

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA**

**CAMILA HEINDRICKSON  
THAIS CHRISTINA ALVES DAMASIO**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE GASES NA ATMOSFERA DE CURITIBA  
USANDO AMOSTRADORES PASSIVOS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2019**

**CAMILA HEINDRICKSON  
THAIS CHRISTINA ALVES DAMASIO**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE GASES NA ATMOSFERA DE CURITIBA  
USANDO AMOSTRADORES PASSIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campus Curitiba, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dra. Erika Pereira Felix

CURITIBA  
2019

**CAMILA HEINDRICKSON E THAIS CHRISTINA ALVES DAMASIO**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE GASES NA ATMOSFERA DE CURITIBA  
USANDO AMOSTRADORES PASSIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Curitiba. Após deliberação, a banca examinadora composta pelos membros a seguir considerou o trabalho aprovado:

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues  
UTFPR-CT

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Juliana Regina Kloss  
UTFPR-CT

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Erika Pereira Felix (orientadora)  
UTFPR-CT

---

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria  
(coordenador de curso)

Curitiba, 05 de Julho de 2019.

Dedicamos este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em nossas vidas, e as nossas famílias, de sangue e de alma, que nos apoiaram nessa trajetória.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força e saúde necessárias para superar as dificuldades, por estar ao nosso lado durante toda essa etapa de nossas vidas.

À nossa orientadora Profa. Dra. Erika Pereira Felix, por todo apoio e dedicação ao longo da elaboração do trabalho de conclusão de curso, por todos os ensinamentos e por toda paciência nesse trajeto.

A todos os professores, por todo ensino e conselhos durante todo o curso.

Às nossas famílias, pelos valores e sabedoria transmitidos, e que apesar de todas as dificuldades, nos ajudaram na realização desse sonho.

À nossa amiga Evelyn Nery, pela ajuda, amizade e tempo disponibilizados durante o curso e na realização desse trabalho, e também por ser nosso exemplo de garra, determinação e esperança.

Às amigas Ana Carolina, Cassandra Kruger, Jaqueline Coelho, Kesia Caroline, Larissa Lopes e Thays Cordeiro, que estavam conosco compartilhando os momentos de alegrias, tristezas, dores, sorrisos e vitórias, e que nos ajudaram a enfrentar as batalhas de cada dia. Amizades que levaremos para o resto de nossas vidas.

Ao LAMAQ, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela disponibilização dos equipamentos necessários para a realização desse trabalho.

*“Só se pode alcançar um grande êxito  
quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.”*

*Friedrich Nietzsche*

## RESUMO

DAMASIO, Thais Christina Alves; HEINDRICKSON, Camila. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de gases na atmosfera de Curitiba usando amostradores passivos**. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

O crescimento da população mundial, bem como o desenvolvimento socioeconômico dos países ocasionou modificações no ambiente. Para se obter informações sobre a qualidade do ar de uma região, é necessário determinar a concentração média de compostos ao longo de um período de tempo, utilizando amostradores. Nesse sentido, o uso de amostradores passivos vem aumentando nos últimos anos, por serem simples, baratos e de fácil manuseio, na qual a difusão molecular é o principal mecanismo de coleta das substâncias. Este trabalho teve como objetivo desenvolver métodos analíticos para determinar gases na atmosfera de Curitiba, possibilitando a avaliação da qualidade do ar em quatro pontos de Curitiba, localizados em áreas industrial, central e remota, focando em três substâncias: dióxido de nitrogênio, amônia e ozônio. Os amostradores passivos utilizados foram desenvolvidos por Ogawa & Company (Pompano Beach, FL, USA), os quais possuem filtros sorventes para a coleta dos analitos. Esses filtros foram tratados com reagentes seletivos para cada espécie e analisados por espectrofotometria de absorção molecular (UV-VIS). Inicialmente, foram realizados estudos visando avaliar as faixas de concentração dos compostos para a construção das curvas analíticas, métodos de limpeza e impregnação dos filtros e tempos de amostragem. Após definição desses parâmetros, coletou-se as substâncias, em locais com diferentes características, por um período de seis meses, a fim de avaliar as variações em suas concentrações. Dados meteorológicos fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) foram utilizados para entendimento das concentrações de ozônio obtidas. Todos os valores estavam abaixo do limite estabelecido pela legislação CONAMA 491/18. Em relação ao dióxido de nitrogênio, os testes foram insatisfatórios, impossibilitando sua coleta e quantificação; quanto à amônia, as coletas realizadas por um período de 7 dias possibilitaram sua quantificação e todas as concentrações não ultrapassaram  $40 \mu\text{g m}^{-3}$ , valor estabelecido pela OMS.

**Palavras-chave:** Amostragem passiva. Qualidade do ar.  $\text{NO}_2$ .  $\text{NH}_3$ .  $\text{O}_3$ .

## ABSTRACT

DAMASIO, Thais Christina Alves; HEINDRICKSON, Camila. **Development of analytical methods for the gases determination in the atmosphere of Curitiba using passive samplers.** Monography. Bachelor Degree in Chemistry. Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2018.

The world population growth, as well as the socioeconomic development of the countries, caused changes in the environment. The determination of compounds average concentration over a period of time it is necessary to obtain informations about the air quality in a region, using samplers. In this context, the use of passive samplers have been growing in the last years, mostly because they are simple, cheap and easy to handle, which the molecular diffusion is the main mechanism to collect these substances. This monography has the purpose to develop analytical methods to determine the gases in the atmosphere of Curitiba, making possible to analyse the air quality in four points in Curitiba, located in industrial, central and remote areas, focusing in three substances: nitrogen dioxide, ammonia and ozone. The passive samplers were developed by Ogawa & Company (Pompano Beach, FL, USA), which have sorbent filters to collect the compounds. These filters were treated with selective reagents for each species and analyzed by molecular absorption spectrophotometry (UV-VIS). Initially, the studies were carried out to evaluate the concentration ranges of the compounds for the construction of the analytical curves, filter cleaning and impregnation methods and sampling times. After defining these parameters, the substances were collected, in locations with different characteristics, for a period of six months in order to evaluate the variations of its concentrations. Meteorological data collected by the National Institute of Meteorology (INMET) were used for understanding the ozone concentrations obtained, all of them under the limit established by CONAMA 491/18. Regarding the nitrogen dioxide, the tests were unsatisfied, making it impossible your quantification, and about the ammonia, the seven-days sampling was identified as the best results, which did not exceed  $40 \mu\text{g m}^{-3}$ , established value by WHO (World Health Organization).

**Key-words:** Passive sampling. Air quality.  $\text{NO}_2$ .  $\text{NH}_3$ .  $\text{O}_3$ .



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Camadas da atmosfera e suas respectivas distâncias, pressões e temperaturas. ....	19
Figura 2 - Número de mortes associadas à poluição do ar em 2017. ....	28
Figura 3 - Fontes naturais e antropogênicas de emissão dos óxidos de nitrogênio. .	29
Figura 4 - Reação característica do nitrito com o reagente de Griess-Saltzman.....	42
Figura 5 - Reação da amônia com o salicilato de sódio. ....	43
Figura 6 – Reação da quebra da molécula de índigo carmim pelo ozônio. ....	44
Figura 7 - (a) Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para a coleta de dióxido de nitrogênio, seguindo os testes 1, 2 e 7; (b) Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para coleta de dióxido de nitrogênio, seguindo os testes 3 a 6. ....	46
Figura 8 – Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para a coleta de amônia.....	48
Figura 9 – Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para a coleta de O <sub>3</sub> .....	48
Figura 10 – Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para a coleta de O <sub>3</sub> , com tampão na solução sorvente.....	49
Figura 11 – Localização dos pontos na cidade de Curitiba. ....	50
Figura 12 - Diagrama esquemático de um amostrador Ogawa. ....	52
Figura 13 - (a) Suporte para o amostrador Ogawa; (b.1) Abrigo para proteção dos amostradores; (b.2) Estrutura para apoio e proteção.....	53
Figura 14 - Tubo de filme utilizado como amostrador. ....	54
Figura 15 - Fluxograma do tratamento e quantificação de NO <sub>2</sub> . ....	55
Figura 16 - Fluxograma do tratamento e quantificação do NH <sub>3</sub> .....	56
Figura 17 - Fluxograma do tratamento e quantificação do O <sub>3</sub> . ....	57

Figura 18 - Espectro obtido para o azo composto vermelho violeta formado pela reação do íon nitrito com o reagente de Griess-Saltzman. ....	58
Figura 19 - Espectro obtido para a reação do íon amônio com as soluções reagentes para determinação de amônia.....	61
Figura 20 - Espectro obtido para a reação do ozônio com o corante índigo carmin.	65
Figura 21 - Amostrador com impureza da solução de índigo carmin, devido ao descoramento do filtro sorvente (coleta do mês de junho).....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores para padrões de qualidade do ar intermediários e final segundo Resolução 491/18 do CONAMA.....	22
Tabela 2 - Coeficientes de difusão para NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e NH <sub>3</sub> em ar a 25°C.....	39
Tabela 3 - Testes realizados para descontaminação e impregnação dos filtros usados nas coletas de dióxido de nitrogênio. ....	45
Tabela 4 - Locais da cidade de Curitiba. ....	51
Tabela 5 - Concentrações de amônia obtidas durante 7, 14 e 21 dias no mês de junho de 2019, em um ambiente interno e dois externos.....	63
Tabela 6 - Comparação de concentrações de amônia de diferentes locais. ....	64
Tabela 7 - Equações da reta e seus respectivos coeficientes de correlação para quantificação de O <sub>3</sub> . ....	67
Tabela 8 - Concentrações de ozônio, em ppb, n no período de 11 e 18 de janeiro de 2019, obtidas no ponto 1. ....	68
Tabela 9 - Concentrações de ozônio obtidas, em ppb, referentes ao período de janeiro a junho de 2019, com tempo de coleta de 7 dias. ....	69
Tabela 10 - Dados meteorológicos referentes aos períodos de amostragem. ....	70

**LISTA DE SIGLAS**

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DCNT	Doenças Crônicas Não Transmissíveis
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IQA	Índice de Qualidade do Ar
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
MP	Material Particulado
OMS	Organização Mundial da Saúde
PRONAR	Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
SEMA	Secretária do Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

Ar	Argônio
°C	Grau Celcius
cm	Centímetro
cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Centímetro quadrado por segundo
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
h	Hora
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
HO	Radical hidroxil
Km	Quilometro
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfato monopotássico
mL	Mili litro
mol L <sup>-1</sup>	Mol por litro
m s <sup>-1</sup>	Metro por segundo
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de dinitrogênio
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sódio
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO].2H <sub>2</sub> O	Nitroprussiato de sódio
NH <sub>3</sub>	Amônia
NH <sub>4</sub> Cl	Cloreto de amônio
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Nitrato de amônio
NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de amônio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Bissulfato de amônio
NO	Óxido nítrico
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio
NO <sub>3</sub>	Radical nitrato
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
O	Oxigênio atômico
O <sub>2</sub>	Oxigênio
O <sub>3</sub>	Ozônio
Ppb	Partes por bilhão
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
SO <sub>3</sub>	Trióxido de enxofre
μL	Micro litro
μm	Micro metro
μg m <sup>-3</sup>	Micro grama por metro cúbico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	17
2.2	Objetivos específicos .....	17
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	18
<b>3.1</b>	<b>Ar atmosférico</b> .....	18
<b>3.2</b>	<b>Qualidade do ar</b> .....	20
3.2.1	Legislação.....	21
<b>3.3</b>	<b>Poluição atmosférica</b> .....	25
3.3.1	Fontes de poluição.....	29
3.3.2	Poluentes.....	30
3.3.2.1	Dióxido de nitrogênio (NO <sub>2</sub> ) .....	30
3.3.2.2	Amônia (NH <sub>3</sub> ).....	32
3.3.2.3	Ozônio (O <sub>3</sub> ).....	33
3.3.3	Fatores que influenciam a dispersão dos poluentes.....	34
<b>3.4</b>	<b>Amostragem de poluentes na atmosfera</b> .....	35
3.4.1	Amostragem ativa .....	36
3.4.2	Amostragem passiva.....	37
<b>3.5</b>	<b>Determinação de poluentes na atmosfera</b> .....	41
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	45
<b>4.1</b>	<b>Testes para descontaminação e impregnação dos filtros de coleta</b> .....	45
4.1.1	NO <sub>2</sub> .....	45
4.1.2	NH <sub>3</sub> .....	47
4.1.3	O <sub>3</sub> .....	48
<b>4.2</b>	<b>Amostragem</b> .....	49
<b>4.3</b>	<b>Tratamento das amostras e quantificação dos gases</b> .....	54

4.3.1	NO <sub>2</sub> .....	54
4.3.2	NH <sub>3</sub> .....	55
4.3.3	O <sub>3</sub> .....	56
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
<b>5.1</b>	<b>NO<sub>2</sub>.....</b>	<b>58</b>
5.1.1	Curva Analítica.....	59
5.1.2	Medidas de concentração de Dióxido de Nitrogênio.....	60
<b>5.2</b>	<b>NH<sub>3</sub> .....</b>	<b>61</b>
5.2.1	Curva Analítica.....	62
5.2.2	Medidas de concentração de Amônia .....	63
<b>5.3</b>	<b>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>65</b>
5.3.1	Curva Analítica.....	66
5.3.2	Medidas de concentração de Ozônio em Curitiba .....	68
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial, junto com o desenvolvimento científico e tecnológico, resultou em transformações no ambiente: no solo, em rios, lagos, mares e na atmosfera. Pode-se considerar a Revolução Industrial como marco para essa nova sociedade, visto que a partir dela a utilização de máquinas a vapor e à combustão foi intensificada. Esse fator, além de alavancar a economia, posteriormente junto com o crescimento das cidades e o intenso tráfego de veículos, trouxe preocupações sobre o ambiente, devido a geração de resíduos gasosos (BAIRD; CANN, 2011; SILVA; VIEIRA, 2017).

A falta de destinação e tratamento adequados podem fazer com que esses resíduos se tornem poluentes ambientais, gerando um desequilíbrio no ecossistema e graves consequências para o homem, dentre elas, as doenças respiratórias causadas pela poluição atmosférica. A atmosfera não é um sistema inerte, ela sofre alterações gerando as condições climáticas. Portanto, a emissão de poluentes interfere diretamente em sua composição (BAIRD; CANN, 2011; SILVA; VIEIRA, 2017).

O ar é composto por uma mistura de gases, principalmente o nitrogênio diatômico, o oxigênio diatômico, o argônio e o dióxido de carbono. Devido às emissões, que podem ser tanto naturais quanto antropogênicas, ele passa a ter outros componentes ou intensifica os já existentes. Entre os principais poluentes tem-se monóxido e dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre, ozônio, amônia, compostos orgânicos voláteis e material particulado (BAIRD; CANN, 2011; SILVA; VIEIRA, 2017). Essas substâncias podem ser monitoradas por órgãos nacionais e estaduais, como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e o Instituto Ambiental do Paraná (IAP), que estabelecem padrões para a qualidade do ar, visando obter um ambiente com condições adequadas para a saúde humana, para fauna e flora (BUCCO, 2010; SILVA; VIEIRA, 2017).

Para o monitoramento, a coleta das amostras pode ser realizada de forma ativa ou passiva: a primeira é mais rápida e possui um custo mais elevado por necessitar de energia elétrica ou baterias; a segunda é mais simples e barata, porém com um período extenso de amostragem (BUCCO, 2010; SILVA; VIEIRA, 2017). Apesar disso, o uso de amostradores passivos vem aumentando nos últimos anos,



pois é possível sua distribuição em pontos distintos de uma determinada cidade, permitindo avaliar a qualidade do ar em áreas maiores. Diante do exposto, é fundamental o desenvolvimento de métodos analíticos e sua aplicação na determinação de gases (dióxido de nitrogênio, amônia e ozônio), emitidos principalmente em processos de combustão e frequentemente encontrados na atmosfera de cidades de médio e grande porte. O estudo desses gases é importante, visto que a amônia é nociva ao ser humano, sendo um precursor do material particulado fino, e o dióxido de nitrogênio e o ozônio por serem também prejudiciais ao homem, essenciais para formação e consumo um do outro na atmosfera. A amostragem passiva, que não demanda fonte de energia elétrica, torna-se uma ferramenta importante na distribuição dos coletores em diferentes pontos da cidade, possibilitando avaliar regiões com diferentes características, como industrial/residencial, central e remota.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Desenvolver métodos analíticos capazes de determinar as concentrações de gases na atmosfera de Curitiba-PR, focando em três substâncias: dióxido de nitrogênio, amônia e ozônio, utilizando amostradores passivos.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Desenvolver métodos para coleta e determinação das substâncias de interesse;
- Otimizar os métodos analíticos já existentes, para facilitar a determinação das substâncias;
- Comparar o método desenvolvido para o ozônio com o oficial utilizado pelo IAP, a fim de avaliar sua validade e posterior aplicação;
- Realizar amostragens em diferentes pontos da cidade de Curitiba;
- Analisar os resultados das concentrações obtidas, relacionando com dados meteorológicos (radiação solar, umidade, temperatura, velocidade dos ventos e precipitação pluviométrica) e com as regiões de amostragem.

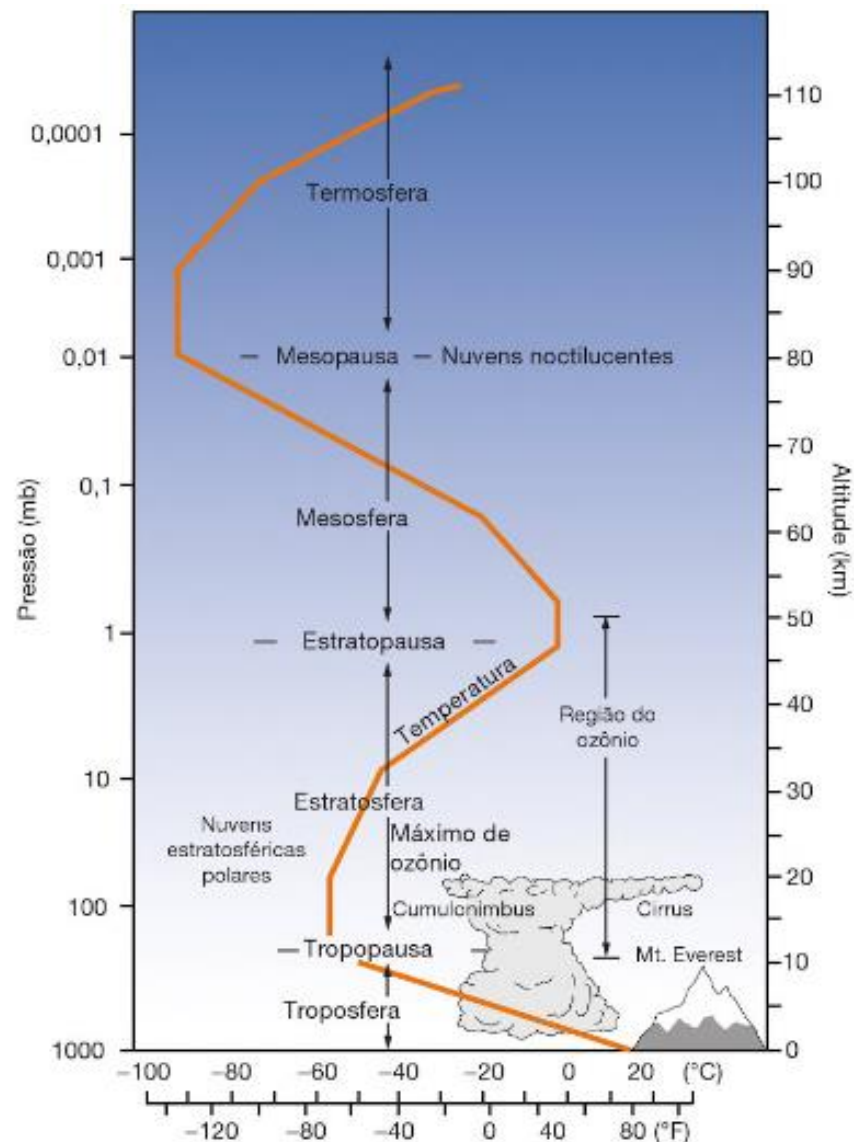
### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Ar atmosférico

O ar atmosférico é constituído por diferentes gases, sendo os principais o nitrogênio diatômico ( $N_2$ , 78,08%), o oxigênio diatômico ( $O_2$ , 20,95%), o argônio (Ar, 0,93%) e o dióxido de carbono ( $CO_2$ , 0,04%). Há outros componentes em pequenas quantidades, tais como neônio, hélio, óxidos de nitrogênio, ozônio, amônia, metano, xenônio e criptônio, juntamente com vapor d'água e material particulado (BARRY *et al.*, 2013; BRAGA *et al.*, 2005; MOZETO, 2001).

