

## Amostragens passiva e ativa para determinação de dióxido de nitrogênio na troposfera

### Passive and active sampling for determination of nitrogen dioxide in the troposphere

#### RESUMO

**Maria Eduarda Negrello**  
[mnegrello@alunos.utfpr.edu.br](mailto:mnegrello@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Curitiba, Paraná, Brasil.

**Erika Pereira Felix**  
[erikafelix@utfpr.edu.br](mailto:erikafelix@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Curitiba, Paraná, Brasil.

**Beatriz Mulek da Conceição**  
[beatrizmulek@alunos.utfpr.edu.br](mailto:beatrizmulek@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Curitiba, Paraná, Brasil.

**Luis Afonso Esquiaqui Marín**  
[luisesquiaquimarin@gmail.com](mailto:luisesquiaquimarin@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Curitiba, Paraná, Brasil.

O dióxido de nitrogênio é um dos poluentes mais preocupantes da troposfera, visto que participa de reações fotoquímicas que provocam a formação de ácido nítrico e de ozônio, que são extremamente danosos. Considerando os riscos desse poluente, este trabalho busca determinar a concentração de  $\text{NO}_2$ , através do uso de amostragens ativa e passiva. A amostragem ativa ocorre com o uso de bombas que controlam a vazão de ar atmosférico, enquanto a amostragem passiva funciona por meio da difusão do analito até o meio sorvente, que é impregnado com um reagente seletivo ao analito. Ambas as amostragens se mostraram eficientes, a ativa para coletas curtas e a passiva para coletas longas; além disso, todas as curvas analíticas apresentaram boa linearidade ( $R^2 > 0,99$ ). Os resultados obtidos demonstraram concentrações de  $\text{NO}_2$  menores do que as estabelecidas pelo CONAMA, assim sendo a concentração do gás nos ambientes estudados não deve conferir riscos à saúde e ao ambiente, de acordo com os padrões de qualidade do ar aceitos no país.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ar - Poluição. Amostragem. Espectrofotometria.

#### ABSTRACT

The carbon dioxide is one of the most worrying pollutants in the troposphere, since this element takes part of the photochemical reactions that causes the formation of nitric acid and ozone, which are extremely harmful. Considering the risks of this pollutant, this research pursues to quantify the  $\text{NO}_2$  through the use of active and passive samplers. The active sampling is done by using bombs that control the flow rate of atmospheric air, while the passive sampling works through the diffusion of analyte to the selective absorbent means. Both of the samplers proved to be efficient: the active for short samplings and the passive for longer ones. In addition, all analytical curves showed good linearity ( $R^2 > 0,99$ ). Besides, the results obtained showed that the concentrations of  $\text{NO}_2$  in the studied places should not be harmful to health or the environment, since they were lower than those established by CONAMA as an accepted air quality standard in the country.

**KEYWORDS:** Air - Pollution. Sampling. Spectrophotometry.

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

O controle da concentração de gases poluentes e tóxicos na atmosfera vem se mostrando cada vez mais necessário, uma vez que a poluição atmosférica em grandes centros urbanos, advinda de inúmeros processos industriais, tem se agravado com o passar dos anos. Dentre esses, o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), que se apresenta como um gás de coloração castanha e com alto potencial corrosivo, emitido para a atmosfera principalmente através da queima de combustíveis no motor de veículos ou em fornos industriais, onde a temperatura é muito elevada (BAIRD & CANN, 2011). Entretanto, sua principal fonte é indireta e envolve a reação de oxidação do óxido nítrico (NO) pelo ozônio ( $\text{O}_3$ ), conforme Reação (1) (ROCHA *et al.* 2009; SPIRO & STIGLIANI, 2009).



O  $\text{NO}_2$  também é irritante para o pulmão, podendo causar inflamações no sistema respiratório se inalado. Além disso, é a molécula precursora de  $\text{O}_3$  na troposfera, uma vez que, ao ser fotolizada, gera oxigênio atômico que, ao reagir com o molecular, produz  $\text{O}_3$  (MANAHAN, 2013). O dióxido de nitrogênio também está relacionado com a chuva ácida, visto que ao reagir com radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) produz ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), um dos principais compostos da mesma (BAIRD & CANN, 2011).

Levando em conta os riscos decorrentes da exposição ao  $\text{NO}_2$ , tanto para a saúde quanto para o ambiente, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabeleceu limites máximos de concentração desse poluente. Sendo assim, tais limites foram definidos como  $200 \mu\text{g m}^{-3}$ , para o intervalo de uma hora de exposição e  $40 \mu\text{g m}^{-3}$ , considerando a média aritmética anual (CONAMA, resolução n°491, 2018).

