

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM QUÍMICA AMBIENTAL**

DANIELE GOMIERO POLLI

**MEDIÇÕES DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO NO
CAMPUS CENTRAL DA UTFPR, CURITIBA, PR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2011

DANIELE GOMIERO POLLI

**MEDIÇÕES DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO NO
CAMPUS CENTRAL DA UTFPR, CURITIBA, PR**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientadora: Profa. Dra. Erika Pereira Felix.

CURITIBA

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

DANIELE GOMIERO POLLI

MEDIÇÕES DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO NO CAMPUS CENTRAL DA UTFPR, CURITIBA, PR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM QUÍMICA AMBIENTAL do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Membro 2 – PROF. DR. PEDRO RAMOS DA COSTA NETO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Orientadora – PROF^a. DR^a. ERIKA PEREIRA FELIX
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 29 de novembro de 2011.

*À minha mãe Dulci, por este
sonho, que juntas sonhamos,
ser hoje realidade.*

AGRADECIMENTOS

É preciso agradecer. Afinal de contas, este trabalho concretiza a dedicação, apoio e paciência de muita gente. A começar por meu esposo, Ramon Sartori, que esteve sempre ao meu lado, escutando o mesmo assunto por horas a fio e assim, ajudando-me na organização das idéias aplicadas.

À minha mãe, Dulcilene Gomiero, que não mediu esforços para me proporcionar acesso à melhor educação. Aos meus avôs, Élvio e Irene Gomiero, exemplos de vida. À minha irmã, Estefânia Gomiero Polli, pelos momentos de compreensão. Às minhas tias Delaine Gomiero Nogueira e Denise Gomiero Barone pelo apoio emocional.

Aos meus sogros, Silvana e Clory Sartori, facilitadores do dia-a-dia. Aos amigos e demais familiares, pelos exemplos, contra-exemplos e emoções compartilhadas.

À todos os professores, em especial à Profa. Erika Pereira Felix, pelo grande incentivo à Pesquisa e pela orientação deste trabalho. Ao Prof. Pedro Ramos da Costa Neto, pelas sugestões valiosas ao longo da vida acadêmica. À Profa. Danielle Caroline Schnitzler, pela presteza e acuidade analítica. À Profa. Lucia Regina Rocha Martins e demais colegas do Laboratório de Biologia, pela bancada cedida.

À Mayara Gabriela Gonçalves, Augusto de Lima Silveira e Rafael Ribeiro Ferreira pelo valioso auxílio e solidariedade.

E, sobretudo, à Deus, pela vida!

O mapa não é o território: duas imagens, uma em escala 1:25.000 e outra em escala 1:500.000, não permite que se leia da mesma maneira a organização do espaço. Omitindo as variações que se revelariam em outras escalas e que dariam uma outra imagem do mundo, ambas se situam, a partir de um ponto de vista de conhecimento específico e com a preocupação de responder a um uso particular, num nível deliberado de generalização,mas uma não é mais verdadeira que a outra.

(...) A escolha de uma escala particular tem por efeito modificar a conformação e a organização dos objetos. Entretanto nenhuma escala goza de um privilégio particular. Os macrofenômenos não são menos reais, os microfenômenos não são mais reais (ou inversamente): não há hierarquia entre elas. (...) A acomodação progressiva da óptica revela elementos que não são homólogos, mas cuja natureza difere: o jardim é sucessivamente, a medida que dele nos aproximamos, parreiral, cacho, bago de uva, etc.

O saber, numa tal configuração, esbarra em dois obstáculos consideráveis. De um lado, o observador, para descrever o mundo, está incapacitado para reconhecer e adotar o bom ponto de vista e a justa distância: sua condição humana impõe isso. De outro, a escolha da escala de observação jamais resulta verdadeiramente numa redução da diversidade do mundo e da singularidade das coisas: um cacho de uva não tem dois bagos semelhantes.

(LEPETIT, Bernard)

RESUMO

POLLI, Daniele. Medições de ozônio troposférico no *campus* central da UTFPR, Curitiba, PR. 2011. 72 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Tecnologia em Química Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

O ozônio formado na troposfera, em contraste com aquele formado em camadas mais altas, constitui-se um poluente, sendo nocivo à vida em geral e a diversos materiais. Este trabalho teve como objetivo determinar as concentrações deste poluente no *campus* central da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, nos meses de setembro e outubro de 2011, através de amostragem passiva, utilizando filtros de celulose impregnados com corante índigo-azul. Os resultados analíticos obtidos, através da determinação espectrofotométrica do descolorimento do índigo pelo ozônio, foram comparados com dados fornecidos pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) e demonstraram coerência quando analisados sob a óptica conjunta, sendo a maioria das taxas alcançadas na UTFPR superiores às obtidas pelo IAP. Também houve diferenças significativas entre as concentrações de ozônio obtidas nos diferentes locais da sede central da UTFPR, havendo violação dos padrões primário, secundário e do nível de atenção.

Palavras-chave: Poluição atmosférica. Ozônio troposférico. Amostragem passiva. Corante índigo. *Campus* central UTFPR, Curitiba, PR.