A atmosfera tem sua estrutura dividida em camadas, as quais são determinadas pela variação da temperatura em relação a altitude. A primeira camada é a troposfera, tendo uma altura em torno de 15 km sobre a linha do Equador, sendo que a temperatura diminui cerca de  $6,5^\circ C$  por quilômetro avançado, isso porque afasta-se da fonte de calor, que é a superfície da Terra. A partir do limite superior da troposfera, a tropopausa, até 50 km encontra-se a estratosfera, onde as temperaturas variam de  $-60$  a  $0^\circ C$ . Esse aumento da temperatura com a altitude é resultado da presença de ozônio, que absorve a radiação ultravioleta. Em seguida, dos 50 aos 85 km, estende-se a mesosfera, que devido à diminuição da concentração de ozônio e de outras espécies absorventes de radiação, possui a menor temperatura da atmosfera, entre  $-90$  e  $-80^\circ C$ . Logo após tem-se a termosfera, que possui uma extensão variando de 85 a 700 km, sendo que a partir dessa camada, a temperatura aumenta com a altitude. A camada final é a exosfera, dos 700 aos 10000 km (BRAGA *et al.*, 2005; LORA, 2002; SOBRINHO, 2012). A Figura 1 é um esquema simplificado das camadas atmosféricas.

Figura 1 - Camadas da atmosfera e suas respectivas distâncias, pressões e temperaturas.



Fonte: BARRY; CHORLEY, 2013.

Ambientalmente, os dois primeiros níveis são os mais estudados, pois na troposfera ocorrem processos climáticos e atividades associadas à poluição do ar, e a estratosfera protege a Terra da radiação ultravioleta, devido a presença do ozônio, que absorve essa radiação danosa aos seres vivos (BRAGA *et al.*, 2005).

### 3.2 Qualidade do ar

A queima de combustíveis fósseis é um grande gerador de poluentes, como CO, SO<sub>2</sub>, NO e NO<sub>2</sub> em menor quantidade. O SO<sub>2</sub>, emitido principalmente pela queima do carvão mineral, é um dos responsáveis pela formação da chuva ácida, pela corrosão aos materiais e por danos à vegetação. O NO quando reage com o ozônio forma o dióxido de nitrogênio, que é um outro constituinte da chuva ácida e pode causar danos às colheitas. O O<sub>3</sub> é produzido fotoquimicamente a partir de reações envolvendo óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e compostos orgânicos voláteis, ou seja, não é emitido diretamente na atmosfera. Essa substância atinge principalmente plantações e vegetações naturais (BAIRD; CANN, 2011; SILVA, 2015).

O material particulado presente na atmosfera pode ser classificado de acordo com o seu diâmetro em grosso ou fino, tendo como valor base 2,5 µm. O material particulado grosso origina-se, principalmente, de forma natural, a partir da desintegração de materiais maiores e da poeira do solo ressuspensa (por exemplo, a moagem das rochas em pedreiras e o cultivo de terra). As partículas finas são provenientes de reações químicas entre os gases e pela aglomeração de partículas ainda menores, como em processos de combustão incompleta de combustíveis (em indústrias e veículos automotores). A presença desse material particulado resulta em danos à vegetação, contaminação do solo e da água, deterioração da visibilidade atmosférica e mudanças climáticas (BAIRD; CANN, 2011; SILVA, 2015).

Além da emissão natural pela decomposição da matéria orgânica, a amônia, NH<sub>3</sub>, é liberada em indústrias químicas e de fertilizantes. Ela não é considerada um indicador da qualidade do ar, mas está ligada à formação do material particulado. A neutralização de ácidos atmosféricos pela amônia resulta na geração de partículas finas (abaixo de 2,5 µm), que possuem um tempo de permanência longo na atmosfera. A presença desse material particulado afeta diretamente a visibilidade (BRAGA *et al.*, 2005; SILVA, 2015).

Vale ressaltar que apenas alguns poluentes são considerados indicadores da qualidade do ar segundo a legislação nacional, sendo eles: monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), chumbo, material particulado, partículas totais em suspensão e fumaça. Porém, eles não são suficientes para essa avaliação, pois também existem outras substâncias

frequentes e danosas ao meio ambiente e ao ser humano, como compostos orgânicos voláteis (COV), pesticidas e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), amônia, entre outros, e que não são legisladas (BRASIL, 2018).

### 3.2.1 Legislação

O Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), junto com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabeleceu os padrões de qualidade do ar, de tal modo que haja a garantia de proteger a saúde e o ambiente, através do estabelecimento de limites máximos de concentração dos poluentes (BUCCO, 2010).

A Resolução CONAMA 05/89 trata sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar, PRONAR, que estabelece limites para emissões, baseando-se nos tipos de poluentes prioritários e suas fontes (BRASIL, 1989). Considerando a ampliação dos poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle, a Resolução CONAMA 03/90 definiu:

Art. 2º Para os efeitos desta Resolução ficam estabelecidos os seguintes conceitos:

I - Padrões Primários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população.

II - Padrões Secundários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. (BRASIL, 1990)

Os padrões secundários podem ser interpretados como níveis desejados de concentração de poluentes, ou seja, objetivos a serem alcançados a longo prazo para a prevenção da degradação da qualidade do ar. Complementando essa resolução, o CONAMA estabeleceu por meio da Resolução 491/18:

Art. 2º Para efeito desta Resolução são adotadas as seguintes definições:  
 III - Padrões de Qualidade do Ar Intermediários – PI, que são padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas;  
 IV – Padrão de Qualidade do Ar Final – PF, que são valores guia definidos pela Organização Mundial da Saúde – OMS em 2005. (BRASIL, 2018)

Na Tabela 1 estão mostrados os padrões intermediários e final, determinados pela Resolução CONAMA 491/18, para Partículas Totais em Suspensão (possuem diâmetro médio menor que 50 µm); material particulado MP<sub>10</sub>, menores que 10 µm; material particulado MP<sub>2,5</sub>, menores de 2,5 µm; fumaça (parâmetro auxiliar utilizado em situações específicas), dióxido de enxofre; monóxido de carbono; ozônio, dióxido de nitrogênio e chumbo (medido nas partículas totais em suspensão) (BRASIL, 2018).

Tabela 1 - Valores para padrões de qualidade do ar intermediários e final segundo Resolução 491/18 do CONAMA

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PF	
		µg m <sup>-3</sup>	µg m <sup>-3</sup>	µg m <sup>-3</sup>	µg m <sup>-3</sup>	ppm
Material Particulado – MP <sub>10</sub>	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual <sup>1</sup>	40	35	30	20	-
Material Particulado – MP <sub>2,5</sub>	24 horas	60	50	37	25	-
	Anual <sup>1</sup>	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre – SO <sub>2</sub>	24 horas	125	50	30	20	-
	Anual <sup>1</sup>	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio – NO <sub>2</sub>	1 hora <sup>2</sup>	260	240	220	200	-
	Anual <sup>1</sup>	60	50	45	40	-
Ozônio – O <sub>3</sub>	8 horas <sup>3</sup>	140	130	120	100	-
Fumaça	24 horas	150	100	75	50	-
	Anual <sup>1</sup>	40	35	30	20	-

(continuação)

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PF	
		$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	ppm
Monóxido de Carbono – CO	8 horas <sup>3</sup>					9
Partículas Totais em Suspensão – PTS	24 horas	-	-	-	240	-
	Anual <sup>4</sup>	-	-	-	80	-
Chumbo – Pb <sup>5</sup>	Anual <sup>1</sup>	-	-	-	0,5	-

<sup>1</sup> média aritmética anual<sup>2</sup> média horária<sup>3</sup> máxima média móvel obtida no dia<sup>4</sup> média geométrica anual<sup>5</sup> medido nas partículas totais em suspensão

Fonte: BRASIL, 2018.

A Resolução CONAMA 491/18 ampliou os poluentes a serem analisados, com a inclusão do Chumbo e do Material Particulado 2,5, quando comparada com a Resolução CONAMA 03/90. Nesta resolução, o CONAMA também estabelece a forma que serão adotados os valores (PI-1, PI-2, PI-3, PF):

Art. 4º Os Padrões de Qualidade do Ar definidos nesta Resolução serão adotados sequencialmente, em quatro etapas:

§ 1º A primeira etapa, que entra em vigor a partir da publicação desta Resolução, compreende os Padrões de Qualidade do Ar Intermediários PI-1.

§ 2º Para os poluentes Monóxido de Carbono - CO, Partículas Totais em Suspensão - PTS e Chumbo - Pb será adotado o padrão de qualidade do ar final, a partir da publicação desta Resolução.

§ 3º Os Padrões de Qualidade do Ar Intermediários e Final - PI-2, PI-3 e PF serão adotados, cada um, de forma subsequente, levando em consideração os Planos de Controle de Emissões Atmosféricas e os Relatórios de Avaliação da Qualidade do Ar, elaborados pelos órgãos estaduais e distrital de meio ambiente, conforme os artigos 5º e 6º, respectivamente.



§ 4º Caso não seja possível a migração para o padrão subsequente, prevalece o padrão já adotado. (BRASIL, 2018).

Essa mesma Resolução estabelece 3 critérios para episódios críticos da poluição do ar: Atenção, Alerta e Emergência. Todos são definidos de acordo com os níveis de concentração atingidos pelos poluentes, a previsão das condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos mesmos e o tempo tomado para calcular a média admissível (CETESB, 2017).

A Resolução também determina que os órgãos ambientais estaduais e distrital deverão elaborar um Plano de Controle de Emissões Atmosféricas, no período de até 3 anos a partir da entrada em vigor dessa Resolução. Esse plano deve considerar as diretrizes do PRONAR, bem como os padrões de qualidade definidos pela resolução, contendo a identificação das principais fontes de emissão e seus respectivos poluentes, abrangência geográfica e regiões priorizadas, e diretrizes e ações, metas e prazos (BRASIL, 2018).

Para controlar a poluição causada por veículos automotores, a fonte móvel predominante, o CONAMA instituiu o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), através da Resolução 18/86, com o intuito de reduzir os níveis de emissão de poluentes, criar programas de inspeção e manutenção para veículos, entre outros (BRASIL, 1986).

Para as fontes fixas de poluição atmosférica, há a Resolução CONAMA 382/06, que considera as emissões causadas por equipamentos, instalações ou processos de produção de locais específicos (BRASIL, 2007).

No estado do Paraná, tem-se a Lei Estadual 13806/02 que: “Dispõe sobre as atividades pertinentes ao controle da poluição atmosférica, padrões e gestão da qualidade do ar, conforme especifica e adota outras providências.” (PARANÁ, 2002). No Art. 19, essa lei estabelece que para as fontes de poluição móveis, os padrões de emissão são os mesmos adotados pela Resolução CONAMA 03/90. Para as fontes estacionárias, os limites de emissão são definidos pela Resolução SEMA 16/14, que tem o intuito de possibilitar, econômica e socialmente, o desenvolvimento do Estado do Paraná de forma segura para o ambiente (BRASIL, 1990; PARANÁ, 2014).

Para facilitar a divulgação dos dados sobre a qualidade do ar, é utilizado o Índice de Qualidade do Ar (IQA). Cada poluente tem seu próprio índice calculado, por meio de uma função linear e considerando medições a curto prazo. Essa função relaciona o valor do índice com a concentração do poluente e resulta em um número adimensional. Existem 5 níveis para a qualidade do ar, que diferem entre si pelas concentrações e pelas consequências à saúde humana (CETESB, 2017).

### 3.3 Poluição atmosférica

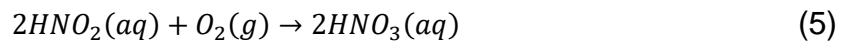
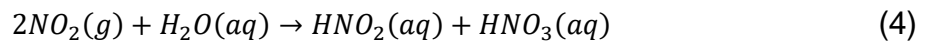
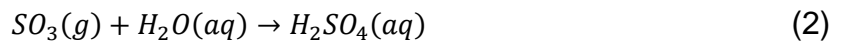
O desenvolvimento industrial foi o principal responsável pela poluição do ar, fenômeno observado em locais em crescimento, tal como a Cidade do México em 2002, que possuía a maior poluição do ar urbana do mundo. As condições climáticas e a topografia das regiões, juntamente com esse desenvolvimento, são amplificadores da poluição (BAIRD; CANN, 2011; SILVA; VIEIRA, 2017).

A Resolução CONAMA 491/18 define:

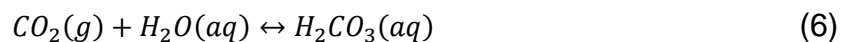
Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade. (BRASIL, 2018).

Um exemplo de poluição visual é o *smog* fotoquímico, a junção de *smoke* (fumaça) e *fog* (neblina), uma neblina constituída por poluentes. A formação ocorre com substâncias, como óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, e por diversas reações químicas, que acontecem simultaneamente e necessitam da luz solar, pois só assim serão ativadas. Também são dependentes da temperatura, da umidade e da inversão térmica (pouca movimentação das massas de ar) (BAIRD; CANN, 2011; BRAGA *et al.*, 2005; SILVA; VIEIRA, 2017).

Outra consequência da poluição atmosférica é a chuva ácida, causada por gases emitidos tanto naturalmente, como o  $SO_2$  por erupções vulcânicas, quanto de forma antropogênica, como o  $NO_2$  e o  $SO_2$  pela queima de combustíveis fósseis. Nos dois tipos de emissões, os gases reagem com o oxigênio e com o vapor d'água da atmosfera, gerando ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e ácido nítrico ( $HNO_3$ ), como mostrado nas Equações (1), (2), (3), (4) e (5) (PERETIATKO, 2014).



O pH da chuva normal é em torno de 5,6, devido a reação entre o dióxido de carbono atmosférico dissolvido e a água, gerando ácido carbônico, mostrado na Equação (6) (PERETIATKO, 2014).



O pH do sistema é reduzido devido à liberação parcial do íon hidrogênio ( $H^+$ ), quando o ácido carbônico se ioniza. A chuva ácida (valores de pH abaixo de 5,6) é extremamente danosa ao ambiente, causando a acidificação do solo, o que resulta na lixiviação de nutrientes e eliminação de organismos importantes para seu desenvolvimento, assim como danos às vegetações. Outro problema é a acidificação da água, que tem como consequências a morte de peixes, e no caso de reservatórios destinados ao abastecimento e à produção de energia, a deterioração de turbinas, concreto, bombas e tubulações (BAIRD; CANN, 2011; BRAGA *et al.*, 2005; CARMO *et al.*, 2016; PERETIATKO, 2014).

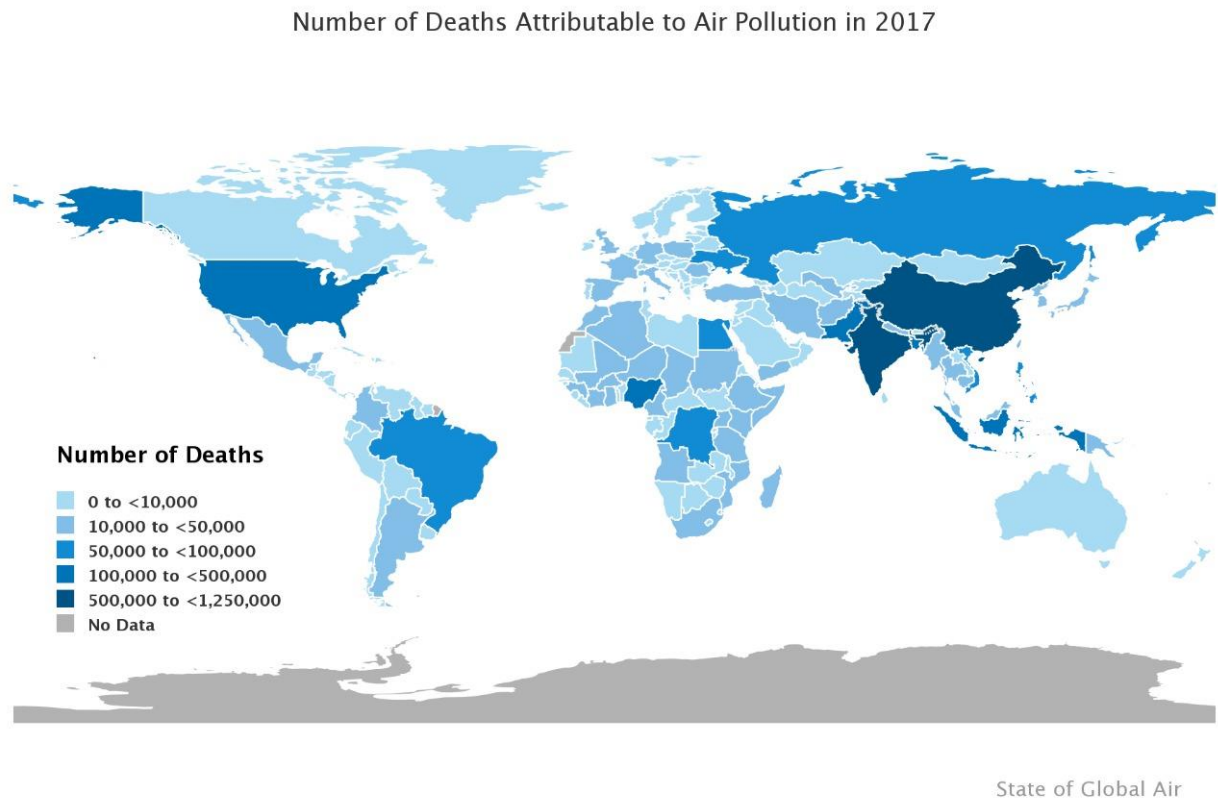
As árvores sofrem um estresse significativo quando são expostas à chuva ácida e a oxidantes no ar, como o ozônio troposférico, tornando-as vulneráveis juntamente com temperaturas extremas, ataques de insetos, etc. O ozônio também

afeta a agricultura, pois interage com o eteno (gás liberado pelas plantas) emitindo radicais livres, que prejudicam o tecido vegetal (BAIRD; CANN, 2011).

