBY, J. L.; CHANG, D. P. Y.; COGGIN, P. S.; CHUNG, H. K.; DASGUPTA, P. K. Automated measurement of aqueous ozone concentration. **Process Control Quality**, v. 6, n. 4, p. 229-243, 1995.

DELGADO-SABORIT, J. M.; ESTEVE-CANO, V. J. Field comparison of passive sampling versus UV-Photometric analyser to measure surface ozone in a mediterranean área. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 9, p 610-615, 2007.

DERWENT, R; COLLINS, W. JOHNSON, C.; STEVENSON, D. Global ozone concentrations and regional air quality. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 19, p. 379-382, 2002.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Tropospheric ozone in urban in the European Union: the consolidated report. **Topic report**, n. 8, 1998.

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

FELIX, E.P.; DE SOUZA, K. A. D.; DIAS, C. M.; CARDOSO, A. A. Measurement of Ambient Ozone Using Indigo Blue Coated Filters. **Journal of AOAC International**, v. 89, n. 2, p. 480-485, 2006.

FILHO, P. B.; QUINA, F. H.; GEHLEN, M. H.; POLITI, M. J.; NEUMANN, M. G.; BARROS, T. C. Photophysics of ambidente organic anions I. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 92, n. 3, p. 155-161, 1995.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., L. N. **Atmosferic chemistry**: fundamentals and experimental techniques. New York: John Wiley and Sons, 1986.

GEROSA, G; FERRETTI, M.; BUSSOTTI, F.; ROCCHINI, D. Estimates of ozone AOT40 from passive sampling in forest sites in South-Western Europe. **Environmental Pollution,** v. 145, n. 3, p. 629-635, 2007.

GÓRECKI, T.; NAMIESNIK, J. Passive sampling. **Trends Analytical Chemistry,** v. 21, n. 4, 2002.

GRAVANO, E.; BUSSOTTI, F.; STRASSER, R. J.; SCHAUB, M.; NOVAK, K.; SKELLY, J.; TANI, C. Ozone symptoms in leaves of woody plants in open-top chambers: ultrastructural and physiological characteristics. **Physiologia Plantarum**, v. 121, n. 4, p. 620-633, 2004.

GRØNTOFT, T.; HENRIKSEN, J. FSEIP, H. M. The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 1, p. 59-68, 2004.

GROSJEAN, D.; WHITMORE, P. M.; DEMOOR, C. P.; CASS, G. R.; DRUZIK Jr. Ozone fading of organic colorants: products and mechanism of the reaction of ozone with curcumim. **Environmental Science and Technology,** v. 22, p. 1357-1361, 1988.

GUERRA, J.C.; RODRIGUEZ, S.; ARENCIBIA, M. T.; GARCIA, M. D. Study on the formation and transport of ozone in relation to the air quality management and vegetation protection in Tenerife (Canary Islands). **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1157-1167, 2004.

HAUCKE, G.; SEIDEL, B.; GRANESS, A. The photochemistry of isatin, **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 139-146, 1987.

HEAL, M.R.; CAPE, J.N. A numerical evaluation of chemical interfaces in the measurements of ambient nitrogen dioxide by passive diffusion samplers. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 13, p. 1911–1923, 1997.

KLEINDIENST, T. E.; HUDGENS, E. E.; SMITH, D. F.; MCELROY, F. F.; BUFALINI, J. J. Comparison chemiluminescence and ultraviolet ozone monitor responses in the presence of humidity and photochemical pollutants. **Journal of Air and Waste Management Association**, v. 43, n. 3, p. 213-222, 1993.

KLEY, D.; KLEINMANN, M.; SANDERMAN, H.; KRUPA, S. Photochemical oxidants: state of the science. **Environmental Pollution**, v.100, n. 1-3, p. 19-42, 1999.

KOT-WASIK, A.; ZABIEGALA, B.; URBANOWICZ, M.; DOMINIAK, E.; WASIK, A.; NAMIESNIK, J. Advances in passive sampling in environmental studies. **Analityca Chimica Acta**, v. 602, n. 2, p. 141-163, 2007.