ABSTRACT

Polli, Daniele. Measurements of tropospheric ozone in the central *campus* UTFPR, Curitiba, PR. 2011. 72 p. Monograph, Environmental Chemistry Technology, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2011.

The ozone formed in the troposphere, in contrast to that formed at higher layers, it constitutes a pollutant and is harmful to the life in general and various kinds of materials. This study aimed to determine the concentrations of this pollutant in the central *campus* of Federal Technological University of Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, in the months of September and October 2011, through passive sampling using cellulose filters impregnated with indigo blue dye. The analytical results obtained by spectrophotometric determination of indigo bleaching by ozone were compared with data provided by Paraná Environment Institute (IAP) and shown to be consistent when analyzed together. Therefore most of the rates achieved at UTFPR are greater than those obtained in the IAP. There were also significant differences between the ozone concentrations obtained in different locations of the headquarters of UTFPR, with violation of the standard primary, secondary and caution level.

Keywords: Air pollution. Tropospheric ozone. Passive sampling. Indigo dye. Central *campus* of UTFPR, Curitiba, PR.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 01 - Mecanismo envolvido nos principais processos de criação e destruição dos radicais HO[•] e HO₂[•] na troposfera.....29
- Figura 02 – Episódio de *smog* fotoquímico, ocorrido em Curitiba, PR.30
- Figura 03 – Camada de *smog* fotoquímico regional, que se estende pelos estados de Nova Iorque, Ohio e lago Erie, EUA.30
- Figura 04 – Correntes de ar transportam o ozônio por longas distâncias, conforme observado em julho de 1999.31
- Figura 05 – Micrografia do tecido pulmonar de uma pessoa não exposta ao ozônio, mostrando os cílios minúsculos que limpam os pulmões (parte superior da imagem) em uma linha limpa e regular.33
- Figura 06 – Micrografia do tecido pulmonar humano danificado pela exposição a 20 ppb de ozônio por 4 horas. Alguns cílios deixaram de existir e outros aparecem deformados. As setas apontam para corpos minúsculos chamados neutrófilos, que indicam inflamação.....33
- Figura 07 – Manchas amarronzadas nas folhas da batata evidenciam exposição a altas concentrações de ozônio.....34
- Figura 08 – Imagem de fluorescência capta resposta da atividade fotossintética das plantas de soja em níveis elevados de ozônio. As folhas no lado esquerdo cresceram em câmaras de controle, e do lado direito em câmaras com concentrações elevadas de ozônio.....34
- Figura 09 – Praça Carlos Gomes no início do século XX tendo, ao fundo, do lado esquerdo, a fachada da Escola de Aprendizes Artífices.41
- Figura 10 – Obras de ampliação da Escola Técnica de Curitiba.....42
- Figura 11 – Prédio de Engenharia de Operações, inaugurado em 1975.43

Figura 12 – Mapa dos Curitiba apontando bairros e regionais.	44
Figura 13 – Vista aérea da Av. Sete de Setembro e região central de Curitiba, PR.	46
Figura 14 – Locais de amostragem no <i>campus</i> central da UTFPR.	48
Figura 15 – Esquemático do conjunto de amostradores utilizado em cada medição.	49
Figura 16 – Esquemático de preparação das soluções padrão usadas na construção da curva analítica.	51
Figura 17 – Localização da estação automática de monitoramento da qualidade do ar Ouvidor Pardinho em relação à UTFPR, sede central.	54

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 – Curva analítica obtida em 01/09/2011.	55
Gráfico 02 – Curva analítica obtida em 22/09/2011.	55
Gráfico 03 – Variação nas concentrações de ozônio no Local 1, UTFPR, e na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.	58
Gráfico 04 – Variação nas concentrações de ozônio no Local 2, UTFPR, e na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.	59
Gráfico 05 – Variação nas concentrações de ozônio no Local 3, UTFPR, e na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.	60
Gráfico 06 – Comparação entre as variações de temperatura, umidade relativa do ar, velocidade dos ventos, nebulosidade e precipitação pluviométrica em set. e out. de 2011.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Padrão primário e secundário para ozônio troposférico, conforme Portaria IBAMA nº348/1990, Resolução CONAMA nº 03/1990 e SEMA nº 054/2006.	23
Tabela 02 – Critérios para episódios agudos de poluição por ozônio troposférico, conforme Portaria IBAMA nº 348/1990, Resolução CONAMA nº 03/1990 e SEMA nº 054/2006.	23
Tabela 03 – Funções lineares que relacionam o IQA à concentração de ozônio, em $\mu\text{g.m}^{-3}$	24
Tabela 04 – Classificação da qualidade do ar através do IQA.	24
Tabela 05 – Parâmetros das curvas analíticas obtidas em 01/09/2011 e 22/09/2011, onde A é a absorvância e $[\text{O}_3]$ é concentração de ozônio, em mol.L^{-1} ...56	56
Tabela 06 - Valores de concentração de ozônio obtidos através de medidas usando filtros impregnados com índigo-azul como amostradores, nos três pontos de amostragem da UTFPR, e fornecidos pelo IAP, na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho, durante os meses de set. e out. de 2011.	57
Tabela 07 – Média de temperatura, umidade, velocidade dos ventos e nebulosidade mensurados durante os meses de set. e out. de 2011 na Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba.....	61