A poluição atmosférica pode ser um agravante para a saúde humana, visto que pode causar bronquite em crianças e transtornos respiratórios. O ozônio, por exemplo, diminui a resistência do organismo a doenças infecciosas, por destruir tecidos pulmonares, e pode também produzir irritações nasal e da garganta, dores no peito e falta de ar. Por ser solúvel em tecidos biológicos e um oxidante, o dióxido de nitrogênio também afeta o sistema respiratório (BAIRD; CANN, 2011).

Dois principais poluentes são considerados indicadores-chave da qualidade do ar: poluição por partículas finas - partículas suspensas no ar com menos de 2,5 micrômetros em diâmetro aerodinâmico (MP<sub>2,5</sub>), e o ozônio. A Figura 2, mostra o número de mortes atribuídas à poluição do ar em 2017. Os padrões e tendências na exposição desses dois poluentes mostram que as regiões mais desenvolvidas, como a América do Norte, experimentam altas exposições ao ozônio e ao MP<sub>2,5</sub>, apesar do amplo e bem-sucedido controle de qualidade do ar para emissões em muitos desses países. Em países com níveis médios de desenvolvimento, economias em crescimento, como a China, as concentrações têm aumentado lentamente, mas de forma constante. Estas tendências refletem uma combinação de fatores, incluindo o aumento nas emissões de precursores de ozônio (como óxidos de nitrogênio, metano e compostos orgânicos voláteis não-metânicos), decorrente da industrialização e do desenvolvimento econômico, associado a um aumento na temperatura média global do planeta (Health Effects Institute, 2019).

Figura 2 - Número de mortes associadas à poluição do ar em 2017.



Fonte: Health Effects Institute, 2019.

Segundo o Ministério da Saúde, no período de dez anos, as mortes decorrentes da poluição atmosférica tiveram um aumento de 14% durante 2006 a 2016, causadas pelas Doenças Crônicas não Transmissíveis (DCNT), como isquêmica do coração, pulmonar obstrutiva crônica, cânceres de pulmão, traqueia e brônquios. A OMS (Organização Mundial da Saúde) estima que, anualmente, 4,2 milhões de mortes prematuras têm como responsável a poluição do ar. Considerando o ano de 2016, a organização calcula que a mesma tenha causado 58% das mortes prematuras por doenças cardiovasculares e isquêmica do coração, 18% por doença pulmonar obstrutiva crônica e 6% por câncer de pulmão, traqueia e brônquios (MENDES, 2019).

Em estudos realizados na Universidade de São Paulo, estima-se que cada duas horas no trânsito da cidade de São Paulo são equivalentes a fumar um cigarro por dia, em termos de ingestão de poluição do ar, e que aproximadamente 4,5 mil pessoas morrem na cidade em decorrência dessa poluição. É importante destacar que o Ministério da Saúde não considera a poluição atmosférica como um

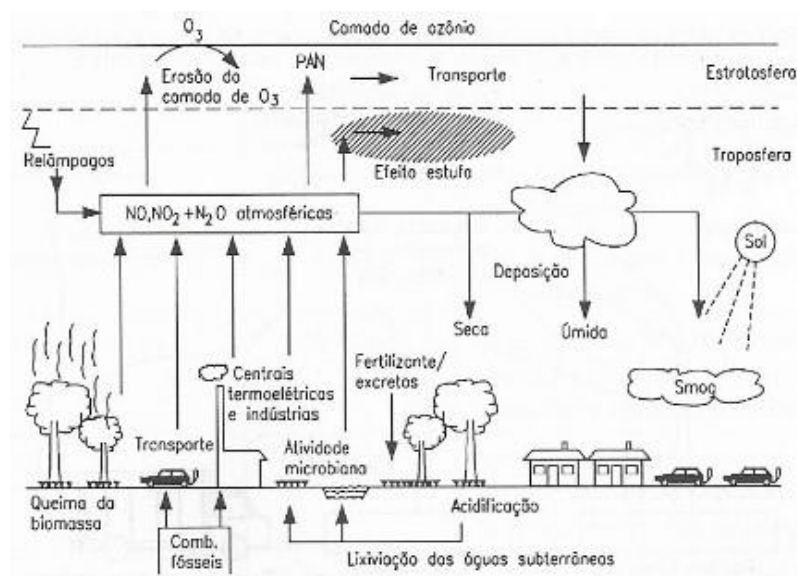
parâmetro a ser avaliado nas ações para tratar as DCNT, no período de 2011-2022. Apenas 9 estados brasileiros monitoram a qualidade do ar, o que explica a falta de iniciativas para combater a poluição e as suas consequências (WASSALL, 2019).

### 3.3.1 Fontes de poluição

A intensa utilização de processos industriais e de geração de energia, devido ao crescimento populacional em grandes cidades, é um dos principais responsáveis pelas emissões de gases e partículas potencialmente nocivas à atmosfera. As pesquisas sobre a degradação da qualidade do ar têm sido crescentes, principalmente devido à influência sobre o meio ambiente e a saúde humana (BUCCO, 2010; SILVA, 2013; VIEIRA, 2012).

As fontes de poluição podem ser classificadas em naturais, como erupções vulcânicas, atividade microbiana, ressuspensão da poeira do solo, entre outras; e antropogênicas, entre elas a queima de combustíveis fósseis, a incineração de lixo, a aplicação de pesticidas, etc. A Figura 3 exemplifica as fontes naturais e antropogênicas de emissão dos óxidos de nitrogênio, com base no ciclo do nitrogênio na natureza (LORA, 2002; SILVA, 2013).

Figura 3 - Fontes naturais e antropogênicas de emissão dos óxidos de nitrogênio.



Fonte: LORA, 2002.

Outra classificação possível é separá-las em fontes móveis (ex.: meios de transporte) e estacionárias (ex.: indústrias, emissões vulcânicas). A diferença entre elas é que as fontes móveis produzem as cargas difusas, ou seja, os poluentes são dispersados no ambiente, e apesar de, geralmente, a fonte ser conhecida, existe uma grande dificuldade no seu controle. Enquanto que as fontes estacionárias/pontuais são passíveis de identificação e diagnóstico (BRAGA *et al.*, 2005; SODRÉ, 2012).

### 3.3.2 Poluentes

Os poluentes são classificados em primários e secundários. Os primários são derivados de processos industriais, combustão interna de motores, etc., e propagados diretamente no ar, como por exemplo, material particulado, óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de carbono (CO). Os secundários são produtos de reações químicas e fotoquímicas, tendo como exemplos, o ozônio, o dióxido de nitrogênio, o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) (BRAGA *et al.*, 2005; LORA, 2002).

#### 3.3.2.1 Dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ )

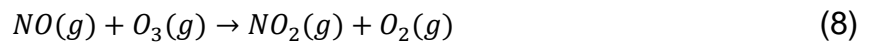
O dióxido de nitrogênio é um gás de cor amarela ao marrom, corrosivo e tóxico, capaz de causar irritações nos olhos e mucosas. Também pode ocasionar inflamações no sistema respiratório, ao ser inalado, pois consegue atingir as regiões mais periféricas dos pulmões (SILVA, 2013).

Existem várias formas de encontrar os óxidos de nitrogênio na atmosfera, porém as mais importantes para a química diurna, que necessita da radiação solar, da troposfera são NO e  $\text{NO}_2$ . O óxido nítrico, NO, é emitido por ação microbiana, por reação que ocorre na queima de combustível gerando o NO combustível, em menor porcentagem, pois há pouco nitrogênio disponível nos combustíveis, e por oxidação do nitrogênio atmosférico em altas temperaturas,

formando o NO térmico, em maior quantidade, produzido conforme a Equação (7) (BUCCO, 2010; SILVA, 2013):



O NO<sub>2</sub> é considerado, principalmente, um poluente secundário, pois sua formação na atmosfera a partir de fenômenos ionizantes, como descarga de relâmpagos, e sua emissão direta através de processos de combustão é pequena. No caso de relâmpagos, a alta temperatura das faíscas é o fator que desencadeia a reação do nitrogênio com o oxigênio, na troposfera, gerando os óxidos de nitrogênio. A maior fonte dióxido de nitrogênio é derivada da reação do NO com o O<sub>3</sub> na atmosfera, como mostrado na Equação (8) (BUCCO, 2010).



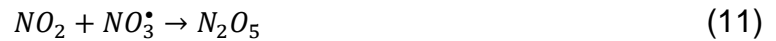
O dióxido de nitrogênio também pode ser convertido a nitrito e nitrato, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que ao precipitarem, se tornam precursores da chuva ácida, tendo como um dos seus componentes o ácido nítrico.

No período diurno, a partir da luz solar, ocorre a oxidação do NO<sub>2</sub> pelos radicais hidroxil (HO•), gerando o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) na atmosfera, segundo a Equação (9) (BUCCO, 2010; SILVA, 2013):



Já no período noturno, o pentóxido de dinitrogênio, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, gerado pela reação do NO<sub>2</sub> com o radical nitrato (NO<sub>3</sub>•), converte-se em ácido nítrico, conforme as Equações (11) e (12) (BUCCO, 2010; SILVA, 2013).





### 3.3.2.2 Amônia (NH<sub>3</sub>)

A amônia (NH<sub>3</sub>) ainda não possui limites de emissão determinados pela legislação brasileira, mas seu estudo tem crescido, pois ela participa de reações com outras espécies e causa vários impactos na biosfera. É um gás incolor, com propriedades alcalinas e altamente solúvel em água. Suas principais fontes são a agropecuária (resíduos de animais e uso de fertilizantes), a queima de biomassa (incêndios de florestas incluso) e em menor escala, a combustão de combustíveis fósseis (LIMA, 2011; SILVA, 2015).

Ela é responsável por neutralizar os ácidos presentes na atmosfera, HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, transformando-os em sais de amônio, nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl), sulfato e bissulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>). Esses sais constituem uma parcela do material particulado fino (SILVA, 2015).

Além das reações ácido-base, a amônia é também removida da atmosfera pela captura por nuvens, chuva e neblina; pela deposição na vegetação e no solo, e pela superfície de rios e mares. Seu excesso no meio aquático gera a eutrofização e no meio terrestre, pode causar a extinção de espécies. Também compromete a visibilidade na atmosfera, pela sua presença e de seus sais (LIMA, 2011; SILVA, 2015).

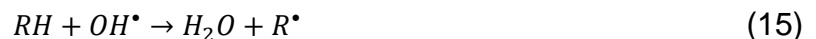
Em termos de toxicidade, a amônia é capaz de se dissolver em água de mucosas, irritando o sistema respiratório. Compromete a fixação do oxigênio pela hemoglobina devido ao aumento do pH do sangue, afetando o metabolismo e a oxigenação de tecidos (SILVA, 2015).

### 3.3.2.3 Ozônio (O<sub>3</sub>)

O ozônio, O<sub>3</sub>, é um poluente secundário formado na troposfera pela fotólise do NO<sub>2</sub>, resultando na liberação do oxigênio atômico, O. Este por sua vez se combina com o oxigênio molecular, O<sub>2</sub>, gerando o ozônio. Essas duas reações são mostradas nas Equações (13) e (14), respectivamente.



A formação do ozônio também pode ser favorecida pela presença de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), que ao sofrerem reações com os oxidantes atmosféricos (radicais hidroxila e peróxido), produzem moléculas de NO<sub>2</sub>, necessárias para a formação de ozônio. As reações dos COVs com os oxidantes são mostradas nas Equações (15), (16), (17), (18) e (19) (GARCIA, 2009):



É importante ressaltar que o O<sub>3</sub> quando presente na troposfera é tóxico, pois é um oxidante forte, danoso ao sistema respiratório. Já na estratosfera, o ozônio é benéfico, sendo responsável pela proteção da Terra devido a absorção de radiação ultravioleta, que é danosa aos seres vivos (BUCCO, 2010; PARALOVO, 2016).

O ozônio é responsável por alterar funções pulmonares e inflamar o sistema respiratório de pessoas asmáticas, pode causar fadiga, tosse, irritação nos olhos, quando em altas concentrações (próximo a 200 µg m<sup>-3</sup>). Também é prejudicial

à natureza, interferindo na atividade de mitocôndrias nas árvores e inibindo a fotossíntese (CETESB, 2017; PARALOVO, 2016).

### 3.3.3 Fatores que influenciam a dispersão dos poluentes

A dispersão dos poluentes acontece por meio da combinação entre fontes de poluição, condições atmosféricas (índice pluviométrico, radiação solar, velocidade e direção dos ventos, etc), topografia e propriedades das substâncias (IAP, 2011).

A topografia e a meteorologia determinam o transporte dos poluentes, influenciando nos movimentos do ar (ascendentes e descendentes), no vento e na turbulência. A precipitação pluviométrica pode ser considerada um dos indicadores de uma atmosfera instável, que favorece a dispersão dos poluentes pelo movimento do ar. Associado a isso, é capaz de removê-los por meio de sua absorção parcial pela água da chuva, e também impede a ressuspensão de suas partículas, pois estas permanecem aderidas ao solo úmido. Nos meses de maio a setembro, os mais frios, tem-se uma alta frequência de valores maiores que os dos padrões de qualidade do ar, devido ao baixo índice pluviométrico (IAP, 2011).

A radiação solar é necessária para a transformação de oxidantes atmosféricos em poluentes secundários, como por exemplo o ozônio (gerado por reações fotoquímicas). As ultrapassagens dos níveis estabelecidos para a qualidade do ar, em relação ao ozônio, são em menor quantidade nos meses de maio a julho, por serem mais frios e com baixa radiação. Nos meses seguintes, essa situação se inverte. Porém de janeiro a abril, apesar das altas temperaturas, a nebulosidade impede que a radiação chegue nas camadas mais próximas à superfície da Terra, diminuindo essas ultrapassagens (DAMILANO, 2006)

Turbulência é o movimento desordenado das massas de ar, causado pela interação do vento com o solo. Esse fenômeno tem como característica os redemoinhos, que ajudam a dispersar os poluentes e diminuir suas concentrações (BUCCO, 2010).

A dispersão é dependente da difusão e do transporte dos poluentes, ou seja, do vento, da topografia, da estabilidade atmosférica. O fenômeno de transporte

é definido como o componente horizontal da dispersão, vinculado a velocidade do vento; enquanto que o fenômeno da difusão é a componente vertical, relacionada com a turbulência e o gradiente vertical de temperatura (VIEIRA, 2012).

Uma condição meteorológica que afeta significativamente a dispersão de poluentes é a inversão térmica. Normalmente o ar mais quente (mais leve) sobe e o ar mais frio (mais pesado) desce. Porém a inversão pode dificultar a dispersão dos poluentes quando ao invés de diminuir, a temperatura aumenta com a altitude, o que impede o ar de subir, e conseqüentemente de se dispersar. Assim, observa-se a dependência da dispersão com a estabilidade atmosférica, pois em condições adversas (inversão térmica), os poluentes não se dispersam, permanecem em altas concentrações e podem até ter seus limites de imissão ultrapassados (BUCCO, 2010; SILVA, 2013).

A velocidade do vento em áreas urbanas tende a diminuir devido a presença de muitos edifícios, que se tornam obstáculos e dificultam a dispersão dos poluentes. Isso agrava a poluição atmosférica, pois nesses locais, em geral, a taxa de emissão de poluentes é maior. A direção dos ventos é outro parâmetro que interfere na qualidade do ar, além de auxiliar na identificação de possíveis fontes de emissão (BUCCO, 2010; SILVA, 2013; VIEIRA, 2012).

### **3.4 Amostragem de poluentes na atmosfera**

Diante da importância ambiental do conhecimento dos níveis de concentração e controle de poluentes, se faz necessário o desenvolvimento de métodos para quantificá-los, que devem ser, preferencialmente, simples, de baixo custo, fáceis de manusear e que utilizem equipamentos comuns a qualquer laboratório de química. Para a amostragem, há dois tipos possíveis: a ativa e a passiva (SILVA, 2013).

### 3.4.1 Amostragem ativa

A amostragem ativa é dependente de energia elétrica ou baterias, pois funciona utilizando bombas e controladores de fluxo de ar atmosférico, para reter os poluentes. Esse tipo de amostragem pode ser contínua, na qual a resposta é obtida em um breve período de tempo, pois a análise é feita com o auxílio de analisadores e monitores apropriados, que se baseiam na automatização do sistema. Ela também consegue identificar picos de concentração, situações de alerta, avaliando a qualidade do ar com os padrões em curto prazo (AGUIAR; COELHO; COELHO, 2015; BUCCO, 2010; CAMPOS; CRUZ, 2008; LODGE, 1988).

A amostragem ativa descontínua é mais utilizada que a contínua, isso porque nem sempre é possível automatizar e acoplar a um sistema de análises os métodos de amostragem. Esse tipo de coleta é feita em tempos determinados e suas análises são realizadas em laboratório. Pode utilizar métodos sem pré-concentração, ou seja, amostragens instantâneas, que coletam os poluentes por um curto intervalo de tempo em canisters (recipientes evacuados, como ampolas de vidro); e métodos que pré-concentram o analito passando-o por um meio sorvente, conhecidos como amostragens integradas em um tempo determinado. A amostragem sem pré-concentração possui uma eficiência de 100%, porém coleta pouco volume de amostra, o que pode comprometer a análise de espécies encontradas em baixas concentrações. Um exemplo da utilização dessa técnica são os coletores *Bags*, empregados, geralmente, para coleta e armazenamento de gases inertes e para coleta de gases em sistemas de exaustão, como a veicular. Algumas vantagens desse dispositivo é a fácil manipulação e o baixo preço, mas tem como desvantagens: a possibilidade de perda de material através do septo e por adsorção nas paredes do coletor (fator que interfere na quantificação dos poluentes), baixa reprodutibilidade e baixa estabilidade (AGUIAR; COELHO; COELHO, 2015; BUCCO, 2010; CAMPOS; CRUZ, 2008; LODGE, 1988).

A amostragem com pré-concentração pode ser realizada coletando pequenas quantidades do analito, aumentando a sua relação com a matriz, o que melhora a exatidão dos resultados, diminuindo o efeito de matriz. Essa amostragem pode utilizar vários métodos para pré-concentrar a espécie de interesse, tais como sorção em solução, sólidos ou metais (CAMPOS; CRUZ, 2008).

A amostragem ativa possui como vantagens: tempo de análise relativamente curto, baixo custo (em alguns casos), confiabilidade tanto em operação como em funcionamento, porém depende de energia e de analistas capacitados para manusear os equipamentos, o que acaba limitando os possíveis lugares aonde seriam feitas as coletas. Desta forma, a amostragem ativa só é viável dependendo do local e da situação (PORFIRIO, 2008).

### 3.4.2 Amostragem passiva

O mecanismo de coleta de um amostrador passivo é baseado na difusão ou permeação do composto de interesse. A permeação ocorre quando moléculas gasosas entram em contato com uma membrana seletiva, que libera a passagem do analito e retém os outros compostos. Essa membrana deve ser hidrofóbica, pois a água é um interferente dos adsorventes. As concentrações são determinadas através da Equação (20):

$$C = \frac{wk}{t} \quad (20)$$

Na qual, C é a concentração do gás, w é a massa do gás coletado, k é a constante de permeação, determinada experimentalmente e dependente do material da membrana e do poluente, e t é o tempo de coleta (CAMPOS; CRUZ, 2002).