A coleta de  $\text{NO}_2$  na atmosfera pode ser realizada com o uso de amostradores ativos e passivos. As coletas ativas têm a vantagem de demandar tempos mais curtos, devido ao uso de bombas de sucção, e baseiam-se no volume de ar coletado para a quantificação. Enquanto as coletas realizadas com os amostradores passivos necessitam de tempos mais longos, pois o funcionamento desse tipo de amostrador tem como princípio a difusão do analito até o meio sorvente, o qual é impregnado com um reagente seletivo, como é o caso de trietanolamina (TEA), usada na coleta de  $\text{NO}_2$  (HEINDRICKSON & DAMASIO, 2019).

Os amostradores passivos vêm sendo amplamente empregados em áreas externas, uma vez que são baratos e de fácil manuseio. Isso possibilita a distribuição de réplicas simultâneas em uma região maior, propiciando a avaliação da distribuição espacial do poluente e, assim, inferir sobre possíveis fontes de emissão (FELIX *et al.*, 2019; HEINDRICKSON & DAMASIO, 2019).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para esse estudo, a solução impregnante foi inicialmente preparada pela mistura de 5,5 mL de TEA (Lafan), 1,8 mL de etilenoglicol (Alphatec) e 12,5 mL de acetona (Quimidrol) em um tubo Falcon; em seguida, foi adicionada água ultrapura até o volume final de 50 mL. Posteriormente, ocorreu o preparo do reagente de Griess-Saltzman, a partir da mistura (1:10 v/v) da solução de N-(1-naftil)

etilenodiamina (Sigma-Aldrich)  $0,022 \text{ mol L}^{-1}$  com a solução de sulfanilamida (Biotec)  $0,465 \text{ mol L}^{-1}$ . Por último, foram preparadas as soluções estoque e de trabalho de nitrito de sódio. A solução estoque de nitrito, com concentração  $2,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , foi preparada diariamente por dissolução de  $0,0015 \text{ g}$  de nitrito de sódio (Biotec) em  $100 \text{ mL}$  de água. Em seguida, as soluções de trabalho, com concentrações adequadas para cada coleta, foram preparadas por diluição em água. Em todo o procedimento, foi utilizada água ultrapura com resistividade específica de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  (Millipore Direct-Q 5UV).

Para a coleta do  $\text{NO}_2$  no ambiente, papéis de filtro quantitativo (Unifil,  $\varnothing 15 \text{ cm}$ , C41 Faixa preta) foram cortados, de acordo com o tamanho dos amostradores, e descontaminados com água ultrapura por 24h, trocando a água uma vez; depois ficaram submersos em solução impregnante de TEA (11% v/v) em etilenoglicol (3,6% v/v) e acetona (25% v/v) por 24h. Posteriormente foram secos em dessecador por 24 h e congelados a  $-6^\circ\text{C}$  até o momento de amostragem.

No processo de amostragem, os filtros foram inseridos em amostradores passivos do tipo Ogawa® (Ogawa & Company, Pompano Beach, FL, USA), e cortados com  $15 \text{ mm}$  de diâmetro, com auxílio de um cortador de papel (OGAWA, 2006). Na amostragem ativa, foram usados cassetes de plástico (Gilian, CT300) com filtros cortados com  $37 \text{ mm}$  de diâmetro, conectados a bombas de sucção (Sensidyne GilAir 5, St. Petersburg, USA) ajustadas para o controle da vazão de ar atmosférico de um litro por minuto.

As amostragens foram realizadas em dois locais diferentes, entre os meses de novembro e dezembro de 2019. O primeiro local escolhido foi o campus da UTFPR, situado na Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 – Ecoville – Curitiba, PR ( $25^\circ 26' 35.2''\text{S}$   $49^\circ 21' 14.5''\text{W}$ ), no qual foram feitas duas coletas em diferentes datas; o segundo ambiente avaliado foi uma carvoaria, localizada em Ipiranga, na região dos Campos Gerais do Paraná.

As primeiras amostragens, tanto ativa (realizada no dia 19/11/2019 com duas horas de duração), quanto passiva (realizada entre 25/11/2019 e 03/12/2019), foram feitas em triplicata na UTFPR. Ambas utilizaram seis amostradores, sendo três envoltos em papel alumínio para controle (“branco”), conforme é mostrado na Figura 1.

Figura 1- Sistema de coleta ativa para  $\text{NO}_2$ .