LISTA DE SIGLAS

PR	Estado do Paraná, Brasil
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
COV	Compostos orgânicos voláteis
OMS	Organização Mundial da Saúde
IQA	Índice de qualidade do ar
EUA	Estados Unidos da América
Cfb	Clima temperado
RFFSA	Ferrovária Federal Sociedade Anônima
CIC	Cidade Industrial de Curitiba
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
RMC	Região Metropolitana de Curitiba
PTS	Partículas totais em suspensão
PI	Partículas inaláveis

LISTA DE ABREVIATURAS

ppm	Partícula(s) por milhão
p. ex.	Por exemplo
ppb	Partícula(s) por bilhão
min.	Minuto
set.	Setembro
out.	Outubro
unid.	Unidade
diâm.	Diâmetro
Av.	Avenida
R.	Rua
UV	Ultravioleta
UV Vis.	Ultravioleta visível
mín.	Mínimo
máx.	Máximo
apud	Citado por
Prof.	Professor
Profa.	Professora
Dr.	Doutor
Dra.	Doutora
v.	Volume
p.	Página
f.	Folhas
ed.	Editor
pp.	Indicação de mais de 2 páginas

LISTA DE ACRÔNIMOS

CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
PAN	Nitrato de peroxiacetil
DAQBi	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
URBS	Urbanização de Curitiba S.A.
IPPUC	Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba
Cefet-PR	Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
Fecomércio - PR	Federação do Comércio do Paraná
LACTEC	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

LISTA DE SÍMBOLOS

O_3	Ozônio
Km	Quilometro
Km^2	Quilometro quadrado
$^{\circ}C$	Graus Celcius
%	Percentual
O_2	Oxigênio gasoso
λ	Comprimento de onda
nm	Nanômetro
NO_2	Dióxido de nitrogênio
NO	Monóxido de nitrogênio
O	Oxigênio atômico
M	Molécula
N_2	Nitrogênio gasoso
$h\nu$	Radiação ultravioleta
cm^3	Centímetro cúbico
s	Segundo
NO_x	Óxidos de nitrogênio
HO^{\bullet}	Radical hidroxil
H_2O	Água
O^*	Oxigênio em estado excitado
NO_3^{\bullet}	Radical nitrato
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
R^{\bullet}	Radicais orgânicos
RO_2^{\bullet} e HO_2^{\bullet}	Radicais peróxi
RO^{\bullet}	Radicais alcóxi
RH	Hidrocarboneto
RCHO	Aldeído
RCOH	Cetona
CO_2	Dióxido de carbono
CH_4	Metano

SO ₂	Dióxido de enxofre
C=C	Dupla ligação entre átomos de carbono
I ₃ ⁻	Íon triiodeto
OH ⁻	Hidróxido
L	Litro
KI	Iodeto de potássio
pH	Potencial hidrogeniônico
g	Grama
μ	Micro
W	Watt
mm	Milímetro
m	Metro
m ²	Metro quadrado
m ³	Metro cúbico
h	Hora
>	Maior
CO	Monóxido de Carbono
NH ₃	Amônio
Q	Quantidade que reagiu
A	Absorbância
[] ou C	Concentração
N	Número de mol
am	Amostra
br	Branco
D	Coeficiente de difusão
r	Raio
t	Tempo
Z	Comprimento do caminho de difusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVO GERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. OZÔNIO TROPOSFÉRICO	22
3.1. CONSIDERAÇÕES E ASPECTOS LEGAIS	22
3.1.1. Índice de qualidade do ar	24
3.2. FONTES E SORVEDOUROS DE OZÔNIO NA TROPOSFERA	25
3.3. IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DOS OXIDANTES ATMOSFÉRICOS.....	27
3.4. EFEITOS DO OZÔNIO.....	29
3.4.1. Efeitos do ozônio ao ambiente	29
3.4.1.1. <i>Smog</i> fotoquímico	29
3.4.1.2. Efeito estufa.....	31
3.4.2. Efeitos do ozônio à saúde humana	31
3.4.3. Efeitos do ozônio aos vegetais	33
3.4.4. Efeitos do ozônio aos materiais	34
3.5. AMOSTRAGEM DE OZÔNIO GASOSO	35
3.6. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE OZÔNIO	36
4. CIDADE DE CURITIBA E O CAMPUS CENTRAL DA UTFPR	38
4.1. ASPECTOS CLIMÁTICOS E ATMOSFÉRICOS	38
4.2. DOS PRIMÓRDIOS ATÉ O FINAL DO SÉCULO XIX	38
4.3. SÉCULO XX.....	40
4.4. SÉCULO XXI.....	44
4.5. CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO CENTRAL	45
4.6. MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR.....	47
5. METODOLOGIA	48
5.1. AMOSTRAGEM	48
5.1.1. Local	48
5.1.2. Método	49
5.1.3. Amostradores	49

