

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

EXPEDITO DE SOUSA MORAIS

**DETERMINAÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x) COM PASSAGEM PRÉVIA
DO GÁS EM FEIXE DE LUZ UV E COLETA EM COLUNA DE C-18**

Araraquara

2025



M827d Morais, Expedito de Sousa
Determinação de óxidos de nitrogênio (NOX) com passagem
prévia do gás em feixe de luz UV e coleta em coluna de C-18 /
Expedito de Sousa Morais. -- Araraquara, 2025
87 f. : il.

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

1. Óxidos de nitrogênio atmosférico. 2. Ar - Poluição. 3.
Reagentes químicos. 4. Espectrofotometria. 5. Custo-benefício.
I. Título.

EXPEDITO DE SOUSA MORAIS

**DETERMINAÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x) COM PASSAGEM PRÉVIA
DO GÁS EM FEIXE DE LUZ UV E COLETA EM COLUNA DE C-18**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador(a): Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso.

Araraquara

2025

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A presente pesquisa contribui para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis na área de controle de poluentes atmosféricos, alinhando-se aos ODS 7 (Energia Limpa e Acessível), 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima). O uso de um reator de baixo custo e alta eficiência pode ajudar a mensurar as emissões de NO_x, beneficiando tanto a saúde pública quanto o meio ambiente. O potencial inovador e técnico da pesquisa pode impulsionar a indústria, promovendo soluções mais eficientes para a mitigação da poluição do ar, além de fortalecer a inserção de pesquisa acadêmica e internacional, estimulando novas parcerias científicas

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research contributes to the development of sustainable technologies in air pollution control, aligning with SDGs 7 (Affordable and Clean Energy), 9 (Industry, Innovation, and Infrastructure), and 13 (Climate Action). The use of a low-cost, high-efficiency reactor can help understand NO_x emissions, benefiting both public health and the environment. The innovative and technical potential of the research can drive the industry, promoting more efficient solutions for air pollution mitigation, while strengthening academic and international engagement, fostering new scientific partnerships.

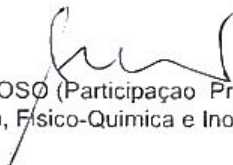
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Determinação de óxidos de nitrogênio (NO_x) com passagem prévia do gás em feixe de luz UV e coleta em coluna de C-18"

AUTOR: EXPEDITO DE SOUSA MORAIS

ORIENTADOR: ARNALDO ALVES CARDOSO

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



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

Profa. Dra. ERIKA PEREIRA FELIX (Participação Virtual)
Departamento de Química Ambiental / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Curitiba



Prof. Dr. AILTON JOSÉ MOREIRA (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 31 de março de 2025

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	EXPEDITO DE SOUSA MORAIS 09/04/2000
Nacionalidade	Brasileira
Nome em citações bibliográficas:	MORAIS, E. S.
Endereço profissional	Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara Química Analítica Rua Francisco Degni, 55 Quitandinha, Araraquara – SP CEP 14800-900 Telefone: (16) 3301-9736
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/7455154495674774
ORCID	https://orcid.org/0000-0002-9714-4814
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2019/2022	Licenciatura em Química IFPI - Instituto Federal do Piauí - Campus Parnaíba
2016/2018	Técnico em Análises Clínicas Centro Estadual de Educação Profissional Ministro Petrônio Portella – CEEPMP
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
MORAIS, E. S; Cardoso, A. A. Colorimetric analyzer based on mobile phone camera for determination NO₂ in the atmosphere. In: 47 ^a Reunião Anual da SBQ, 2024, Águas de Lindóia - SP. Anais da 47 ^a Reunião Anual da SBQ a centralidade da química na educação do cidadão e na inovação científica e tecnológica, 2024. v. 1. MORAIS, E. S; Silva, J. B. Investigação Científica De Microplásticos Na Praia Pedra Do Sal Em Parnaíba - Piauí. Revista Somma, v. 9, p. 1-13, 2023.	
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS	

47ª Reunião Anual da SBQ, 2024, (Águas de Lindóia – SP). **Colorimetric analyzer based on mobile phone camera for determination NO₂ in the atmosphere.** 2024. (Apresentação de Pôster).

54ª Semana da Química, Instituto de Química Unesp, 2024, (Araraquara). **Os óxidos de nitrogênio e seus efeitos na saúde humana: implicações e interações com as mudanças climáticas globais.** 2024. (Palestra).

1ª Simpósio Ambiental para Ação Climática - SIMPAAC, 2024, (Online). **NO_x, Poluentes Secundários e Saúde Humana.** 2024. (Palestra).

III SeqWeb Química do Instituto Federal do Piauí - Campus Parnaíba, 2023, (Online). **Minicurso: Produção Científica: Buscas em Bases Nacionais e Internacionais.** 2023. (Palestra).

Dedico este trabalho a meus pais. ***In
memoriam*** Lucia de Fátima e Manuel
Morais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, *in memoriam*, Lúcia e Moraes. A vocês, todo o meu amor e saudade.

A minha família, por todo apoio, motivação e compreensão, principalmente por estarem ao meu lado, mesmo quando não pude estar junto nos momentos significativos da vida de cada um. Meus irmãos Samuel e Dolores, e minha cunhada Simone, obrigado por acreditarem nos meus voos e sempre vibrarem pelas minhas conquistas. Aos meus sobrinhos, a quem tenho total carinho e admiração – Eliz, Heitor, Enrico, Valdir, Ian e Pedro – do tio, que ainda não é pai, mas que é fã de vocês. E, em especial, à dona Maria das Graças Ferreira de Sousa, a mulher mais forte, determinada e corajosa que já conheci, com amor e toda admiração por sua força, minha vó.

Dedico, em seguida, este parágrafo aos meus irmãos da vida: Vinicius, Sabino, Leandersson e Fernando. Sem vocês, esse processo não teria sido tão tolerável. Vocês foram essenciais para minhas conquistas. Agradeço pelas noites terapêuticas de domingo, pelos vinhos, pelas contas divididas e pelas nossas idas ao nosso barzinho preferido, o “Tomar no Copo”. Contem comigo.

Aos amigos que fiz no setor de Química Analítica, começo pela Sayna, sua energia inexplicável tornou esse processo mais leve. À Pensão Mandacaru, que, da forma menos improvável, reuniu diversos nordestinos, todos do setor de Analítica, Juliana e Lukas, vocês são demais, obrigado! Cathy, Renato e dona Vera Obrigada.

Rayane, Evelyn, Carol, Gabriel, David, Guilherme, Said, Karen, Eder, Marcelino e Naira, obrigado pelos copos de café e pelos momentos de discussões científicas durante as pausas nos corredores do setor de analítica.

Ao NAC - Núcleo de Artes Cênicas do Sesi - Araraquara, que foi uma experiência de autodesenvolvimento pessoal através das aulas de teatro. Neste ambiente, conheci pessoas incríveis, em especial o Professor Talles, Gabriel, um grande amigo, Mariana, a melhor jornalista e Lucélia, a mãe que ganhei com as idas ao teatro.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa em Química Ambiental e Espectrometria, composto por Augusto, Stella, Laís e Cristine. Cristine, obrigado pela convivência, pelos ensinamentos, pelos domingos e pelos almoços, que geralmente eram acompanhados de café e bolo. Stella, tenho muito orgulho dos seus passos, foi

um prazer ajudar um pouco no seu início de trajetória como pesquisadora. Meu amigo Augusto, por compartilhar as ansiedades relacionadas aos prazos e às disciplinas da pós. Obrigado por dividir esses dois anos de mestrado baseados no respeito e no trabalho mútuo.

Em especial, agradeço imensamente a oportunidade dada pelo professor Arnaldo. Obrigado por mostrar que é possível fazer ciência com sistemas simples e de baixo custo. Agradeço a paciência, compreensão e amizade, e por acreditar em mim, mesmo nos momentos de desânimo e desmotivação. Tenho muito a crescer e aprender, mas você sempre será uma referência profissional para mim. Gratidão, professor.

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

“Nem tudo que reluz é ouro,
Nem todos os que vagueiam estão perdidos;
O velho que é forte não murcha,
Raízes profundas não são atingidas pela geada.
Das cinzas um fogo deve ser acordado,
Uma luz das sombras brotará;
Renovada será a lâmina que estava quebrada,
O sem coroa novamente será rei.”

(Tolkien, 2002, p. 356)*

*TOLKIEN, J. R. R. **O senhor dos anéis**: a sociedade no anel. São Paulo: Martin Fontes, 2002.

RESUMO

Óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) são poluentes atmosféricos oriundos da combustão, desempenhando um papel crucial na formação de poluentes secundários, como o ozônio troposférico e aerossóis finos. Este estudo apresenta o desenvolvimento de um método analítico de baixo custo para a determinação de NO_x, baseado na conversão fotoquímica de NO em NO₂ em um reator iluminado por luz UV. O método inclui coleta em uma coluna C-18 impregnada com trietanolamina (TEA) e detecção espectrofotométrica via reagente Griess-Saltzman. O sistema mostrou-se linear na faixa de 5 a 100 ppbv, com coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e baixa variabilidade nas replicatas. Os coeficientes de calibração obtidos foram 0,0041 para NO₂ e para NO convertido a NO₂, indicando uma relação 1:1 e uma conversão eficiente do NO no reator. A validação do método, comparando os resultados com dados da CETESB, demonstrou boa concordância. As medições de campo revelaram variações nas concentrações de NO_x ao longo do dia, com picos coincidindo com o aumento do tráfego veicular, padrão similar aos dados da CETESB. Os resultados indicam que o método proposto é uma alternativa viável para o monitoramento ambiental de NO_x, com vantagens como baixo custo operacional, fácil implementação e baixo consumo de reagentes. Este método pode ser integrado a redes de monitoramento da qualidade do ar, contribuindo para políticas públicas de controle da poluição atmosférica.

Palavras-chave: Óxidos de nitrogênio atmosférico; Ar - Poluição; Reagentes químicos; Espectrofotometria; Custo-benefício.

ABSTRACT

Nitrogen oxides (NO and NO₂) are atmospheric pollutants originating from combustion processes, playing a crucial role in the formation of secondary pollutants such as tropospheric ozone and fine aerosols. This study presents the development of a low-cost analytical method for NO_x determination, based on the photochemical conversion of NO to NO₂ in a reactor illuminated by UV light. The method includes collection in a C-18 column impregnated with triethanolamine (TEA) and spectrophotometric detection via the Griess-Saltzman reagent. The system demonstrated linearity in the range of 5 to 100 ppbv, with a coefficient of determination ($R^2 > 0.99$) and low variability among replicates. The calibration coefficients obtained were 0.0041 for NO₂ and for NO converted to NO₂, indicating a 1:1 relationship and efficient conversion of NO in the reactor. The method validation, comparing the results with CETESB data, showed good agreement. Field measurements revealed variations in NO_x concentrations throughout the day, with peaks coinciding with increased vehicular traffic, a pattern consistent with CETESB data. The results suggest that the proposed method is a viable alternative for environmental monitoring of NO_x, with advantages such as low operational cost, ease of implementation, and low reagent consumption. This method can be integrated into air quality monitoring networks, contributing to public policies for controlling atmospheric pollution.

Keywords: Atmospheric nitrogen oxides; Air - Pollution; Chemical reagents; Spectrophotometry; Cost-benefit.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo de formação e transformação do NO _x	21
Figura 2 - Processos de emissão e conversão de poluentes atmosféricos	22
Figura 3 - Smog fotoquímico em Nova York.....	24
Figura 4 - Etapas de implementação dos padrões de qualidade do ar no Brasil.....	27
Figura 5 - Padrões de qualidade do ar brasileiro	28
Figura 6 - Evolução das emissões de poluentes atmosféricos no estado de São Paulo	33
Figura 7 - Participação das categorias de veículos nas emissões de óxidos de nitrogênio no estado de São Paulo em 2023.....	34
Figura 8 - Reações TEA	40
Figura 9 - Reação de Griess-Saltzman.....	41
Figura 10 - Esquema do Sistema gerador de Padrão de NO e NO ₂ . Compressor de Ar (1); Tubos de purificação (2-silica em gel, 3-carvão ativado); T de conexão (T1,T2); rotâmetros (R1,R2,R3); câmara de vidro que contém no seu interior o tubo de permeação (4); banho térmico (5); bomba aspiradora (6); Saída do ar padrão (7) ...	46
Figura 11 – Reator de conversão de NO a NO ₂ e coleta de NO ₂	48
Figura 12 – Lâmpada UV-C tipo germicida com emissão na faixa contínua de comprimento de onda de 185 a 280 nm.....	49
Figura 13 - Construção do reator para oxidação do NO. 12(a): Teflon [®] espiralado na lâmpada UV; 12(b): reator completo montado.....	51
Figura 14 - Esquematização do protocolo de coleta e análise de padrões gasosos de NO ₂	52
Figura 15 - Esquematização do protocolo de coleta e análise de padrões gasosos de NO oxidado a NO ₂	53
Figura 16 - Espectro de emissão da lâmpada UV	57
Figura 17 - Espectro de absorção do Tubo de Teflon [®]	58
Figura 18 - Avaliação do comprimento do tubo de Teflon [®] em exposição a luz UV, utilizando um padrão gasoso de 100 ppbv de NO, sob vazão de 0,5 L min ⁻¹ , e amostragem durante 60 min. As medições foram feitas em triplicata (n=3).....	59
Figura 19 – Dimensões Reator de análise de NO _x	61

Figura 20 - Efeito da vazão amostragem sobre a capacidade de coleta de NO ₂ com a coluna C-18 impregnada com TEA; 30 ppbv de NO ₂ em um tempo de amostragem de 60 min.....	62
Figura 21 - Influência do tempo de amostragem na capacidade coleta de NO ₂ pela coluna C-18 pré- concentrada com TEA, padrão gasoso de 30 ppbv e vazão de 0,5 L min ⁻¹ , (n=3)	63
Figura 22 - Curva de Calibração para padrões gasosos de NO ₂ . Vazão de amostragem de 0,5 L min ⁻¹ , com tempo de amostragem de 60 min, com concentrações de (5-100 ppbv) realizados em triplicata (n=3)	65
Figura 24 - Curva de calibração do padrão gasoso de NO oxidado no reator a NO ₂ . Vazão de amostragem de 0,5 L min ⁻¹ , com tempo de amostragem de 60 min, com concentração de (10-100 ppbv) realizados em triplicata (n=3).....	67
Figura 25 - Reator portátil de NOx.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fontes de emissão de poluentes atmosféricos	23
Tabela 2 - Configuração do sistema de gerador padrão	48
Tabela 3 - Especificação das dimensões do reator de NOx	61
Tabela 4 - Figuras de mérito obtidas para a curva de calibração de NO ₂	66
Tabela 5 - Figuras de mérito obtidas para a curva analítica de NO oxidado a NO ₂ ..	69
Tabela 6 - Valores de concentração de NO ₂ e NO oxidado no reator na presença de NO ₂ . Vazão de amostragem 0,5 L min ⁻¹ e 60 min de amostragem (n=3)	71
Tabela 7 - Comparação entre NO ₂ Experimental e os dados obtidos pela CETESB no Laboratório de Química analítica e Espectrometria (20/12/2024)	73
Tabela 8 - Comparação entre NO ₂ Experimental na externa do laboratório temperatura de 24 e CETESB (11/01/2025)	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 FORMAÇÃO DOS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO _x) NA ATMOSFERA	17
1.1.1 Papel do óxidos de nitrogênio na poluição atmosfera	21
1.2 EFEITOS DO NO _x NA SAÚDE HUMANA E MEIO AMBIENTE	25
1.3 MONITORAMENTO E PADRÕES DE QUALIDADE	26
1.3.1 Poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE).....	31
1.4 MÉTODO DE ANÁLISE PARA NO _x	34
1.4.1 Métodos ativos para análise de NO _x	34
1.4.2 Amostradores passivos para NO _x	36
1.4.3 Sensores de gás para NO _x	38
1.4.4 Método de pré-concentração.....	39
1.4.5 Reação de Griess-Saltzman.....	40
2 OBJETIVOS	43
2.1 OBJETIVO GERAL	43
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 PREPARO DE REAGENTES.....	44
3.1.1 Reagente Griess-Saltzman (GS).....	44
3.1.2 Solução de Trietanolamina (TEA) 11%	44
3.1.3 Solução de Etanol 5%	44
3.1.4 Preparo do cartucho de amostragem C-18	45
3.1.5 Extração e reação colorimétrica de Griess-Saltzman.....	45
3.2 CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE GERAÇÃO E COLETA DE GÁS PADRÃO ..	45
3.2.1 Sistema de geração de gás padrão.....	45
3.2.2 Sistema de conversão (reator) e análise de NO _x	47
3.3 REATOR DE OXIDAÇÃO DO NO PARA FORMAR NO ₂	49
3.4 PROTOCOLO PARA COLETA E ANÁLISE DE PADRÕES GASOSOS.....	51
3.4.1 Coleta e análise de padrões gasosos para NO ₂	51
3.4.2 Geração de padrões gasosos, coleta e análise para NO convertido a NO ₂	53
3.5 TRATAMENTO DE DADOS	54
3.5.1 Análise da qualidade do ar	54
3.5.2 Estudo de Interferencias.....	54

3.5.3 Linearidade da curva de analítica.....	55
3.5.4 Limite de Quantificação (LOQ) e Limite de Detecção (LOQ).....	56
3.4.5 Aplicação e Validação do Reator de NO _x	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 ESTUDOS PRELIMINARES DO REATOR	57
4.1.1 Avaliação da lâmpada UV	57
4.1.2 Avaliação do tubo de Teflon®	58
4.1.3 Avaliação do tamanho do reator de Teflon® (tempo de residência dos gases no reator).....	59
4.2 AVALIAÇÕES DO MÉTODO ANALÍTICO COM PADRÕES DE NO ₂	62
4.2.1 Estudo do efeito da vazão de amostragem sobre a capacidade de coleta de NO ₂ pelo C-18 impregnado com TEA	62
4.2.2 Efeito do tempo de amostragem sobre a capacidade de coleta de NO ₂	63
4.2.3 Curva de analítica de NO ₂	65
4.3 AVALIAÇÃO DO PADRÃO GASOSO DE NO OXIDADO E MEDIDO COMO NO ₂	67
4.3.1 Curva analítica de NO oxidado e medido como NO ₂	67
4.4 MEDIDAS DE NO _x	69
4.5 VALIDAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO REATOR UV E ESTABILIDADE DO NO ₂	70
4.6 UTILIZAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRAGEM DE AR	72
5 CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS.....	77
APÊNDICE A – MECANISMO DE REAÇÃO DE GRIESS-SALTZMAN (GS).....	84
APÊNDICE B – TUBOS DE PERMEAÇÃO DE NO₂ (A) E NO (B).....	85
APÊNDICE C – CARTUCHO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO C-18 (A) E CALIBRADOR DE FLUXO DE	86
VAZÃO PARA BOMBAS DE AMOSTRAGEM GILIBRATOR II (B)	86
APÊNDICE D – SISTEMA DE GERAÇÃO DE GÁS PADRÃO	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 FORMAÇÃO DOS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x) NA ATMOSFERA

A atmosfera natural é composta por vários gases mantidos por emissões contínuas de fontes naturais. A mudança na composição da atmosfera é principalmente o resultado das emissões antropogênicas. No ar ambiente, pode-se encontrar 8 óxidos de nitrogênio, sendo estes o óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), óxido nitroso (N₂O), nitrato (NO₃), trióxido de dinitrogênio (N₂O₃), tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄), pentóxido de dinitrogênio (N₂O₅) e hexaóxido de dinitrogênio (N₂O₆). Destas espécies, o NO e o NO₂ são os mais presentes quando o assunto é monitoramento da qualidade do ar, isso é característico por estarem presentes em maiores concentrações na atmosfera urbana e industrial (1).

Os termos NO_x, NO_y e NO_z, são empregados para conceituar a variada mistura de espécies nitrogenadas e seus derivados oxidantes. Os óxidos de nitrogênio (NO_x) se caracteriza pela somatória de monóxido de nitrogênio, também conhecido como óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂) reação 1, esses óxidos desempenham um importante papel na contaminação do ar (1,2).



O termo NO_y é referido à somatória de espécies gasosas de nitrogênio oxidado, como segue a reação 2:



Por fim, o NO_z é representado pelas espécies finais da oxidação de NO_x na atmosfera. Esses compostos são formados a partir de reações adicionais ao NO_x, transformando-se em espécies mais estáveis e menos reativas, como é o caso do ácido nítrico (HNO₃), nitratos de peroxiacetila (PANs) e nitratos de partículas (NO₃⁻).

Neste caso, o NO_z desempenha um papel importante, pois são uma forma de remoção do NO_x da atmosfera, no entanto, essa remoção ocasiona o seu depósito diretamente no solo, superfícies ou precipitações, como ocorre com as chuvas. Sendo

relevante ao ciclo de nitrogênio e no transporte de poluentes, sendo o NO_z corresponde à diferença entre os valores de NO_y – NO_x (1,2).

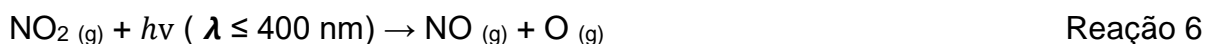
A principal fonte de origem antrópica de NO_x é a combustão, oriunda da queima de combustíveis para produzir energia para os setores industrial, de transporte, agrícola e residencial. O óxido nítrico (NO), durante o processo de combustão, é a espécie química em maior produção, sendo caracterizada como poluente primário. Em seguida, a partir do NO, o dióxido de nitrogênio (NO₂) é gerado por oxidação, sendo considerado um poluente secundário, conforme a reação 3.



O processo de oxidação do NO por intermédio do oxigênio (O₂) é uma reação lenta, no qual, para cada 100 partes por bilhão de NO requer um tempo médio de 226 dias para oxidar 85% de suas moléculas. O ozônio (O₃), sendo um oxidante presente na atmosfera, produz a mesma reação, porém em 18 segundos. Na atmosfera, a reação à oxidação do NO ocorre principalmente com o ozônio, e o produto formado é o dióxido de nitrogênio, como demonstra a reação 4 (3).



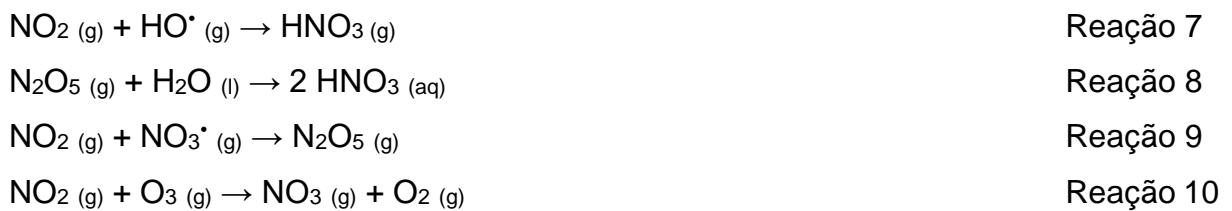
A oxidação de NO, também pode ser favorecida por intermédio de outros agentes oxidantes presentes na atmosfera, como é o caso dos radicais peróxido, RO₂• reação 5. Seguidamente, o dióxido de nitrogênio sofre fotólise ao longo do dia, retornando a sua forma inicial de óxido nítrico, reação 6. O processo de interconversão entre NO e NO₂ alcança um estado estacionário em alguns minutos durante o período diurno (3).