Na coleta baseada na difusão, as moléculas se movimentam através de um gradiente de concentração, indo de uma região de concentração mais elevada para outra mais baixa. O conceito de difusão em amostradores passivos envolve o transporte, de forma aleatória, do poluente para o interior de um tubo cilíndrico, que contém um filtro seletivo para a espécie de interesse (CARDOSO; MELCHERT, 2006).

Essa migração das moléculas é regida pela Primeira Lei de Difusão de Fick, mostrada na Equação (21):

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (21)$$

Na qual  $J_A$  é o fluxo do gás A ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $D_A$  é o coeficiente de difusão do gás A ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $C_A$  é a concentração do gás A ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) e  $x$  é comprimento do tubo de difusão (cm).

Pode-se determinar a quantidade de gás transferido ( $Q_A$  em mol), a partir da relação entre o tempo  $t$  (s) de coleta, o fluxo  $J_A$  do gás e área da secção reta do cilindro (tubo), que contém o filtro absorvente, de raio  $r$ , por meio da Equação (22):

$$Q_A = J_A(\pi r^2)t \quad (22)$$

Substituindo  $J_A$  da Equação (21) na Equação (22), tem-se a Equação (23):

$$Q_A = -D_A(\pi r^2 t) \frac{dC_A}{dx} \quad (23)$$

Integrando a Equação (23), chega-se à Equação (27):

$$Q_A = -D_A(\pi r^2 t) \int \frac{dC_A}{dx} \quad (24)$$

$$Q_A \int dx = -D_A(\pi r^2 t) \int_{C_0}^{C_A} dC_A \quad (25)$$

$$Q_A x = -D_A(\pi r^2 t)(C_A - C_0) \quad (26)$$

$$Q_A = \frac{-D_A(\pi r^2 t)(C_A - C_0)}{x} \quad (27)$$

Sendo que,  $C_A - C_0$  é o gradiente de concentração do gás A no interior do tubo de comprimento  $x$ . A concentração  $C_0$  pode ser considerada como a

concentração do analito no tempo  $t=0$ , ou seja, quando o filtro ainda não absorveu o poluente, e assim,  $C_0$  é igual a zero. Com isso, obtém-se a Equação (28):

$$Q_A = \frac{-D_A(\pi r^2 t) C_A}{x} \quad (28)$$

Por meio dessa equação, é possível determinar a quantidade, em mol, do gás que foi coletado pelo amostrador (ATKINS, PAULA, 2012; CARDOSO; MELCHERT, 2006).

Os coeficientes de difusão são dependentes do meio no qual o poluente está difundido. A Tabela 2 mostra os valores dos coeficientes para  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{NH}_3$  em ar (MASSMAN, 1998).

Tabela 2 - Coeficientes de difusão para  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{NH}_3$  em ar a  $25^\circ\text{C}$

<b>Gás</b>	<b>D/cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup></b>
<b>NO<sub>2</sub></b>	0,1595
<b>O<sub>3</sub></b>	0,1692
<b>NH<sub>3</sub></b>	0,2236

Fonte: Adaptado (MASSMAN, 1998).

A amostragem passiva tem a vantagem de ser uma técnica simples, de custo reduzido, não precisa de baterias e bombeamento externo, não depende de calibração externa, é de fácil operação e pouca manutenção, não sendo necessário conhecer o volume de ar amostrado, podendo assim ser utilizada tanto em locais fechados quanto abertos. Porém esse tipo de amostragem não distingue a variação da concentração dos poluentes, não disponibiliza uma concentração instantânea, pois depende de um tempo extenso para a coleta (CAMPOS; CRUZ, 2002).

Pelo fato de não precisar de energia elétrica para o seu funcionamento, o amostrador passivo se torna uma ótima opção para o monitoramento de exposição pessoal e também no ar ambiente, como é visto em estudos publicados na literatura.



Existe uma vasta gama de amostradores passivos, sendo os principais os tipos emblema e tubo. O primeiro possui uma alta razão entre a área da seção transversal e o percurso de difusão, o que possibilita menores tempos de exposição, mas necessita de uma velocidade facial mínima de  $0,1 \text{ m s}^{-1}$ , e o segundo possui uma baixa razão, sendo independente da velocidade, porém seu tempo de amostragem é longo. (CAMPOS; CRUZ, 2002).

O estudo de Campos e Cruz (2002) avaliou o desempenho desses dois tipos, ambos utilizando filtros de quartzo impregnados com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,2% (m/v), para determinação de  $\text{SO}_2$  no período de uma semana. O amostrador tipo emblema apresentou um limite de detecção de  $4 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto que para o tipo tubo foi de  $34 \mu\text{g m}^{-3}$ , e o desempenho de ambos foi diretamente influenciado pela velocidade dos ventos. A empregabilidade dos amostradores tipo tubo é verificada por Catunda (2016), a qual mostra que em 1996 eles foram utilizados pela primeira vez no Rio de Janeiro, para determinação de  $\text{NO}_2$ , e relata que o método contribuiu para o desenvolvimento da Rede de Monitoramento de Qualidade do Ar na cidade (CAMPOS; CRUZ, 2002; CATUNDA, 2016).

Um dos amostradores tipo emblema mais conhecido é o amostrador Ogawa, empregado em determinações de diversos gases na atmosfera, tais como ozônio e compostos orgânicos voláteis. No estudo de Francisco e colaboradores (2016), que avalia esses poluentes na região de Araraquara-SP, em 2011 e 2012, por meio de amostradores ativos e passivos durante a colheita de cana-de-açúcar. A agroindústria canavieira é considerada uma potencial fonte de emissão dos precursores do ozônio, porém nesse estudo a sua concentração não aumentou significativamente, quando quantificado numa área próxima a essa indústria (FRANCISCO; *et al*, 2016).

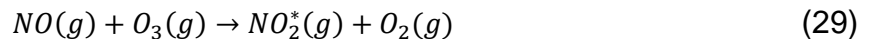
No trabalho de Felix e colaboradores (2019), foram distribuídos amostradores Ogawa em onze pontos da cidade de Curitiba, considerando locais com diferentes características. Os resultados, de medidas feitas em uma avenida com intenso tráfego veicular e edifícios altos, demonstrou que maiores concentrações de  $\text{NO}_x$  ( $121 \mu\text{g m}^{-3}$ ) foram obtidas em nível de solo, comparado aos valores obtidos a 65 m de altura ( $58 \mu\text{g m}^{-3}$ ), o que pode ser atribuído ao impacto dos veículos e a pouca dispersão dos poluentes, devido ao efeito do "street canyon". De acordo com o inventário de emissões e a aplicação de modelos matemáticos, o transporte regional foi responsável por mais da metade (63%) dos níveis de  $\text{NO}_x$  dentro da cidade, sendo

o restante atribuído aos transportes privado (24%) e público (12%) e uma pequena contribuição de indústrias locais dentro da cidade (1%) (FELIX; *et al*, 2019).

### 3.5 Determinação de poluentes na atmosfera

Segundo a Resolução CONAMA 03/90, para a determinação das concentrações de NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> utiliza-se o Método da Quimioluminescência ou algum equivalente. Nesse método a fonte de radiação é uma reação química, a qual produzirá uma molécula eletronicamente excitada, que emitirá luz ao retornar ao seu estado fundamental (BRASIL, 1990; SKOOG, 2005).

Para NO<sub>x</sub>, a quantificação se dá por meio da redução do dióxido de nitrogênio a óxido nítrico (Equação 13), seguida da reação com o ozônio padrão, gerando a molécula de NO<sub>2</sub> excitada (NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>), como mostrado na Equação (29):



Essa molécula excitada, ao voltar para o estado fundamental é quantificada pela quimioluminescência, conforme a Equação (30) (VAZ, 2013):



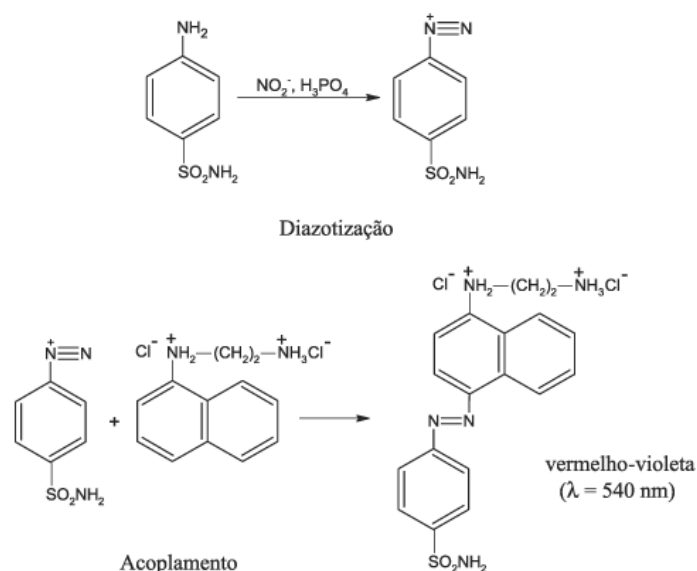
Um método também utilizado para a determinação de ozônio é baseado no princípio de absorção da radiação ultravioleta por suas moléculas, no comprimento de onda de 254 nm (ROMERA; *et al*, 2018).

Os métodos citados até aqui são diretos, tendo como vantagens uma alta eficiência, dados instantâneos, com a possibilidade de ter informações “online”. Porém, são complexos, de alto custo (manutenção e implementação), exigem

especialização, e são normalmente utilizados por órgãos de monitoramento ambiental (LIRA, 2009).

Existem também métodos indiretos, nos quais primeiramente é feita a amostragem, seguida de análise em laboratório. Dentre eles destaca-se o colorimétrico, devido ao seu baixo custo e fácil acesso. Para o  $\text{NO}_2$ , o composto pode ser coletado com trietanolamina e posteriormente quantificado como íon nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), através da sua reação com o reagente de Griess-Saltzman, resultando em um produto de cor vermelho violeta, observado na Figura 4 (CAMPOS; *et al*, 2006; SOUZA; *et al*, 2017).

Figura 4 - Reação característica do nitrito com o reagente de Griess-Saltzman.



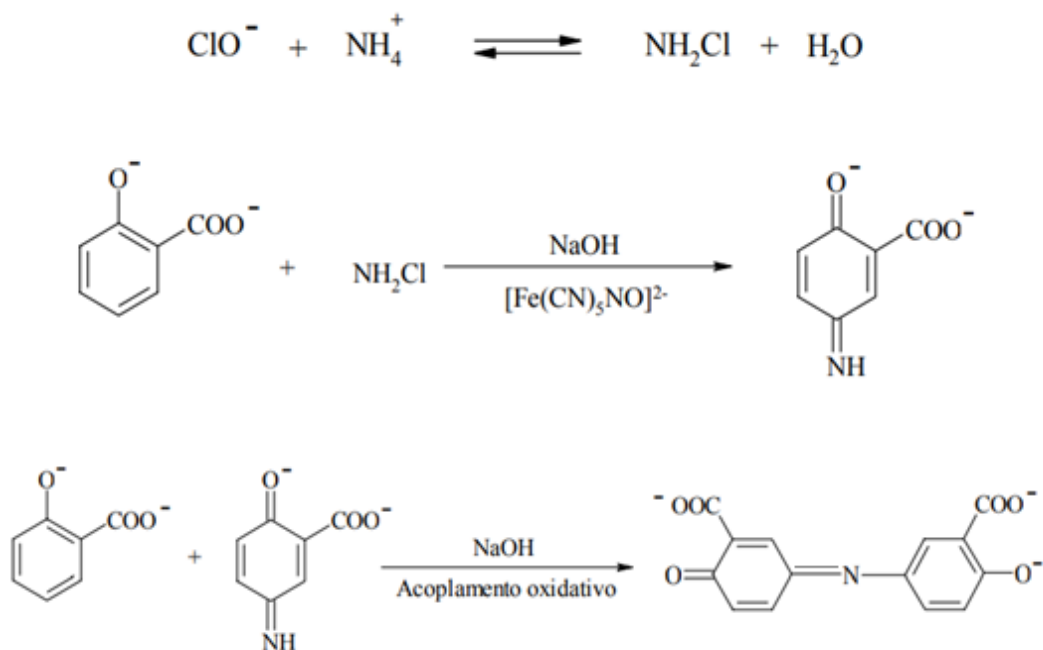
Fonte: CAMPOS, *et al*, 2006

Pelo fato de não ser um poluente contemplado pela legislação, a amônia não apresenta um método oficial para sua quantificação. Um dos métodos mais utilizados é por meio da reação de Berthelot, que necessita de um composto fenólico, um catalisador e um agente oxidante. O composto fenólico geralmente empregado é o fenol, porém pode ser substituído por outros reagentes, como por exemplo o salicilato, que possui menor toxicidade. O nitroprussiato de sódio ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) é a substância mais utilizada como o catalisador dessa

reação, proporcionando uma maior velocidade na formação do composto. E como agente oxidante, tem-se o hipoclorito (FERREIRA, 2007).

Para que ocorra a reação, é necessário adicionar, primeiramente, o composto fenólico (salicilato) e o catalisador (nitroprussiato), seguido do oxidante (hipoclorito). O mecanismo dessa reação ainda não é completamente conhecido, mas a Figura 5 mostra um mecanismo proposto (FERREIRA, 2007).

Figura 5 - Reação da amônia com o salicilato de sódio.



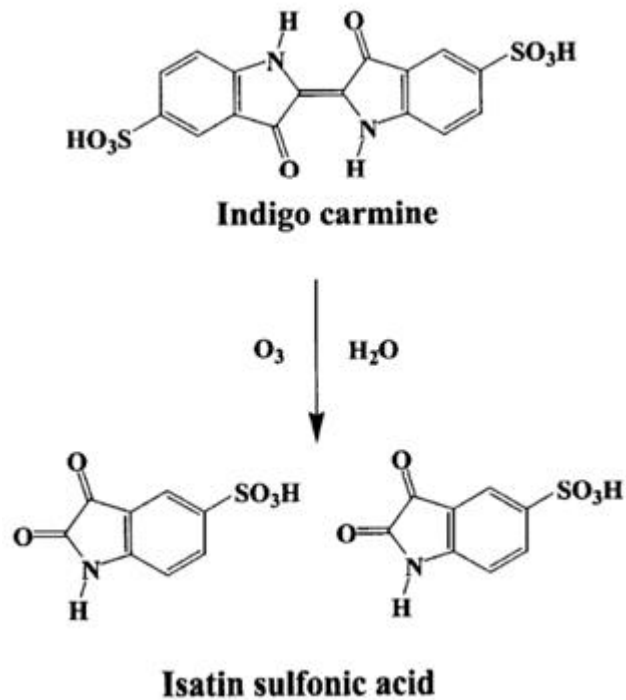
Fonte: FERREIRA, 2007.

Outro método utilizado para a determinação de amônia e dióxido de nitrogênio é por meio da cromatografia iônica, em que se extraem os íons de interesse para então serem inseridos na coluna e analisados, calculando-se posteriormente sua concentração no ar atmosférico, a partir da massa do analito adsorvido (PARALOVO, 2016).

Um método indireto para a determinação de ozônio baseia-se na reação de ozonólise, sofrida pelos corantes índigo mono, di, tri e tetra substituídos por grupos polares (aumentam a solubilidade em água). Ao reagir, rapidamente com o ozônio, acontece o descoloramento do índigo, sendo diretamente proporcional à quantidade de

gás amostrado. Essa reação é mostrada na Figura 6 (KETTLE; CLARK; WINTERBOURN, 2004; POLLI, 2011).

Figura 6 – Reação da quebra da molécula de índigo carmim pelo ozônio.



Fonte: KETTLE; CLARK; WINTERBOURN, 2004

A quimiluminescência também pode ser utilizada em um método indireto para monitorar o ozônio troposférico, baseando-se na luminescência produzida quando o analito reage com o corante Rodamina B, adsorvido na superfície da sílica gel. Outro método possível é o iodométrico, em que o ozônio coletado em borbulhador (“impinger”) contendo uma solução de iodeto, oxida esses íons a triiodeto, que pode ser determinado através de medidas de absorvância em 290 nm, que corresponde a região de maior sensibilidade do método (HOLLER, *et al.*, 2009; LODGE, 1989; SANTOS, 2008; ZAMPIER, 2017).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Testes para descontaminação e impregnação dos filtros de coleta

#### 4.1.1 NO<sub>2</sub>

Para a coleta de NO<sub>2</sub>, os testes realizados, utilizando os filtros Whatman ME25/21ST (0,45 µm e 15 mm de diâmetro), compostos por nitrato e acetato de celulose, são mostrados na Tabela 3. Os filtros foram descontaminados com as soluções respectivas da Tabela 3, secos em dessecador por 24 h, impregnados com 20 µL da solução sorvente, secos novamente por mais 24 h em dessecador e inseridos no amostrador para a coleta, para os testes 1, 2 e 7. Já para os testes 3 a 6, os filtros foram mantidos em frascos plásticos, contendo água ultrapura Milli-Q (Tipo 1), por 2 dias, trocando-se a água 4 vezes ao dia. Após esse processo, os filtros foram colocados nas respectivas soluções sorventes por aproximadamente 4 horas. Foi realizada novamente a lavagem desses filtros com água ultrapura e eles permaneceram, por 12 h, nessas soluções, e em seguida, colocou-se os filtros no dessecador por 24 h (MELCHERT; CARDOSO, 2006; VIEIRA, 2012; YUN; BALA, 2010).

Tabela 3 - Testes realizados para descontaminação e impregnação dos filtros usados nas coletas de dióxido de nitrogênio.

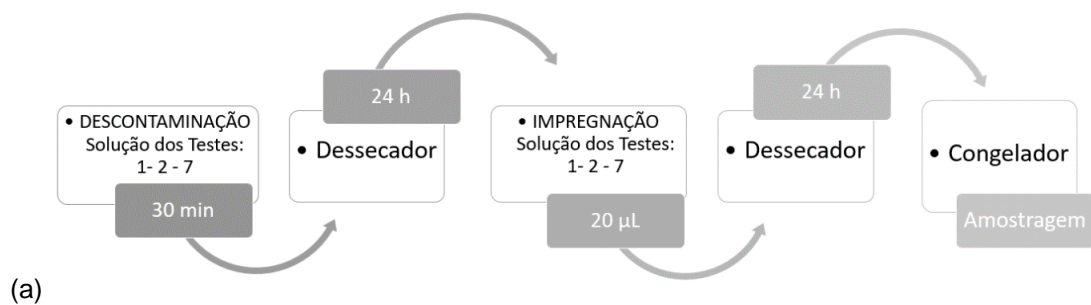
TESTE	DESCONTAMINAÇÃO	IMPREGNAÇÃO
1	HCl 10% Água ultrapura	11% Trietanolamina 3,6% Etilenoglicol 25% Acetona
2	HCl 10% Água ultrapura	22% Trietanolamina 3,6% Etilenoglicol 25% Acetona

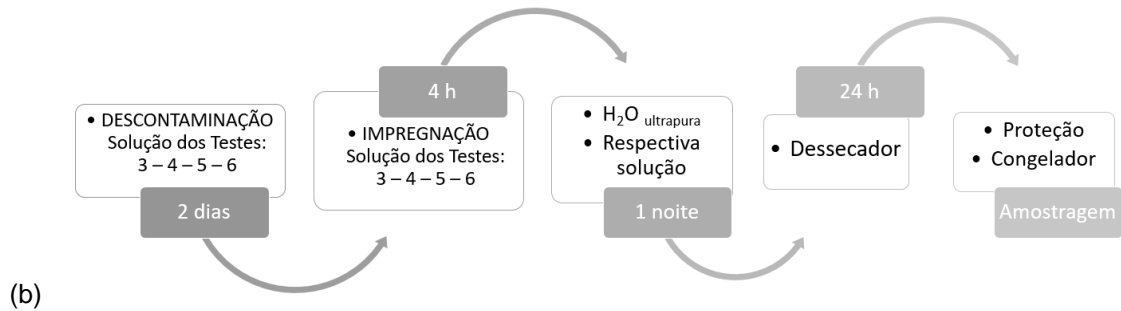
(continuação)

TESTE	DESCONTAMINAÇÃO	IMPREGNAÇÃO
3	Água ultrapura	22% Trietanolamina 50% Etilenoglicol 25% Acetona
4	Água ultrapura	22% Trietanolamina 50% Etilenoglicol
5	Água ultrapura	11% Trietanolamina 3,6% Etilenoglicol
6	Água ultrapura	22% Trietanolamina 3,6% Etilenoglicol
7	Água ultrapura	KI 0,5 mol L <sup>-1</sup> KOH 0,2 mol L <sup>-1</sup>

Esses métodos de preparo dos filtros de coleta são mostrados nos fluxogramas a seguir, na Figura 7.a e 7.b:

Figura 7 - (a) Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para a coleta de dióxido de nitrogênio, seguindo os testes 1, 2 e 7; (b) Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para coleta de dióxido de nitrogênio, seguindo os testes 3 a 6.