5.1.4. Solução de índigo $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	50
5.1.5. Impregnação e extração	50
5.2. QUANTIFICAÇÃO	50
5.2.1. Curva analítica	50
5.2.2. Medida da concentração	51
5.3. ANÁLISE	53
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
6.1. CURVA ANALÍTICA	55
6.2. CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO	56
6.2.1. Local 1	58
6.2.2. Local 2	58
6.2.3. Local 3	59
6.2.4. Análise conjunta e aspectos legais	60
6.3. VARIÁVEIS ATMOSFÉRICAS	61
7. CONCLUSÃO	65
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICE A	76
ANEXO A	77
ANEXO B	78

1. INTRODUÇÃO

O ozônio (O_3) é uma gás oxidante gerado fotoquimicamente na atmosfera. Na estratosfera (entre 25 e 35 Km de altitude) encontra-se em maior concentração, o que é extremamente importante, pois possui a função benéfica de absorver a radiação ultravioleta do sol, que é prejudicial à vida na Terra. Na troposfera (de 10 a 15 Km de altitude), este encontra-se em menor concentração, quando em equilíbrio com seus precursores. No entanto, a influência das atividades humanas vem alterando consideravelmente esse equilíbrio. O ozônio troposférico exerce diversos efeitos nocivos aos ecossistemas terrestres, o que o caracteriza como um poluente.¹

As variações na concentração, assim como as distribuições espaciais e temporais do ozônio, são complexas e dependem de fatores, como potencial fotoquímico (fundamental na produção do ozônio), concentração de seus precursores (óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis) e capacidade de dispersão atmosférica (efeitos de transporte).² São essas interações entre os compostos presentes na atmosfera e os diferentes processos físico-químicos que definem os níveis de poluição do ar.

No Paraná, os padrões de qualidade do ar são estabelecidos pela Resolução SEMA nº 054/2006 e igualam-se aos padrões nacionais, constantes na Portaria Normativa IBAMA nº 348/1990 e Resolução CONAMA 03/1990. Estes legalizam o limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção à saúde e ao meio ambiente. Baseiam-se em estudos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada.³ Classificam-se em primários, que são níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazos; e secundários, que são níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo. Também são estabelecidos critérios para episódios agudos de poluição do ar.³

Dentre as substâncias que compõe a troposfera, o ozônio é a que apresenta o menor limite entre os valores de concentração considerados normais e aqueles nocivos à saúde humana e aos ecossistemas.⁴

O ozônio reage vigorosamente com compostos orgânicos contendo duplas ligações, para formar compostos denominados ozonídeos, que, por serem bastante instáveis, são rapidamente convertidos a compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas). Essa intensa reatividade causa danos a diversos materiais e sistemas biológicos, como relatado em estudos envolvendo vegetais e referentes ao agravamento de doenças respiratórias em humanos.

O ozônio troposférico também está relacionado às mudanças climáticas induzidas pelo homem, sendo considerado o terceiro gás “estufa”. Quando presente em altas concentrações é responsável pelo fenômeno conhecido como *smog* fotoquímico, caracterizado pela formação de uma neblina de tonalidade amarronzada formada por aerossóis, produtos da intensificação de reações químicas atmosféricas.

Assim, devido ao seu impacto ambiental e toxicológico, fica evidente a necessidade de efetuar medidas das concentrações de ozônio em um grande centro urbano, como é o caso da região central do município de Curitiba, PR e assim confrontar os valores obtidos com aquele que estão sendo oficialmente divulgados.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Determinar as concentrações de ozônio troposférico em ambiente externo do *campus* central da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no município de Curitiba, PR, utilizando filtros de celulose impregnados com índigo-azul como amostradores, e comparar os resultados analíticos obtidos com dados fornecidos pelo IAP – Instituto Ambiental do Paraná.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar medições de ozônio troposférico no *campus* da UTFPR, situado na região central de Curitiba, PR, durante os meses de setembro e outubro de 2011.
- Comparar os valores mensurados com aqueles fornecidos pelo IAP, determinados na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho, também localizada na região central de Curitiba.
- Analisar o comportamento de ozônio troposférico em relação à temperatura, umidade relativa do ar, velocidade dos ventos, nebulosidade e precipitação pluviométrica ao longo do período de medições.

3. OZÔNIO TROPOSFÉRICO

3.1. CONSIDERAÇÕES E ASPECTOS LEGAIS

Em 1785, o químico holandês M. V. Marum intrigou-se com o odor resultante de descargas elétricas sobre o oxigênio, pois este na forma gasosa é inodoro. Somente em 1840, o químico alemão C.F. Schönbein associou este odor peculiar nas vizinhanças de um equipamento elétrico à formação de uma nova substância, a qual deu o nome de ozônio, que provém do grego *ózo*, que significa cheiro, aroma. Esse mesmo odor já havia sido detectado durante a ocorrência de raios na atmosfera terrestre.⁵

A fórmula molecular de ozônio foi determinada em 1865 por J. L. Soret e confirmada por ele em 1867.⁶ O ozônio é um gás de coloração levemente azulada. No estado líquido, fase em que assume caráter explosivo, é azul; no estado sólido, apresenta cor violeta-escuro. Seus pontos de fusão e ebulição são respectivamente -92°C e -112°C . Possui cheiro característico, o que torna possível sua detecção olfativa em concentrações inferiores a 0,5 ppm em volume de ar.⁶