O tempo de resistência de NO_x na atmosfera é de aproximadamente 24 horas, o que aponta para a existência de mecanismos eficientes que capturem esses compostos, ajudando a reduzir suas concentrações. A remoção dos óxidos de nitrogênio da atmosfera pode ocorrer por meio da oxidação do NO₂, que é originado

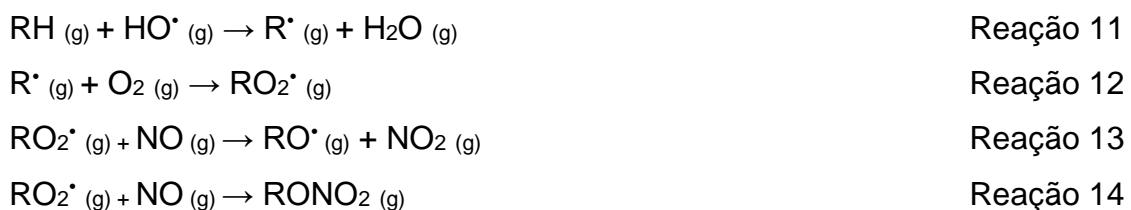
pelos radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), em um processo que acontece na presença de luz solar. O resultado dessa reação é a formação de ácido nítrico (HNO_3).

Em processos noturnos, sua remoção pode ocorrer mediante a formação de ácido nítrico, no qual ocorre a hidrólise de pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5), resultado da reação entre o radical nitrato ($\text{NO}_3\cdot$) e o dióxido de nitrogênio. O radical nitrato é instável na presença de luz solar, permanecendo na atmosfera principalmente durante a noite. Sua produção ocorre por meio da oxidação do NO_2 pelo ozônio, reações 7-10 (4).



Nitratos orgânicos, como peróxi-nitratos (RO_2NO_2) e alquil-nitratos mono e multifuncionais (RONO_2), também podem ser formados a partir de reações dos óxidos de nitrogênio com produtos de oxidações de compostos orgânicos voláteis (COVs). A produção destes nitratos orgânicos, ocorre durante o período diurno, no qual o radical hidroxila ataca um hidrocarboneto saturado, abstraindo um hidrogênio, seguido pela adição de uma molécula de oxigênio diatômico, por seguinte formando o radical $\text{RO}_2\cdot$ (reações 11, 12).

Seguidamente, o radical $\text{RO}_2\cdot$, reage com o óxido nítrico, através de duas vias de formação de produto, como segue nas reações 13 e 14. A reação 13, é caracterizada por ser a via dominante presente entre essas reações catalíticas de NO_x e HO_x , formam produtos como NO_2 e um radical alcóxi (5,6).

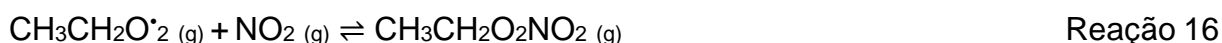


O NO_2 também pode reagir com radicais $\text{RO}_2\cdot$, formando peróxi-nitratos (RO_2NO_2), em um tempo comparável a formação de RONO_2 . Estes peróxi-nitratos são

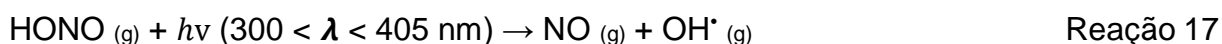
sensíveis a grandes variações de temperatura, podendo dissociar-se rapidamente à temperatura ambiente, reação 15 (7).



Quando formados na atmosfera, estes nitratos orgânicos podem ser transportados através de massas de ar, reagir quimicamente, sofrer processos de deposição ou serem incorporados ao aerossol atmosférico. Por apresentar longo tempo de permanência em formas insolúveis, como alguns peróxi-nitratos, eles podem se espalhar globalmente, afetando a disponibilidade de NO_x e a abundância de ozônio na troposfera remota. O PAN (nitrato de peroxiacetila, CH₃CH₂O₂NO₂). Sob condições ambientais favoráveis, é possível regenerar o NO₂, longe da fonte inicial de emissão de NO_x, como mostra o processo completo na reação 16 (8,9).



O ácido nitroso (HONO) também desempenha um papel fundamental na fotoquímica troposférica, pois é uma importante fonte de radicais hidroxila (HO[•]), gerados principalmente pelo seu rápido processo de fotólise, reação 17 (9,8).



Pesquisas sugerem uma fonte diurna desconhecida de HONO, entretanto, incertezas sobre sua identificação e formação, ainda persistem. Su et al., (2011) sugerem que essa fonte desconhecida pode estar relacionada a processos biológicos do solo, a figura 1 representa as reações de NO_x pelos demais compostos citados ao decorrer desta seção (10,11).

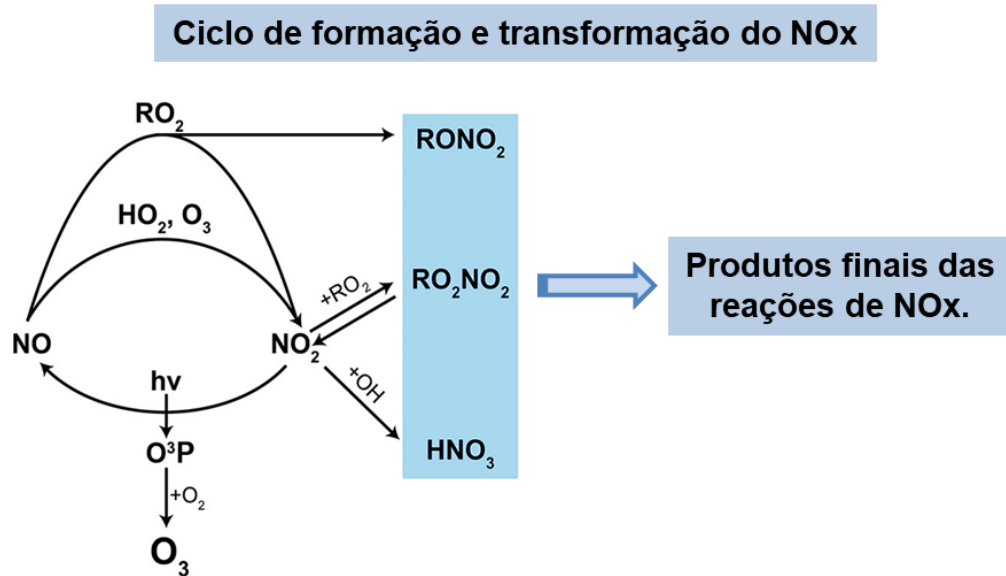


Figura 1 - Ciclo de formação e transformação do NOx

Fonte: Adaptado de PERRING et al., (2013).

1.1.1 Papel do óxidos de nitrogênio na poluição atmosfera

Os poluentes atmosféricos são um fenômeno que, segundo a Resolução nº 491, publicada em 19 de novembro de 2018, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), é caracterizado como:

“Qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade(12).”

Os poluentes atmosféricos podem ser apresentados sob condição de gases ou partículas. Sua origem advém de fontes naturais e antropogênicas, sendo estas divididas em fontes móveis (carros, ônibus, aviões) e fontes estacionárias (indústrias e fábricas), oriundas do processo de combustão, presentes nos motores de fontes móveis, bem como maquinários e usinas elétricas de fontes industriais. Os poluentes, a partir de suas fontes emissoras, podem ser classificados como primários e secundários, figura 2 (12,2).

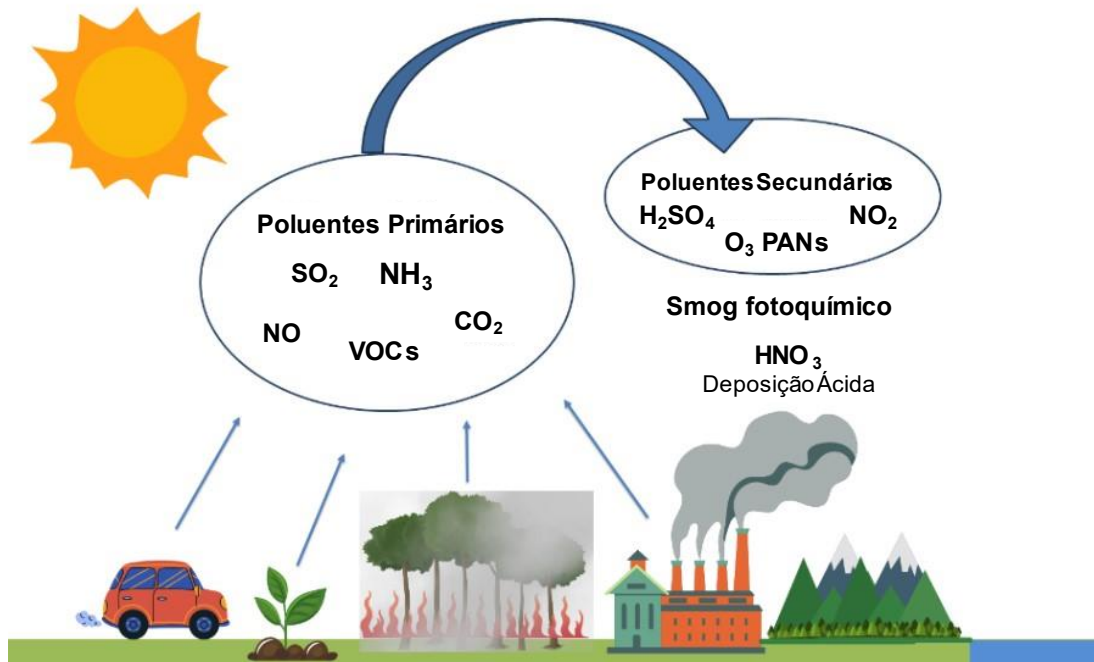


Figura 2 - Processos de emissão e conversão de poluentes atmosféricos
Fonte: elaborado pelo autor, (2024).

Os poluentes primários são gerados diretamente das fontes de emissão, como é o caso óxido nítrico (NO); dióxido de enxofre (SO₂); dióxido de carbono (CO₂); amônia (NH₃) e os compostos orgânicos voláteis (COVs). Em contrapartida, os poluentes secundários, são formados a partir de reações entre poluentes primários e outros componentes presentes na atmosfera, como substâncias em suspensão e frações de radiação solar, resultando em dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃) ácido sulfúrico (H₂SO₄), nitratos (NO₃⁻), sulfetos (SO₄²⁻) entre outros. Dentre essa classificação de poluentes, outro bastante comum é o material particulado (MP), que é constituído de partículas com tamanho de até 100 µm, sendo oriundas de poeira, fumaça ou todo tipo de material sólido, líquido e heterogêneo que possa se manter suspenso na atmosfera. Para ilustrar melhor as fontes de emissão desses poluentes, a tabela 1 apresenta uma visão detalhada dos principais responsáveis por essas emissões (13,14).

Tabela 1 - Fontes de emissão de poluentes atmosféricos

Fontes de Emissão	Poluentes Atmosféricos
Fontes Antropogênicas Estacionárias	
Combustão	Forma material Particulado (PTS; MP ₁₀ ; MP _{2,5} ; MP _{0,1}) SO ₂ , SO ₃ , CO, Hidrocarbonetos e NOx
Operações Industriais	Material particulado; Gases atmosféricos como HCl, SO ₂ , SO ₃ , HF, H ₂ S, NOx (formadores posteriormente da chuva ácida)
Fontes Antropogênicas Móveis	
Veículos (Carros, ônibus, aviões, motocicletas etc.) movidos a gasolina e diesel álcool, ocorrendo o processo de combustão em seus motores	Material particulado, NOx, hidrocarbonetos, aldeídos, SO ₂ , CO, ácidos orgânicos
Fontes Naturais	
Atividades vulcânicas, relâmpagos, atividades microbianas no solo, oxidação da amônia, processos fotolíticos e biológicos no oceano	Material Particulado como poeiras, gases atmosféricos como os óxidos de nitrogênio (NO + NO ₂), dióxido de enxofre, monóxido de carbono, H ₂ S e hidrocarbonetos

Fonte: Adaptado de Rocha, et al., (2016)

Os óxidos de nitrogênio e os compostos orgânicos voláteis, sofrem reações fotoquímicas, formando diversos poluentes secundários, como demonstrado na seção anterior, resultado disso, o poluente mais notável é o ozônio (O₃).

O smog fotoquímico é um estágio de poluição atmosférica cada vez mais recorrente. A etimologia da palavra smog, é resultante da combinação da palavra em inglês *smoke* (fumaça) e *fog* (névoa), sendo suas emissões oriundas do mesmo tipo fonte. Esses poluentes reagem com frações da luz solar, nas quais o NO₂ é transformado em NO e oxigênio atômico reativo, resultando na formação do ozônio, que por sua vez, resultando nessa condição o smog fotoquímico. (14,3,15).

Nas primeiras horas do dia, o crescente uso de veículos resulta no aumento da emissão de NO e compostos orgânicos voláteis (COVs), formando aldeídos e oxidantes diversos. Estes processos juntamente com condições meteorológicas desfavoráveis, contribuem para a dispersões de poluentes, favorecendo a formação do smog fotoquímico (16,17).

O processo de combustão encontra-se sendo uma das principais fontes de NOx na atmosfera, as altas concentrações de dióxido de nitrogênio nos grandes centros urbanos e rurais, advém do monóxido de nitrogênio (NO), resultante da queima de qualquer espécie de combustível, seja pelas fontes móveis, onde é apresentado um grande fluxo de carros ou as fontes estacionárias emitidos por processos industriais como as usinas petroquímicas. Esse NOx gerado por combustão interna em motores, é ocasionado pelo equilíbrio entre o O₂ e N₂ presentes em altas temperaturas, como aponta a reação endotérmica 18 (18,19,20).



Reação 18

A figura 3 ilustra o smog fotoquímico observado topo do Rockefeller Center, em Nova York, em junho de 2023.



Figura 3 - Smog fotoquímico em Nova York.

Fonte: Andrew Kelly/Reuters, (2023)

1.2 EFEITOS DO NO_x NA SAÚDE HUMANA E MEIO AMBIENTE

O dióxido de nitrogênio NO₂ é um oxidante com alta capacidade de solubilidade em tecidos biológicos, reagindo com estruturas como epitélio alveolar, o interstício e endotélio dos capilares pulmonares. Este gás possui um elevado potencial irritante para os pulmões, podendo causar lesões pulmonares em uma faixa de concentração definida pela Organização Nacional de Saúde (OMS) em uma média diária maior a 40 µg/m³ e anual de 200 µg/m³ de NO₂. Em sua maioria, o dióxido de nitrogênio é inalado e retido nos pulmões, sendo primeiramente depositado nos brônquios, bronquíolos respiratórios e terminais, além de atingir os alvéolos. Esse mecanismo de absorção do NO₂ é uma das principais causas de infecções respiratórias (17,21).

Os sintomas decorrentes da exposição ao NO₂ não surgem imediatamente, mas a exposição prolongada pode resultar em síndromes respiratórias, alterações morfológicas pulmonares, danos aos sistema imunológico e até mesmo o desenvolvimento de câncer pulmonar. Estudos epidemiológicos demonstram que a exposição nos anos iniciais de vida ao NO₂ pode levar ao desenvolvimento de doenças alérgicas, como asma em recém-nascidos, afetando a saúde respiratória destes indivíduos ao longo de toda sua vida. As crianças estão em um grupo vulnerável devido a formação, no qual respiram mais ar do que os adultos, por conta do tamanho de seu corpo e têm maiores atividades metabólicas (22,23,24).

Além disso, o NO₂ é uma substância metahemoglobinizante, ou seja, tem capacidade de converter a hemoglobina em metahemoglobina, prejudicando o transporte de oxigênio para os tecidos, e podendo levar à asfixia, com risco de morte (25,26,27).

No meio ambiente, principalmente em plantas, o NO₂ pode ser absorvido pelas folhas através das aberturas estomáticas, estruturas microscópicas localizadas principalmente na epiderme das folhas e caules. Após a entrada, o NO₂ se difunde através da cutícula, uma camada lipídica que protege a planta da perda excessiva de água e contaminantes. Uma vez no interior da planta, o NO₂ entra em contato com os fluidos extracelulares, podendo se dissolver na água presente nas células e nos espaços intercelulares. Neste processo, o NO₂ reage com a água, formando ácidos, como ácido nitroso (HNO₂) e o ácido nítrico (HNO₃), os quais se dissociam em íons nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻) (28,29,30).

Estes íons são de grande importância para as plantas, pois o nitrato, é uma forma de nitrogênio que pode ser facilmente absorvida pelas raízes e transportada para outras partes da planta, sendo absorvidos ativamente pelas células vivas e utilizados pelas plantas, como fonte de nitrogênio, na síntese proteica. Contudo, a absorção excessiva de compostos nitrogenados provenientes de NO_2 pode levar uma sobrecarga de nutrientes, em altas concentrações de NO_2 o mesmo pode provocar danos as folhas, incluindo escurecimento da epiderme, redução da taxa fotossintética e a diminuição da capacidade de absorção de água e nutrientes (28).

1.3 MONITORAMENTO E PADRÕES DE QUALIDADE

No Brasil, a gestão para o monitoramento atmosférico é estabelecida pela Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6938/81, BRASIL, 1981) seguido do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 506/2024, que dispõe de novos padrões de qualidade do ar, revogando a resolução CONAMA nº 491/2018 definida pelo Supremo tribunal federal como insuficiente aos direitos à informação, à saúde e ao meio ambiente ecologicamente equilibrado. Um padrão de qualidade do ar, apresenta legalmente o limite máximo da concentração de um poluente. É de suma importância o monitoramento local da qualidade do ar, pois ao ultrapassar estes limites, os efeitos a saúde, segurança e bem-estar podem ser afetados (31,32).

Políticas de controle de emissões são fundamentais na busca de um ambiente que atenda os critérios de melhor qualidade de vida. Porém só é possível avaliar o funcionamento de medidas de controle de emissões se for possível acompanhar mudanças nas concentrações atmosféricas destes gases. Um padrão de qualidade do ar define o limite máximo para a concentração de um determinado componente, visando garantir a proteção da saúde pública e o bem-estar de toda a população.

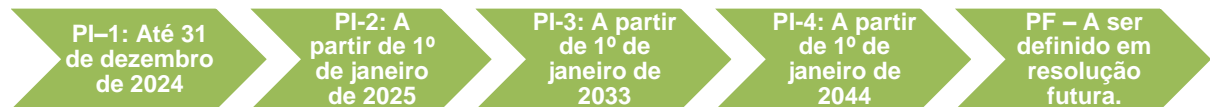
A Resolução CONAMA nº 506/2024 Artigo 2º parágrafo 2 ao 4, define conceitos para os padrões de qualidade do ar atmosférico, os quais são instrumentos essenciais para a gestão da qualidade ambiental, definidos como valores máximos para a concentração de poluentes na atmosfera, considerando um intervalo específico de tempo de exposição. O objetivo principal desses padrões é garantir a proteção tanto do meio ambiente quanto da saúde da população, evitando os riscos associados à

poluição do ar. Estes padrões podem ser divididos em padrões de qualidade do ar intermediários e padrão de qualidade do ar final , que pode ser definido como:

- I - Padrões de qualidade do ar intermediários (PI) : Padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas;
- II - Padrão de qualidade do ar final (PF) : Valores guia definidos pela Organização Mundial da Saúde - OMS em 2021 (Conama, 2024).

No Artigo 3º, ficam estabelecidos os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar, conforme Anexo I, devidamente integrados ao Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – (PRONAR), devendo ser adotados em todo território nacional pelos órgãos e entidades integrantes do Sisnama. Com isso, os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar definidos nesta resolução serão adotados sequencialmente, em cinco etapas, sendo elas definidas na figura 4 (31).

Figura 4 - Etapas de implementação dos padrões de qualidade do ar no Brasil



Fonte: CONAMA, (2024)

O Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima, em conjunto com órgãos estaduais, são os responsáveis por atualizar o "Guia Técnico para Monitoramento e Avaliação da Qualidade do Ar" em até 18 meses após a entrada em vigor da resolução vigente. O Índice de Qualidade do Ar (IQAr) sendo atualizado no dia 31 de dezembro de 2024 (33,31).

Dentre os padrões regulamentados pela legislação ambiental, estão: As partículas totais em suspensão (PTS); Partículas inaláveis (MP10 μm); Partículas respiráveis (MP2,5 μm); Fumaça; Dióxido de enxofre (SO₂); Monóxido de carbono (CO); Ozônio (O₃); Dióxido de nitrogênio (NO₂) e Chumbo associado aos PTs (Pb). A figura 5, traz os padrões de qualidade de ar e suas respectivas concentrações, sendo adotado como unidade de medida de concentração dos poluentes atmosféricos o micrograma por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), com exceção do monóxido de carbono (CO), que será reportado como partes por milhão (ppm) (31).

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PF	
		µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	ppm
Material Particulado - MP ₁₀	24 horas	120	100	75	50	45	-
	Anual ¹	40	35	30	20	15	-
Material Particulado - MP _{2,5}	24 horas	60	50	37	25	15	-
	Anual ¹	20	17	15	10	5	-
Dióxido de Enxofre - SO ₂	24 horas	125	50	40	40	40	-
	Anual ¹	40	30	20	20	20	-
Dióxido de Nitrogênio - NO ₂	1 hora ²	260	240	220	200	200	-
	Anual ¹	60	50	45	40	10	-
Ozônio - O ₃	8 horas ³	140	130	120	100	100	-
Fumaça	24 horas	120	100	75	50	45	-
	Anual ¹	40	35	30	20	15	-
Monóxido de Carbono - CO	8 horas ³	-	-	-	-	-	9
Partículas Totais em Suspensão - PTS	24 horas	-	-	-	-	240	-
	Anual ⁴	-	-	-	-	80	-
Chumbo - Pb ⁵	Anual ¹	-	-	-	-	0,5	-
1 - média aritmética anual							
2 - máxima média horária obtida no dia							
3 - máxima média móvel obtida no dia							
4 - média geométrica anual							
5 - medido nas partículas totais em suspensão							

Figura 5 - Padrões de qualidade do ar brasileiro

Fonte: Conama, (2024)

Na legislação brasileira e mundial não há definição específica para a qualidade de ar referente ao NO_x. No Brasil, o NO₂ encontra-se sendo o único dos óxidos de nitrogênio convencionalmente controlado pela Resolução CONAMA 506/2024. É evidente a criação de políticas de controle de emissões, sendo fundamentais na busca de um ambiente que atenda os critérios de maior qualidade de vida. Porém só é possível avaliar o funcionamento de medidas de controle de emissões se for possível acompanhar possíveis mudanças nas concentrações atmosféricas destes gases (34,35).

Em 2019, foi lançada uma iniciativa político-científica apresentada à Organização das Nações Unidas (ONU) pelas Academias Nacionais de Ciências e Medicina de países como Brasil, África do Sul, Estados Unidos e Alemanha. A iniciativa definiu, por consenso, que a poluição atmosférica e as mudanças climáticas

são questões prioritárias para a saúde pública, buscando um alinhamento global para reduzir a poluição do ar e as emissões relacionadas às mudanças climáticas até 2030 (13).