1a) Amostradores expostos ao ar. b) Amostradores “brancos”. Fonte: Autoria própria (2019).

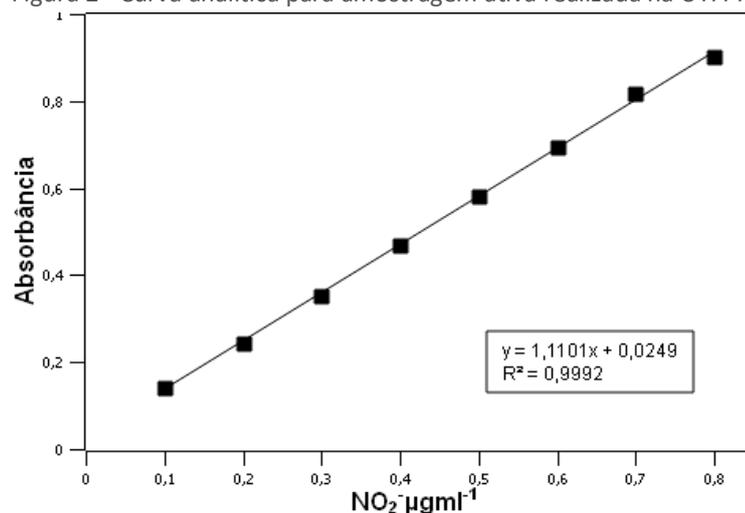
Para as coletas realizadas no dia 10/12/2019 na carvoaria em Ipiranga (PR), o mesmo procedimento de preparo dos filtros e montagem do sistema foi estabelecido, tanto para amostragens ativas quanto para passivas. Os tempos de amostragem foram de três horas nas coletas passivas, e variaram de 45 a 128 minutos nas coletas ativas. Na carvoaria, os dispositivos de amostragem foram estrategicamente dispostos em diferentes locais, com a finalidade de comparar a liberação de  $\text{NO}_2$  nas etapas de produção e fora delas. Assim, foram estabelecidos dois pontos no entorno dos fornos e um localizado a aproximadamente 10 metros deles.

Após as coletas, os filtros foram tratados com 4 mL de água ultrapura e levados à mesa agitadora (Solab, SL-180/DT) por 10 minutos; em seguida foi adicionado 1 mL de reagente colorimétrico de Griess-Saltzman (SALTZMAN, 1954). Após o tempo de reação, o produto colorimétrico foi submetido a leitura por espectrofotometria UV-vis, na qual o corante teve sua absorbância monitorada em 540 nm do espectro eletromagnético. Para a análise quantitativa, foi preparada uma curva analítica para cada amostragem, com soluções padrão de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) de concentrações variando de 0,002 a 0,8  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , ou seja, na mesma faixa daquela esperada nos pontos de coleta (SKOOG *et al.*, 2014).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira coleta realizada explorou o método de amostragem ativa. Ela ocorreu na UTFPR no dia 19/11/2019 e teve duração de duas horas. Com essa coleta não foi possível quantificar o  $\text{NO}_2$ , visto que as absorbâncias encontradas nas amostras ficaram fora da faixa linear da curva construída no espectrofotômetro. A diferença de sinais analíticos entre as médias das amostras e o “branco” ficaram abaixo do primeiro ponto da curva analítica, representada pela Figura 2.

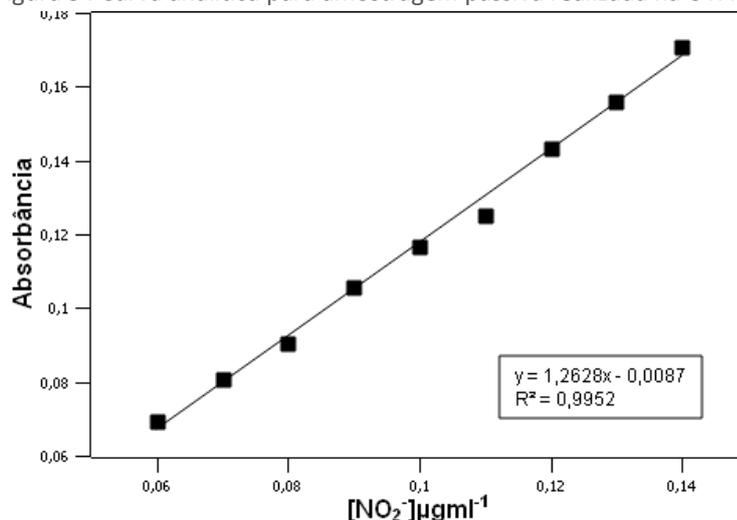
Figura 2 - Curva analítica para amostragem ativa realizada na UTFPR.