O ozônio formado na troposfera, em contraste com aquele formado em camadas mais altas, constitui-se um poluente, sendo nocivo à vida em geral e a diversos materiais, como borrachas e tecidos.⁷ Na troposfera, o ozônio representa aproximadamente 10% de todo o ozônio da atmosfera terrestre e está presente tanto em áreas remotas, quanto em regiões industrializadas.⁸ Trata-se de um poluente secundário, ou seja, formado a partir de reações químicas na atmosfera e é mais prejudicial que seus precursores, isto é, os poluentes primários emitidos diretamente por meio de fontes antrópicas ou naturais, como óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV).⁹

No Brasil, o nível máximo de ozônio troposférico tolerado e aquele desejado são coincidentes, conforme Tabela 01. Para episódios agudos de poluição do ar são estabelecidos os níveis de atenção, alerta e emergência, de acordo com a Tabela 02.

Tabela 01 - Padrão primário e secundário para ozônio troposférico, conforme Portaria IBAMA nº348/1990, Resolução CONAMA nº 03/1990 e SEMA nº 054/2006.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ¹	Padrão Secundário ¹
Ozônio	01 h	160 µg.m ⁻³ ²	160 µg.m ⁻³ ²

Fonte: IAP, 2010.¹⁰

Tabela 02 – Critérios para episódios agudos de poluição por ozônio troposférico, conforme Portaria IBAMA nº 348/1990, Resolução CONAMA nº 03/1990 e SEMA nº 054/2006.

Poluente	Tempo de Amostragem	Nível de Atenção	Nível de Alerta	Nível de Emergência
Ozônio	01 h	400 µg.m ⁻³	800 µg.m ⁻³	1000 µg.m ⁻³

Fonte: IAP, 2010.¹⁰

O relatório publicado em 2005 pela Organização Mundial de Saúde (OMS), com padrões de aplicação mundial para a qualidade do ar, impõe um alerta ao Brasil. Através deste relatório avalia-se que a legislação nacional é menos exigente. Para o ozônio troposférico, por exemplo, o limite recomendado pela OMS é de 100 µg.m⁻³ em média de 8h.¹¹

As primeiras diretrizes de qualidade do ar produzidas pela OMS em 1987 e atualizadas em 1997 tiveram um âmbito de aplicação europeu e nestas os limites recomendados para o ozônio troposférico eram de 150 a 200 µg.m⁻³ em 1h e 120 µg.m⁻³ em média de 8h, respectivamente.^{12,13} A gradual redução no teor recomendado é baseada em associações conclusivas entre mortalidade diária e níveis de ozônio abaixo dos limites estabelecidos.¹¹ A mudança do período de referência (de 1h para 8h) é atribuída ao fato de que problemas de saúde são mais apropriadamente avaliados quando se analisa o período de exposição diário médio e, conseqüentemente, a dose inalada, em vez de concebido para cobrir um curto período, no qual as deteriorações na qualidade do ar podem estar associadas à condições meteorológicas incomuns.¹³

¹ Ficam definidas como condições de referência a temperatura de 25°C e a pressão de 101,32 kPa.

² Não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

3.1.1. Índice de qualidade do ar

Para facilitar a divulgação da informação sobre a qualidade do ar de uma localidade e ao mesmo tempo padronizar todos os poluentes em uma única escala, foi desenvolvido o Índice de Qualidade do Ar (IQA) no Canadá e EUA, na década de 80. Este índice é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão são os padrões de qualidade do ar e os níveis de atenção, alerta e emergência. Para cada concentração gravimétrica ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a função atribui um valor para o índice, que é um número adimensional.¹⁰ Por definição, é atribuído um índice de 100 ao nível do padrão primário, o nível de atenção equivale a um índice de 200, o nível de alerta a 300 e o nível de emergência a 400.¹⁰ Para o ozônio troposférico as funções lineares que relacionam o IQA e a concentração, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, constam na Tabela 03.

Tabela 03 – Funções lineares que relacionam o IQA à concentração de ozônio, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

IQA	Função linear para obter a concentração de O_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
0 – 100	$[\text{O}_3] = 1,6 \cdot \text{IAQ}$
100 – 200	$[\text{O}_3] = 2,4 \cdot \text{IQA} - 80,0$
200 – 300	$[\text{O}_3] = 4,0 \cdot \text{IQA} - 400,0$
300 – 400	$[\text{O}_3] = 2,0 \cdot \text{IQA} + 200,0$

Fonte: Autoria própria, 2011.

O IQA é também é utilizado para classificar a qualidade do ar em seis categorias, como demonstrado na Tabela 04.

Tabela 04 – Classificação da qualidade do ar através do IQA.

(continua)

IQA	O_3 , 1h ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Classificação	Impacto
0 – 50	0 – 80	Boa	Nenhum ou muito pequeno em seres humanos.

Tabela 04 – Classificação da qualidade do ar através do IQA.