Vormittag et al., (2021) estudou o monitoramento da qualidade do ar no Brasil durante o ano de 2018. A avaliação dos estados brasileiros em relação ao monitoramento da qualidade do ar foi realizada por meio da aplicação de um questionário direcionado aos órgãos responsáveis, complementado por uma análise dos dados disponíveis em plataformas online de órgãos oficiais. O intuito da pesquisa foi mapear o panorama atual do monitoramento da qualidade do ar no Brasil, analisando a abrangência, a infraestrutura de estações de monitoramento e a gestão da transparência dos dados relacionados à poluição atmosférica.

Foi analisado que dos 26 estados brasileiros e do Distrito Federal, identificou-se que 11 estados (equivalente a 40,7% do total) estão efetivamente realizando o monitoramento da qualidade do ar. Estes estados são: Acre (AC), Distrito Federal (DF), Espírito Santo (ES), Goiás (GO), Mato Grosso do Sul (MS), Minas Gerais (MG), Paraná (PR), Pernambuco (PE), Rio de Janeiro (RJ), Rio Grande do Sul (RS) e São Paulo (SP). Tal distribuição evidencia a concentração do monitoramento em algumas regiões, com uma participação significativamente reduzida de estados das regiões Norte e Nordeste (13).

Em 2018, o Brasil dispôs 371 estações de monitoramento da qualidade do ar ativas, o que representa 86,3% das 430 estações que o país possui. A Região Sudeste concentra a maior parte dessas estações, com 298 (80,3% do total). Em contrapartida, as Regiões Norte e Nordeste apresentam uma cobertura limitada, com apenas um estado de cada região participando do monitoramento, o que evidencia uma disparidade regional significativa no acesso e na infraestrutura de monitoramento (13).

A análise revelou que apenas cinco estados (AC, ES, MS, PR e SP) publicam dados de monitoramento da qualidade do ar em tempo real. A disponibilização desses dados é fundamental para garantir a transparência na gestão da qualidade do ar, bem como para facilitar o acompanhamento da população em relação aos níveis de poluição atmosférica. A ausência dessa prática em boa parte dos estados pode prejudicar a comunicação eficiente com os cidadãos (13).

A pesquisa também identificou que 41,2% das estações de monitoramento da qualidade do ar no Brasil são de natureza privada, com uma concentração particularmente elevada de estações privadas no estado do Rio de Janeiro (60%). No

entanto, São Paulo se destaca como o único estado onde 100% das estações são públicas. A elevada proporção de estações privadas levanta questões sobre a centralização e a transparência dos dados, bem como sobre a possível limitação no acesso à informação (13,33).

O estudo demonstrou ainda que o material particulado (MP) é o poluente mais monitorado, presente em 62,8% das estações de monitoramento. No entanto, o material particulado de 2,5 micrômetros (MP 2,5 μm), que é particularmente nocivo à saúde humana, é monitorado em apenas 25,9% das estações. Esta discrepância aponta para uma lacuna importante na vigilância de poluentes mais finos, cujos impactos na saúde pública são bem documentados, especialmente em populações vulneráveis (33,13,35).

Os resultados da pesquisa indicam que, embora o Brasil conte com um sistema de monitoramento da qualidade do ar em funcionamento, a cobertura e a infraestrutura ainda são insuficientes para garantir uma gestão efetiva da qualidade do ar em todo o território nacional. A baixa cobertura nas regiões Norte e Nordeste, associada à escassez de dados em tempo real em grande parte dos estados e à concentração de estações privadas, revela fragilidades que comprometem a efetividade do sistema de monitoramento (31).

Diante disso, é imperativo que se adotem estratégias para expandir a rede de monitoramento, aprimorar a transparência dos dados e assegurar que todos os estados brasileiros, especialmente nas regiões mais carentes, sejam adequadamente contemplados. O fortalecimento desse sistema é essencial para a melhoria da gestão da qualidade do ar e para a proteção da saúde pública no Brasil. Mesmo o Brasil apresentando leis e normas de combate à poluição atmosférica, ainda há muitas adversidades a serem encaradas, visto que é necessário atingir os objetivos definidos na Constituição Federal Brasileira, definidos desde a Resolução do Conama 05/1989 (36,13).

A partida inicial para atingir objetivos condizentes da qualidade do ar é a obtenção de dados confiáveis e abrangentes. Dessa forma, o desenvolvimento de métodos analíticos eficientes que capturem e quantifiquem a quantidade de NO_x em nossa atmosfera ainda é um desafio analítico. A medida desses gases é essencial para ampliar o conhecimento sobre os efeitos e impactos que a combinação NO e NO₂ possa vir causar no meio ambiente. Métodos de análises confiáveis são também

primordiais para garantir de forma efetiva o bom funcionamento de políticas de controle de emissões, gerando subsídios para a tomada de decisões, colaborando na prevenção de riscos à saúde e beneficiando a sociedade.

1.3.1 Poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE)

O Proconve (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) é uma iniciativa brasileira criada em 1986 pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), com a Resolução n.º 18, com o objetivo de reduzir as emissões de poluentes provenientes dos veículos automotores, em conformidade com os padrões de qualidade do ar estabelecidos. O programa visa mitigar os impactos ambientais e à saúde pública causados pela poluição veicular, sendo uma resposta ao crescimento da frota de veículos e ao aumento do tráfego nas grandes cidades, fatores que intensificam problemas como congestionamentos e degradação da qualidade do ar (37).

O Proconve é estruturado em fases, com períodos de implementação de cerca de cinco anos, durante os quais são estabelecidos limites progressivamente mais rigorosos para a emissão de diversos poluentes, incluindo monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx), hidrocarbonetos (HC), aldeídos, fuligem, material particulado, entre outros compostos poluentes (37,38,39).

O programa abrange diferentes categorias de veículos, como veículos leves (carros de passeio), veículos pesados (caminhões e ônibus), motocicletas, ciclomotores e máquinas rodoviárias e agrícolas. A implementação do Proconve tem levado a uma redução significativa das emissões veiculares, com uma diminuição de até 98% na emissão de poluentes, conforme dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama). Esse avanço contribui para a melhoria da qualidade do ar, a preservação da biodiversidade, a mitigação das mudanças climáticas e a prevenção de doenças respiratórias e cardiovasculares (39).

O programa tem como objetivo principal promover o desenvolvimento tecnológico sustentável, incentivando o uso de métodos para medir e controlar as emissões de poluentes. Além disso, propõe programas de manutenção para os veículos em uso e busca promover a conscientização sobre a poluição veicular e a qualidade dos combustíveis líquidos utilizados. A função do Proconve também envolve garantir que os veículos comercializados no país atendam aos limites de

emissões estabelecidos, assegurando que a frota automotiva contribua de forma significativa para a redução da poluição e o controle dos impactos ambientais negativos (38).

Em 2023, estima-se que foram emitidas no estado de São Paulo 293 mil toneladas de CO, 61 mil de hidrocarbonetos não metânicos (NMHC), 148 mil de NO_x, 3,4 mil de MP, 1,8 mil de SO₂ e 1,5 mil de aldeídos, todos poluentes tóxicos. Os automóveis foram os maiores emissores de CO e de NMHC e os caminhões os maiores emissores de MP, NO_x e SO₂ (38,37). Em 2023, observou-se um aumento nas emissões de poluentes como o monóxido de carbono (CO) e os hidrocarbonetos não metânicos (NMHC) em comparação com o ano de 2022, enquanto os níveis de emissão dos demais poluentes permaneceram estáveis. Contudo, o dióxido de nitrogênio (NO₂) continuaram a apresentar uma tendência de queda, mantendo a redução observada nos anos anteriores (38).

Apesar do crescimento constante da frota de veículos, que perdurou até 2014, a emissão de poluentes vinha apresentando uma tendência de diminuição, devido à incorporação gradual de veículos com tecnologias mais modernas, que substituíram os modelos antigos e mais poluentes (38).

Para o poluente NO_x, cuja principal fonte de emissão são os veículos pesados, a redução contínua das emissões se mantém, mesmo com a renovação gradual da frota de caminhões. Essa redução é amplamente influenciada pela presença predominante de veículos da fase P7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve) implementada em 2012 e vigorando até 2022. A combinação desses veículos com os novos modelos da fase P8, que juntos representam mais de 50% da frota, tem contribuído significativamente para a diminuição das emissões de NO_x (37).

Os dados detalhados mostram as emissões por tipo de combustível e categoria de veículo, como apresentado na tabela de emissões de poluentes. As emissões de CO e NO_x são particularmente altas entre os veículos pesados, como caminhões e ônibus, enquanto os veículos de menores portes, como automóveis e motocicletas, apresentam emissões relativamente menores, mas ainda assim significativas, a figura (6) apresenta a evolução presente nas emissões desses poluentes no estado de São Paulo nos anos de 2006 a 2023 (38).

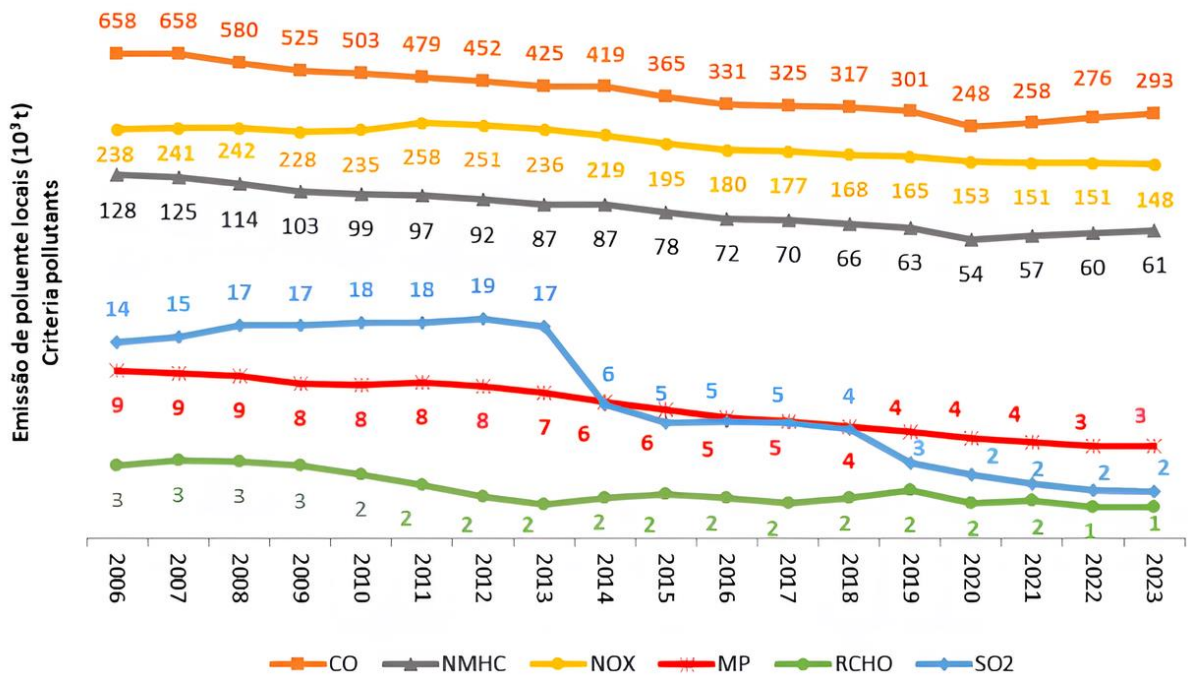


Figura 6 - Evolução das emissões de poluentes atmosféricos no estado de São Paulo
 Fonte: Cetesb, (2024)

A figura 7, ilustra a participação percentual das diferentes categorias de veículos nas emissões do poluente NOx. Para o NOx, a maior contribuição é observada nas categorias de caminhões pesados e semipesados, conforme detalhado no gráfico à direita. Em seguida, destacam-se as contribuições dos automóveis e dos ônibus urbanos, que, devido ao seu uso predominantemente urbano, desempenham um papel significativo no agravamento da poluição nessas áreas (38,37).

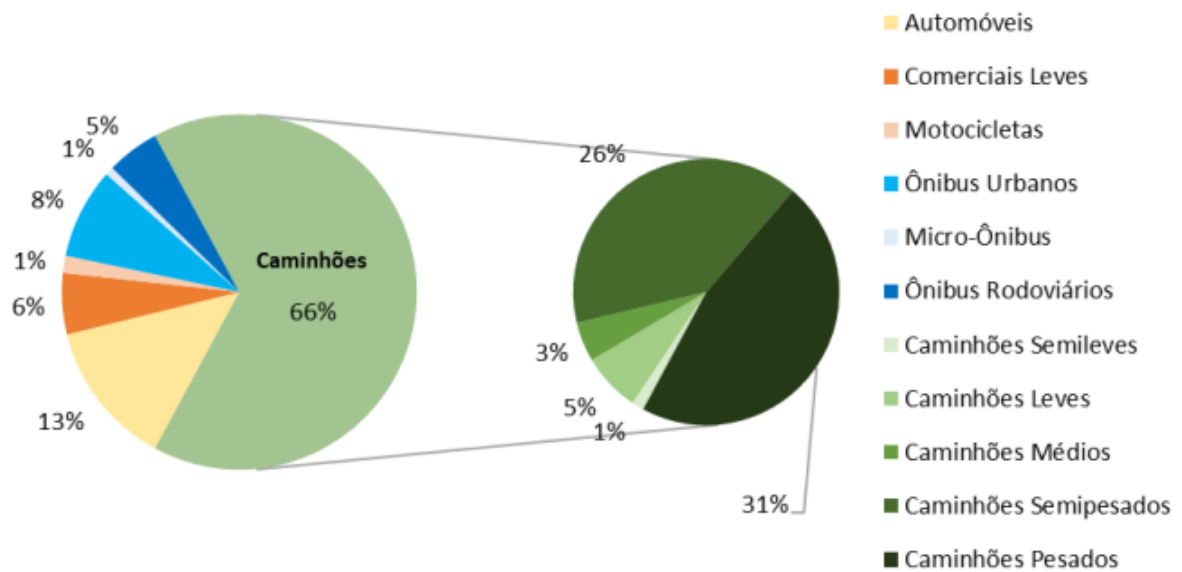


Figura 7 - Participação das categorias de veículos nas emissões de óxidos de nitrogênio no estado de São Paulo em 2023

Fonte: Cetesb, (2024)

Apesar dos avanços alcançados pelo Proconve nos últimos anos, o Inventário Nacional de Emissões por Veículos Automotivos e Rodoviários indica que as emissões veiculares continuam a crescer, principalmente devido ao aumento da frota. Nesse contexto, medidas como o rodízio de veículos, o uso de combustíveis alternativos e a implementação de catalisadores nos motores tornam-se ferramentas essenciais para o controle das emissões de poluentes atmosféricos, especialmente dos óxidos de nitrogênio (NO_x) (38).

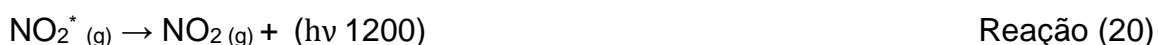
1.4 MÉTODO DE ANÁLISE PARA NO_x

1.4.1 Métodos ativos para análise de NO_x

Os métodos de análise dos NO_x podem ser divididos em duas categorias gerais. Os métodos físicos que medem as propriedades físicas das moléculas e os métodos químicos que medem as propriedades das moléculas modificadas por reações químicas. A determinação direta dos NO_x baseia-se na interação das moléculas com a luz em comprimentos de onda específicos absorvidos pelas moléculas.

Uma técnica muito utilizada é a absorção da luz UV-Vis pelos gases, UV-DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy). A baixa concentração de gases na atmosfera requer um longo trajeto óptico com moléculas suficientes para atenuar a radiação e produzir um sinal mensurável. O UV-DOAS requer uma fonte de luz com intensidade suficiente entre a fonte e o detetor de luz. É possível utilizar a luz solar para medir a concentração média de NO₂ numa coluna de ar na atmosfera (40). Nesta técnica, o NO e o O₃ podem ser quantificados simultaneamente. Isto deve-se ao fato do pico de absorção do ozônio se concentrar no comprimento de onda de 230 - 280 nm. Enquanto o pico de absorção do NO se encontra na região espectral entre 186 e 227 nm, fazendo com que as suas bandas não se sobreponham nos resultados obtidos através da técnica. Além disso, a técnica de espectroscopia de absorção ótica diferencial no ultravioleta (UV-DOAS) pode eliminar as interferências causadas pelo espalhamento Rayleigh e Mie através do ajuste dos espectros de absorbância iniciais, demonstrando ser um método com capacidade anti-interferência (41,42).

A quimiluminescência é o princípio de medição utilizado para o NO_x em vários equipamentos comerciais automáticos. A reação em fase gasosa do óxido nítrico (NO) e do ozônio (O₃) produz NO₂* com um nível de energia elevado que decai emitindo luz. Esta reação produz uma luz que é diretamente proporcional ao número de moléculas de NO, reação (19 e 20).



A baixa luminescência gerada requer um tubo fotomultiplicador e uma instrumentação complexa para medir o sinal. Outro inconveniente é o fato de a determinação do NO₂ exigir a sua redução a NO através da passagem prévia por um conversor catalítico. Esta reação do NO, pode ser alargada às medições de NO₂ através da redução do NO₂ a NO. No entanto, a redução do NO₂ a NO não é específica e outros compostos nitrogenados podem ser reduzidos a NO e atuar como interferentes positivos nas medições de NO₂ (43). Reação com luminol em soluções alcalinas e NO₂, produzem uma emissão luminosa intensa. O NO não interfere nesta reação. A quimiluminescência com a solução de luminol é um método direto para medir NO₂ sem a etapa de redução do NO (44).

Wendel et al. (1983) (45), utilizaram a técnica de quimiluminescência com a solução de luminol e encontraram interferência do composto PAN. Burkhardt et al. (1988) (46), aproveitaram a interferência do PAN observada por Wendel e incorporaram uma etapa de separação com cromatografia gasosa e utilizaram um detector baseado no luminol. Esta modificação do método permitiu a medição do PAN e do NO_2 . No entanto, a desvantagem é que este sistema está dependente do controle da temperatura.

A determinação do NO_2 pode também ser efetuada utilizando a rodamina B e a determinação por extinção de fluorescência (44). A espectroscopia de desvio de fase atenuado por cavidade (CAPS) mede a absorção da luz numa cavidade que contém a amostra de ar, o que resulta num desvio de fase atenuado por cavidade, estando esta técnica relacionada com a espectroscopia de ringdown por cavidade. A célula provoca uma mudança de fase no sinal recebido de um fotodetector que é proporcional à concentração de NO_2 .

A banda de absorção corresponde a 430 nm, sendo a faixa de absorção máxima para NO_2 . Em 2005, Kababian et. al, conceberam um sistema de medição de gás que quantifica o NO_2 numa faixa de 0-200 ppb. Em 2008, Kababian e colaboradores, em estudos posteriores, alargaram a faixa analítica do dispositivo para uma gama de 0-320 ppb (47,48). Estudos realizados por Massoli em 2010 utilizaram a técnica para aerossóis atmosféricos e, em 2011, Yu et al. utilizaram a técnica para medir partículas de motores de aeronaves, demonstrando efetivamente a utilização da técnica para analisar estes compostos (49,50).

1.4.2 Amostradores passivos para NO_x

Os problemas que exigem a determinação da concentração de gases nem sempre requerem medições com tempo de amostragem curto, mas a concentração média diária ou mesmo semanal é suficiente. Um exemplo é reconhecer quais áreas de uma região são mais afetadas pela concentração de um gás poluente ou monitorar a concentração média de um ambiente de trabalho. A concentração média diária de um gás pode ser convenientemente obtida usando amostradores passivos. A coleta do analito depende da difusão molecular do gás na atmosfera em amostradores passivos.

O amostrador passivo é geralmente um objeto cilíndrico de dimensões geométricas conhecidas com uma abertura que permite a entrada de ar. O transporte do analito do ambiente externo para a superfície coletora ocorre por meio de um processo de difusão de gás. Uma superfície ativa (superfície absorvente) é colocada na parte superior do amostrador, consistindo em um filtro impregnado com uma solução capaz de reagir eficientemente com o NO_2 , resultando em concentração zero do analito na interface. Inicialmente, o uso de amostradores passivos em ambientes abertos apresentou valores superestimados.

A principal causa relatada para este erro foi a turbulência causada pelo vento perpendicular à entrada do amostrador, o que reduz o caminho de entrada do ar. Uma maneira de minimizar os efeitos da turbulência é usar uma membrana porosa na entrada do amostrador. Este procedimento possibilita a criação de uma região dentro do amostrador onde o ar permanece estagnado, o que é favorável aos processos de difusão de gases.

Chao & Law (2000) (51), realizaram um estudo de exposição pessoal ao NO_2 usando um amostrador passivo que consiste em um tubo de difusão de gás coberto com uma solução de trietanolamina (TEA). As determinações foram feitas medindo a intensidade de cor resultante da reação entre o complexo formado com NO_2 e TEA e os reagentes formadores de cor. Cryrys et al. (2000) coletaram NO_2 em amostradores passivos cobertos com TEA e fizeram quantificações por cromatografia iônica. Eles aplicaram o método para avaliar a contribuição de diferentes fontes para os níveis de concentração de NO_2 em ambientes fechados nas cidades de Hamburgo e Erfurt, na Alemanha.

Krochmal et al., (1997); Swaans et al., (2007) e Campos et al., (2006) descreveram métodos para a determinação simultânea de NO_2 e SO_2 com amostradores passivos (52,53,54). O princípio primário e simples do processo de difusão em amostradores passivos ajudou a construir e usar amostradores de baixo custo que podem ser feitos e usados em laboratórios com poucos recursos. Esses amostradores podem estender o monitoramento de NO_2 para vários locais do mundo (55,56,57).

1.4.3 Sensores de gás para NOx

Sensores de gás para quantificação de NOx foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar três parâmetros, a saber, seletividade, sensibilidade e estabilidade, utilizando vários materiais e técnicas de fabricação para seu desenvolvimento. O uso de óxidos metálicos como óxido de zinco, trióxido de tungstênio e óxido de índio (III) tem sido predominante devido à sua alta capacidade de detecção. Koshizaki et al., 2000 (58) investigaram o uso de ZnO, enquanto Yoo et al., 2007 (59) usaram uma combinação de WO₃ e Pt/SZ, demonstrando o potencial desses materiais para detectar NOx sob várias condições. Atualmente, o uso de nanomateriais tem se destacado como uma abordagem promissora. Nguyen Duc Hoa et al., 2009 (60) e Lin et al., 2010 (61) mostraram que a incorporação de nanotubos de carbono de parede única (SWNTs) em sensores semicondutores pode aumentar significativamente a sensibilidade, graças à maior área de superfície ativa e interação aprimorada com o gás alvo.