MAWATARI, K; SEGAWA, M.; MASATSUKA, R. ; HANAWA, Y; LINUMA, F.; WATANABE, M. Fluorimetric determination of isatin in human urine and serum by liquid chromatography postcolumn photoirradiation. **Analyst**, v. 126, n. 1, p. 33-36, 2001.

NAVAS, M. J.; JIMÉNEZ, A. M.; GALÁN, A. Air analysis: determination of nitrogen compounds by chemiluminescence. **Atmospheric Environment**, v. 3, n. 21, p. 3603-3608, 1997.

NOVAIS, V. L. D. **Ozônio:** aliado e inimigo. São Paulo: Scipione, 1998.

PARRISH, D. D.; FEHSENFELD, F. C. Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12, p. 1921-1957, 2000.

PARRISH, D. D.; RYERSON, T. B.; HOLLOWAY, J. S.; TRAINER, M.;FEHSENFELD, F. C. New directions; does pollution increase or decrease

tropospheric ozone in winter-spring? **Atmospheric Environment,** v. 33, n. 30, p. 5147-5149, 1999.

PLAISANCE, H.; GERBOLES, M.; PIECHOCKI, A.; DETIMMERMAN, F.; SEAGER, E. Radial diffuse sampler for determination for 8-h ambient ozone concentrations. **Environmental Pollution**, v.148, n. 1, p 1-9, 2007.

RIDLEY, B. A.; GRAHEK, F. E.; WALEGA, J. G. A small, high-sensitivity, medium-response ozone detector suitable for measurements from light aircraft. **Journal of Atmospheric Oceanic Technology,** v. 9, p. 142-148, 1992.

SACHDEV, S. L.; LODGE, Lr., J. P.; WEST, P. W. Specific method for the determination of ozone in the atmosphere. **Analytica Chimica Acta,** v. 58, n. 1, p. 141-147, 1972.

SALMON, L. G.; CASS, G. R.; BRUCKMAN, K.; HABER, J. Ozone exposure inside museums in the historic central district of Krakow, Poland. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 22, p. 3823-2832, 2000.

SANTIS, F. D.; ALLEGRINI, I.; FAZIO, M. C.; PASELLA, D.; PIERDA, R. Development of a passive sampling technique for the determination of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. **Analytica Chimica Acta**, v. 346, n. 1, p. 127-134, 1997.

SCHEEREN, B. A.; ADEMA, E. H. Monitoring ambient ozone with a passive measurement technique: method, field results and strategy. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 91, n. 3-4, p. 335.-350, 1996.

SCHURATH. U.; SPEUSER, W.; SCHMIDT, R. Principle and application of a fast sensor atmospheric ozone. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 340, n. 9, p. 544-547, 1991.

SEETHAPATHY, S.; GÓRECKI, T.; LI, X. Passive sampling in environmental analysis. **Journal of Chromatography, A**, v. 1184, n. 1-2, p. 234–253, 2008.

SEINFELD, J.H. E PANDIS, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics**. New York: John Wiley and Sons, 1998.

SEKINE, Y.; HIROTA, C.; BUTSUGAN, M. Evaluation of solvent extraction type diffusion sampler for determination of VOCs in ambient air. **Journal of Environental Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 847–854, 2002.

SEKINE, Y.; WATTS, S. F.; RENDELL, A.; BUTSUGAN, M. Development of highly sensitive passive sampler for nitrogen dioxide using porous polyethylene membrane filter as turbulence limiting diffuser. **Atmospheric Environment**,. v. 42, n. 6, p. 4079-4088, 2008.

SOLLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC,. 2005. p. 345-347.

SOUZA, K. A. F. de; FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Ozônio: um problema analítico e ambiental para o século XXI. **Saneamento Ambiental**, n. 110, p. 36-40, 2004.

WAYNE, R. P. **Chemistry of Atmosphere**. 3rd ed. New York: Oxford, 2000. p. 775.