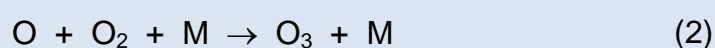
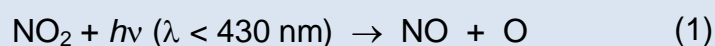
(conclusão)

IQA	O ₃ , 1h (µg.m ⁻³)	Classificação	Impacto
> 50 – 100	> 80 – 160	Regular	Apenas em pessoas muito sensíveis.
> 100 – 150	> 160 – 280	Inadequada	Em pessoas sensíveis.
> 150 – 200	> 280 – 400	Inadequada	Em pessoas sensíveis e com sensibilidade média.
> 200 – 300	> 400 – 800	Má	Em pessoas com sensibilidade média e com efeitos mais graves.
> 300 – 400	> 800 – 1000	Péssima	Na população em geral.
> 400	> 1000	Crítica	Na população em geral.

Fonte: Adaptação própria, 2011 (apud IAP, 2010).¹⁰

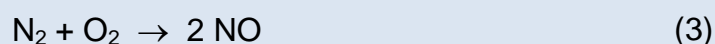
3.2. FONTES E SORVEDOUROS DE OZÔNIO NA TROPOSFERA

A elucidação do complexo ciclo que leva à formação do ozônio na troposfera tem sido um desafio, porém o aumento inicial na concentração de NO₂, seguido de sua diminuição, com acréscimo simultâneo nos níveis de ozônio, sugere que o NO₂ possui um papel significativo na formação de ozônio na baixa atmosfera. Desta forma, a produção de ozônio pode ser representada de acordo com as equações 1 e 2, onde M é uma molécula que absorve o excesso de energia (geralmente N₂ ou O₂).^{7,14}

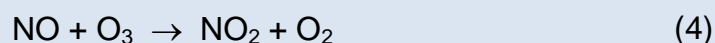


Também não deve ser descartada a migração do ozônio estratosférico para a baixa atmosfera, como fonte do ozônio troposférico, sendo responsável por um fluxo de aproximadamente 10^{10} moléculas.cm⁻².s⁻¹.¹⁵

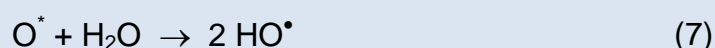
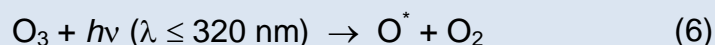
Os óxidos de nitrogênio (NO_x) estão presentes na troposfera, mesmo em ambientes não poluídos. O NO é formado na atmosfera através de fenômenos naturais, como a ocorrência de raios em tempestades; é também emitido por processos biológicos, como atividade bacteriana.¹⁶ No ambiente urbano, o NO é formado como produto da queima de combustíveis contendo nitrogênio ou por reação secundária entre oxigênio e nitrogênio do ar, de acordo com a equação 3, a qual é favorecida em altas temperaturas.¹⁴



O NO_2 é formado a partir da oxidação do NO pelo ozônio ou oxigênio atômico, conforme equação 4 e 5.¹⁷ Porém, a equação 5 apresenta pouca importância na formação do NO_2 troposférico, devido à baixa concentração de oxigênio atômico nessa região.¹⁷ Desta forma, a fotodecomposição do NO_2 (equação 1), a formação do ozônio (equação 2) e seu posterior consumo através da reação com NO (equação 4), constituem importantes fonte e sumidouro do ozônio troposférico, o que resulta em um estado estacionário.¹⁸

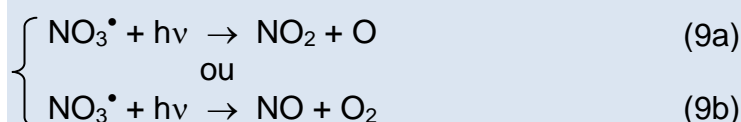
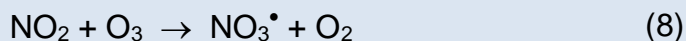


Na troposfera natural, o ozônio é removido principalmente através de processos de deposição e, em menor extensão, através da equação fotoquímica 6 (ocorre no período diurno), que dependendo da disponibilidade de vapor d'água presente na atmosfera, resultará na formação de radicais hidroxil (equação 7).^{7,19}



Outro sumidouro do ozônio troposférico resulta da sua reação, que ocorre à noite, com o NO_2 , formando radicais nitrato NO_3^* (equação 8).⁸ Estes radicais assumem o lugar do HO^* como oxidantes dominantes da troposfera no período noturno e embora sejam menos reativos, apresentam concentração de pico

extremamente elevada, o que os torna indispensáveis nas transformações químicas que acontecem à noite na atmosfera. Por isso, os impactos causados por OH^\bullet e NO_3^\bullet são complementares, porque o HO^\bullet é gerado fotoquimicamente durante o dia, enquanto o NO_3^\bullet é facilmente fotolisado (equações 9a e 9b) e pode sobreviver somente à noite.⁸