Além disso, os materiais compósitos demonstraram ser eficazes na melhoria da seletividade do sensor, como exemplificado por Shimizu et al., 2008 (62) e Nundy et al., 2020 (63), que usaram ZnO em combinação com outros materiais para melhorar a resposta específica aos óxidos de nitrogênio e reduzir a interferência de outros gases. Os resultados experimentais indicam que a sensibilidade dos sensores é fortemente influenciada pela temperatura de operação. Estudos como o de Miura et al., 2003 (64), apontam que é possível quantificar concentrações de NOx entre 0 e 400 ppm, enquanto Han et al., 2018 (65), foram capazes de quantificar concentrações tão baixas quanto 100 ppb, destacando a eficácia desses sensores na quantificação de baixas concentrações do gás.

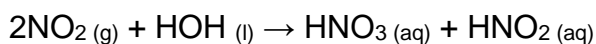
Os avanços na pesquisa de sensores de NOx se beneficiaram da integração de materiais inovadores, como nanomateriais e compósitos, juntamente com técnicas avançadas de fabricação. Estes desenvolvimentos permitiram a produção de sensores com maior sensibilidade, seletividade e resposta rápida, essenciais para a quantificação eficaz de NOx em várias aplicações ambientais e industriais, porém seu custo pode ser elevado para comercialização, o que não democratiza seu acesso como fonte principal para análise de poluentes atmosféricos (66).

1.4.4 Método de pré-concentração

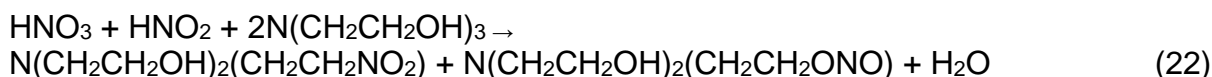
Os métodos químicos têm uso limitado porque as técnicas analíticas disponíveis possuem limitações em termos de sensibilidade, ou seja, não conseguem detectar substâncias em concentrações muito baixas. Normalmente, os poluentes estão em baixa concentração e dispersos no ar, formando uma matriz complexa contendo vários outros compostos que podem atuar como interferentes. Uma solução é usar amostragem integrada a um processo de pré-concentração. Idealmente, é uma armadilha seletiva para a coleta do analito. A importância da pré-concentração na análise de poluentes atmosféricos é semelhante à da determinação analítica e ambas são responsáveis pela repetibilidade e precisão dos resultados (67,68,69). É possível estimar a eficiência da pré-concentração. O volume de ar (**Var**), amostrado passa por um coletor que retém a quantidade de mols de gás. Posteriormente, o número de mol é extraído e resulta em uma amostra do volume (**Va**).

A razão de pré-concentração do gás é $R = Va / Var$. Estudos usando mistura de gases poluentes padrão podem determinar a eficiência real de coleta e extração. Os gases atmosféricos podem ser amostrados por diferentes tipos de coletores, por exemplo, usando filtros impregnados com reagentes, tubos ou cartuchos contendo absorvente sólido impregnado ou não com reagentes, e borbulhadores (Impingers) contendo um líquido com um reagente seletivo (70,71).

A trietanolamina (TEA), é o reagente mais utilizado para a coleta de NO₂. Apesar do seu uso intensivo, a química da absorção de NO₂ pela TEA ainda é desconhecida (72). Levaggi et al. sugerem a formação de ésteres de nitrito e nitrato de acordo com as reações 21 e 22:



(21)



Na primeira fase (23), ocorre a hidratação do NO₂ e a subsequente reação das espécies ácidas com o grupo OH presente na TEA (20). No entanto, há evidências de que os álcoois alifáticos contendo oxigênio não formam facilmente estes ésteres. Aoyama et al., 1983 (73) sugeriram que a nitrosodietanolamina (NDEA) é formada

pela reação entre a TEA e o NO₂. Trata-se de uma reação nitrosa com uma amina terciária, figura 8 (74).

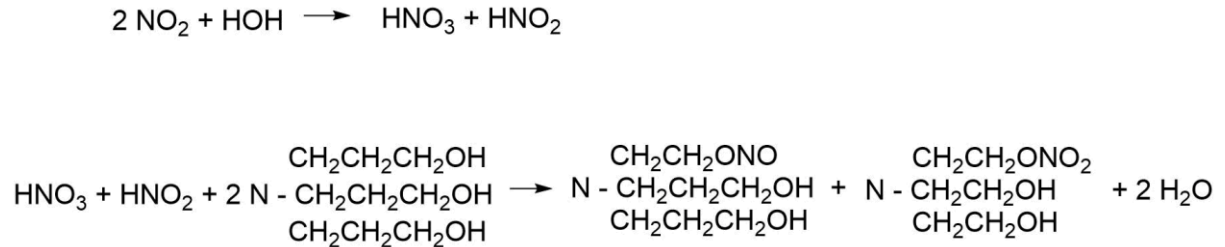
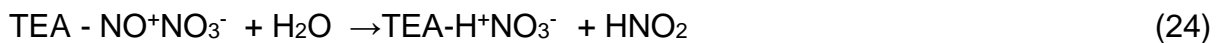


Figura 8 - Reações TEA

Fonte: Autoria própria. (2024)

A técnica de cromatografia de iônica (IC), foi utilizada por Nonomura et al., 1996 (74) para analisar o produto de absorção de NO₂ com TEA e encontraram a presença de íons nitrito e nitrato. Portanto, sugere que o produto formado segue a reação geral proposta por Chao et al., (1994) (51):



Pode não haver uma única reação, e os produtos formados dependem da concentração dos reagentes dióxido de nitrogênio e trietanolamina. Possivelmente o produto ainda possa ser convertido em diferentes espécies dependendo do tipo de tratamento utilizado em sua extração.

1.4.5 Reação de Griess-Saltzman

O reagente mais utilizado para determinação de NO₂ foi proposto por Saltzman em 1954, sendo conhecido como reagente de Griess-Saltzman (GS). O reagente é caracterizado por alta seletividade e sensibilidade. Uma cor rosa estável é produzida para amostragem a 0,4 litros por minuto por 10 minutos em uma atmosfera com algumas partes por bilhão de NO₂. Concentrações cinco vezes maiores de ozônio e até 10 vezes dióxido de enxofre em comparação com o dióxido de nitrogênio produzem apenas efeitos de interferência leves. Utilizando acetona a 1% e lendo a

absorbância por até 2 horas, evita a interferência do dióxido de enxofre mesmo em maior concentração (75).

Para determinar o NO, é necessário passar o gás através de uma coluna de CrO_3 (s) que o oxida a NO_2 . O reagente de Griess-Saltzman é uma mistura de ácido sulfanílico, dicloreto de N-(1-naftil) etilenodiamina e ácido acético. A reação ocorre pela diazotização do ácido sulfanílico pelo NO_2 e pelo acoplamento do composto diazo formado com o dicloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina para formar um indicador azo que absorve a um comprimento de onda de 540 nm. A absorbância da cor desenvolvida mostra uma equivalência de um mol de gás NO_2 para cada 0,72 mols de solução padrão de nitrito (NO_2^-). A reação de diazotização segue o esquema mostrado na figura (9). O mecanismo completo da reação encontra-se no apêndice 1.

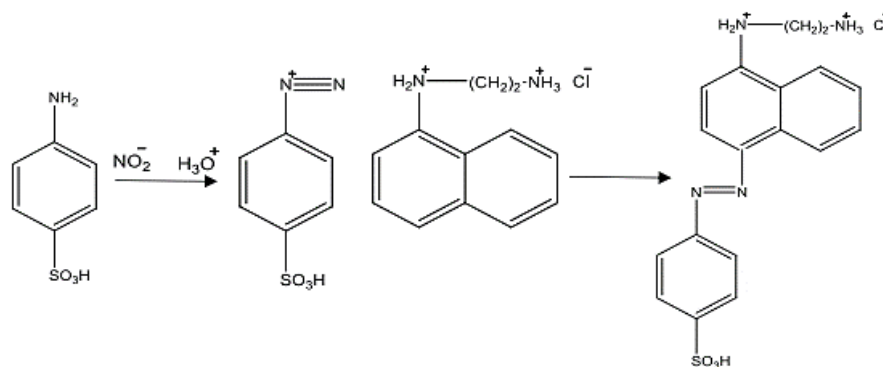


Figura 9 - Reação de Griess-Saltzman

Fonte: autoria própria, (2023)

Vários métodos analíticos para determinação de NO_2 foram propostos usando o reagente de Griess-Saltzman. A reação química de NO_2 com a coleta em um impinger contendo 10,0 ml do reagente GS é utilizada até hoje (76). São necessárias duas amostras paralelas para determinar o NO_x , uma com medições de NO_2 e a outra a passar o gás NO_x previamente através de uma coluna de CrO_3 para oxidar o NO em NO_2 . A diferença entre as duas medições determina o NO oxidado como NO_2 formado durante a amostragem. Como resultado da sensibilidade e seletividade da reação GS, alternativas de procedimento foram sugeridas de 1954 até os dias atuais para a determinação de NO_2 .

As dificuldades em seu uso são o tempo de amostragem contendo o borbulhante (impinger), controlador de fluxo, bomba de ar e conexão a um ponto de energia. Foi proposto um novo sistema de amostragem compacto, alimentado por uma

bateria de 1,5 V. O NO_2 é então amostrado utilizando um novo arranjo de impulsores micro-impinger com solução de 500 μL GS (77). Tanaka et al., 1998 (78), utilizaram fragmentos de sílica porosa (8x8 mm), transparentes na região do visível, impregnados com reagente GS. A quantificação foi feita diretamente pela medição da variação de cor. Nagashima & Nakano 1999 (79), utilizaram uma fita de celulose contendo sílica gel previamente impregnada com uma solução de ácido p-toluenossulfônico, ácido sulfanílico, N-(1 naftil)-etilenodiamina, etilenoglicol e metanol para quantificar o NO_2 no ar. A mudança de cor para vermelho é proporcional ao NO_2 e a intensidade da luz refletida (555 nm) é medida. O limite de detecção foi de 0,5 ppb com um tempo de amostragem de 8 minutos e uma taxa de fluxo de 60 mL min^{-1} .

Ueno et al., 2002 (80), utilizaram o reagente GS em um "chip" de vidro poroso e monitoraram a concentração de gás NO_2 por espectroscopia Raman no infravermelho próximo. A intensidade Raman e a intensidade dos picos de absorção visíveis do corante azo no "chip" de vidro poroso aumentaram com a exposição ao NO_2 .

A partir de 1995, uma série de artigos científicos demonstrou que era viável o uso de uma gota de solução suspensa no capilar Liu et al., 1995 (81). Com base na ideia, um dispositivo com uma gota de solução reagente GS é fixado entre duas fibras ópticas. As fibras ópticas foram conectadas uma a um fotodiodo e a outra a um LED verde ($\lambda = 555 \text{ nm}$) estudos este realizado por Cardoso et al., 1995 (82). Com uma gota de GS, foi possível medir 10 ppb de NO_2 com apenas 5 minutos de amostragem.

A possibilidade de dispositivos utilizarem detecção óptica utilizando o reagente GS tem sido ampla e criativa na solução de diferentes necessidades de análise (83,76,84,85,79,86).

Esses métodos têm apresentado novos dispositivos que permitem análises in situ ou com menor tempo de amostragem e baixo custo. Essas qualidades são fundamentais para expandir as possibilidades de análise de NO_x em diferentes problemas analíticos ambientais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver método analítico utilizando o reagente Griess-Saltzman para determinação de óxidos de nitrogênio (NO_x) em ambientes internos e externos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver e otimizar o protocolo analítico utilizando o reagente Griess-Saltzman para quantificação de óxidos de nitrogênio (NO_x);
- Validar a precisão e a confiabilidade do método em ambientes internos e externos;
- Reduzir os custos operacionais do método, minimizando o uso de reagentes e utilizando materiais de baixo custo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARO DE REAGENTES

3.1.1 Reagente Griess-Saltzman (GS)

- Di-hidrocloreto de N-(1-naftil) etilenodiamina 0,1%:

Foi dissolvido 0,1 gramas de di-hidrocloreto de N-(1-naftil) etilenodiamina (Synth P.A 98%) em 100 mL de água ultrapura Milli-Q com água ultrapura Milli-Q a 25 °C e 8,2 MΩ.cm. A solução foi armazenada em frasco âmbar no refrigerador (87,88,75).

- Reagente Absorvente:

Foram dissolvidos 5 gramas de ácido sulfanílico (Synth P.A 98%) em um litro de água Milli-Q contendo 140 mL de ácido acético glacial (Neon, P.A 99,8%). A solução foi aquecida em chapa aquecedora (Rh basic 2, 220V) para acelerar o processo de solubilização. Em seguida, foram adicionados 20 mL da solução de N-(1-naftil) etilenodiamina 0,1%, diluídos para 1 litro de água ultrapura. A solução foi armazenada em frasco âmbar e acondicionado no refrigerador (88,75).

3.1.2 Solução de Trietanolamina (TEA) 11%

Foram adicionados 11 mL de trietanolamina (Labsynth P.A, 99,5%) a um balão volumétrico de 100 mL contendo 3,6 mL de etilenoglicol (Tedia P.A 99%). Em seguida, foram adicionados 25 mL de acetona (Qhemist P.A, 95,5%) e completado o volume com água ultrapura Milli-Q (88,89).

3.1.3 Solução de Etanol 5%

Foram transferidos 50 mL de etanol para um Frasco de 1 L e completado o volume com água Milli-Q. Todos os experimentos foram realizados utilizando água ultrapura.

3.1.4 Preparo do cartucho de amostragem C-18

Foi utilizado como amostrador para análise do NO₂ um cartucho C-18 de sílica 300 mg (Waters, USA) impregnado com a solução de trietanolamina. Para a impregnação da C-18, foi utilizando uma seringa de 5 mL, contendo a solução de TEA para forçar a passagem através do cartucho. O excesso da solução é retirado passando o ar pelas colunas de purificação que contém sílica em gel e carvão ativo que retém a presença de NO₂, no tempo de 5 minutos (87).

3.1.5 Extração e reação colorimétrica de Griess-Saltzman

O analito retido no cartucho C-18 após a amostragem é retirado com auxílio de uma seringa de 5 mL, contendo a solução de eluição de etanol 5% e direcionado a um balão volumétrico de 10 mL, completado com reagente GS (90).

3.2 CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE GERAÇÃO E COLETA DE GÁS PADRÃO

O sistema de geração de misturas padrões de gases e vapores completo é composto por duas partes, o sistema de geração de gás padrão e o sistema de coleta.

3.2.1 Sistema de geração de gás padrão

O sistema de geração de gás padrão foi montado seguindo o protocolo descrito por Ugucione (2002) e Passaretti (2015), utilizando uma série de componentes específicos como tubos de PVC e tubos de Teflon[®] para garantir a precisão e controle durante o processo (90,91). O conjunto é apresentado na figura (10).

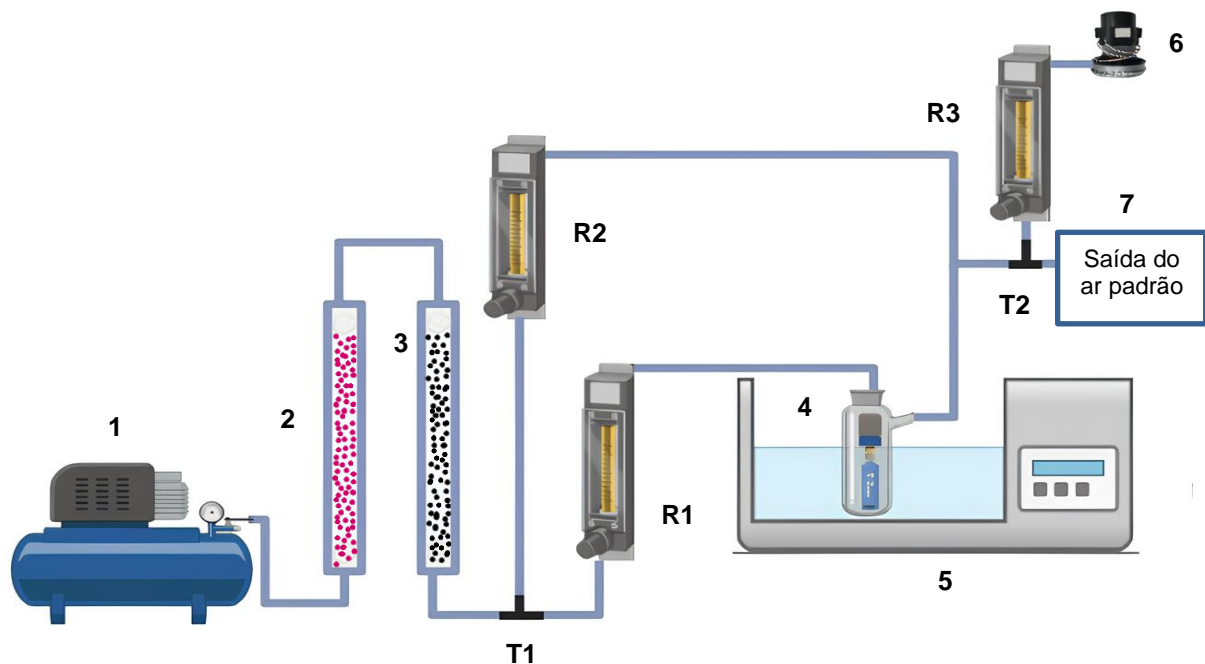


Figura 10 - Esquema do Sistema gerador de Padrão de NO e NO₂. Compressor de Ar (1); Tubos de purificação (2-sílica em gel, 3-carvão ativado); T de conexão (T1,T2); rotâmetros (R1,R2,R3); câmara de vidro que contém no seu interior o tubo de permeação (4); banho térmico (5); bomba aspiradora (6); Saída do ar padrão (7)

Fonte: Autoria própria (2024)

Os materiais empregados incluem um compressor de ar (Schulz OLF-1100W), tubos filtrantes feitos com Policloreto de Vinila (PVC - Tigre), tampões rosqueáveis de PVC, além de dessecantes sólidos como sílica gel (4/8 mm, Synth P.A) e carvão ativado (1-2 mm, Êxodo Científica) e material de filtração como algodão de vidro (Synth) rotâmetros (ColeParmer) para medição de fluxo com faixa de 0 a 2,5 L min⁻¹, conexões de nylon tipo T para separação de linhas de gases, uma câmara de vidro para conter o tubo de permeação, tubos de Teflon® (SeQuant), banho ultratermostático (SL 152, Solab) e uma bomba aspiradora.

O conjunto para gerar o gás padrão foi configurado com um compressor de ar (1) conectado a duas colunas de purificação de PVC (Policloreto de Vinila) (2,3), com dimensões específicas ($z = 50$ cm de comprimento, $d = 5$ cm de diâmetro), fechadas com tampões rosqueáveis de PVC. Para as conexões de gás durante a montagem do sistema, foram utilizados tubos de teflon, conhecidos por sua inércia química em relação aos gases purificados.

Na coluna (2), foi adicionada sílica gel como dessecante sólido para remover vapores de água do ar contido naturalmente no ar atmosférico (1). Na coluna (3), o

carvão ativado (superfície apolar) foi empregado para a remoção de compostos orgânicos apolares que contaminam o ar atmosférico. Ambas as colunas foram preenchidas com algodão de vidro para evitar a passagem de partículas maiores, que poderiam ter despendido das colunas anteriores. Como todo sistema de filtragem é conveniente que se faça trocas dos enchimentos da colunas que podem saturar sua superfícies após um tempo de uso, sendo feita suas respectivas trocas ao final da utilização do sistema.

A vazão de entrada do gás diluente na câmara com o tubo de permeação foi controlada pelo rotâmetro R1, ajustada para 200 mL min^{-1} . A outra linha de gás oriunda da conexão "T" e controlada pelo rotâmetro R2, foi utilizada para diluir a mistura padrão gasosa obtida na linha de gás controlada por R1. O tubo de Teflon que sai de R1 conduz o gás para uma câmara de vidro (4) contendo um tubo de permeação com taxa de emissão conhecida e certificada de NO_2 a $81.25 \text{ ng min}^{-1}$ (VICI Metronics, USA). A câmara de vidro é mantida a $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com o uso de um banho térmico (5).

As linhas de gás R1 e R2 são conectados por meio de um tubo de Teflon através do "T" (T2), formando a concentração do gás padrão pronta para determinação. Diferentes alíquotas podem ser tomadas para estudo e calibração do método. O gás não utilizado é direcionado para o terceiro rotâmetro (R3), responsável pelo descarte. Para auxiliar no descarte do gás, uma bomba aspiradora (6) é conectada ao rotâmetro R3. O gás não descartado, isto é a mistura do gás padrão, é utilizada nos experimentos de determinação.

3.2.2 Sistema de conversão (reator) e análise de NO_x

Após a geração do gás padrão com as configurações apresentadas na seção anterior, o gás não descartado é então direcionado para a o reator e então para a coleta do analito Figura 11. Caso necessário a alíquota de NO pode ser previamente oxidada no reator de UV (7). Durante a utilização de medidas de vazão pelos rotâmetros, foi utilizado também calibrador de vazão (8) da marca (Gilian, GILIBRATOR II) que mede vazão pelo arraste de um volume conhecido de gás durante um tempo conhecido. Por fim, foi utilizado cartuchos C-18 (Sepeek) impregnado com TEA para coletar o gás NO_2 em vazão conhecida e durante o tempo estipulado para amostragem (9).

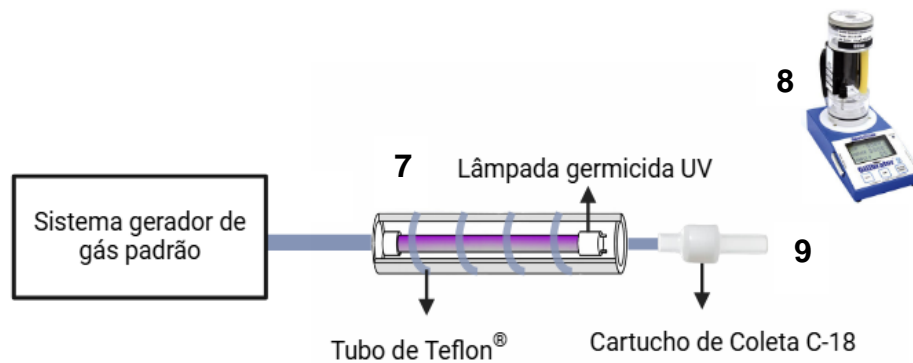


Figura 11 – Reator de conversão de NO a NO₂ e coleta de NO₂

Fonte: autoria própria, (2024).

A montagem descrita pode ser utilizada para produção da concentração conhecida tanto do gás NO como NO₂. Para a concentração de NO é utilizado um tubo de permeação de óxido nítrico com taxa de permeação certificada de NO a 161 ng/min (VICI Metronics, USA), mantido a 25°C no banho ultratermostático (5)

A tabela 2, apresenta cada componente utilizado para geração de gás padrão de cada analito (NO e NO₂).