Fonte: Autoras.

Também foram utilizados filtros de fibra de vidro Whatman GF/A, nos quais as descontaminações foram realizadas com soluções de ácido clorídrico nas concentrações de 1, 0,1 e 0,05 mol L<sup>-1</sup> (YUN; BALA, 2010).

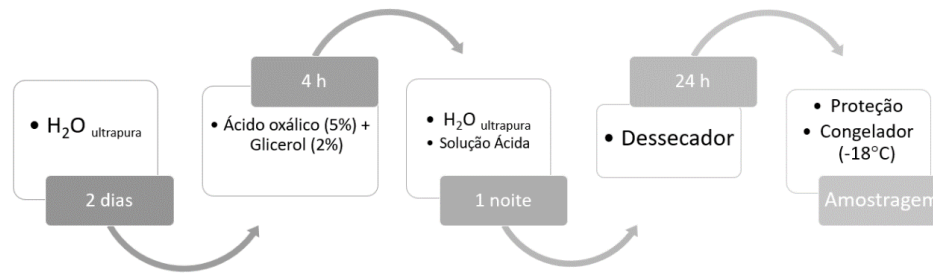
Foram testados filtros comerciais Ogawa & Co., USA, INC PS-134, a fim de se comprovar a eficiência do método de extração e quantificação, pois esses filtros já se encontram descontaminados e impregnados.

#### 4.1.2 NH<sub>3</sub>

Para a absorção da amônia, os filtros foram mantidos em frascos plásticos, contendo água ultrapura Milli-Q (Tipo 1), por 2 dias, trocando-se a água 4 vezes ao dia, para a eliminação de interferentes e contaminantes. Após esse processo, os filtros foram colocados em solução de ácido oxálico (5% m/v) + glicerol (2% v/v) por aproximadamente 4 horas. Foi realizada novamente a lavagem desses filtros com água ultrapura e eles permaneceram, por uma noite, nessa solução ácida. Em seguida, colocou-se os filtros no dessecador por 24 horas. Logo após esse período, foram protegidos com papel filtro contendo ácido oxálico. Foram utilizados filtros Whatman ME25/21ST (0,45 µm e 15 mm de diâmetro) e papel filtro Quanty (28 µm). O armazenamento dos filtros foi em congelador a -18°C, até o momento da amostragem (CARDOSO; FELIX, 2004; LODGE, 1989; SEARLE, 1984). Esse método é mostrado no fluxograma a seguir, na Figura 8.



Figura 8 – Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para a coleta de amônia.

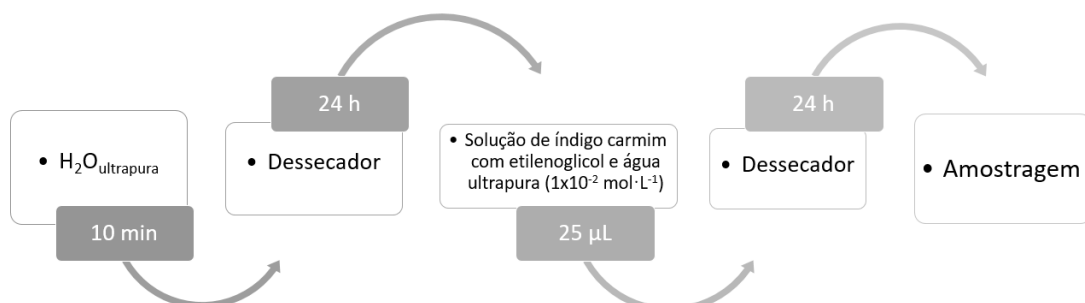


Fonte: Autoras.

#### 4.1.3 O<sub>3</sub>

Os filtros destinados à amostragem de ozônio, inicialmente Whatman ME25/21ST (0,45  $\mu\text{m}$  e 15 mm de diâmetro), e depois MCE Membrane Filter (0,45  $\mu\text{m}$  e 15 mm de diâmetro), foram descontaminados com água ultrapura Milli-Q (Tipo 1) e mantidos em dessecador por 24 horas para secagem. A impregnação foi feita com 25  $\mu\text{L}$  de uma solução de índigo carmim ( $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) com etilenoglicol (50%) e água ultra pura, e os filtros foram secos novamente por mais 24 h, antes de serem inseridos nos amostradores (BADER, 1981; CARDOSO; DE SOUZA; DIAS; FELIX, 2006; CLESCERI; GREENBERG; TRUSSELL, 1989). Um esquema desse procedimento é mostrado na Figura 9.

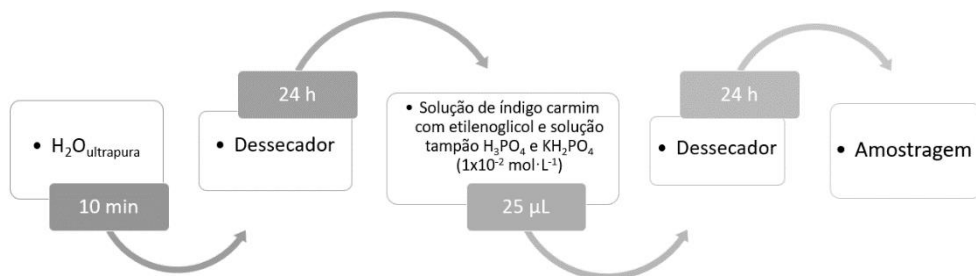
Figura 9 – Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para a coleta de O<sub>3</sub>.



Fonte: Autoras.

Seguindo o método descrito, o corante índigo carmim ( $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) também foi dissolvido em 50% numa solução tampão de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=2$ ), juntamente com 50% de etilenoglicol, para impregnação dos filtros (com  $25 \mu\text{L}$ ), visando uma maior estabilidade e durabilidade da solução, além de uma melhor repetibilidade do método e minimização do consumo do ozônio pela reação com íons hidroxila, vista no estudo de CHEMetrics, Inc. A Figura 10 mostra o fluxograma desse processo (CHEMETRICS, INC., 2015; FONSECA, 2017).

Figura 10 – Fluxograma da descontaminação e impregnação dos filtros para a coleta de  $\text{O}_3$ , com tampão na solução sorvente.



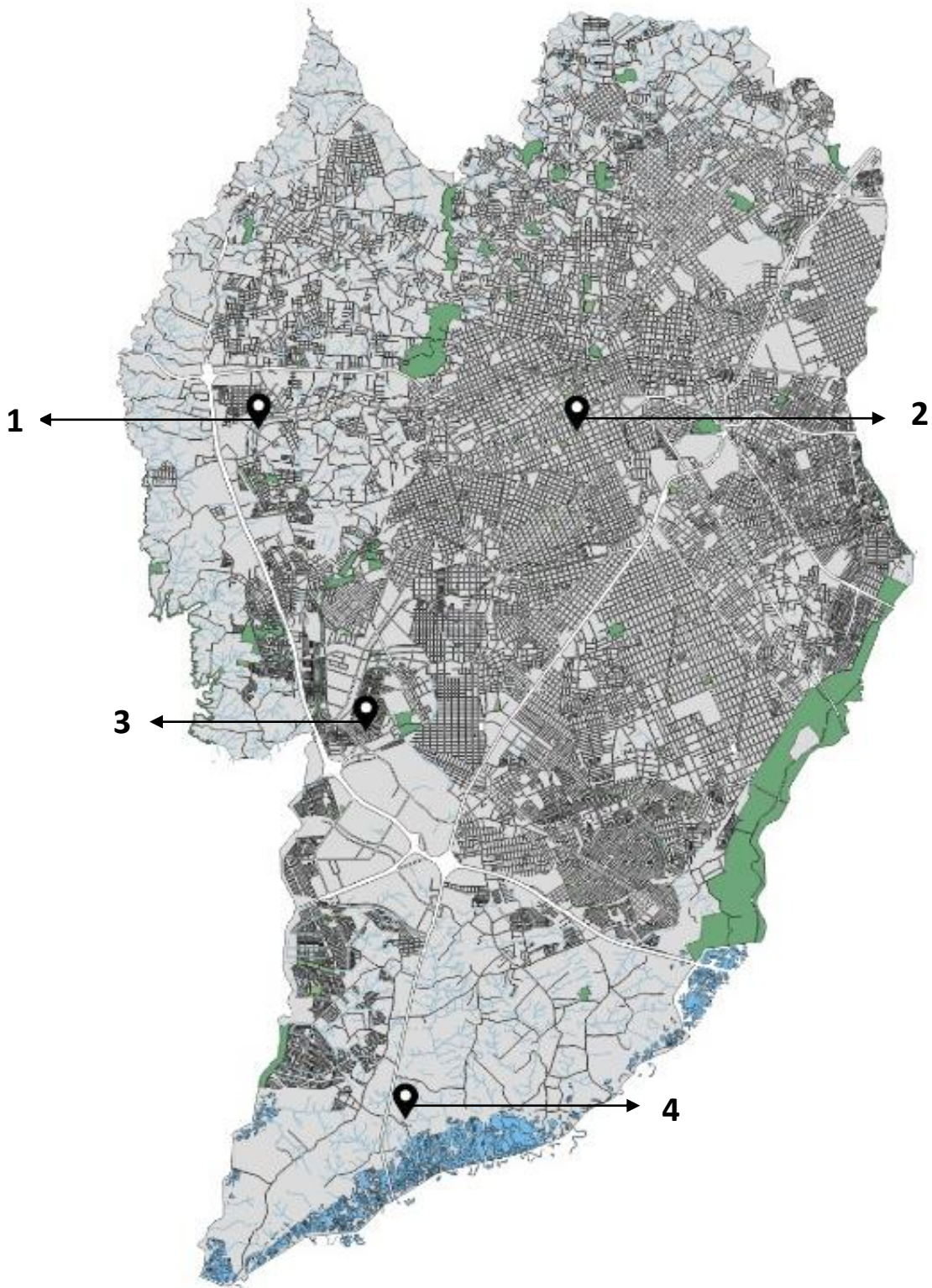
Fonte: Autoras.

## 4.2 Amostragem

Primeiramente, realizou-se uma coleta no início de janeiro de 2019, no Ponto 1, mostrado na Figura 11, para avaliar a confiabilidade do método desenvolvido para o ozônio, comparando com os dados disponibilizados pelo IAP (Estação Praça Ouvidor Pardinho – Ponto 2), que utiliza equipamento de medida direta, baseado na absorção do  $\text{O}_3$  em 254 nm. Foi considerada a média dos valores determinados na estação de monitoramento e comparada com a média referente ao período de sete dias, que foi o tempo de amostragem adotado para o coletor proposto.

As demais coletas foram realizadas em quatro pontos (regiões central, industrial e remota) da cidade de Curitiba, de janeiro a junho de 2019 (Figura 11). Em todas as amostragens foram colocados três brancos (filtros impregnados cobertos com papel alumínio) em cada ponto, sendo que os sinais das amostras foram descontados da média dos sinais dos brancos.

Figura 11 – Localização dos pontos na cidade de Curitiba.



Fonte: MARTIM, Isabella.  
Programa Snazzy Maps e QGIS.

O ponto 1, localizado no bairro Campo Comprido, é o Campus Ecoville da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O segundo ponto é a Estação de Monitoramento de Qualidade do Ar do Instituto Ambiental do Paraná, localizada na Praça Ouvidor Pardiniho, região central de Curitiba. O ponto 3 está situado no bairro Cidade Industrial de Curitiba, próximo de região de intensa atividade industrial e de área residencial. O quarto ponto é em local remoto, cercado por vegetação.

A Tabela 4 destaca o endereço, coordenadas e tráfego veicular desses pontos.

Tabela 4 - Locais da cidade de Curitiba.

<b>AMOSTRAGEM</b>	<b>ENDEREÇO</b>	<b>COORDENADAS<sup>1</sup></b>	<b>TRÁFEGO<sup>1</sup></b>
Ponto 1	Rua Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000	25°26'35.5"S 49°21'12.7"W	Moderado
Ponto 2	Praça Ouvidor Pardiniho	25°26'37.9"S 49°16'18.1"W	Intenso
Ponto 3	Rua Acir Pereira, 71	25°30'51.4"S 49°19'27.8"W	Calmo
Ponto 4	Rua José Júlio Tortato	25°36'17.0"S 49°18'52.6"W	Calmo
<b>ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO</b>			
Ponto 2	Praça Ouvidor Pardiniho	25°26'37.9"S 49°16'18.1"W	Intenso

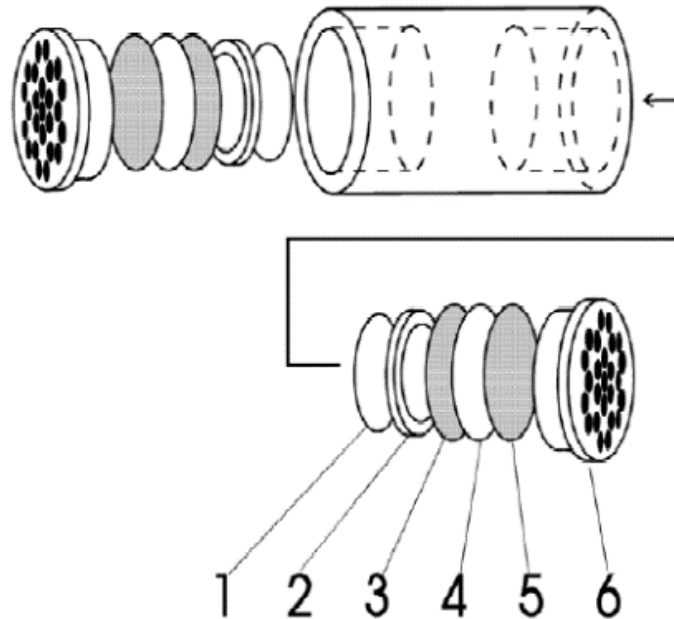
<sup>1</sup> Fonte: Google Maps.

As amostragens foram realizadas utilizando amostradores Ogawa (2 cm de diâmetro e 3 cm de comprimento, Ogawa & Company, Pompano Beach, FL, USA), e filtros previamente impregnados com as soluções absorventes.

O amostrador possui duas câmaras idênticas, comportando um filtro sorvente em cada uma. O equipamento foi previamente limpo com água ultrapura Milli-Q (tipo 1) e montado da seguinte maneira: primeiro o disco de teflon, depois o anel de teflon e a primeira tela de aço inoxidável. Em seguida, vem o filtro sorvente, a segunda

tela de aço e por fim, a tampa contendo orifícios que permitem a passagem de ar. Um esquema dessa montagem é mostrado na Figura 12.

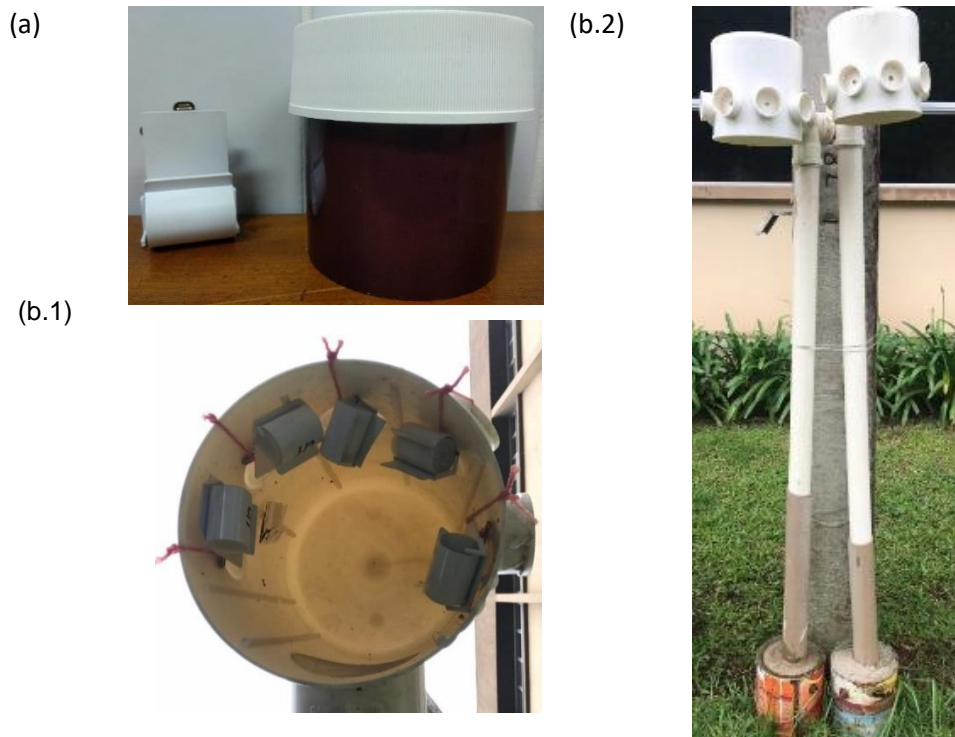
Figura 12 - Diagrama esquemático de um amostrador Ogawa: Diagrama esquemático de um amostrador Ogawa: (1) disco de teflon; (2) anel de teflon; (3) tela de aço inoxidável; (4) filtros impregnados (14,5 mm de diâmetro); (5) tela de aço inoxidável; (6) tampa da extremidade do difusor.



Fonte: Ogawa & Co., USA, Inc., 2006.

Após a montagem, os amostradores foram inseridos em sacos plásticos e distribuídos nos 4 pontos de coleta na cidade de Curitiba-PR. Durante as amostragens, todo o corpo do amostrador foi colocado no suporte (4 x 3 cm) (Figura 13a), e um abrigo foi utilizado para proteger o amostrador da chuva e do sol (Figura 13b.1 e 13b.2). Ao final das coletas, os mesmos foram novamente colocados nas embalagens e seguiram para análise laboratorial.

Figura 13 – (a) Suporte para o amostrador Ogawa; (b.1) Abrigo para proteção dos amostradores; (b.2) Estrutura para apoio e proteção.



Fonte: Autoras

Com o intuito de analisar o comportamento da concentração de ozônio, verificou-se os parâmetros que influenciam na sua formação e remoção da atmosfera, como temperatura, umidade, velocidade dos ventos, radiação e precipitação pluviométrica. Para isso, foram utilizados dados disponibilizados pelo INMET (Instituto Nacional de Meteorologia, localizado no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná,  $-25.448688^{\circ}$   $-49.230602^{\circ}$ ) e pelo IAP (Instituto Ambiental do Paraná).