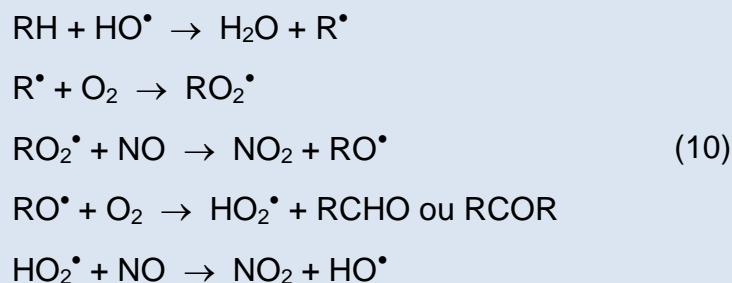
3.3. IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DOS OXIDANTES ATMOSFÉRICOS

Os oxidantes são de grande importância para a química atmosférica porque afetam a composição química, qualidade do ar e condições climáticas da atmosfera.⁸ A concentração de muitos componentes gasosos depende da disponibilidade dos oxidantes, pois através de reações, principalmente fotoquímicas, eles são responsáveis por processos que resultam na formação de outros constituintes atmosféricos, que normalmente são mais solúveis em água e podem ser removidos da atmosfera na forma de chuva. Desta maneira, o tempo de vida de várias espécies gasosas é determinado pela presença dos oxidantes atmosféricos.^{8,20}

Diversos oxidantes podem ser encontrados no ar, sendo os principais: O_3 , H_2O_2 , HO^\bullet , HO_2^\bullet , NO_3^\bullet e nitrato de peroxiacetil (PAN). Destes, o ozônio é considerado o mais importante, porque é responsável pelo início de todas as cadeias de oxidação primárias que ocorrem na atmosfera natural. Além disso, vários outros processos fotoquímicos devem sua origem ou importância a ele.⁸

O aumento na concentração do ozônio troposférico deve-se à presença de quantidades significativas de NO_x e COV.²¹ Porém, é importante destacar que a emissão antropogênica não é a única fonte de COV na atmosfera. Existem fontes de origem vegetal, responsáveis pela emissão de hidrocarbonetos que são reativos o suficiente para resultar na formação do *smog* fotoquímico, que é o resultado visual da poluição atmosférica.² A contribuição dos COV e NO_x ao incremento na

concentração troposférica de O₃ está descrita na sequência de equações radicalares representadas a seguir.



Os hidrocarbonetos (RH) sofrem a ação oxidante dos radicais hidroxil presentes na atmosfera, que atuam como iniciadores das reações envolvidas na formação do ozônio. Cabe ressaltar que uma das principais fontes desses radicais é a fotólise das próprias moléculas de O₃, na presença de vapor d'água e luz solar, como já descrito anteriormente (equações 6 e 7).⁸ Os radicais orgânicos formados (R[•]) geram radicais peróxi (RO₂[•] e HO₂[•]), os quais são responsáveis pela oxidação do NO a NO₂. Assim, a presença de elevados níveis de COV leva a maior produção de ozônio na troposfera, com seu conseqüente acúmulo nessa região. Isto se deve ao fato dos radicais peróxi formados atuarem como oxidantes de NO, aumentando, desta forma, a concentração da molécula precursora do ozônio na troposfera (NO₂) e minimizando a principal via de eliminação do ozônio formado (equação 4), que envolve a conversão do NO a NO₂.⁸ O esquema geral do mecanismo de reações envolvidas na criação e destruição dos radicais HO[•] e HO₂[•] está mostrado na Figura 01.⁸

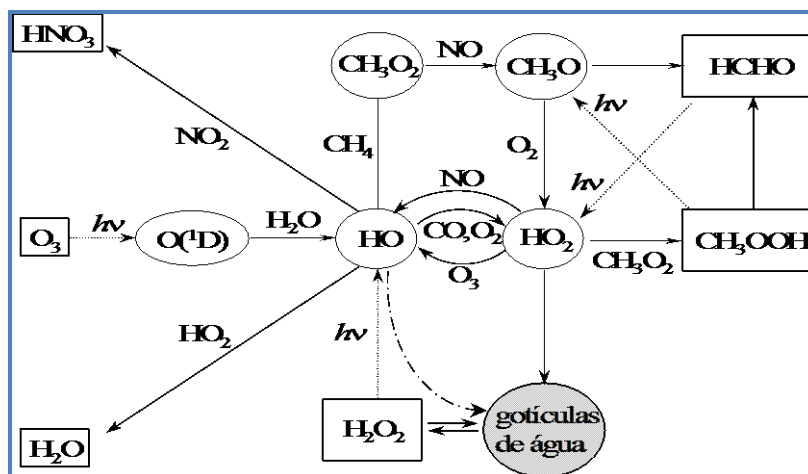


Figura 01 - Mecanismo envolvido nos principais processos de criação e destruição dos radicais HO^\bullet e HO_2^\bullet na troposfera.