Tabela 2 - Configuração do sistema de gerador padrão

PARÂMETRO	NO (ÓXIDO NÍTRICO)	NO ₂ (DIÓXIDO DE NITROGÊNIO)
Componentes do sistema	Tubo de permeação de NO (Metronics, Dynacal)	Tubo de permeação de NO ₂ (Metronics, Dynacal)
Taxa de Permeação	161 ng/min	81.25 ng/min
Temperatura de Calibração	25°C (mantido no banho ultratermostático)	30°C (mantido no banho ultratermostático)
Gás diluente	Ar comprimido limpo	Ar comprimido limpo
Colunas de Purificação	Sílica em gel e Carvão ativo	Sílica em gel e Carvão ativo
Rotâmetro 1 (R1)	0 – 2,5 L min ⁻¹	0 – 2,5 L min ⁻¹
Rotâmetro 2 (R2)	0 – 2,5 L min ⁻¹	0 – 2,5 L min ⁻¹
Rotâmetro 3 (R3)	0 – 2,5 L min ⁻¹	0 – 2,5 L min ⁻¹
Tubo de Teflon®	SeQuant	SeQuant

Fonte: autoria própria, (2024)

3.3 REATOR DE OXIDAÇÃO DO NO PARA FORMAR NO₂

Para a construção do reator, inicialmente foi feita a escolha da lâmpada germicida que constitui o reator para testes, buscando garantir que o processo de oxidação de NO ocorresse no reator de forma eficiente, conforme ilustrado na figura (12).

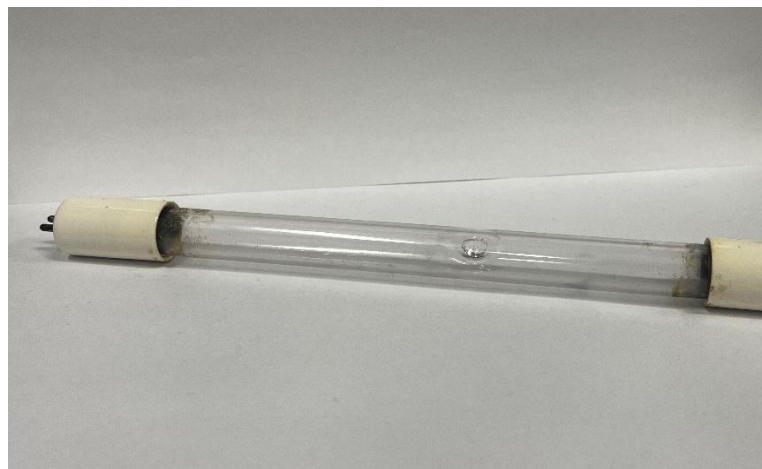


Figura 12 – Lâmpada UV-C tipo germicida com emissão na faixa contínua de comprimento de onda de 185 a 280 nm

Fonte: autoria própria, (2024).

A lâmpada UV-C escolhida para a construção do reator é do tipo germicida e abrange uma faixa contínua de comprimento de onda de 185 a 280 nm, que pode realizar reações do gás NO possivelmente por formação de ozônio e formar como produto o dióxido de nitrogênio (NO₂). Isso é possível porque a lâmpada emite também radiação em 185 nm e tem a capacidade de reagir com o oxigênio e produzir ozônio. As lâmpadas de mercúrio de baixa pressão são usualmente o método mais prático e eficiente de gerar energia radiante germicida. Eletricamente, essas lâmpadas são semelhantes às lâmpadas fluorescentes de tamanhos e potências correspondentes. No entanto, elas se diferenciam das lâmpadas fluorescentes por não conterem fósforo e por serem fabricadas com um tipo de vidro que transmite 80% da energia UV gerada pela descarga de mercúrio (Hg) a 253 nm (92).

A lâmpada utilizada nos experimentos possui potência de 11W e utiliza tensão de 220V, composta por um tubo de vidro transparente de quartzo, de diâmetro de 15 mm e comprimento total de 23,5 cm, o que pode sugerir que ocorra a exposição eficiente dos compostos à radiação UV.

Uma característica importante na construção do reator de reação para NO é o material pelo qual o gás contendo o analito passará. Por isso, foi escolhido o politetrafluoretileno (PTFE), comercialmente conhecido como Teflon® (SeQuant), para o transporte do gás. O PTFE é um polímero transparente, composto por carbono e flúor, com ponto de fusão elevado (328 °C) e excelentes propriedades mecânicas até essa temperatura. Além disso, apresenta inércia química até cerca de 625 °C e não absorve radiação UV, tornando-o ideal para aplicações em condições químicas e térmicas extremas.(93).

Foram realizados testes com diferentes comprimentos e diâmetros do tubo de Teflon®. Este tubo foi disposto em 4 voltas em espiral ao redor da lâmpada, com cada volta apresentando 8 cm de comprimento, totalizando 32 cm de tubo de Teflon® em contato direto com a lâmpada. A distância média entre os pontos do espiral foi de 2,6 cm, conforme ilustrado na figura (13a). O design do tubo espiralado foi escolhido para maximizar a exposição à radiação UV, otimizando a interação entre a lâmpada e os gases no interior do reator.

A figura 13b, apresenta o reator montado para uso na oxidação de NO, foi utilizado papel alumínio para evitar que a luz UV emitida pela lâmpada formasse ozônio com o ar atmosférico do laboratório, gerando uma poluição interna no ambiente. Antes de se chegar no reator ideal, foram avaliados diferentes comprimentos do tubo de Teflon® em contato com a luz UV. O comprimento do tubo de Teflon® é proporcional ao tempo de residência dos gases em contato com a luz UV. Cada espiral foi avaliado individualmente, com um comprimento médio de 8 cm em contato direto com a luz UV da lâmpada, otimizando a interação entre a luz UV e os gases no interior do reator.

O reator tem um formato cilíndrico, com a lâmpada posicionada no centro do tubo espiralado, permitindo uma distribuição uniforme da radiação UV ao longo do tubo de teflon. O uso de tubo de Teflon® em espiral também ajuda a garantir que o gás passe por um caminho longo, aumentando o tempo de contato com a radiação ultravioleta e, assim, a eficiência da reação de oxidação. Os picos de emissão UV da lâmpada foram determinados com o auxílio de um espectrômetro modelo USB 4000

(Ocean Optics, EUA) equipado com fibra óptica P400-2 UV/Vis com faixa de medição de 200-1100 nm.

Para eliminar possíveis interferências na reação dos gases no interior do tubo de Teflon[®], a superfície do tubo de Teflon[®] fora da área reacional desejada foi coberta com papel alumínio. Com isso foi assegurado que o tubo teflon em contato com a lâmpada fosse bem estabelecida.

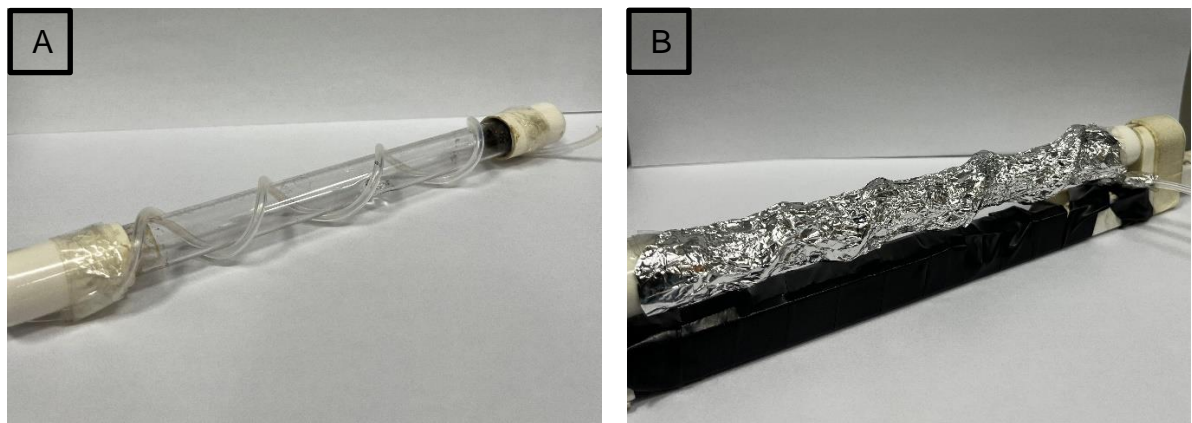


Figura 13 - Construção do reator para oxidação do NO. 12(a): Teflon[®] espiralado na lâmpada UV; 12(b): reator completo montado

Fonte: autoria própria, (2024).

3.4 PROTOCOLO PARA COLETA E ANÁLISE DE PADRÕES GASOSOS

3.4.1 Coleta e análise de padrões gasosos para NO₂

No processo de coleta de amostras padrões de NO₂, utiliza-se o cartucho C-18 impregnado com Trietanolamina 5%, conectado a linha de fluxo para a realização da amostragem, como apresentado na figura (10). Os experimentos foram realizados ao longo de 60 minutos, com vazões e concentrações conhecidas, sendo realizados em triplicatas. Após o tempo de amostragem o cartucho C-18 foi desconectado e o analito coletado foi tratado. Inicialmente pela dessorção do analito feita com 5 mL de solução de etanol 5 % (v/v), com um auxílio de uma seringa de 5 mL. A solução eluída é então acondicionada em um balão volumétrico de 10 mL, que foi posteriormente completado com o reagente Griess-Saltzman (75,88,90).

A reação resultante entre o gás NO₂ coletado e o reagente Griess-Saltzman é uma reação colorimétrica que ocorre em meio ácido onde o grupo amina do ácido

sulfanílico forma o cátion diazônico, que se acopla a molécula de N-(1-naftil)-etilenodiamina, formando assim o corante azo de coloração vermelho violeta. O corante tem absorvância máx. $\lambda = 550 \text{ nm}$ e pode ser determinado no espectrofotômetro. Após 15 minutos de reação a temperatura ambiente de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$, figura (14).

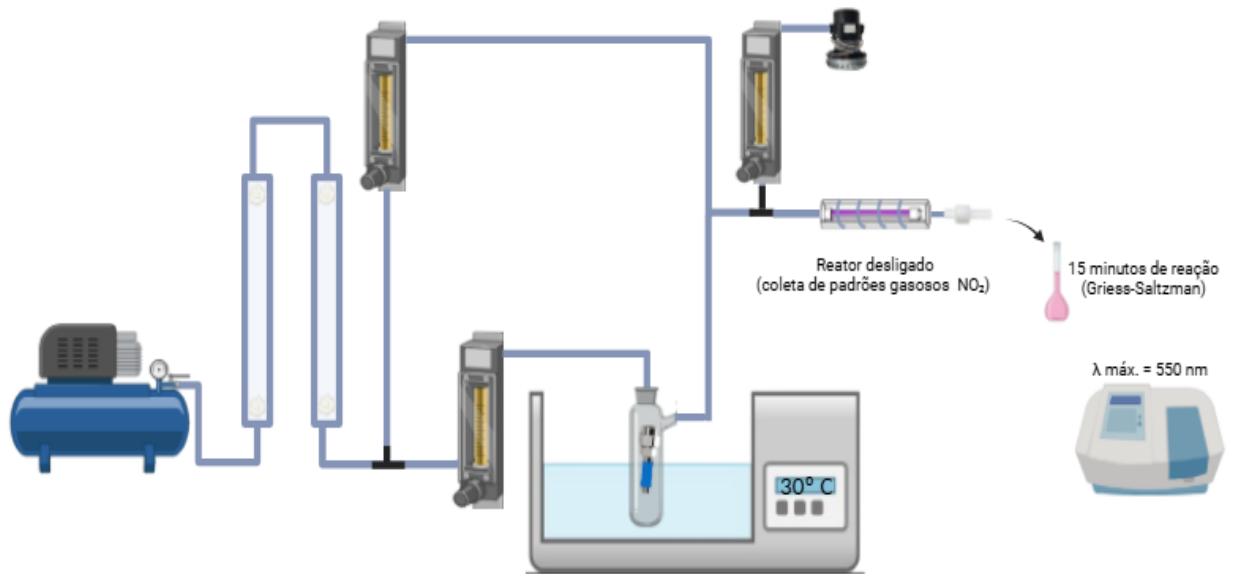


Figura 14 - Esquematização do protocolo de coleta e análise de padrões gasosos de NO₂

Fonte: autoria própria, (2024).

Para a calibração do método, foram gerados padrões gasosos de NO₂ utilizando um tubo de permeação de NO₂ (Metronics, Dynacal) com uma taxa de permeação de $81,25 \text{ ng/min}$ (Metronics, Dynacal) a 30°C . Foram gerados padrões de concentrações variando de 5 ppbv a 100 ppbv de NO₂. A legislação brasileira estabelece que, para a análise de NO₂, a unidade de medida é micrograma por metro cúbico ($\mu\text{g/m}^3$). Nesse contexto, as concentrações dos padrões gasosos de calibração variam de 9 a $205 \mu\text{g/m}^3$, correspondendo a concentrações de 5 ppbv a 100 ppbv , uma vez que 1 ppb de NO₂ equivale a $1,88 \mu\text{g/m}^3$.

3.4.2 Geração de padrões gasosos, coleta e análise para NO convertido a NO₂

Para geração de padrões gasosos de gás óxido nítrico, foi realizado os mesmos procedimentos descritos na seção anterior, no qual a amostragem do gás NO₂, utiliza-se o cartucho C-18 impregnado com Trietanolamina 5%. Porém, ele é conectado a linha de gás, logo após o reator de oxidação de NO para NO₂, como é apresentado na figura 15. Os experimentos seguiram o que foi descrito para NO₂ tanto no que diz respeito a amostragem, tratamento da amostra e leitura de absorbância. O tubo de permeação de NO utilizado apresenta uma taxa de emissão de 161 ng/min. Para o NO foram preparados padrões gasosos que variam de 10 a 100 ppbv de NO.

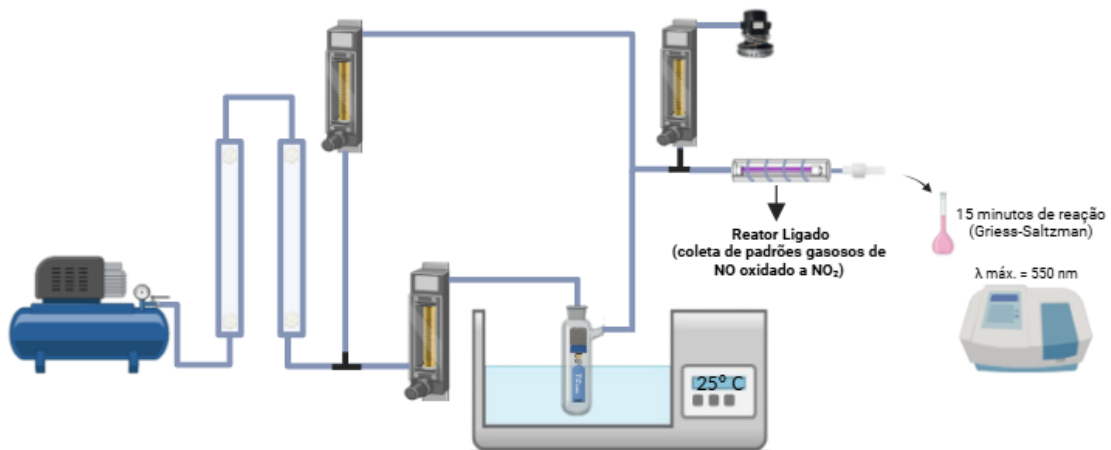


Figura 15 - Esquematização do protocolo de coleta e análise de padrões gasosos de NO oxidado a NO₂

Fonte: autoria própria, (2024)

3.5 TRATAMENTO DE DADOS

3.5.1 Análise da qualidade do ar

Neste trabalho foram utilizados dados climáticos fornecidos pela Companhia ambiental do estado de São Paulo (CETESB) que dispõe informações da estação meteorológica de Araraquara, cidade da realização dos experimentos. O boletim de qualidade do ar é emitido diariamente às 11 horas, onde é apresentado um resumo das condições da poluição atmosférica das 24 horas anteriores e uma previsão meteorológica das condições de dispersão dos poluentes para as 24 horas seguintes (33).

3.5.2 Estudo de Interferencias

O estudo das possíveis interferências no método colorimétrico de Griess-Saltzman foi amplamente abordado por Lodge (1988), para a avaliação da seletividade do método. Segundo o autor, a presença de dióxido de enxofre (SO_2) em uma proporção de até dez vezes a concentração de dióxido de nitrogênio (NO_2) não causa interferências mensuráveis na determinação colorimétrica. Entretanto, concentrações superiores, como 30 vezes a concentração de NO_2 , promovem um branqueamento gradual da coloração formada, reduzindo o sinal analítico (88).

Como alternativa para minimizar essa interferência, Lodge recomendou a adição de 1% de acetona ao reagente antes do uso. Esse procedimento permite a formação de um produto intermediário estável entre a acetona e o dióxido de enxofre, retardando o branqueamento da coloração formada com NO_2 . Com esse truque, o tempo permitido para leitura da absorção pode ser ampliado para 4 a 5 horas, em comparação aos 45 minutos recomendados quando a acetona não é utilizada. Essa ajuste apresentada é uma estratégia eficaz para preservar a estabilidade da coloração, especialmente em amostras contendo concentrações elevadas de SO_2 (88).

Em relação ao ozônio (O_3), Lodge relatou que uma proporção de cinco vezes a concentração de NO_2 pode gerar uma resposta espúria equivalente a aproximadamente 15 a 35% da concentração molar de NO_2 . Apesar disso, em condições atmosféricas normais, essa interferência é relativamente controlada. Da

mesma forma, as concentrações típicas de peroxi-acetil nitrato (PAN) em ambientes externos são geralmente baixas, sendo insuficientes para causar interferências específicas no método.

Outros óxidos de nitrogênio, como NO e NO₃, por sua reatividade elevada, tendem a apresentar vida média curta e, portanto, seu potencial interferente no método colorimétrico é considerado desprezível.

Lodge também fornece que a estabilidade da coloração formada no método Griess-Saltzman pode ser preservada especificamente, a partir de que as amostras sejam armazenadas em tubos bem vedados. Nessas condições, a perda de cor é limitada em cerca de 3 a 4% por dia. No entanto, na presença de gases fortemente oxidantes ou redutores, em concentrações significativamente superiores às de NO₂, recomenda-se que a leitura da absorbância seja realizada em até 1 hora após a coleta, minimizando possíveis perdas do analito de interesse. Para uma concentração de 50 ppbv de NO₂ (100 µg/m³), a presença das seguintes substâncias atmosféricas, nos níveis indicados, não causa interferências mensuráveis: Amônia (NH₃): até 205 mg/m³ (300 ppbv); Monóxido de carbono (CO): até 15.400 mg/m³ (135.000 ppbv); Formaldeído (HCHO): até 750 µg/m³ (600 ppbv); Fenol: até 150 ng/m³ (40 ppbv) e Dióxido de enxofre (SO₂): até 439 µg/m³ (170 ppbv), (88,3).

Além disso, temperaturas de até 40°C durante a coleta de amostras não afetaram significativamente a recuperação do analito, e as perdas normais por evaporação da solução absorvente também foram consideradas irrelevantes nas especificações finais do método. Essas informações demonstram que o método de Griess-Saltzman, incluindo sua adaptação no presente estudo, é robusto, seletivo e adequado para aplicações em amostras ambientais, mesmo em atmosferas complexas contendo múltiplos poluentes. A boa precisão observada no presente trabalho corrobora com esses achados clássicos, reforçando a confiabilidade da abordagem analítica proposta.

3.5.3 Linearidade da curva de analítica

A linearidade da curva de calibração refere-se à capacidade de uma reação gerar uma resposta analítica proporcional à concentração ou quantidade do analito em um intervalo específico. Isso significa que a resposta aumenta ou diminui de forma proporcional à concentração, sem desvios significativos.

A linearidade é importante em métodos analíticos por várias razões. A interpretação dos resultados permite prever uma relação linear a resposta para outras concentrações dentro do intervalo válido. A comparação entre métodos analíticos facilita a avaliação de amostras e técnicas, sendo fundamental para a validação do método escolhido. Nesse contexto, a linearidade é um parâmetro essencial, pois sua verificação assegura a confiabilidade e a precisão do método analítico.

3.5.4 Limite de Quantificação (LOQ) e Limite de Detecção (LOD)

Após a obtenção de uma linearidade aceitável ($R^2 = 0,99$) no método, os limites de quantificação (LOQ) e de detecção (LOD) foram estimados. O LOD representa o valor da concentração no qual é possível determinar a menor quantidade de analito a ser identificada. Em contrapartida, o LOQ é uma medida na qual afirma a quantidade de analito que pode ser quantificada pelo método, equações 25 e 26.

$$\text{LOD} = (3 \cdot \text{Valor do desvio padrão do branco}) / (\text{Coeficiente angular da reta}) \quad (25)$$

$$\text{LOQ} = (10 \cdot \text{Valor do desvio padrão do branco}) / (\text{Coeficiente angular da reta}) \quad (26)$$

Com as equações da reta obtidas para a construção do reator, é possível calcular o Limite de Detecção (LOD) e o Limite de Quantificação (LOQ).

3.4.5 Aplicação e Validação do Reator de NO_x

Após a definição do método analítico, o reator foi utilizado em diversos ambientes fechados, como o laboratório de pesquisa em Química Ambiental e Espectrometria, localizado no setor de Química Analítica, além da área externa do Instituto de Química (IQAr), na Avenida Prof. Francisco Degni, 55 - Jardim Quitandinha, Araraquara - SP. A determinação do NO oxidado a NO₂ por intermédio do reator, foi acompanhada por método de referência (analisador de gás quimioluminescente), sugerido no manual de análise de ar: *Methods of Air Sampling and Analysis* 3 ed, J. P. Lodge Jr editor. Para validação, os estudos de seletividade foram realizados utilizando o método de determinação de NO₂ por Griess-Saltzman (88).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDOS PRELIMINARES DO REATOR

4.1.1 Avaliação da lâmpada UV

Para definir e conhecer as melhores condições a serem aplicadas na construção do reator, foi medido o espectro de emissão da lâmpada germicida UV-C.

A figura (16) apresenta os picos de emissão da lâmpada UV utilizada na constituição do trabalho, como observado nos picos de absorção de 253 a 546 nm.

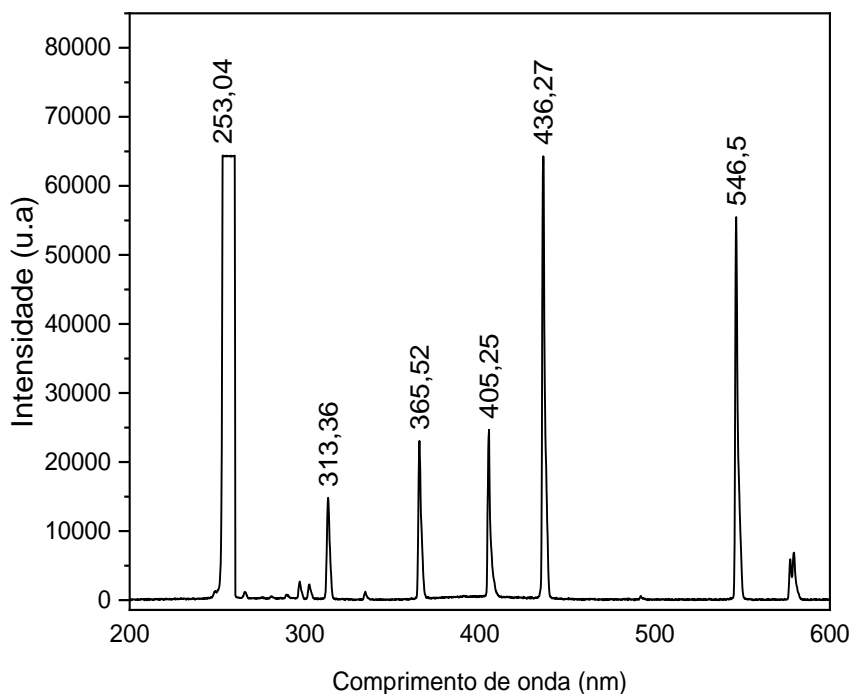


Figura 16 - Espectro de emissão da lâmpada UV

Fonte: autoria própria, (2024).