Também se realizou uma amostragem em ambiente interno e com provável presença de amônia, uma vez que os coletores foram colocados próximo a dejetos de animais domésticos, nos quais ocorre liberação desse composto. Para esses testes, foi utilizado um amostrador mais simples (tubo de filme, mostrado na Figura 14, totalmente aberto), que já havia sido empregado em trabalhos anteriores, para avaliar a concentração de amônia em uma granja de suínos e em pontos distintos da cidade de Curitiba (ANOSKI; *et al.*, 2015; SOUZA; *et al.*, 2008). Após esse teste, foram feitas novas coletas com os amostradores Ogawa, em ambiente interno e dois externos, durante 7, 14 e 21 dias. No ambiente interno, o amostrador foi colocado

próximo à caixa de areia de animal doméstico. O ambiente externo 1 era o ponto 1 e o ambiente externo 2, localizado na Rua Theodoro Makiolka, 4566, bairro Barreirinha, região residencial de Curitiba, teve o amostrador posicionado em uma garagem para coleta (ANOSKI; *et al*, 2015; CARDOSO; FESSEL, 2004; FELIX, 2004; SOUSA; LIMA; FELIX, 2008).

Figura 14 - Tubo de filme utilizado como amostrador.



Fonte: É da Sua Época (BLOGSPOT).

Disponível em: <http://edasuaepoca.blogspot.com/2012/06/1980-tubo-de-filmes-fotograficos.html>.

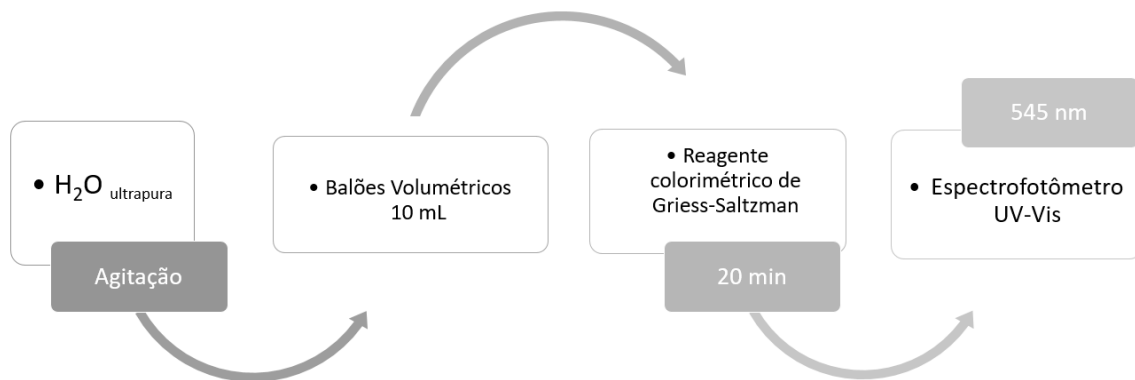
### 4.3 Tratamento das amostras e quantificação dos gases

#### 4.3.1 NO<sub>2</sub>

O íon nitrito NO<sub>2</sub><sup>-</sup> coletado foi extraído pela adição de 8 mL de água ultrapura sobre o filtro coletor, inserido em tubos tipo Falcon. As soluções eluídas foram recolhidas em balões volumétricos de 10 mL, e o volume completado com o reagente colorimétrico de Griess-Saltzman (1,25 g de ácido sulfanílico, 200 mL de água ultra pura, 35 mL de ácido acético glacial, 5 mL de solução de N-(1-naftil)-etilenodiamina, para uma solução de 250 mL). Cobriram-se os balões com papel alumínio, por 15 minutos, para completar a reação. As soluções foram quantificadas em um espectrofotômetro de absorção molecular (Varian Cary 50 conc). Para a

definição do comprimento de onda a serem lidas as amostras, foi registrado o espectro de absorção de 800 a 300 nm do produto da reação de uma solução de nitrito de sódio  $2,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com o reagente de Griess-Saltzman (CARDOSO; MELCHERT, 2006). A Figura 15 exemplifica esse processo.

Figura 15 – Fluxograma do tratamento e quantificação do  $\text{NO}_2$ .



Fonte Autoras.

Para cada amostragem foi preparada uma curva analítica com solução padrão de nitrito de sódio, com concentrações variando de  $4,35 \times 10^{-6}$  a  $2,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Aliquotas de 3 mL de cada solução foram transferidas para balões de 5 mL, completando-se o volume com o reagente de Griess-Saltzman. No espectrofotômetro UV-Visível, as soluções foram lidas no comprimento de onda de maior sensibilidade do método. Após construção da curva, determinou-se a equação da reta e o coeficiente de correlação (CARDOSO; MELCHERT, 2006).

#### 4.3.2 $\text{NH}_3$

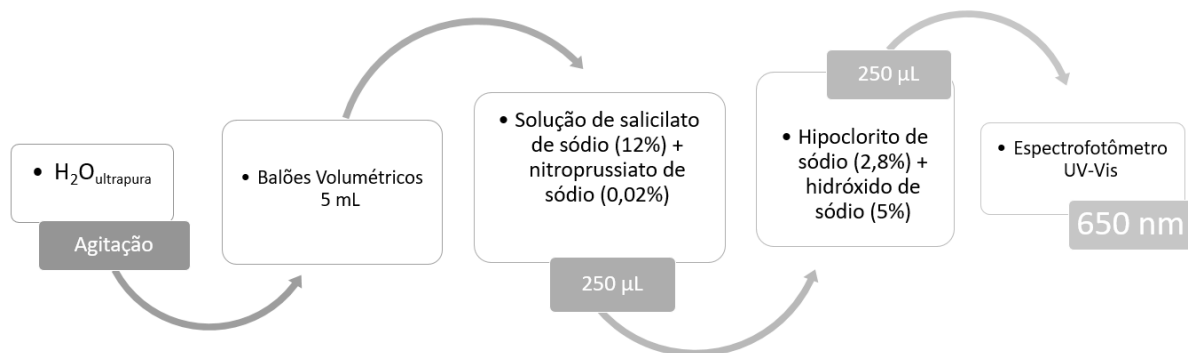
Os filtros foram dispostos em tubos tipo Falcon, adicionando-se água ultrapura para extração do íon amônio, e recolheu-se essa solução em um balão volumétrico de 5 mL. Foram acrescentados 250  $\mu\text{L}$  de uma solução de salicilato de



sódio (12%) + nitroprussiato de sódio (0,02%) e 250 µL de uma solução de hipoclorito de sódio (2,8%) + hidróxido de sódio (5%). O volume foi completado com água ultrapura.

Uma solução em estoque de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $10 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada e a partir dela foram feitas diluições, para obtenção de concentrações variando de  $1,39 \times 10^{-5}$  a  $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , para a construção da curva analítica. Após, 4,5 mL de cada solução foram transferidos para um balão volumétrico de 5 mL, e adicionaram-se 250 µL de uma solução de salicilato de sódio (12%) + nitroprussiato de sódio (0,02%) e 250 µL de uma solução de hipoclorito de sódio (2,8%) + hidróxido de sódio (5%). Todas as soluções permaneceram no escuro por 20 min, para que o tempo fosse suficiente para a ocorrência da reação. A leitura da solução  $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , com a adição dos reagentes acima, foi feita de 800 a 300 nm em espectrofotômetro UV-Vis, obtendo-se o comprimento de onda para a leitura das amostras (CARDOSO; FELIX, 2004; LODGE, 1989; SEARLE, 1984). O fluxograma a seguir (Figura 16) ilustra esse procedimento.

Figura 16 - Fluxograma do tratamento e quantificação do  $\text{NH}_3$ .



Fonte: Autoras.

#### 4.3.3 $\text{O}_3$

Após a amostragem, o  $\text{O}_3$  absorvido nos filtros foi extraído com água ultrapura em tubos tipo Falcon. Recolheu-se as soluções em balões volumétricos de

5 mL e o volume foi completado com água. Cobriram-se os balões com papel alumínio para evitar exposição à luz.

Para a curva analítica, diluiu-se a solução de índigo ( $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), utilizada na impregnação dos filtros, em concentrações variando de  $2 \times 10^{-6}$  a  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A solução  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  foi lida em espectrofotômetro UV-Visível, de 800 a 300 nm, registrando o espectro de absorção e definindo o comprimento de onda a ser utilizado (BADER, 1981; CARDOSO; DE SOUZA; DIAS; FELIX, 2006; CLESCERI; GREENBERG; TRUSSELL, 1989). A Figura 17 mostra um esquema desse método.

Figura 17 – Fluxograma do tratamento e quantificação do  $\text{O}_3$ .



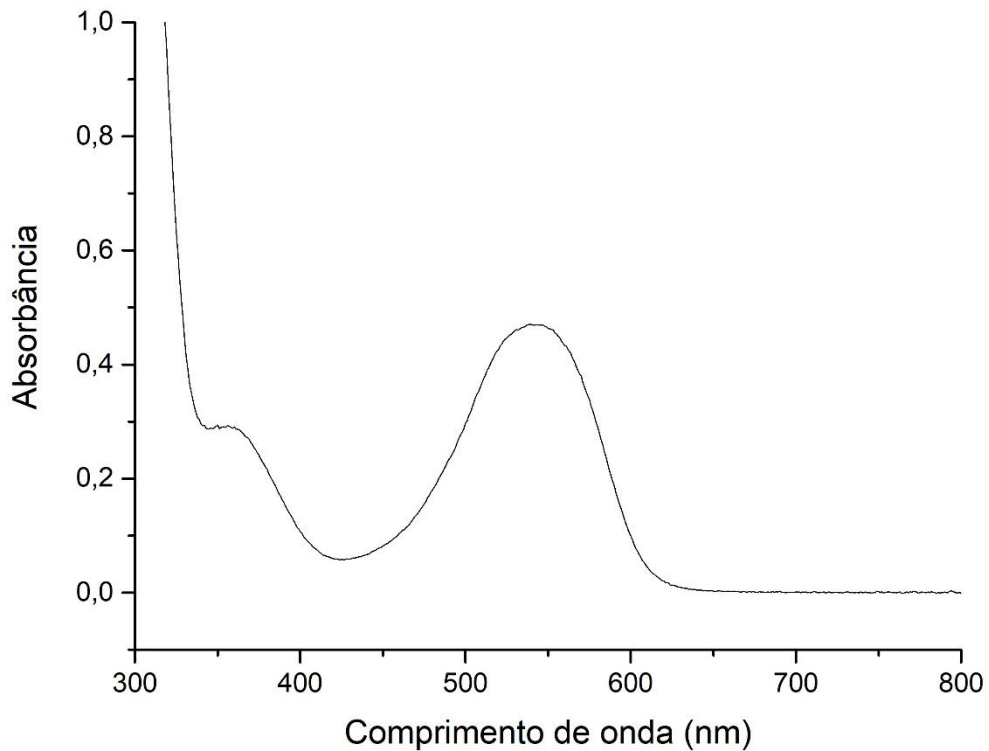
Fonte: Autoras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 NO<sub>2</sub>

Os resultados referentes aos estudos para a escolha do comprimento de onda para as medidas de dióxido de nitrogênio, foram obtidos através da leitura de uma solução de nitrito de sódio  $2,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com o reagente de Griess-Saltzman (Item 4.3.1). O espectro de absorção da solução registrado é mostrado na Figura 18. Como o maior valor de absorbância foi em 545 nm, esse foi o comprimento de onda definido para leitura das amostras.

Figura 18 - Espectro obtido para o azo composto vermelho violeta formado pela reação do íon nitrito com o reagente de Griess-Saltzman.



Fonte: Autoras.

### 5.1.1 Curva Analítica

Para a quantificação do dióxido de nitrogênio, foi necessário a construção de uma curva analítica, representada no Gráfico 1.

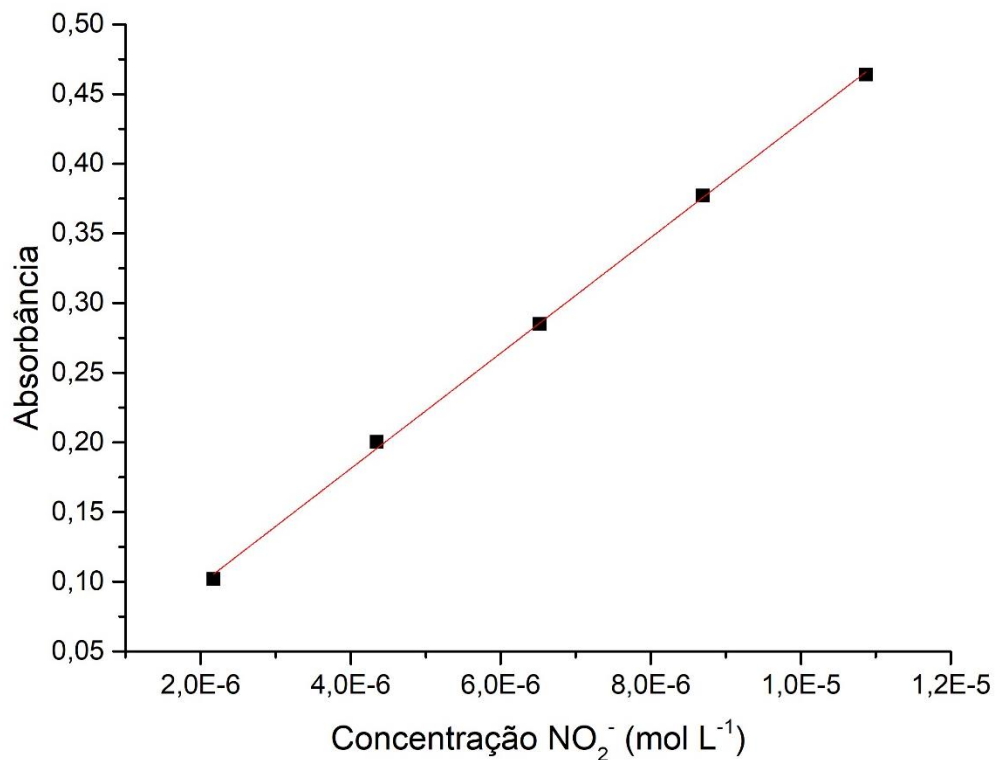


Gráfico 1. Curva analítica preparada para a quantificação do dióxido de nitrogênio.

Pode-se observar que houve uma relação linear entre o sinal analítico e a concentração de nitrito. A Equação 31 abaixo mostra a equação da reta e o coeficiente de correlação obtidos para essa curva analítica.

$$y = 1,536x10^{-2} + 4,145x10^4 [NO_2^-] \quad R = 0,99975 \quad (31)$$

### 5.1.2 Medidas de concentração de Dióxido de Nitrogênio

Todos os métodos testados (Tabela 3) não foram capazes de absorver o dióxido de nitrogênio, contrariando os estudos de Yun e Bala (2010), de Melchert e Cardoso (2006) e de Vieira (2012), que relatam a eficácia dessas metodologias (MELCHERT; CARDOSO, 2006; VIEIRA, 2012; YUN; BALA, 2010).

No estudo de Yun e Bala, a descontaminação dos filtros utilizando HCl 10% e água, apresentou uma menor absorvância (0,016), demonstrando sua boa eficiência. Assim, inicialmente, utilizou essa solução para limpeza dos filtros. A impregnação testada foi proveniente do estudo de Melchert e Cardoso, com 11% de Trietanolamina, 3,6% de Etilenoglicol e 25% de Acetona. Visto que sob essas condições não ocorreu a sorção do poluente pelo filtro, essa solução foi variada, com diferentes proporções de seus componentes, bem como utilizando somente água para a descontaminação. Porém, as soluções utilizadas para descontaminação e impregnação (Tabela 3) não foram capazes de coletar o dióxido de nitrogênio (MELCHERT; CARDOSO, 2006; YUN; BALA, 2010).

Outra alternativa tentada foi a utilização de uma solução composta por iodeto de potássio e hidróxido de potássio em metanol, baseada no estudo de Vieira (2012). Essa solução danificou os filtros, não possibilitando a amostragem (VIEIRA, 2012).

A impregnação feita pela aplicação de 20 µL da solução sorvente sobre o filtro seco não teve resultados satisfatórios. Assim, tentou-se a mesma metodologia utilizada para o tratamento dos filtros destinados à sorção de amônia, de Searle (1984), de Lodge (1989), e de Felix e Cardoso (2004), mantendo-se os filtros na solução sorvente por um período de 12 horas, a qual também não possibilitou a coleta e consequente quantificação do NO<sub>2</sub> (CARDOSO; FELIX, 2004; LODGE, 1989; SEARLE, 1984).

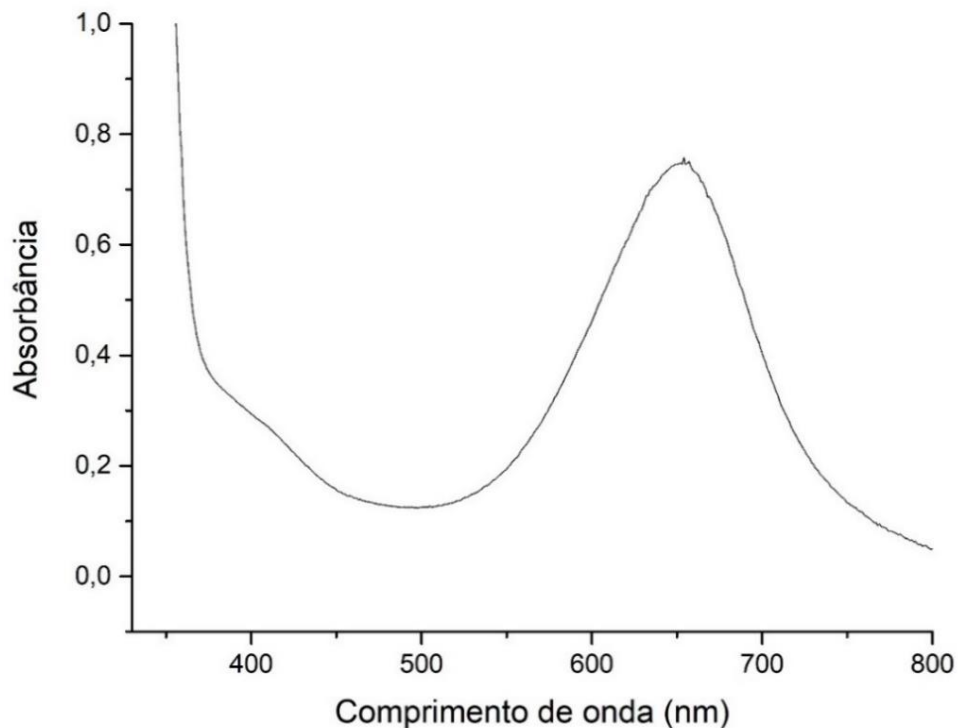
Devido a ineficácia na coleta do dióxido de nitrogênio pelos métodos propostos (Tabela 3, pg. 45), e para confirmar a eficácia do método analítico usado na quantificação, utilizou-se filtros comerciais Ogawa, que sorveram o poluente e possibilitaram sua quantificação (Item 4.3.1, pg. 54). Foram obtidas concentrações de dióxido de nitrogênio de 6,96 ppb para um período de coleta de 10 dias e 2,58 ppb para 7 dias. Dessa maneira, optou-se pela mudança de filtro de nitrato e acetato de

celulose para filtros de fibra de vidro, baseando-se no estudo de Yun e Bala (2010), com o intuito de averiguar a capacidade do filtro em sorver o  $\text{NO}_2$ . Porém, as soluções de ácido clorídrico utilizadas para descontaminação (Item 4.1.1, pg. 45) danificaram os filtros, impossibilitando a impregnação e posterior amostragem (YUN; BALA, 2010).