Fonte: Autoria própria (2019).

A segunda coleta foi realizada através da amostragem passiva, também na UTFPR, de 25 de novembro a 03 de dezembro de 2020. Como referência para os cálculos de concentração, foi utilizada a curva analítica apresentada na Figura 3.

Figura 3 . Curva analítica para amostragem passiva realizada na UTFPR.



Fonte: Autoria própria (2019).

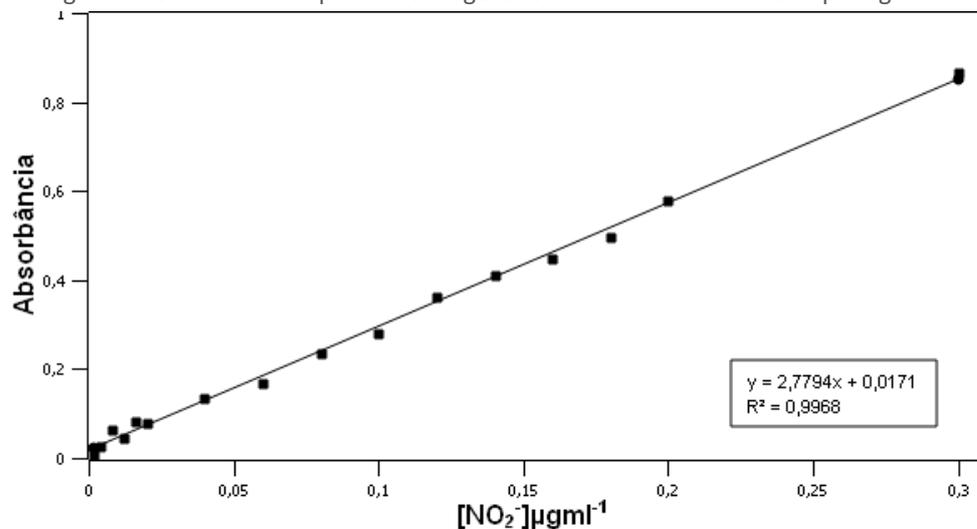
De acordo com a curva apresentada na Figura 3, é possível verificar uma boa resposta linear na faixa entre 0,06 e 0,14 µg mL<sup>-1</sup>, uma vez que o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) foi 0,9952. Através da equação da reta da Figura 3, juntamente com a equação de Fick (Equação 1), foi possível calcular a concentração de dióxido de nitrogênio na atmosfera da universidade, referente ao período de coleta. A concentração obtida foi de 6,3 µg m<sup>-3</sup> (3,4 ppbv), com coeficiente de variação (CV%) menor que 2,0%, o que comprova a precisão do procedimento.

$$c = \frac{Qz}{(\pi)Dr^2t} \quad (1)$$

Onde C é a concentração do composto, Q é a quantidade de substância ou massa, z é o comprimento do caminho de difusão do amostrador (0,9 cm), D é o coeficiente de difusão do NO<sub>2</sub> (0,1595 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), r é o raio do filtro (0,75cm) e t é o tempo de coleta.

A última coleta foi realizada em 10/12/2019 na carvoaria localizada em Ipiranga, na região dos Campos Gerais do Paraná, onde foram adotadas amostragens passiva e ativa. Baseando-se nas concentrações padrão de nitrito, foi possível obter a curva analítica representada pela Figura 4, usada para todos os cálculos referentes a carvoaria. A curva analítica apresentou uma boa correlação (R<sup>2</sup> > 0,99), ou seja, o sinal analítico aumentou linearmente com a concentração.

Figura 4 - Curva analítica para amostragens realizadas na carvoaria em Ipiranga- PR.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na carvoaria, as amostragens passivas tiveram duração de três horas e os resultados não foram satisfatórios, visto que apenas duas amostragens foram passíveis de quantificação: as coletas feitas em replicata no forno 6 (n = 3) e a de um trabalhador, cuja concentração de NO<sub>2</sub> obtida foi de 0,74 µg m<sup>-3</sup> (0,39 ppbv). Os resultados de concentração encontrados nas réplicas na etapa de torrefação (forno 6) foram divergentes entre si, apresentando coeficiente de variação de 100%.

A falta de precisão nos resultados da amostragem passiva se deve ao intenso fluxo de ar na saída do forno onde foram instalados os amostradores. Na amostragem passiva, como a coleta do gás ocorre por difusão, em condições de altas velocidades de ar ou turbulências sobre o amostrador, esse processo não ocorre adequadamente (CRUZ & CAMPOS, 2002). Sendo assim, os resultados encontrados com a equação de Fick para a amostragem não são confiáveis.