O espectro obtido mostra que a lâmpada apresenta emissão predominante em 253 nm, o que sugere um potencial de eficiência viável para sua utilização na construção do reator, com geração de ozônio para oxidação de NO. Esse resultado evidencia a capacidade da lâmpada em gerar radiação ultravioleta adequada ao processo de oxidação, destacando sua viabilidade e eficácia dentro do intervalo de medição de 200 a 800 nm do equipamento.

4.1.2 Avaliação do tubo de Teflon®

Para avaliar o desempenho do tubo de Teflon® na sua capacidade de ser transparente a luz UV e possibilitar a construção do reator de oxidação de NO, foi feita uma medida do espectro da luz que atravessa as paredes do tubo Teflon®. Foi utilizado um espectrofotômetro, com varredura da luz de emissão entre 190 nm e 1100 nm. Nessa análise foram verificadas as características ópticas do material das paredes do tubo Teflon®, relacionadas com suas bandas de absorção, para entender sua interação com a radiação UV emitida pela lâmpada utilizada no reator.

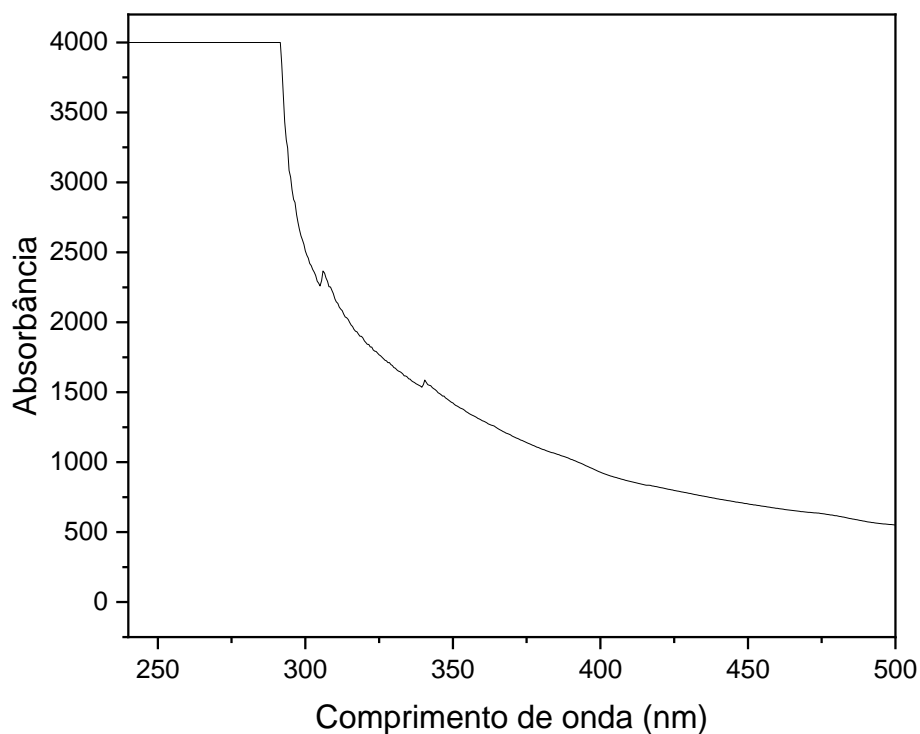


Figura 17 - Espectro de absorção do Tubo de Teflon®

Fonte: autoria própria, (2024).

A análise do espectro de absorção do tubo Teflon® (Fig. 17) revelou a presença de uma banda intensa de absorção na região do espectro UV, com as maiores absorções ocorrendo entre 250 nm e 310 nm.

A análise do espectro não evidenciou uma absorção significativa na faixa abaixo de 250 nm, que inclui a radiação de 185 nm, importante para a dissociação do O₂ e a subsequente formação de ozônio (O₃). Isso sugere que a radiação necessária para a formação de ozônio pode ser eficientemente transmitida através do tubo de

Teflon®, já que não há bloqueio evidente nessa faixa. Embora tenha sido observada absorção entre 250 nm e 310 nm, os experimentos subsequentes para avaliar a oxidação de NO para NO₂ mostraram boa eficiência na conversão, indicando que a radiação nessa faixa não interfere significativamente no processo de formação de ozônio.

Adicionalmente, é relevante observar que o tubo Teflon® pode conter grupos cromóforos, que são átomos ou grupos funcionais orgânicos capazes de absorver radiação em determinadas faixas do espectro UV. Esses grupos podem ser responsáveis pela absorção observada entre 250 nm e 310 nm, o que pode reduzir a intensidade da radiação UV que atinge o sistema.

4.1.3 Avaliação do tamanho do reator de Teflon® (tempo de residência dos gases no reator)

A figura 15 apresenta os resultados obtidos. Os experimentos foram realizados em triplicata, e a média dos resultados puderam ser unidos por uma reta, conforme apresentado na figura (18).

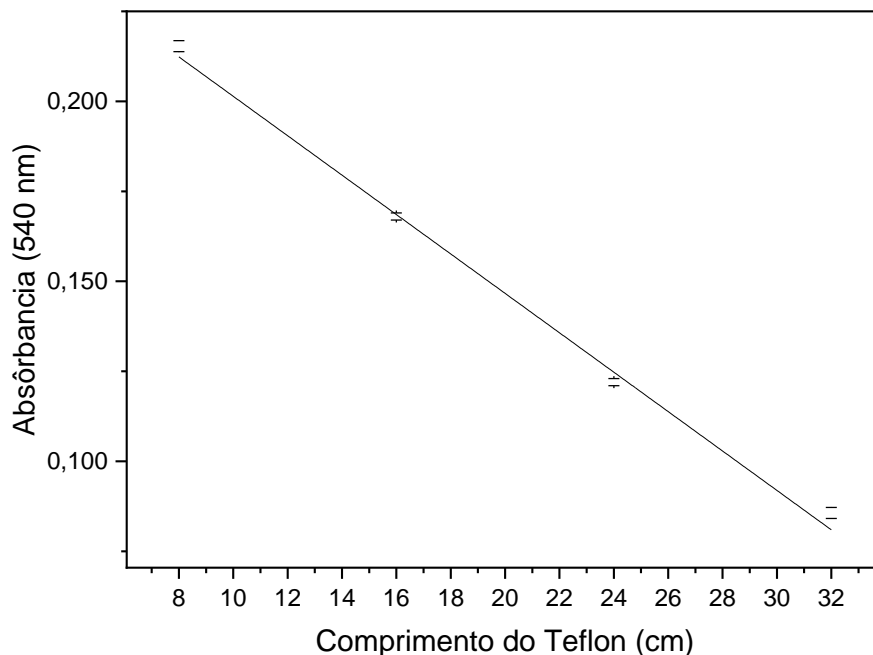


Figura 18 - Avaliação do comprimento do tubo de Teflon® em exposição a luz UV, utilizando um padrão gasoso de 100 ppbv de NO, sob vazão de 0,5 L min⁻¹, e amostragem durante 60 min. As medições foram feitas em triplicata (n=3).

Fonte: autoria própria, (2023)

A equação (27) apresenta o sinal mensurado de absorvância de NO₂ formado (A) a partir do NO contido no tubo de Teflon[®] em contato com a luz UV da lâmpada germicida.

$$A = - 0,00574 (\text{comprimento}) + 0,25614 \quad R= 0,997 \quad \text{Equação (27)}$$

O aumento da eficiência da oxidação com a diminuição do comprimento do tubo pode ser explicado por vários fatores. Quando o caminho óptico do tubo de Teflon[®] é mais curto, ocorre uma formação de ozônio que é suficiente para oxidar o NO que está em baixa concentração. Na sequência com o aumento na concentração de ozônio formado, resulta em uma nova reação entre NO e O₃, o que leva a formação de taxa de reação entre NO e o O₃, o que leva formação de NO₂ e que podem chegar a formar o ácido nítrico, equações 28 a 32 (94).



Portanto, o menor comprimento do tubo de Teflon[®] de 8 centímetros não só melhora a interação do NO com a luz, mas também diminui os efeitos negativos de uma possível degradação do NO₂. Com as especificações definidas e o reator montado com suas dimensões, foram feitos os estudos de calibração do método (Fig.19)

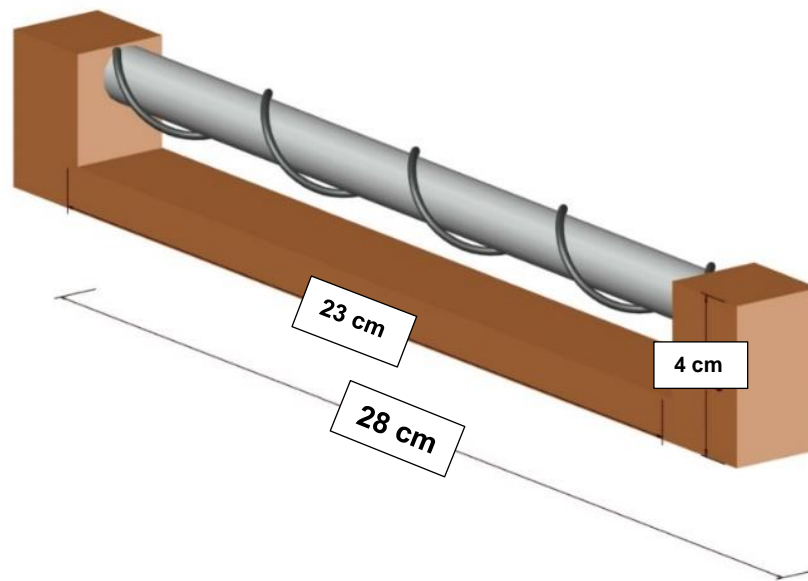


Figura 19 – Dimensões Reator de análise de NOx

Fonte: autoria própria, (2025).

As dimensões do reator utilizado no processo de oxidação de NO a NO₂ é apresentada de maneira detalhada na tabela 3. Essas especificações são fundamentais para o correto dimensionamento do equipamento, de modo a garantir sua eficiência operacional e a obtenção dos resultados desejados no processo de oxidação.

Tabela 3 - Especificação das dimensões do reator de NOx

Especificações do reator	
Base do reator	
Comprimento da base elétrica do reator	28 cm
Altura da base elétrica do reator	4 cm
Distância média da base elétrica para a lâmpada UV	23 cm
Lâmpada UV germicida 220v	
Diâmetro da lâmpada	1,5 cm
Comprimento total	23 cm
Tubo de Teflon®	
Comprimento total utilizado	40 cm
Diâmetro interno	1,20 mm
Diâmetro externo	3,18 mm
Disposição do tubo Teflon® no reator	Espiralado (4 voltas com o tubo ao redor da lâmpada UVC, sendo cada volta com 8 cm de comprimento, totalizando 32 cm de tubo em contato com a lâmpada UVC), os demais 6 cm foram dispostos para entrada do ar e amostragem.

Fonte: autoria própria, (2025)

4.2 AVALIAÇÕES DO MÉTODO ANALÍTICO COM PADRÕES DE NO₂

4.2.1 Estudo do efeito da vazão de amostragem sobre a capacidade de coleta de NO₂ pelo C-18 impregnado com TEA

A vazão de amostragem, é um parâmetro na avaliação de sistemas de análises químicas de gases. A vazão amostral foi avaliada entre uma faixa de 1,7 e 0,2 L min, com padrões gasosos de ar contendo 30 ppbv de NO₂, em um tempo de amostragem de 60 min; os resultados são expressos na figura 20.

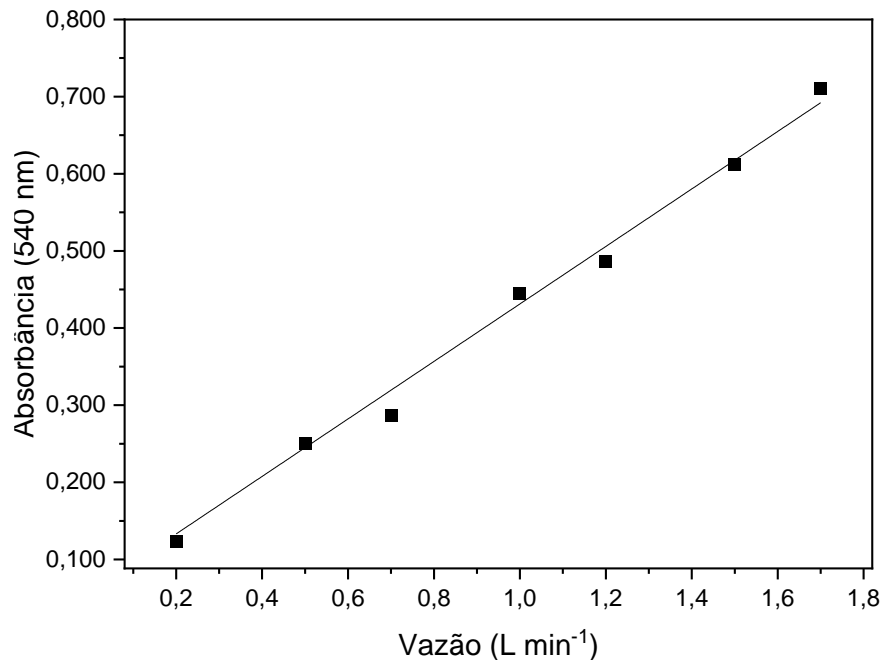


Figura 20 - Efeito da vazão amostragem sobre a capacidade de coleta de NO₂ com a coluna C-18 impregnada com TEA; 30 ppbv de NO₂ em um tempo de amostragem de 60 min

Fonte: autoria própria, (2024)

Dentro da faixa de amostragem avaliada o sinal analítico (A) apresenta um comportamento linear com o aumento da vazão de amostragem (Q, L min⁻¹), o sinal aumenta como apresentado na equação da reta (33):

$$A = 0,372 [Q] + 0,058 \quad R^2 = 0,997 \quad \text{equação (33)}$$

Os resultados obtidos indicam que, ao aumentar a vazão de amostragem de uma mesma concentração gasosa de NO_2 , um maior número de moléculas é transportado para o amostrador durante o mesmo tempo de amostragem. Foi observada uma relação linear direta entre o sinal analítico e a vazão de amostragem nos experimentos realizados. Além disso, a coluna C-18 demonstrou manter sua eficiência de coleta dentro da faixa de vazão avaliada. Nos experimentos que se seguem iremos trabalhar com a vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$, que é conveniente para uso durante amostragens.

4.2.2 Efeito do tempo de amostragem sobre a capacidade de coleta de NO_2

O tempo de amostragem é um parâmetro que deve ser bem dimensionado nos métodos analíticos envolvendo as etapas de pré-concentração. Para avaliar a eficiência de amostragem foi observado o tempo de coleta em 5 tempos distintos de 15 min, 30 min e 60 min e 75 min. Foram analisadas em um padrão gasoso de 30 ppbv, e vazão de amostragem de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ a figura 21, apresenta os resultados obtidos.

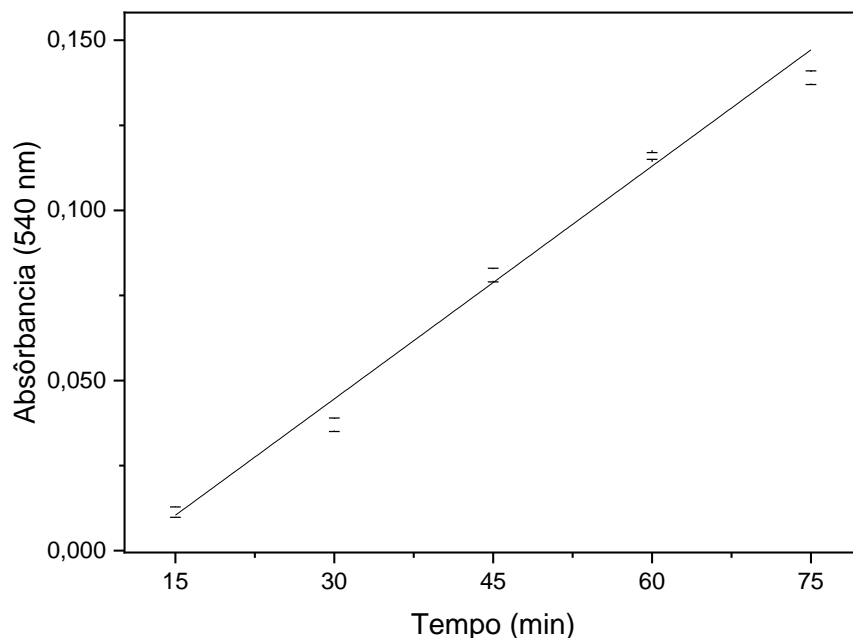


Figura 21 - Influência do tempo de amostragem na capacidade coleta de NO_2 pela coluna C-18 pré- concentrada com TEA, padrão gasoso de 30 ppbv e vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$, (n=3)

Fonte: Autoria própria, (2024)

Os dados obtidos indicam que, entre os tempos de amostragem avaliados (15 minutos, 30 minutos 60 min e 75 min), a coluna C-18 pré-concentrada com TEA, manteve sua eficiência de coleta. Apresentando um aumento linear de absorvância (A) proporcional ao aumento de amostragem, segundo equação (34).

$$A = 0,0022 + 0,0238 \quad R^2 = 0,995 \quad \text{Equação} \quad (34)$$

A medida da absorvância apresenta valores com três algarismos significativos para tempos de amostragens maiores que 30 min. Por outro lado, os tempos de amostragem mais curtos, como o de 15 minutos, apresentaram limitações, já que o sinal de absorvância apresenta apenas dois algarismos significativos e, portanto, aumentando erros relativos de medidas. Esse fato já é esperado, pois tempos muito curtos podem não ser suficientes para capturar uma quantidade significativa de NO₂ no volume de ar amostrado, o que limita sua determinação.

Experimentos foram feitos por Ugucione (2002) utilizando montagem similar ao descrito aqui, e com tempos de amostragem entre que variaram de 15 a 220 min, concentração de NO₂ de 34 ppbv e vazão de amostragem de 0,5 L min⁻¹. Os resultados descritos mostraram que, dentro do intervalo de 30 minutos a 75 min, a coleta do NO₂ foi eficiente, ou seja, sem ultrapassar a capacidade de coleta e retenção do amostrador de NO₂. Ugucione (2002) observou que o tempo de 30 minutos se mostrou adequado, mas o tempo de 60 min foi o que apresentou a melhor combinação de eficiência e precisão. Passaretti (2015) corrobora com os dados apresentados anteriormente, em seus estudos foi utilizado uma vazão de amostragem de 0,5 L min⁻¹ com a concentração de 20 ppb de NO₂ diferentes tempos de amostragem, em um tempo de 60 minutos avaliando diferentes vazões sobre o tempo, garantindo a precisão do NO₂, sem comprometer a capacidade de retenção do amostrador, como evidenciado nos resultados experimentais (91).

Dessa forma, o tempo de amostragem de 60 min foi selecionado para ser utilizado nas medidas de NO₂ utilizando esta metodologia com concentrações na faixa de dezenas de ppb usualmente encontrado em áreas pouco impactadas pelo poluente NO_x. Este valor é amplamente replicado em outros estudos devido à sua boa capacidade de balancear a coleta de uma quantidade suficiente de amostra com a minimização dos efeitos de saturação. O tempo de 1 hora, portanto, oferece uma

janela temporal ideal para medidas de NO₂ com concentrações próximas de 34 ppbv, porém para maiores concentrações é possível trabalhar com um tempo menor de amostragem e concentrações menores pode exigir um tempo maior de coleta.

4.2.3 Curva de analítica de NO₂

Após a realização dos estudos preliminares sobre as variáveis que poderiam influenciar a etapa de amostragem utilizando o método proposto neste trabalho, foi avaliado o comportamento do sinal analítico em função da variação da concentração do analito. As diferentes concentrações de NO₂ foram obtidas por meio de um sistema de geração de atmosfera padrão, conforme ilustrado na Figura 10. Os resultados demonstraram que o sinal de absorvância (A) apresentou uma relação linear com a concentração do padrão gasoso de NO₂ amostrado na faixa de 5 – 100 ppbv (NO₂, ppbv), figura 22.

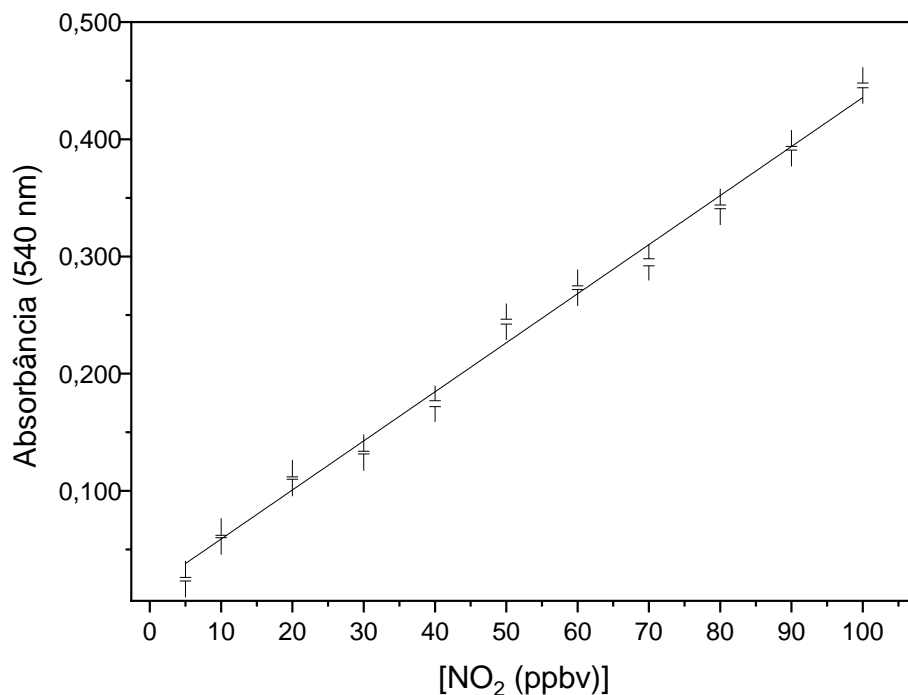


Figura 22 - Curva de Calibração para padrões gasosos de NO₂. Vazão de amostragem de 0,5 L min⁻¹, com tempo de amostragem de 60 mim, com concentrações de (5-100 ppbv) realizados em triplicata (n=3)

Fonte: Autoria própria, (2024)

O resultado apresenta que o sinal analítico (A) medido foi linearmente proporcional a concentração do padrão gasoso de dióxido de nitrogênio amostrado. Este dado pode ser representado pela equação (35).

$$A = (0,0041 \pm 0,00001) \times [\text{NO}_2] + (0,0170 \pm 0,005) \quad R^2 = 0,995 \quad (35)$$

Não se trabalhou com concentrações inferiores a 5 ppbv devido à dificuldade em realizar grandes diluições do padrão gasoso dinâmico. Baixas concentrações de NO_2 exigem grandes volumes de gás diluente (O_2). Medir de grandes vazões de gás em laboratório é difícil e propenso a erros elevados. Trabalhar com padrões gasosos estáticos, ou seja, em um recipiente de volume fixo, evita o erro de diluição. Entretanto, aumenta-se erros relacionados com adsorção da espécie química muito diluídas nas paredes do recipiente (95,96).