## 5.2 $\text{NH}_3$

O comprimento de onda para a leitura de amônia nas amostras foi definido a partir do preparo da solução de cloreto de amônio  $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  descrita no item 4.3.2, pg. 55. O espectro obtido é mostrado na Figura 19. Por esse espectro, definiu-se o comprimento de onda de 650 nm para leitura das amostras de amônia.

Figura 19 - Espectro obtido para o indofenol, produto da reação do íon amônio com as soluções reagentes para determinação de amônia.



Fonte: Autoras.

### 5.2.1 Curva Analítica

Com intenção de quantificar a amônia na atmosfera de Curitiba, construiu-se uma curva analítica, mostrada no Gráfico 2.

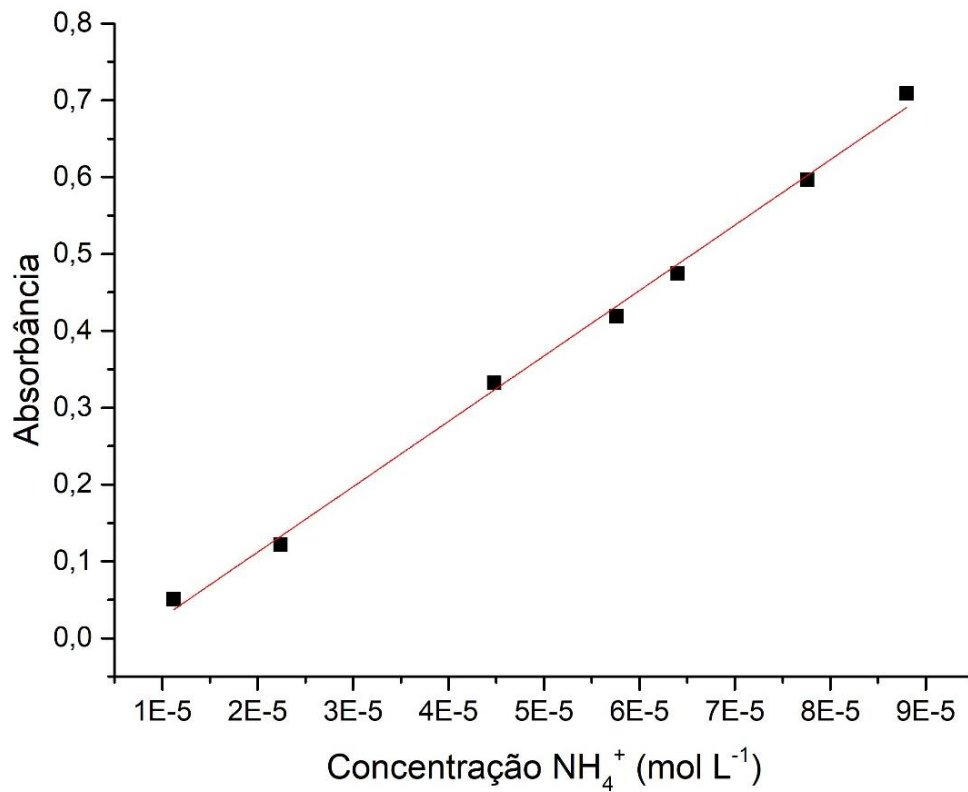


Gráfico 2. Curva analítica preparada para a quantificação de amônia.

A Equação 32 abaixo mostra a equação da reta e o coeficiente de correlação obtidos para a quantificação da amônia.

$$y = -5,827 \times 10^{-2} + 8,511 \times 10^3 [\text{NH}_4^+] \quad R = 0,99848 \quad (32)$$

### 5.2.2 Medidas de concentração de Amônia

Em dois testes iniciais, no Ponto 1 e com 7 dias de amostragem, foi possível quantificar a amônia, devido a sua sorção pelos filtros, utilizando os amostradores Ogawa e seguindo a metodologia descrita nos itens 4.1.2 e 4.3.2, pg. 47 e 55. As concentrações obtidas foram de 12,38 e 34,78 ppb. Porém, nos testes subsequentes, não se obteve resultados satisfatórios. Uma possibilidade para a eficiências das primeiras coletas de amônia é a contaminação proveniente do ser humano, pois o íon amônio é um constituinte dos fluidos corporais, podendo ser liberado pela respiração e/ou pela pele, prejudicando o resultado da concentração no ambiente. Outra possibilidade é que nos períodos de coleta a concentração de amônia na atmosfera tenha sido baixa, não sendo sorvida pelos filtros, bem como a exposição dos mesmos por tempo insuficiente (CARDOSO; FELIX, 2004; LARSON; *et al*, 1977).

Como não houve repetibilidade do método utilizando os filtros Whatman (composto por nitrato e acetato de celulose), mudou-se para o papel filtro Quanty e para o amostrador tipo tubo de filme (Figura 14, pg. 54). A utilização desse amostrador, que aumenta a superfície de contato entre o poluente e o filtro, verificou a eficiência da solução sorvente, seguindo o método descrito nos itens 4.1.2 e 4.3.2, pg. 47 e 55.

A partir dos resultados satisfatórios obtidos, as coletas feitas com amostradores Ogawa, em ambientes interno e externo, durante 7, 14 e 21 dias (Item 4.2, pg. 49), possibilitaram a quantificação de amônia, cujas concentrações são mostradas na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Concentrações de amônia obtidas durante 7, 14 e 21 dias no mês de junho de 2019, em um ambiente interno e dois externos.

Período	Concentração Média de Amônia					
	Ambiente Interno		Ambiente Externo 1		Ambiente Externo 2	
	ppb	$\mu\text{g m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g m}^{-3}$
<b>7 dias</b>	40,48	29,16	8,25	5,94	10,61	7,64
<b>14 dias</b>	19,00	13,61	3,37	2,41	3,83	2,74



(continuação)

Período	Concentração Média de Amônia					
	Ambiente Interno		Ambiente Externo 1		Ambiente Externo 2	
	ppb	$\mu\text{g m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g m}^{-3}$	Ppb	$\mu\text{g m}^{-3}$
<b>21 dias</b>	14,85	11,27	2,39	1,82	2,77	2,10

Fonte: Autoras.

Observando os valores obtidos entre 7, 14 e 21 dias de amostragem, identifica-se que foi possível a quantificação do composto com tempos de coleta de uma semana, o que é uma vantagem, já que possibilita avaliar as variações nas concentrações do analito em tempos menores.

O ambiente interno apresentou os maiores valores concentrações da amônia, o que era esperado, visto que a coleta foi realizada próxima a uma fonte direta de emissão da substância (dejetos de animais). Como as concentrações de amônia variam de acordo com local e o uso do solo, é possível observar que os ambientes externos apresentaram valores próximos, pois ambos são áreas residenciais, sem atividade industrial e agropecuária. O estudo de Alföldy e colaboradores (2018) relata valores de concentração de amônia em diferentes locais urbanos. Na Tabela 6 são mostrados esses valores, juntamente com os obtidos na coleta por 7 dias (ALFOLDY; *et al.*, 2018; ANOSKI; *et al.*, 2015; CARDOSO; FELIX, 2004; FESSEL, 2004; SOUSA; LIMA; FELIX, 2008).

Tabela 6 - Comparação de concentrações de amônia de diferentes locais.

Local	Concentração de amônia ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
<b>Sul dos Estados Unidos<sup>1</sup></b>	1,7
<b>Canadá<sup>1</sup></b>	0,2 a 3,5
<b>Al Ain (EAU)<sup>1</sup></b>	4,98
<b>Santiago (Chile)<sup>1</sup></b>	15,4
<b>Ambiente externo 1</b>	5,94
<b>Ambiente externo 2</b>	7,64

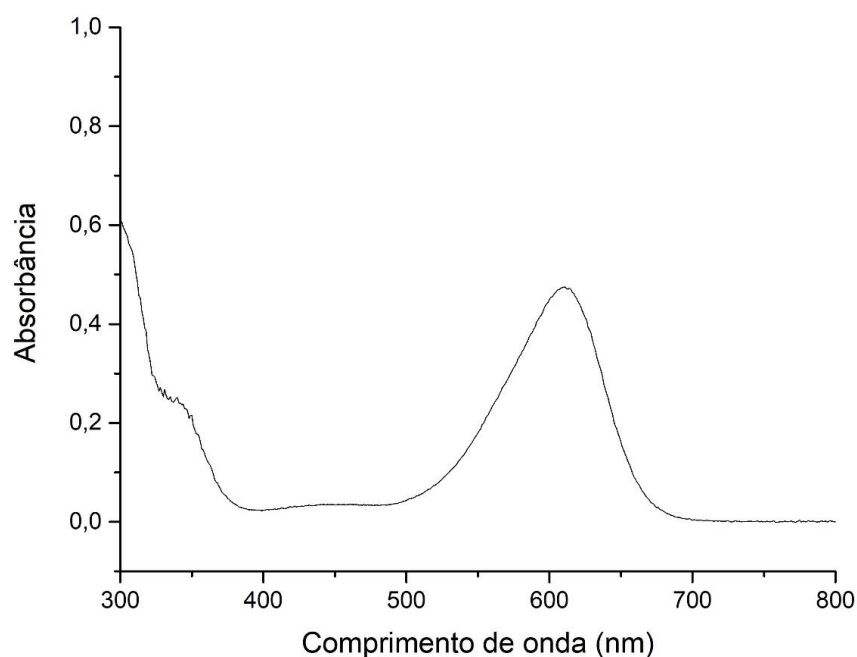
<sup>1</sup> Fonte: ALFOLDY; *et al.*, 2018.

Apesar da variação entre os valores, é possível observar que em locais urbanos as concentrações de amônia não ultrapassam  $20 \mu\text{g m}^{-3}$ , valores dentro do esperado pela Organização Mundial da Saúde, que estabelece a faixa de 5 a  $40 \mu\text{g m}^{-3}$  para concentrações nessas áreas. Como a amônia não possui legislação, a CETESB e o Ministério do Meio Ambiente de Ontário, no Canadá, propõem  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  como valor de referência para sua concentração em um período de 24 horas, e no período de 7 dias analisado, os valores obtidos foram apenas, aproximadamente, 6 a 8% do máximo aceitável (SILVA, 2015).

### 5.3 O<sub>3</sub>

Para encontrar o melhor comprimento de onda para a absorbância do ozônio, utilizou-se a metodologia, impregnação e extração, descrita anteriormente, pg. 48 e 56. A solução foi lida de 300 a 800 nm, no espectrofotômetro UV-Visível, obtendo-se o espectro mostrado na Figura 20. Por esse espectro, definiu-se o comprimento de onda de 610 nm para leitura das amostras visando a determinação de ozônio.

Figura 20 - Espectro obtido para a reação do ozônio com o corante índigo carmim.



Fonte: Autoras.

### 5.3.1 Curva Analítica

Para a quantificação do ozônio, seguindo a metodologia descrita no Item 4.3.3, pg. 56, foi construída uma curva analítica para cada período de amostragem, e uma delas se encontra representada no Gráfico 3.

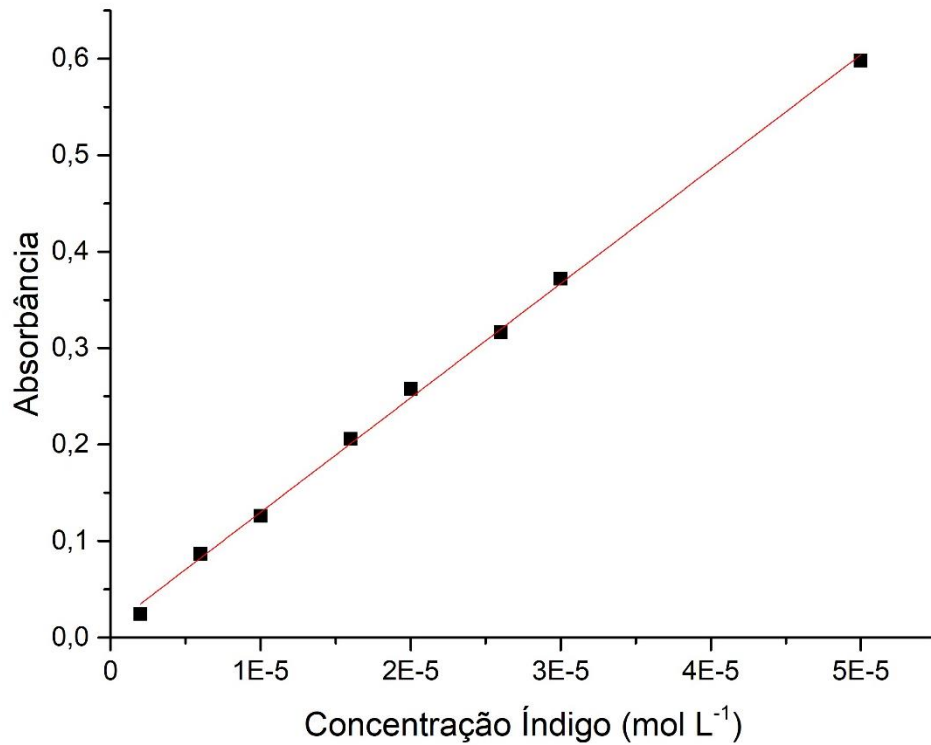


Gráfico 3. Curva analítica preparada para a quantificação da coleta de ozônio no mês de abril de 2019.

Por meio dessa curva determinou-se a equação da reta e o coeficiente de correlação, mostrados na Equação 33. O descoramento do corante índigo é proporcional à quantidade de ozônio sorvida pelo filtro (GARCIA, 2009; POLLI, 2011).

$$y = 1,126x10^{-2} + 1,186x10^4 [O_3] \quad R = 0,99841 \quad (33)$$

A fim de verificar a robustez do espectrofotômetro UV-Vis usado nas medidas, uma nova curva foi construída para cada amostragem, e suas respectivas equações e coeficientes são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Equações da reta e seus respectivos coeficientes de correlação para quantificação de  $O_3$ .

<b>MÊS</b>	<b>EQUAÇÃO DA RETA</b>	<b>COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO</b>
<b>Janeiro</b>	$y = 1,177x10^{-5} + 2,149x10^4 [O_3]$	$R = 0,99709$
<b>Fevereiro</b>	$y = 2,570x10^{-3} + 6,441x10^3 [O_3]$	$R = 0,99869$
<b>Março</b>	$y = 5,557x10^{-4} + 3,710x10^3 [O_3]$	$R = 0,99788$
<b>Abril</b>	$y = 1,126x10^{-2} + 1,186x10^4 [O_3]$	$R = 0,99841$
<b>Mai</b>	$y = -3,850x10^{-3} + 8,327x10^3 [O_3]$	$R = 0,99988$
<b>Junho</b>	$y = 2,600x10^{-3} + 1,184x10^4 [O_3]$	$R = 0,99990$

Fonte: Autoras.

Pelos resultados, pode-se observar uma variação significativa nos sinais analíticos, evidenciando a importância na construção da curva analítica em cada determinação. A utilização da solução tampão, com pH em torno de 2, não permitiu a coleta do ozônio, pois não houve o decoloramento da solução sorvente, assim não obtendo maior eficiência e repetibilidade. Com isso, optou-se por utilizar a solução de índigo com água e etilenoglicol para as amostragens. A avaliação da durabilidade dessa solução, através da releitura de pontos da curva analítica, sendo que em um período de 1 mês, as absorvâncias tiveram valores 23% menores e em 6 meses 69% menores. Assim, constatou-se que a solução feita para uma amostragem, não poderia ser utilizada para a seguinte, optando-se por fazer uma nova para cada coleta (CHEMETRICS, INC., 2015).

### 5.3.2 Medidas de concentração de Ozônio em Curitiba

A partir das absorvâncias obtidas pela leitura das amostras, juntamente com a curva analítica e com a Equação 23, determinou-se as concentrações de ozônio no mês de janeiro de 2019, e comparou-se com os dados disponibilizados pelo IAP, mostrados da Tabela 8.

Tabela 8 - Concentrações de ozônio, em ppb, no período de 11 e 18 de janeiro de 2019, obtidas no ponto 1.

<b>Amostrador</b>	<b>Concentrações obtidas em ppb</b>	<b>Concentração média do IAP em ppb</b>
<b>1</b>	22,89	24,65
<b>2</b>	18,15	
<b>3</b>	19,91	
<b>4</b>	17,36	
<b>5</b>	16,70	
<b>6</b>	22,93	
<b>Média</b>	19,66 ± 2,74	

Fonte: Autoras.

Considerando a concentração média (n=6) obtida usando amostradores Ogawa (19,66 ppb), pode-se observar a concordância com a média dos valores fornecidos pelo IAP (24,65 ppb). Em relação à repetibilidade do método, o desvio padrão foi de 2,74, demonstrando sua precisão.

Devido a confiabilidade apresentada pelo método proposto, prosseguiu-se com as amostragens nos 4 pontos definidos, e determinou-se as concentrações de ozônio em cada ponto e mês. Os resultados referentes a essas coletas são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Concentrações de ozônio obtidas, em ppb, referentes ao período de janeiro a junho de 2019, com tempo de coleta de sete dias.

	JANEIRO	FEVEREIRO	MARÇO	ABRIL	MAIO	JUNHO	Concentração Média de Cada Ponto
<b>Ponto 1</b>	9,52	35,85	31,70	23,19	35,71	14,36	25,06
<b>Ponto 2</b>	4,55	30,06	31,80	19,94	40,79	25,23	21,59
<b>Ponto 3</b>	3,39	23,26	34,04	8,64	33,85	9,55	17,33
<b>Ponto 4</b>	10,80	36,34	32,52	18,13	34,40	26,87	24,45
<b>Concentração Média de Cada Mês</b>	7,07	31,38	32,51	17,48	36,19	19,00	

Fonte: Autoras.

As variações mensais nas concentrações foram avaliadas e analisadas juntamente com os dados meteorológicos disponibilizados pelo Instituto Nacional de Meteorologia, conforme visualizado no Gráfico 4 e na Tabela 10.

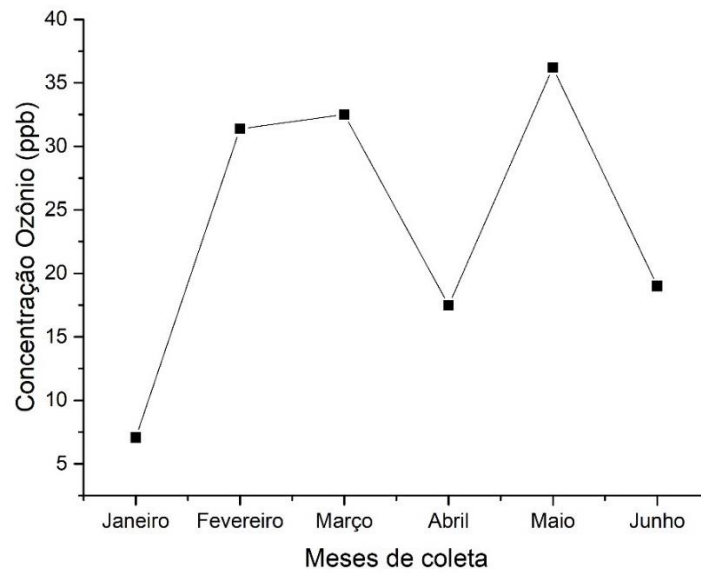


Gráfico 4. Concentrações de ozônio obtidas em cada mês.