Os resultados obtidos por amostragem ativa foram satisfatórios, uma vez que os coeficientes de variação foram menores que 11% para os fornos 3, 6 e para o ambiente, o que mostra a precisão nas análises. Todos os resultados da coleta ativa possibilitaram a quantificação do analito e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações de NO<sub>2</sub> obtidas por meio da amostragem ativa na carvoaria.

Local da Amostragem	[NO <sub>2</sub> ] µg m <sup>-3</sup>		[NO <sub>2</sub> ] ppbv		Tempo de amostragem (min)
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
Forno 3 - Carbonização	15,5	1,6	8,3	0,9	122
Forno 6 - Torrefação	2,9	0,2	1,6	0,1	128
Ambiente	3,2	0,3	1,7	0,2	45

Fonte: Autoria própria (2019).

Como representado na Tabela 1, a concentração de dióxido de nitrogênio na etapa de carbonização foi aproximadamente cinco vezes superior que as demais. Isso se deve ao fato de que na carbonização a decomposição da celulose é intensificada com o aumento significativo da temperatura (SANTOS, 2017), fator que também favorece a reação entre N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, conforme Reação (2), gerando mais NO e NO<sub>2</sub>.



## CONCLUSÃO

Os dois métodos de amostragem se mostraram eficientes, a passiva em coletas longas e a ativa em coletas curtas.

Todas as concentrações de  $NO_2$  se apresentaram menores do que as estabelecidas pelo CONAMA como parâmetro de qualidade do ar, assim sendo a concentração do gás nos ambientes monitorados não parece preocupante, pelo menos em relação ao preconizado em legislação nacional.

A amostragem ativa realizada na carvoaria comprovou que na etapa de carbonização ocorre maior liberação do dióxido de nitrogênio e seu precursor NO, cuja formação é altamente dependente da temperatura. Isso foi concluído ao comparar os resultados obtidos na etapa de torrefação e no ambiente com a etapa em questão.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do LEMA, LAMAQ, MPT, APREA, CAPES, CNPq, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e da fundação Araucária.

## REFERÊNCIAS

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4ª Edição, Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução nº491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar**. Diário Oficial da União, de 21 de novembro de 2018, seção 1, p. 155. Disponível em: [https://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603](https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603), acessado em 13 ago. 2020.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos: aplicação ao SO<sub>2</sub>. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 406-411, 2002.

Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000300013](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000300013), acessado em: 12 ago. 2020.

FELIX, E., GIDHAGEN, L., ALONSO, M. F., NAHIRNY, E. P., ALVES, B. L., SEGERSSON, D., AND AMORIM, J. H. **Passive sampling as a feasible tool for mapping and model evaluation of the spatial distribution of nitrogen oxides in the city of Curitiba, Brazil**. Air Quality, Atmosphere & Health, v. 12, p. 837-846, 2019.

HEINDRICKSON, C.; DAMASIO, T. C. A. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de gases na atmosfera de Curitiba usando amostradores passivos.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em:  
[http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/12377/1/CT\\_COQUI\\_2019\\_1\\_19.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/12377/1/CT_COQUI_2019_1_19.pdf), acessado em 10 ago. 2020.

LODGE Jr, J. P., 1989, **Methods of air sampling and analysis.** Michigan: Lewis.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental.** 9ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

OGAWA Protocol Version 6, 2006. Disponível em:  
<http://www.ogawausa.com/protocols>, acessado em 10 ago. 2020.

ROCHA, J. C; ROSA, A. H; CARDOSO, A.C. **Introdução a Química Ambiental**, 2ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SALTZMAN, B. E. **Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere.** Anal. Chem., v. 26, n. 12, p. 1949-1955, 1954.

SANTOS, S. F. O. M. **Modelo ambiental e econômico de produção de carvão vegetal.** Tese, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017. Disponível em:  
[http://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3076/1/PG\\_PPGEPI\\_D\\_Santos%2C%20Sueli%20de%20F%20C%20A%20t%20de%20Oliveira%20Miranda\\_2017.pdf](http://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3076/1/PG_PPGEPI_D_Santos%2C%20Sueli%20de%20F%20C%20A%20t%20de%20Oliveira%20Miranda_2017.pdf), acessado em: 13 ago. 2020.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 9ª Edição, São Paulo-SP: Thomson, 2014.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**, 2ª Edição, São Paulo: Pearson, 2009. 334p.