O limite de detecção (LD) calculado para o método, foi de 1,4 ppbv. Já o limite de quantificação (LQ) foi de 4,8 ppbv, indicando que o método pode quantificar com precisão concentrações próximas ao limite inferior da curva. Esses resultados demonstram que o método pode ser utilizado para quantificar NO_2 em concentrações usualmente encontradas em ambientes abertos e fechados (tabela 4).

Tabela 4 - Figuras de mérito obtidas para a curva de calibração de NO_2

Valor	Valor
Curva Analítica	$A = (0,0041 \pm 0,00001) \times [\text{NO}_2] + (0,0170 \pm 0,005)$
Faixa de linearidade	5 – 100 ppb
Limite de detecção (LD)	1,4 ppb
Limite de Quantificação (LQ)	4,8
Tempo de amostragem	60 minutos
Vazão de amostragem	0,5 L min ⁻¹

Fonte: autoria própria, (2025)

4.3 AVALIAÇÃO DO PADRÃO GASOSO DE NO OXIDADO E MEDIDO COMO NO₂

4.3.1 Curva analítica de NO oxidado e medido como NO₂

As diferentes concentrações de NO oxidado a NO₂ foram obtidas por meio de um sistema de geração de atmosfera padrão, com o reator em funcionamento fig.15 seção 3.4.2. Os resultados demonstraram que o sinal (A) apresentou uma relação linear com a concentração do padrão gasoso de NO oxidado amostrado que variam de 10 – 100 ppbv de NO oxidado a NO₂ (NO, ppbv), figura 24.

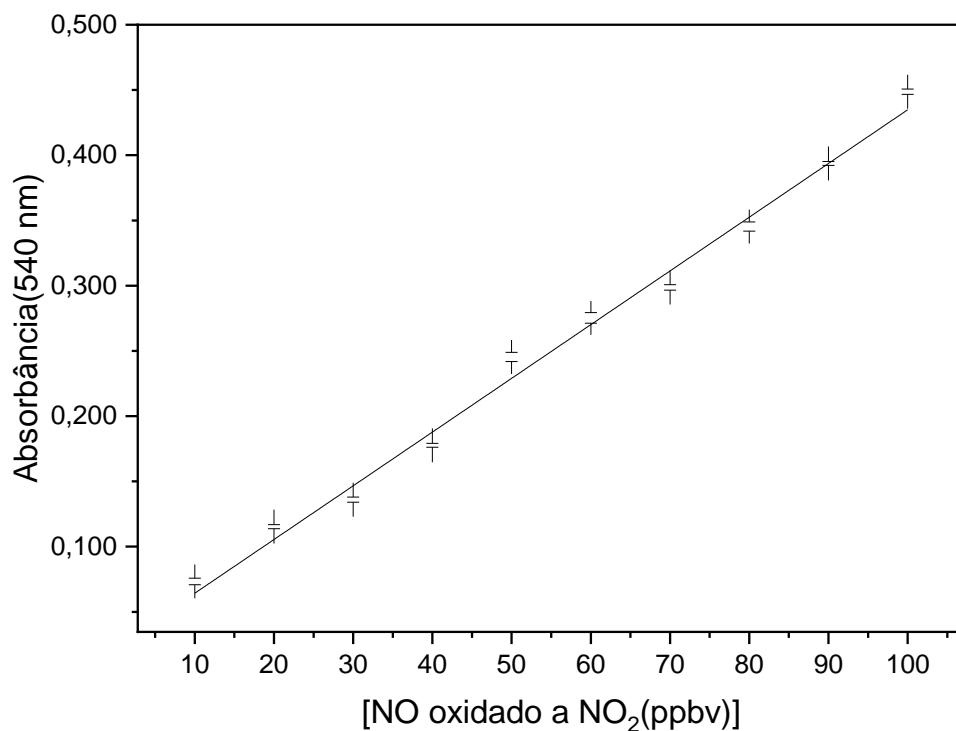


Figura 23 - Curva de calibração do padrão gasoso de NO oxidado no reator a NO₂. Vazão de amostragem de 0,5 L min⁻¹, com tempo de amostragem de 60 min, com concentração de (10-100 ppbv) realizados em triplicata (n=3)
Fonte: Autoria própria, (2024).

O resultado mostra que o sinal analítico (A) foi linearmente proporcional a concentração do padrão gasoso oxidado e amostrado. A equação (36) demonstra essa afirmação.

$$A = (0,0041 \pm 0,00001) \times [\text{NO oxidado}] + (0,023 \pm 0,007)$$

$$R^2 = 0,994 \qquad \text{Equação (37)}$$

O valor de $R^2 = 0,994$, indicando um excelente ajuste linear. As medições foram realizadas em triplicata ($n=3$). O limite de detecção (LD) obtido para o método de oxidação do padrão gasoso de NO foi de 2 ppbv, enquanto o limite de quantificação (LQ) foi de 7 ppbv. Esses valores indicam que o método é capaz de quantificar com precisão concentrações próximas ao limite inferior da curva de calibração. Os resultados demonstram que a técnica é adequada para a quantificação de NO oxidado em concentrações típicas tanto em ambientes abertos quanto fechados.

Com base nos estudos preliminares, observou-se que as equações de calibração obtidas para o dióxido de nitrogênio (NO_2) e para o óxido nítrico oxidado a NO_2 apresentaram uma relação linear significativa entre o sinal analítico (A) e a concentração do analito. Estudos feitos por Ugucione (2002) e Passaretti (2015), destacam a linearidade da relação entre concentração e sinal analítico, especialmente em concentrações baixas e intermediárias de NO_2 .

Esse comportamento linear foi evidenciado pelas equações de calibração descritas nas equações 38 e 39, respectivamente, para o NO_2 e o NO oxidado a NO_2 . Indicando um bom desempenho do método com uma relação direta entre o sinal analítico e as concentrações dos compostos analisados.

$$A_{\text{NO}_2} = 0,0041 [\text{NO}_2] + 0,0170 \quad (R^2 = 0,995) \quad (38)$$

$$A_{\text{NOoxidado}} = 0,0041 [\text{NO}_2] + 0,0231 \quad (R^2 = 0,994) \quad (39)$$

Foi notado que o fator de calibração para o dióxido de nitrogênio (NO_2) foi de 0,0041 e para o óxido nítrico oxidado a NO_2 também foi de 0,0041. Esses valores indicam uma relação proporcional de 1:1 entre as concentrações das espécies químicas NO e NO_2 , o que sugere uma oxidação eficiente do NO a NO_2 no reator de NO_x . Este comportamento é indicativo de que a reação de oxidação de NO a NO_2 ocorre de maneira eficiente e quase sem perdas, demonstrando a eficácia do sistema de oxidação. A consistência entre os fatores de calibração confirma a precisão do método de quantificação, assegurando que a transformação de NO em NO_2 se dá de forma estável, sem interferências ou desvios que possam comprometer a análise quantitativa das concentrações de NO_2 .

. Essa eficiência na conversão é fundamental para assegurar a precisão das medições de NO₂ em sistemas de monitoramento ambiental e no controle de emissões, validando a adequação do reator de NO_x para a aplicação proposta. A Tabela 5 apresenta os índices de desempenho obtidos durante a construção do sistema.

Tabela 5 - Figuras de mérito obtidas para a curva analítica de NO oxidado a NO₂

Valores	Valores
Curva analítica	$A = (0,0041 \pm 0,00001) \times [\text{NO oxidado}] + (0,023 \pm 0,007)$
Faixa de linearidade	10 – 100 ppb
Limite de detecção (LD)	2 ppb
Limite de Quantificação (LQ)	7 ppb
Tempo de amostragem	60 min
Fluxo de amostragem	0,5 L min ⁻¹

Fonte: autoria própria, (2025).

4.4 MEDIDAS DE NO_x

Considerando os resultados dos experimentos será possível utilizar o reator UV e o sistema de amostragem de NO₂ utilizando C-18 impregnada com TEA para determinar NO; NO₂ e NO_x. O protocolo experimental sugerido seria fazer amostragens paralelas. Um dos amostradores coleta o ar o fazendo passar por uma coluna C-18 impregnada com TEA sendo utilizada para a dessorção e tratamento da amostra, seguida pela medição da absorbância, ANO₂, que é proporcional à concentração de NO₂ na atmosfera. A absorbância medida, ANO+NO₂ é representada pela equação (40).

$$A_{NO} = A(NO + NO_2) - A(NO_2) \quad \text{equação} \quad (40)$$

4.5 VALIDAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO REATOR UV E ESTABILIDADE DO NO₂

Na análise de possíveis interferências no sinal analítico quando se trabalha com uma mistura de NO e NO₂ é necessário investigar as interações entre esses dois compostos, pois elas podem causar interferências no sinal. O NO oxidado a NO₂ e o NO₂ podem reagir entre si, formando diferentes espécies reativas, o que pode alterar os resultados das medições do sinal analítico. Para isso foi montado um sistema para gerar concentrações conhecidas da mistura gasosa de NO_x. Utilizou-se a mesma montagem de geração de gás padrão, para gerar padrões gasosos de NO₂ e NO oxidado a NO₂ para avaliar possíveis interferências no sinal analítico. A vazão do gás de diluição foi de 0,5 L min⁻¹ e o tempo de amostragem de 60 min foram utilizados, sendo gerado padrões gasosos de 100 a 70 ppbv de ambos os gases e passados através do reator de oxidação.

Nesta configuração experimental, o tubo de permeação de NO₂ foi ajustado no banho termostático a 30°C, permitindo a liberação controlada de NO₂ em fluxo contínuo. Essa configuração possibilitou a obtenção de padrões gasosos na faixa de 70 a 110 ppbv de NO₂. De forma análoga, para a geração de padrões gasosos contendo NO, utilizou-se um tubo de permeação de NO, no entanto limitado a 25°C, gerando concentrações na faixa de 70 a 110 ppbv .

A amostragem foi realizada por 60 minutos, sob vazão de 0,5 L min⁻¹, garantindo a coleta quantitativa dos gases. Ao longo do período de amostragem, o cartucho foi submetido a um processo de dessorção líquida, seguido da determinação espectrofotométrica de NO₂ via reagente de Griess-Saltzman. Nos ensaios que o padrão inicial era NO, a conversão fotoquímica em NO₂ foi realizada diretamente no reator UV acoplado à linha de amostragem, antes da coleta na coluna C-18.

Tabela 6 - Valores de concentração de NO₂ e NO oxidado no reator na presença de NO₂. Vazão de amostragem 0,5 L min⁻¹ e 60 min de amostragem (n=3)

Concentração (ppbv)	Sinal analítico (NO ₂ - Reator desligado)	Sinal analítico (NO ₂ Reator Ligado)	Sinal analítico (NO convertido a NO ₂ - Reator Ligado)
70	0,292 ± 0,002	0,298 ± 0,007	0,306 ± 0,003
90	0,388 ± 0,006	0,394 ± 0,002	0,397 ± 0,002
110	0,441 ± 0,002	0,443 ± 0,005	0,448 ± 0,002

Fonte: autoria própria, (2024).

Os ensaios de validação do método realizados com padrões gasosos de NO₂ puro e do NO oxidado em NO₂ demonstraram boa estabilidade e eficiência do sistema de amostragem. Na avaliação da estabilidade do NO₂ puro, foi observado que a passagem pelo reator UV não sofreu perdas prejudiciais, o que pode refletir processos de oxidação residual de características de NO a partir do sistema ou dos efeitos de transporte associados à superfície do reator, os resultados obtidos estão dentro da faixa de incerteza do método de amostragem de gás.

Em paralelo, a avaliação da conversão fotoquímica de NO para NO₂ demonstrou alta eficiência do reator UV, com sinais analíticos obtidos para o NO oxidado sendo próximos aos de NO₂ puro nas mesmas concentrações. O conjunto desses dados permite afirmar que o sistema desenvolvido é capaz de quantificar NO_x com boa precisão e sem interferências relevantes, atendendo aos critérios de validação exigidos para metodologias analíticas de gases traço em amostras ambientais.

4.6 UTILIZAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRAGEM DE AR

Uma vez calibrado em ambiente laboratorial, o reator foi agora adaptado para ser testado para fazer medidas de NO_x no ambiente externo ao laboratório (Figura 25). O equipamento é composto de um reator formado por uma lâmpada de UV e tubos de teflon, um rotâmetro de 0,0 – 2,5 L min⁻¹ e uma bomba de sucção do ar atmosférico. Durante a amostragem quando a lâmpada de UV está desligada é feita a medida de NO₂. Ligada a lâmpada, a amostragem agora resulta na medida total de NO + NO₂.



Figura 24 - Reator portátil de NO_x

Fonte: autoria própria (2024)

Os locais de amostragens selecionados foram:

- 1 - Laboratório de Química analítica e Espectrometria, localizado no Instituto de Química campus Araraquara. Sua escolha é caracterizada por ser um ambiente fechado e com presença de diferentes contaminantes característicos do laboratório inclusive o analito gerado através dos tubos de permeação.
- 2 - Parte externa do laboratório, caracterizado por um ambiente com emissão veicular próximo ao estacionamento e a rodovia, localizado na Rua Prof. Francisco Degni, 55 - Quitandinha Araraquara, São Paulo.

Para validar a confiabilidade do método desenvolvido, foram realizadas medições experimentais de NO₂ e NO_x em dois dias distintos (20/12/2024 e 11/01/2025), sendo os resultados comparados com os valores reportados pela CETESB, localizada na Pista de Atletismo - R. Expedicionários do Brasil, S/n - Centro, Araraquara - SP. A conversão das unidades foi feita para garantir compatibilidade, utilizando o fator de conversão padrão de 1 ppbv = 1,88 µg/m³ para NO₂.

A Tabela 7 e 8 apresenta a comparação entre os dados experimentais e os valores da CETESB, evidenciando a variação das concentrações de NO₂ ao longo do dia.

Tabela 7 - Comparação entre NO₂ Experimental e os dados obtidos pela CETESB no Laboratório de Química analítica e Espectrometria (20/12/2024)

Horário	TEMPERATURA °C	NO ₂ Experimental Reator (ug/m ³)	NOx Experimental Reator (ug/m ³)	CETESB NO ₂ (ug/m ³) Média horária
07:00	25 °C	6,00	8,5	11,00
08:00	25 °C	7,3	8,0	11,00
10:00	25 °C	5,4	6,6	7,00
11:00	25 °C	5,8	6,8	5,00
15:00	25 °C	9,7	11,3	7,00
16:00	25 °C	11,2	12,8	9,00

Fonte: autoria própria, (2024)

Tabela 8 - Comparação entre NO₂ Experimental na externa do laboratório temperatura de 24 e CETESB (11/01/2025)

Horário	TEMPERATURA °C	NO ₂ Experimental Reator (ug/m ³)	NOx Experimental Reator (ug/m ³)	CETESB NO ₂ (ug/m ³) Média Horária
07:00	21 °C	15,6	16,1	15,00
08:00	21 °C	11,5	13,0	9,00
10:00	25 °C	9,8	11,0	12,00
11:00	25 °C	8,7	9,3	7,00
15:00	27 °C	7,0	8,1	3,00
16:00	27 °C	7,8	9,2	3,00

Fonte: autoria própria, (2024)

A validação do método experimental foi realizada por meio da comparação das concentrações de NO₂ obtidas com os valores reportados pela CETESB para os mesmos períodos e locais de amostragem. A análise dos resultados, apresentada nas tabelas 7 e 8, demonstra que as medições experimentais apresentaram proximidades com os dados oficiais, com pequenas diferenças observadas na maioria dos horários avaliados.

Os resultados obtidos para as concentrações de NO₂ e NOx nos ambientes interno e externo evidenciam a influência de diferentes fatores na variabilidade dos dados. No laboratório de Química Analítica e Espectrometria, foi observado que as

concentrações de NO_2 variaram entre $5,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $11,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ao longo do dia, enquanto os valores reportados pela CETESB oscilaram entre 5 e $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, indicando uma boa proximidade entre os dados obtidos no ambiente interno.

Um fator determinante para a concentração de NO_2 no ambiente interno do laboratório é a ventilação. A circulação de ar pode influenciar a dispersão e remoção dos poluentes, resultando em variações pontuais nas medições. A taxa de renovação do ar pode ocasionar o acúmulo momentâneo de NO_2 , especialmente em períodos de menor troca de ar, o que explica o aumento das concentrações em horários como 15:00 e 16:00, quando os valores de NO_2 atingiram 9,7 e $11,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. A comparação com os valores da CETESB, que indicaram concentrações de 7 e $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nesses horários, sugere que o sistema de ventilação do laboratório pode ter contribuído para a retenção temporária do poluente, elevando a concentração medida.

No ambiente externo, as concentrações de NO_2 registradas às 07:00 e 08:00 ($15,6$ e $11,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente) refletem a intensificação do tráfego no início da manhã, comportamento típico de áreas urbanas. A comparação com os valores reportados pela CETESB, que indicaram 15 e $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nesses horários, reforça a validade dos dados obtidos pelo método experimental. A baixa variação nos valores pode ser atribuída à localização exata do ponto de amostragem em relação à fonte emissora. Como as estações da CETESB realizam medições em pontos fixos, enquanto o método desenvolvido permite amostragem em locais variáveis, pequenas variações são esperadas devido a fatores como direção do vento e dispersão do poluente (33).

Ao longo do dia, foi verificado uma tendência de redução nas concentrações de NO_2 no ambiente externo, atingindo valores mínimos de $7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ às 15:00 e $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ às 16:00, enquanto os valores da CETESB foram de $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em ambos os horários. Essa diferença pode estar associada à presença de fontes secundárias de NO_2 na região de amostragem, como a conversão fotoquímica de NO em NO_2 sob a influência da radiação solar. Durante a tarde, a intensidade da radiação UV entre 200 e 400 nm é maior, favorecendo a oxidação do NO , o que pode resultar em concentrações de NO_2 superiores às previstas apenas pela emissão veicular direta. Essa conversão fotoquímica pode ser um dos fatores responsáveis pelos valores experimentais ligeiramente superiores aos reportados pela CETESB nesse período.

Outro aspecto relevante é a eficiência do reator portátil na conversão de NO em NO₂ para a determinação de NOx total. A comparação dos valores de NO₂ e NOx revela que, em todas as medições, a concentração de NOx foi superior à de NO₂ isoladamente, como esperado. No entanto, a diferença entre esses valores fornece informações importantes sobre a proporção de NO presente na amostra antes da conversão. No ambiente externo, a diferença entre NO₂ e NOx foi maior nas primeiras horas da manhã, sugerindo uma contribuição significativa de NO proveniente das emissões veiculares recém-geradas (94).

Esses resultados reforçam a importância do método empregado na quantificação de NOx, uma vez que a medição direta apenas de NO₂ poderia levar a interpretações incompletas sobre a dinâmica dos óxidos de nitrogênio na atmosfera. A possibilidade de diferenciar entre NO₂ e NOx permite uma avaliação mais precisa das fontes de emissão e dos processos de conversão química envolvidos.

A validade do método desenvolvido é confirmada pela boa comparação com os dados da CETESB. As pequenas discrepâncias observadas podem ser explicadas por fatores internos do laboratório, como ventilação e presença de fontes secundárias de NO₂, e por fatores externos, como dispersão atmosférica, variação no tráfego veicular e conversão fotoquímica de NO em NO₂. Essas considerações reforçam a robustez da metodologia e sua aplicabilidade no monitoramento ambiental de NOx em diferentes condições.

Durante o período de amostragem, o boletim indicou que o índice de qualidade do ar para NO₂ variava dentro da faixa N1 - Boa (0 – 40 µg/m³), o que corresponde a uma boa qualidade do ar de acordo com os parâmetros estabelecidos. Essa classificação está em boa concordância com as concentrações observadas nos experimentos.

5 CONCLUSÃO

O estudo demonstrou a viabilidade de um método analítico de baixo custo e precisão para a determinação de óxidos de nitrogênio (NO_x) na atmosfera. O sistema proposto, baseado na oxidação de NO em NO₂ por radiação UV, com passagem do gás por um tubo de Teflon[®], seguido de coleta em cartuchos C-18 impregnados com trietanolamina e detecção espectrofotométrica via reagente Griess-Saltzman, apresentou resposta linear na faixa de 5 a 100 ppbv, com coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e coeficiente linear idênticos para NO₂ e NO oxidado a NO₂ (0,0041), indicando uma conversão eficiente no reator. A validação do método, realizada por comparação com os dados adquiridos pela CETESB, demonstrou boa concordância entre os resultados, garantindo a confiabilidade da abordagem proposta.

Os resultados obtidos nos experimentos sobre oxidação do NO, confirmam que, apesar da presença de grupos cromóforos que absorvem parte da radiação UV, o Teflon[®] é eficaz para o processo de oxidação de NO, permitindo que o reator funcione adequadamente para a conversão de NO em NO₂.

As aplicações em campo evidenciaram variações sazonais e diurnas nas concentrações de NO_x, com picos nos períodos de maior tráfego veicular, corroborando dados obtidos por redes de monitoramento ambiental, como a CETESB. Dentre as vantagens do método, destacam-se sua simplicidade operacional, o baixo consumo de reagentes e a possibilidade de implementação em diferentes contextos ambientais sem a necessidade de equipamentos sofisticados e de alto custo. Diante dos resultados obtidos, o método desenvolvido representa uma alternativa promissora para o monitoramento ambiental de NO_x.