Tabela 10 - Dados meteorológicos referentes aos períodos de amostragem.

Mês da coleta	Temp. mín (°C)	Temp. máx (°C)	Umidade (%)	Velocidade dos ventos (m s <sup>-1</sup> )	Radiação (kJ m <sup>-2</sup> )	Precipitação pluviométrica (mm)
<b>Janeiro</b>	23,10	24,35	62,98	1,69	1094,13	14,4
<b>Fevereiro</b>	21,22	22,51	65,14	2,17	763,74	164,8
<b>Março</b>	18,73	19,71	73,19	1,81	756,50	2,6
<b>Abril</b>	19,20	20,21	69,80	1,31	691,63	17,2
<b>Maio</b>	15,42	16,27	69,13	1,46	332,75	131,6
<b>Junho</b>	15,69	16,85	70,64	1,46	457,71	0,0

Fonte: INMET, 2019.

Ao analisar os dados presentes nas Tabelas 8 e 9, observou-se que há uma tendência de relação direta entre temperaturas mais altas e maiores concentrações de ozônio, como visto no mês de fevereiro, o que é constatado no

estudo de Garcia (2009), sendo justificado pelo mecanismo de formação do ozônio, mostrado nas Equações 13 e 14, pg. 32. Apesar do grande volume de chuvas, a temperatura permaneceu alta, bem como a radiação solar, resultando nos altos valores obtidos, tal como realizado por Sari e colaboradores (2016), que analisaram as concentrações de ozônio de 2013 a 2014 (GARCIA, 2009; SARI, *et al.*, 2016).

É possível observar que há uma relação inversa entre as concentrações no mês de abril, a precipitação pluviométrica e a umidade; resultados concordantes aos obtidos no estudo de Sari e colaboradores. Nesse mês, as concentrações de ozônio diminuíram, juntamente com a temperatura, ao aumentar o índice pluviométrico e a umidade, demonstrando a importância das chuvas e umidade na sua remoção, ou de seus precursores, da atmosfera. Em relação ao mês de março, apesar da elevada umidade, houve um aumento da radiação solar e baixa quantidade de chuva, o que propiciou altas concentrações de ozônio (POLLI, 2011; SARI, *et al.*, 2016; VAZ, 2008).

Os valores destacados em vermelho na Tabela 9 (pg. 70), referentes ao mês de maio, apresentam uma divergência nos resultados, pois apesar do alto índice pluviométrico e umidade, bem como a diminuição da temperatura, as concentrações de ozônio foram bastante elevadas. A justificativa para o resultado deveu-se a falha da proteção ao amostrador, pois devido às chuvas intensas e ventos, os filtros acabaram umedecendo, problema também evidenciado no estudo de Hunova (2017), diluindo a solução do corante usada na impregnação do filtro, que se espalhou pelo amostrador, ou seja, o descoramento do filtro não foi devido a sorção do ozônio, tornando essa amostragem inválida. Apesar dos baixos valores de umidade e precipitação pluviométrica no mês de junho, esse problema também foi observado (Figura 21), invalidando a coleta. As concentrações obtidas, destacadas em preto, dos Pontos 1, 3 e 4, também foram desconsideradas (HUNOVA, 2017).



Figura 21 – Amostrador com solução de índigo carmin, referente a coleta do mês de junho de 2019, para o Ponto 1.



Fonte: Autoras.

Outra maneira de entender os resultados é através da análise dos locais escolhidos para a coleta. Os pontos 1, 2 e 3, localizados em regiões urbanas, de tráfego intenso/moderado, tiveram concentrações de ozônio menores, de uma maneira geral, comparados ao ponto 4, localizado em uma região remota. Uma possível explicação para esse fato é que os poluentes provenientes de automóveis são responsáveis tanto pelo consumo quanto pela produção de ozônio na troposfera (Equações 8 e 13 a 19, pg. 30, 32 e 33). Porém, a velocidade do consumo é maior que a da produção, ou seja, o  $O_3$  é consumido rapidamente pelo NO abundante, sendo que sua formação pelo  $NO_2$  ocorre mais lentamente, discutido por Khuriganova e colaboradores (2016), que compararam as concentrações de ozônio em 3 regiões diferentes da Rússia: uma urbana, uma rural e em uma montanha (GARCIA, 2009; HUNOVA; *et al*, 2016; KHURIGANOVA; *et al.*, 2016).

Outra explicação para os valores obtidos no ponto 4 serem mais altos que nos outros pontos seria devido à proximidade às vegetações, que podem produzir os precursores do ozônio, influenciando em sua concentração. O mês de janeiro apresentou a menor concentração do ozônio durante os 6 meses, no ponto 4, e isso se deve ao fato de sua concentração diminuir no verão devido ao seu consumo na oxidação da matéria orgânica, observada também no estudo de Khuriganova e colaboradores (GARCIA, 2009; HUNOVA; *et al*, 2016; KHURIGANOVA; *et al.*, 2016).

Como visto na Tabela 10, não houve uma grande variação na velocidade dos ventos. Assim, não é possível relacioná-la com as concentrações de ozônio obtidas, visto que não se pode observar uma dependência entre as mesmas.

Vale a pena ressaltar que nenhuma concentração obtida para o ozônio, no período de 7 dias, ultrapassou o limite permitido pela Resolução CONAMA 491/18, PF 100  $\mu\text{g m}^{-3}$ , mostrado na Tabela 1, pg. 21. Porém, uma análise efetiva das concentrações do ozônio é mais complexa, pois como se trata de um poluente secundário, deve-se considerar, além das condições ambientais e meteorológicas, as emissões de seus precursores ( $\text{NO}_x$  e COVs). Assim, somente com um estudo mais minucioso e envolvendo uma combinação desses fatores, é possível uma análise mais abrangente do ambiente (POLLI, 2011).

## 6 CONCLUSÃO

Para o dióxido de nitrogênio, nenhum teste realizado foi eficiente para sua coleta e conseqüente determinação, impossibilitando o alcance dos objetivos e um melhor entendimento da sua relação com as concentrações do ozônio, por ser um de seus precursores.

Dos objetivos propostos para a amônia, estes foram cumpridos parcialmente, visto que o método só foi eficaz com a mudança do filtro sorvente. Mesmo assim, não foi possível a realização da amostragem nos 4 pontos pré-definidos da cidade de Curitiba, porém a coleta em três ambientes certificou que o método é capaz de quantificar a amônia. Observa-se que as concentrações obtidas em regiões urbanas se encontram abaixo do limite de  $40 \mu\text{g m}^{-3}$ , o esperado pela Organização Mundial da Saúde.

Em relação ao ozônio, todos os objetivos propostos foram cumpridos com o desenvolvimento de um método analítico, simples e de baixo custo, que possibilitou quantificá-lo na atmosfera de Curitiba-PR, utilizando amostradores passivos. Foi possível também estabelecer relações preliminares entre as concentrações obtidas, os locais de amostragem e as condições meteorológicas (temperatura, umidade, radiação solar, velocidade dos ventos e precipitação pluviométrica), disponibilizadas por órgãos de monitoramento ambiental.

As concentrações de ozônio obtidas permitiram a análise do perfil do poluente na atmosfera, tendo uma relação direta com a temperatura e a radiação solar, e inversa com a precipitação pluviométrica e a umidade. Devido a pequena variação das velocidades dos ventos no período estudado, não foi possível estabelecer uma relação entre ela e a concentração de ozônio. Ao analisar a atmosfera em quatro pontos diferentes, foi possível o entendimento da influência de outros parâmetros além dos meteorológicos, como o tráfego, a vegetação e processos de formação e consumo dele mesmo e de precursores. A inviabilidade das amostragens realizadas nos meses de maio e junho mostram que é necessário maior proteção ao amostrador e mais estudos sobre o descoramento da solução sorvente de índigo do filtro.

Diante da necessidade do conhecimento dos níveis de concentração e controle de poluentes, a amostragem passiva se torna uma ótima opção, por ser simples, fácil de manusear e de baixo custo, e o desenvolvimento desses métodos é fundamental, pois permite analisar, de uma maneira geral, a atmosfera que estamos sujeitos.

## REFERÊNCIAS

ALFOLDY, B.; *et al.* BTEX, nitrogen oxides, ammonia and ozone concentrations at traffic influenced and background urban sites in an arid environment. **Atmospheric Pollution Research**, 2018.

ANOSKI, A. B.; *et al.* **Determinação de amônia na atmosfera como prática da disciplina de Qualidade do Ar para alunos de graduação.** In: 38° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2015, Águas de Lindóia. 38° Reunião Anual da SBQ, 2015.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-Química.** 9. ed. v. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

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

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARRY, Roger G.; CHORLEY, Richard J. **Atmosfera, tempo e clima.** 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BRAGA, Benedito; *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável.** 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº18, de 6 de maio de 1986. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores - PROCONVE. **Diário Oficial da União**, de 17 de junho de 1986, p. 8792-8795.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº5, de 15 de junho de 1989. Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar - PRONAR. **Diário Oficial da União**, de 25 de agosto de 1989, p. 14713-14714.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº3, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da União**, de 28 de agosto de 1990, p. 15937-15939.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº382, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. **Diário Oficial da União**, de 2 de janeiro de 2007, p. 131-137.

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.

BUCCO, Magali V. S. **Construção e Testes de Validação de Amostradores Passivos para Dióxido de Nitrogênio e Ozônio**. 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial). Universidade do Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CARDOSO, Arnaldo A; MELCHERT, Wanessa R. Construção de Amostradores Passivos de Baixo Custo para Determinação de Dióxido de Nitrogênio. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p.365-367, 2006.

CARMO, Augusto Henrique Diniz do; *et al.* Os efeitos da chuva ácida na fertilidade do solo e em cultivares agrícolas. **META**, Belo Horizonte, v. 1, n. 1, p. 393-399, 2016.

CATUNDA, Ana C. M. M. **Desenvolvimento de um Amostrador Passivo e o Uso da Fibra da *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn como Biosorvente de Compostos Orgânicos Voláteis - COVs do Ar**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo - PPGCEP, Natal/RN, março de 2016.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17th ed. Washington: Port City, p. 10-203, 1989.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2016**. São Paulo, CETESB, 2017.

CAMPOS, Vânia Palmeira; CRUZ, Lícia Passos dos Santos. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 406-411, 2002.

CAMPOS, Vânia Palmeira; CRUZ, Lícia Passos dos Santos. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1180-1189, 2008.

CAMPOS, Vânia P.; *et al.* Monitoramento atmosférico passivo de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> 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, 2006.

CHEMetrics, Inc. **The Measurement of Dissolved Ozone**. Outubro, 2015.

COELHO, L.R.F; AGUIAR, M.F.; COELHO, G.L.V. Desenvolvimento de Métodos de Amostragem e Análises de Compostos Sulfurados em Gás Natural. **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, Campinas/SP, 2015.

DAMILANO, Daniela Cristina Rezende. **Estudo da influência da poluição atmosférica e das condições meteorológicas na saúde em São José dos Campos**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2006.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH<sub>3</sub>) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, p. 123-130, 2004.

FELIX, E.P.; DE SOUZA, K. A. D.; DIAS, C. M.; CARDOSO, A. A. Measurements of ambient ozone using indigo blue-coated filters. **Journal of AOAC International**, v. 89, n. 2, 2006.

FELIX, E.P.; *et al.* 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, n. 7, p. 837-846, 2019.

FERREIRA, Flávia Alves. **Estudos da modificação da resina não-iônica Amberlite XAD-7 como monoetanolamina (MEA) para retenção de espécies de S(IV)**. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

FONSECA, Christiane Reis. **Ozonização: uma alternativa para clarificação do caldo de cana-de-açúcar**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2017.

FRANCISCO, Ana Paula; *et al.* Ozônio Troposférico e Compostos Orgânicos Voláteis em Região Impactada pela Agroindústria Canavieira. **Química Nova**, v. 39, n. 10, 1177-1183, 2016.

GARCIA, Gabriel. **Construção e calibração de amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico**. 2009. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. Instituto Ambiental do Paraná – IAP. **Relatório Anual da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Curitiba - Ano de 2011**. Curitiba, 2012.

Health Effects Institute. 2019. **State of Global Air 2019**. Special Report. Boston, MA:Health Effects Institute

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios da Análise Instrumental**, Bookman, 6ª edição, 2009.

HUNOVA, Iva; STOKLASOVA, Petra; SCHOVANKOVA, Jana; KULASOVA, Alena. Spatial and temporal trends of ozone distribution in the Jizerské hory Mountains of the Czech Republic. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 377-387, 2016.

HUNOVA, Iva. Measurements of ground-level ozone in Czech mountains forests: what we have learnt from using diffusive samplers. **European Journal of Environmental Sciences**, v. 7, n. 2, p. 125-129, 2017.

KETTLE, Anthony J., CLARK, Bruce M., WINTERBOURN, Christine C. Superoxide Converts Indigo Carmine to Isatin Sulfonic Acid. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 279, n. 18, p. 18521-18525, 2004.

KHURIGANOVA, Olga; *et al.* Long-Term Dynamics of Ozone in Surface Atmosphere at Remote Mountains, Rural and Urban Sites of South-East Siberia, Russia. **Open Access Library Journal**, v. 3, n. 4, 2016.

LARSON, T.; COVERT, D. FRANK, R.; CHARLSON, R. Ammonia in the human airways: neutralization of inspired acids sulfate aerosol. **Science**, v. 197, n. 4299, p. 161-163, 1977.



LIMA, Marco Aurélio Oliveira. **Desenvolvimento de amostrador passivo para a amônia na atmosfera**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. Salvador, Bahia, 2011.

LIRA, Taisa Shimosakai. **Modelagem e Previsão da Qualidade do Ar na Cidade de Ubeulândia - MG**. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Uberlândia/MG, 2009.

LODGE, James P. **Methods of Air Sampling and Analysis**. 3. ed. Lewis Publishers, Boca Raton/FL, USA, 1988.

LORA, Electo Eduardo Silva. **Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.

MASSMAN, W. J. A Review of the Molecular Diffusivities of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO and NO<sub>2</sub> in air, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> near STP. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 6, p. 1111-1127, 1998.

MENDES, Amanda. **Mortes devido à poluição aumentam 14% em dez anos no Brasil**. Ministério da Saúde, [S. l.], p. 1, 5 jun. 2019. Disponível em: <http://www.saude.gov.br/noticias/agencia-saude/45500-mortes-devido-a-poluicao-aumentam-14-em-dez-anos-no-brasil>. Acesso em: 16 jun. 2019.

MOZETO, Antonio A. Química Atmosférica: a química sobre nossas cabeças. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição Especial, 2001.

PARALOVO, Sarah Lima. **Análise de poluentes gasosos e material particulado fino em Manacapuru, AM**. 2016. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

PARANÁ. Lei 13806, de 30 de setembro de 2002. Dispõe sobre as atividades pertinentes ao controle da poluição atmosférica, padrões e gestão da qualidade do ar, conforme específica e adota outras providências. **Diário Oficial**, n. 6327, de 1 de outubro de 2002.

PARANÁ. Secretária do Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, SEMA. Resolução nº 16, de 15 de abril de 2014. Define critérios para Controle da Qualidade

do Ar como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar da população e melhoria da qualidade de vida, com o objetivo de permitir o desenvolvimento econômico e social do Estado do Paraná de forma ambientalmente segura. **Diário Oficial**, n. 9187, de 15 de abril de 2014.

PERETIATKO, Claudia Dyana dos Santos. **Abordagem de questões ambientais na disciplina de química no ensino médio**. 2014. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

POLLI, Daniele Gomiero. **Medições de Ozônio Troposférico no Campus Central da UTFPR, Curitiba, PR**. 2011. 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PORFIRIO, Marcus. **Proposta Metodológica para o Monitoramento de Gases Poluentes Derivados de Veículos Automotores em Centros Urbanos**. Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

ROMERA, Kelly Sousa; et al. **Quantificação do Ozônio Troposférico e suas relações com variáveis micrometeorológicas no Pantanal Mato-Grossense**. Anais 7º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Jardim, MS, 20 a 24 de outubro 2018.

SANTOS, Joseane Erbice. **Difusão e Cinética de Decomposição do Ozônio no Processo de Fumigação de Grãos de Milho (*Zea mays*)**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Viçosa/MG, 2008.

SARI, D., et al., Surface ozone levels in the forest and vegetation areas of the Biga Peninsula, Turkey, **Science of the Total Environment** (2016), Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.168>>. Acesso em: 21 de junho de 2018.

SEARLE, P. L. The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. **Analyst**, v. 109, p. 549-568, 1984.

SILVA, Ana Paula Fiorentin. **Medidas de Dióxido de Nitrogênio (NO<sub>2</sub>) na Atmosfera de Regiões das Cidades de Curitiba e de Araucária Utilizando Amostragem Ativa**. 2013. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SILVA, Silmara Regina da. **Concentrações de Amônia na Atmosfera na Cidade de São Paulo e sua Relação com a Poluição Veicular**. 2015. 107 f. Dissertação

(Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SILVA, Alexandre Ferreira da; VIEIRA, Carlos Alexandre. Aspectos da poluição atmosférica: uma reflexão sobre a qualidade do ar nas cidades brasileiras. **Ciência e Sustentabilidade – CeS**. v. 3, n. 1, p. 166-189, 2017.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley, R. **Princípios da Análise Instrumental**. Bookman Companhia Editora Ltda., 2009.

SOBRINHO, J. L. G. **Os Planetas do Sistema Solar**. Universidade da Madeira, 2012.

SODRÉ, Fernando Fabríz. **Fontes difusas de poluição da água: características e métodos de controle**. Artigos Temáticos do AQQUA 1. p. 9-16. Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

SOUSA, E. S.; LIMA, R. S.; FELIX, E. P. **Análise de amônia gasosa proveniente de uma granja de suínos no município de Chapadinha - MA**. In: XX Seminário de Iniciação Científica (SEMIC), 2008, São Luís - MA. Livro de Resumos, 2008

VAZ, José Luiz Lima. **Estudo da Dispersão de Particulado na Atmosfera Considerando-se Meio Florestal e sua Topografia**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, março de 2008.

VAZ, Mirela Mara de Oliveira Lima Leite. **A quimioluminescência na quantificação da penetração de componentes oxidantes do extrato de açaí na pele**. 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

VIEIRA, Letícia Canal. **Uso de Amostradores Passivos para o Monitoramento do Ar**. 2012. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2012.

WASSALL, Alice. Poluição do ar: a vilã da pós modernidade. **Ciência e Cultura**, v. 71, n. 1, 2019.

YUN, Tay Ai; BALA, R. **Design of Nitrogen Dioxide Passive Samplers**. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, 2010.

ZAMPIER, Lorryne Moreira. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos baseados na Análise por Imagens Digitais para Determinação de Ozônio e Hipoclorito em Águas**. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Viçosa/MG, 2017.

**[1980] Tubo de Filmes Fotográficos. [S. l.], [2012] ano provável.** Disponível em: <http://edasuaepoca.blogspot.com/2012/06/1980-tubo-de-filmes-fotograficos.html>. Acesso em: 21 jun. 2019.