REFERÊNCIAS

- (1) LENZI, E.; FAVERO, L. B. **Introdução à Química da Atmosfera - Ciência, Vida e Sobrevivência | Grupo GEN**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros técnicos de científicos Editora Ltda., 2019. v. 1
- (2) C. DIAS, A. A.; ANDRADE-NETO, A. V; MILITÃO, M. S. R. **A Atmosfera Terrestre: composição e estrutura**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/236633175>>.
- (3) FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. **Science (New York, N.Y.)**, v. 276, n. 5315, p. 1045–1052, 16 maio 1997.
- (4) BROWNE, E. C.; COHEN, R. C. Effects of biogenic nitrate chemistry on the NO_x lifetime in remote continental regions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 24, p. 11917–11932, 2012.
- (5) PERRING, A. E.; PUSEDE, S. E.; COHEN, R. C. An observational perspective on the atmospheric impacts of alkyl and multifunctional nitrates on ozone and secondary organic aerosol. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 5848–5870, 14 ago. 2013.
- (6) ROCHA, C. G.; CARDOSO, A. A. Gases De Nitrogênio Reativo Como Precursores Do Aerossol Atmosférico: Reações De Formação, Processos De Crescimento E Implicações Ambientais. **Química Nova**, v. 44, n. 4, p. 460–472, 21 jun. 2021.
- (7) ROBERTS, J. M.; ROBERTS; M., J. The atmospheric chemistry of organic nitrates. **AtmEn**, v. 24, n. 2, p. 243–287, 1990.
- (8) SPATARO, F.; IANNIELLO, A. Sources of atmospheric nitrous acid: State of the science, current research needs, and future prospects. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 64, n. 11, p. 1232–1250, 2014.
- (9) DAY, D. A. et al. A thermal dissociation laser-induced fluorescence instrument for in situ detection NO₂, peroxy nitrates, alkyl nitrates, and HNO₃. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 107, n. 5–6, 27 mar. 2002.
- (10) SU, H. et al. Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals. **Science (New York, N.Y.)**, v. 333, n. 6049, p. 1616–1618, 16 set. 2011.
- (11) PERRING, A. E.; PUSEDE, S. E.; COHEN, R. C. An observational perspective on the atmospheric impacts of alkyl and multifunctional nitrates on ozone and secondary organic aerosol. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 5848–5870, 14 ago. 2013.
- (12) **RESOLUÇÃO Nº 491, DE 19 DE NOVEMBRO DE 2018 - Imprensa Nacional**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603>. Acesso em: 20 out. 2024.

- (13) VORMITTAG, E. D. M. P. A. D. A. et al. Análise do monitoramento da qualidade do ar no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 35, n. 102, p. 7–30, 23 ago. 2021.
- (14) ALLEGRINI, I.; IANNIELLO, A.; VALENTINI, F. Environmental air pollution: an anthropogenic or a natural issue? **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Membrane Technologies in Environmental Protection and Public Health: Challenges and Opportunities**, p. 1–38, 1 jan. 2023.
- (15) Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**, 2000.
- (16) ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2ª ed. [s.l.] Bookman, 2009. v. 1
- (17) YANG, L. E.; HOFFMANN, P.; SCHEFFRAN, J. Health impacts of smog pollution: the human dimensions of exposure. **The Lancet Planetary Health**, v. 1, n. 4, p. e132–e133, 1 jul. 2017.
- (18) APARECIDA MARTINS, C.; AURÉLIO FERREIRA, M. VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DE NO_x NA COMBUSTÃO. [s.d.].
- (19) FILHO, R. V.; PAULO, S.; PAULO-SP, S. Emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) na combustão industrial. **Revista IPT: Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 3, 2016.
- (20) ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. [s.d.].
- (21) LI, H. C. Smog and Air Pollution: Journalistic Criticism and Environmental Accountability in China. **Journal of Rural Studies**, v. 92, p. 510–518, 1 maio 2022.
- (22) BONINGARI, T.; SMIRNIOTIS, P. G. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 13, p. 133–141, 1 ago. 2016.
- (23) RIBEIRO, H.; ASSUNÇÃO, J. V. DE. Efeitos das queimadas na saúde humana. **Estudos Avançados**, v. 16, n. 44, p. 125–148, abr. 2002.
- (24) CÉSAR, A. C. G.; CARVALHO, J. A.; NASCIMENTO, L. F. C. Association between NO_x exposure and deaths caused by respiratory diseases in a medium-sized Brazilian city. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 48, n. 12, p. 1130, 1 dez. 2015.
- (25) LIMONGELI GURGUEIRA, G. et al. Óxido nítrico inalatório: considerações sobre sua aplicação clínica. **Jornal de Pneumologia**, v. 29, n. 5, p. 325–331, out. 2003.
- (26) ABDO ARBEX, M. et al. A poluição do ar e o sistema respiratório* Air pollution and the respiratory system Artigo de Revisão. **J Bras Pneumol**, v. 38, n. 5, p. 643–655, 2012.

- (27) AMIN, M. B.; HUSAIN, T. Kuwaiti oil fires — Air quality monitoring. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 13, p. 2261–2276, 1 jul. 1994.
- (28) GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement-environmental response. **Volume 9, Issue 2, Pages 235 - 252**, v. 9, n. 2, p. 235–252, 1995.
- (29) THOMPSON, R. L. et al. Acceleration of global N₂O emissions seen from two decades of atmospheric inversion. **Nature Climate Change**, v. 9, n. 12, p. 993–998, 1 dez. 2019.
- (30) DE VRIES, W. Impacts of nitrogen emissions on ecosystems and human health: A mini review. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 21, p. 100249, 1 jun. 2021.
- (31) RESOLUÇÃO Nº 506, DE 5 DE JULHO DE 2024 - RESOLUÇÃO Nº 506, DE 5 DE JULHO DE 2024. 2024.
- (32) Relatório-de-Qualidade-do-Ar-2019. [s.d.].
- (33) CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2023**. São Paulo: [s.n.].
- (34) **Impacts of air pollution on ecosystems in Europe | European Environment Agency's** . [s.l: s.n.].
- (35) WORLD HEALTH ORGANIZATION 2021. **WHO global air quality guidelines**. [s.l: s.n.].
- (36) TITULAR JOSÉ EDUARDO CAMPOS DE OLIVEIRA FARIA, P. **NATASHA SCHMITT CACCIA SALINAS LEGISLAÇÃO E POLÍTICAS PÚBLICAS A Lei enquanto Instrumento de Ação Governamental**. [s.l: s.n.].
- (37) PROCONVE: PROGRAMA DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DO AR POR VEÍCULOS AUTOMOTORES. [s.d.].
- (38) **EMISSIONES VEICULARES NO ESTADO DE SÃO PAULO**. [s.l.] São Paulo, 2024.
- (39) Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. 2011.
- (40) NOXON J. F. Nitrogen Dioxide in the Stratosphere and Troposphere Measured by Ground -Based Absorption Spectroscopy. **Science**, v. 189, p. 547–549, 1975.
- (41) DOOLY, G.; FITZPATRICK, C.; LEWIS, E. Deep UV based DOAS system for the monitoring of nitric oxide using ratiometric separation techniques. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, n. 1, p. 317–323, 28 ago. 2008.
- (42) ZHANG, X. et al. Peroxyacetic acid in urban and rural atmosphere: concentration, feedback on PAN-NO_x cycle and implication on radical chemistry. **Atmos. Chem. Phys**, v. 10, p. 737–748, 2010.

- (43) NAVAS, M. J.; JIMÉNEZ, A. M.; GALÁN, G. Air analysis: Determination of nitrogen compounds by chemiluminescence. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 21, p. 3603–3608, 1997.
- (44) PUGEN, Y. et al. Determination of Nitrogen Oxides with Rhodamine B by Fluorescence Quenching Method. *International Journal of Spectroscopy*, v. 2011, n. 1, jan. 2011.
- (45) WENDEL, G. J. et al. Luminol-Based Nitrogen Dioxide Detector. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 6, p. 937–940, 1983.
- (46) BURKHARDT, M. R. et al. Gas Chromatographic Method for Measuring Nitrogen Dioxide and Peroxyacetyl Nitrate in Air without Compressed Gas Cylinders. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 8, p. 816–819, 1 abr. 1988.
- (47) KEBABIAN, P. L.; HERNDON, S. C.; FREEDMAN, A. Detection of nitrogen dioxide by cavity attenuated phase shift spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 724–728, 15 jan. 2005.
- (48) KEBABIAN, P. L. et al. A practical alternative to chemiluminescence-based detection of nitrogen dioxide: Cavity attenuated phase shift spectroscopy. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 16, p. 6040–6045, 15 ago. 2008.
- (49) MASSOLI, P. et al. Aerosol Light Extinction Measurements by Cavity Attenuated Phase Shift (CAPS) Spectroscopy: Laboratory Validation and Field Deployment of a Compact Aerosol Particle Extinction Monitor. **Aerosol Science and Technology**, v. 44, n. 6, p. 428–435, jun. 2010.
- (50) YU, Z. et al. Direct Measurement of Aircraft Engine Soot Emissions Using a Cavity-Attenuated Phase Shift (CAPS)-Based Extinction Monitor. **Aerosol Science and Technology**, v. 45, n. 11, p. 1319–1325, nov. 2011.
- (51) CHAO, C. Y. H.; LAW, A. A study of personal exposure to nitrogen dioxide using passive samplers. **Building and Environment**, v. 35, n. 6, p. 545–553, 1 ago. 2000.
- (52) KROCHMAL, D.; KALINA, A. Measurements of nitrogen dioxide and sulphur dioxide concentrations in urban and rural areas of Poland using a passive sampling method. **Environmental Pollution**, v. 96, n. 3, p. 401–407, 1 jan. 1997.
- (53) CAMPOS, V. P. et al. Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 872–875, jul. 2006.
- (54) SWAANS, W. et al. Laboratory and field validation of a combined NO₂–SO₂ Radiello passive sampler. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 9, n. 11, p. 1231–1240, 1 nov. 2007.
- (55) MELCHERT, W. R.; CARDOSO, A. A. Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 365–367, 2006.

- (56) ARBEX, M. A. et al. Indoor NO₂ air pollution and lung function of professional cooks. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 40, n. 4, p. 527–534, 2007.
- (57) SOUZA, P. A. F.; FRANCISCO, K. C. A.; CARDOSO, A. A. Desenvolvimento De Amostrador Passivo Sensível Para Monitoramento De Poluição Atmosférica Por Dióxido De Nitrogênio. **Química Nova**, v. 40, n. 10, p. 1233–1237, 1 out. 2017.
- (58) KOSHIZAKI, N.; OYAMA, T. Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 66, n. 1–3, p. 119–121, 25 jul. 2000.
- (59) YOO, J.; CHATTERJEE, S.; WACHSMAN, E. D. Sensing properties and selectivities of a WO₃/YSZ/Pt potentiometric NO_x sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 122, n. 2, p. 644–652, 26 mar. 2007.
- (60) HOA, N. D.; VAN QUY, N.; KIM, D. Nanowire structured SnO_x–SWNT composites: High performance sensor for NO_x detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 142, n. 1, p. 253–259, 12 out. 2009.
- (61) LIN, C. Y. et al. Fabrication of NO_x gas sensors using In₂O₃–ZnO composite films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 146, n. 1, p. 28–34, 8 abr. 2010.
- (62) SHIMIZU, K. ICHI et al. Impedancemetric gas sensor based on Pt and WO₃ co-loaded TiO₂ and ZrO₂ as total NO_x sensing materials. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 130, n. 2, p. 707–712, 28 mar. 2008.
- (63) NUNDY, S. et al. Flower-shaped ZnO nanomaterials for low-temperature operations in NO_x gas sensors. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 5706–5714, 1 abr. 2020.
- (64) MIURA, N.; NAKATOU, M.; ZHUIYKOV, S. Impedancemetric gas sensor based on zirconia solid electrolyte and oxide sensing electrode for detecting total NO_x at high temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 93, n. 1–3, p. 221–228, 1 ago. 2003.
- (65) HAN, J. et al. Enhanced NO_x Gas Sensing Properties of Ordered Mesoporous WO₃/ZnO Prepared by Electroless Plating. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 9, p. 1701167, 1 maio 2018.
- (66) SRIVASTAVA, S. Study of gas sensor detection for NO_x Gas: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, n. Part 2, p. 3709–3712, 1 jan. 2021.
- (67) CAIRNS, J. ; H. R. M. **Instrumental analysis of pollutants**. New York: Elsevier, 1991.
- (68) CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A.; ROCHA, J. C. Gotas suspensas: uma proposta para amostragem e análise de gases traços da atmosfera. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 217–220, 1998.

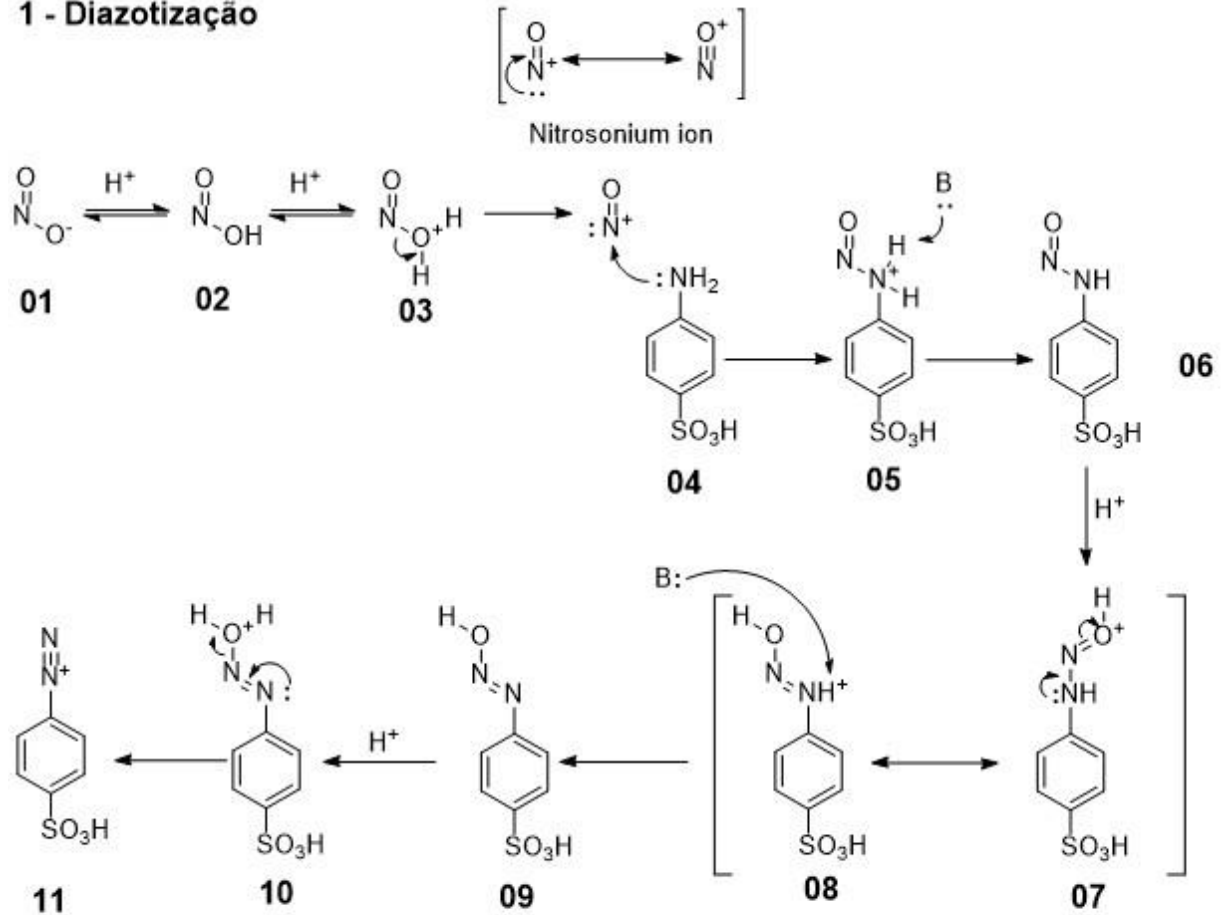
- (69) NAMIEŚNIK, J. Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere. **Talanta**, v. 35, n. 7, p. 567–587, 1 jul. 1988.
- (70) PLATONOV, I. A. et al. **Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures. Journal of Analytical Chemistry** Pleiades Publishing, , 2018.
- (71) CARDOSO, A. A.; PITOMBO, L. R. M. ALGUNS MÉTODOS PARA PREPARAÇÃO DE MISTURAS PADRÕES DE GASES E VAPORES. **Química Nova**, v. 12, n. 2, p. 148–154, 1989.
- (72) LEVAGGI, D. A. et al. Quantitative Separation of Nitric Oxide from Nitrogen Dioxide at Atmospheric Concentration Ranges. **Environmental Science and Technology**, v. 6, n. 3, p. 250–252, 1 mar. 1972.
- (73) AOYAMA, T.; YASHIRO, T. Analytical study of low-concentration gases : IV. Investigation of the reaction by trapping nitrogen dioxide in air using the triethanolamine method. **Journal of Chromatography A**, v. 265, n. C, p. 69–78, 1 jan. 1983.
- (74) NONOMURA, M. et al. Ion chromatographic determination of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide after collection in absorption bottles. **Journal of Chromatography A**, v. 739, n. 1–2, p. 301–306, 19 jul. 1996.
- (75) SALTZMAN, B. E. Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere. **Analytical Chemistry**, v. 26, n. 12, p. 1949–1955, 1 dez. 1954.
- (76) IZUMI, K.; UTIYAMA, M.; MARUO, Y. Y. Colorimetric NO_x sensor based on a porous glass-based NO₂ sensing chip and a permanganate oxidizer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 216, p. 128–133, 1 set. 2015.
- (77) FILHO, J. P.; COSTA, M. A. M.; CARDOSO, A. A. A Micro-impinger Sampling Device for Determination of Atmospheric Nitrogen Dioxide. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 19, n. 11, p. 2597–2603, 1 nov. 2019.
- (78) TANAKA, T. et al. Coloration reactions between NO₂ and organic compounds in porous glass for cumulative gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 47, n. 1–3, p. 65–69, 30 abr. 1998.
- (79) NAGASHIMA, K.; NAKANO, N. Improvement of a monitoring tape for nitrogen dioxide in air. **Talanta**, v. 49, n. 2, p. 305–308, 1 jun. 1999.
- (80) UENO, Y.; AJITO, K.; MARUO, Y. Y. Study of reactor-NO₂-gas diffusion in a porous glass chip by near-infrared Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 11, p. 2341–2345, 20 maio 2002.
- (81) LIU, S.; DASGUPTA, P. K. Liquid Droplet. A Renewable Gas Sampling Interface. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 13, p. 2042–2049, 1 jul. 1995.
- (82) CARDOSO, A. A.; DASGUPTA, P. K. Analytical Chemistry in a Liquid Film/Droplet. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 15, p. 2562–2566, 1 ago. 1995.

- (83) FÀBREGA, C. et al. Highly Specific and Wide Range NO₂ Sensor with Color Readout. **ACS Sensors**, v. 2, n. 11, p. 1612–1618, 22 nov. 2017.
- (84) MILANI, M. R.; DASGUPTA, P. K. Measurement of nitrogen dioxide and nitrous acid using gas-permeable liquid core waveguides. **Analytica Chimica Acta**, v. 431, n. 2, p. 169–180, 15 mar. 2001.
- (85) OHYAMA, T. et al. A ppb-level NO₂ detection system using coloration reactions in porous glass and its humidity dependence. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 64, n. 1–3, p. 142–146, 10 jun. 2000.
- (86) PASSARETTI FILHO, J.; DA SILVEIRA PETRUCI, J. F.; CARDOSO, A. A. Development of a simple method for determination of NO₂ in air using digital scanner images. **Talanta**, v. 140, p. 73–80, 1 ago. 2015.
- (87) UGUCIONE, C.; DE MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A. Avaliação de NO₂ na atmosfera de ambientes externos e internos na cidade de Araraquara, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1829–1833, 2009.
- (88) LODGE, JR. **Methods of Air Sampling and Analysis**. 3rd Edition ed. Michigan: Lewis Publishers, 1988.
- (89) UGUCIONE, C.; DE MELLO DIAS MACHADO ARNALDO ALVES CARDOSO, C. **Avaliação De NO₂ Na Atmosfera De Ambientes Externos E Internos Na Cidade De Araraquara, São Paulo. Química Nova**. [s.l: s.n.].
- (90) UGUCIONE, C.; GOMES NETO, J. DE A.; CARDOSO, A. A. Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna de c-18. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 352–357, maio 2002.
- (91) FILHO PASSARETTI, J. **Análise de imagens digitais para fins analíticos: Aplicações ambientais e tecnológicas**. Araraquara: Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, 28 ago. 2015.
- (92) BERGMAN, R. S. Germicidal UV Sources and Systems. **Photochemistry and Photobiology**, v. 97, n. 3, p. 466, 1 maio 2021.
- (93) PRIMC, G. Recent Advances in Surface Activation of Polytetrafluoroethylene (PTFE) by Gaseous Plasma Treatments. **Polymers 2020, Vol. 12, Page 2295**, v. 12, n. 10, p. 2295, 7 out. 2020.
- (94) JAROSZYŃSKA-WOLIŃSKA, J. The reaction mechanism of ozone with the NO and NO₂ oxides. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 952, n. 1–3, p. 74–83, 30 jul. 2010.
- (95) BARRATT, R. S. The preparation of standard gas mixtures. A review. **Analyst**, v. 106, n. 1265, p. 817–849, 1 jan. 1981.

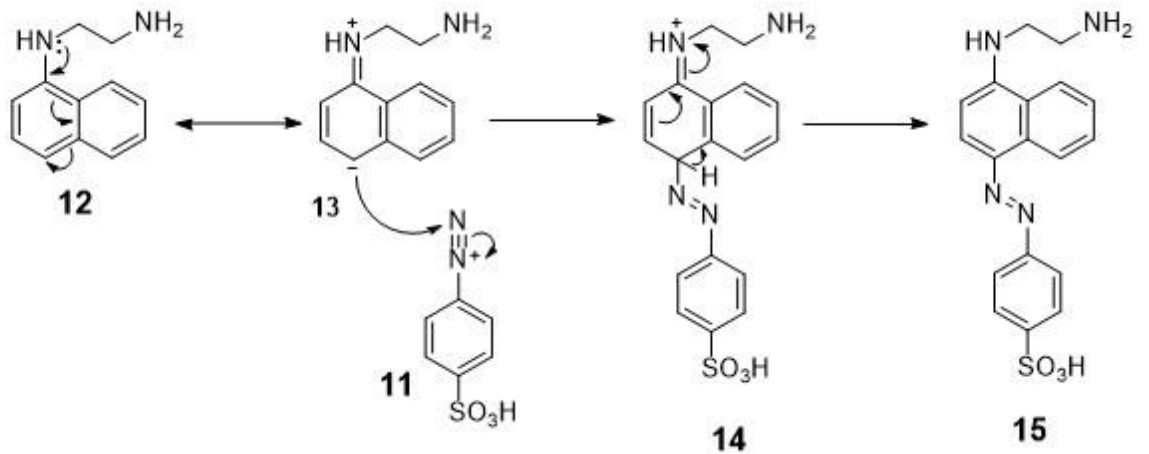
- (96) KOMAL; SONI, D. A review on preparation methods and measurement techniques of reference gas mixtures. *Microchemical Journal*, v. 197, p. 109742, 1 fev. 2024.

APÊNDICE A – MECANISMO DE REAÇÃO DE GRIESS-SALTZMAN (GS)

1 - Diazotização



2 - Acoplamento diazo



APÊNDICE B – TUBOS DE PERMEAÇÃO DE NO₂ (a) e NO (b)



APÊNDICE C – Cartucho de Pré-Concentração C-18 (A) e Calibrador de fluxo de vazão para bombas de amostragem Gilibrator II (B)



APÊNDICE D – SISTEMA DE GERAÇÃO DE GÁS PADRÃO