Fonte: WAYNE, R. P., 2000.⁸

Estratégias mais simples de redução na produção do ozônio na baixa atmosfera deveriam envolver o controle nas emissões de COV e NO_x . Porém, é importante conhecer os reagentes limitantes nos processos. Em áreas urbanas, COV normalmente são os limitantes, de modo que suas emissões devem ser controladas; em áreas rurais, como há muitas fontes de COV, os limitantes são os NO_x .²²

3.4. EFEITOS DO OZÔNIO

3.4.1. Efeitos do ozônio ao ambiente

3.4.1.1. Smog fotoquímico

Altas concentrações de ozônio resultam em problemas sérios na qualidade do ar. Neste sentido, o exemplo mais conhecido de poluição do ar envolvendo o ozônio, que ocorre frequentemente em regiões urbanas, é o *smog* fotoquímico. A palavra *smog* é uma combinação de outras duas palavras do idioma inglês, *smoke* e *fog*, que significam neblina e fumaça, respectivamente. Desta forma, sua manifestação mais evidente é uma neblina de tonalidade marrom-amarelada,

conforme se observa nas Figuras 02 e 03, que contém produtos derivados de reações químicas que ocorrem entre os poluentes atmosféricos.¹⁴ Durante esses episódios, altos níveis de ozônio são atingidos, como resultado de reações entre poluentes, induzidas pela luz.¹⁴ Assim, cidades como Los Angeles (EUA), Tóquio (Japão), Sidney (Austrália) e São Paulo (Brasil), são exemplos de localidades que frequentemente experimentam episódios severos de *smog*, demonstrando que o problema atinge diferentes regiões do mundo.²¹

O papel da luz solar nas reações fotoinduzidas, que resultam na ocorrência do *smog* fotoquímico, foi identificado por Arie Haagen-Smit durante a década de 50 e pode ser explicado através da seguinte sequência:²³

1. Emissão de NO_x e COV para a atmosfera.
2. Absorção de luz solar, causando fotodissociação do NO_2 .
3. Aumento na concentração de oxidantes fotoquímicos, como O_3 , HO^\bullet e peróxidos.
4. Oxidação de COV, com formação de diversos produtos, dentre os quais podem ser encontrados aerossóis e substâncias potencialmente irritantes (p. ex., aldeídos).
5. Dispersão dos poluentes na atmosfera.



Figura 02 – Episódio de *smog* fotoquímico, ocorrido em Curitiba, PR.

Fonte: Esmahoto, E., 2010 (apud IAP, 2011).¹⁰



Figura 03 – Camada de *smog* fotoquímico regional, que se estende pelos estados de Nova Iorque, Ohio e lago Erie, EUA.

Fonte: NASA JSC, 2000 (apud NASA, Earth Observatory, 2011).²⁴

3.4.1.2. Efeito estufa

O ozônio, depois do dióxido de carbono (CO₂) e do metano (CH₄), é considerado o gás “estufa” mais importante nas mudanças climáticas induzidas pelo homem.²⁵ Um gás é classificado como “estufa” quando absorve na região do infravermelho, fazendo com que a atmosfera funcione como um isolante para a passagem desse tipo de radiação.²⁶ O resultado é o aquecimento característico do efeito estufa intensificado, que é um problema de caráter global.

A maior contribuição do ozônio ao efeito estufa ocorre na parte alta da troposfera (5 a 15 Km da superfície), região onde seu consumo é baixo, o que permite seu transporte a longas distâncias por um período aproximado de dois meses, conforme Figura 04. Com isso, quaisquer alterações nas concentrações normais do gás, induzidas pela ação antrópica, nessa altura da camada atmosférica podem rapidamente alcançar proporções globais.²⁵

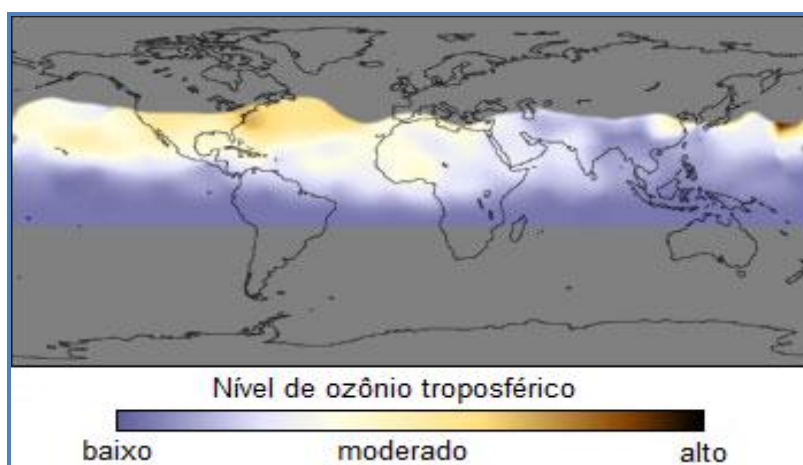


Figura 04 – Correntes de ar transportam o ozônio por longas distâncias, conforme observado em julho de 1999.

Fonte: Simmon, R., 1999 (apud NASA, Earth Observatory, 2011).

3.4.2. Efeitos do ozônio à saúde humana

A via de entrada dos poluentes atmosféricos no organismo e a maneira com que são absorvidos justificam sua ação principal nos sistemas respiratório e

circulatório. O mecanismo de ação desses poluentes depende das características químicas e físicas das espécies e da sua interação com os componentes biológicos.

O ozônio tem como alvo principal as estruturas insaturadas, como moléculas de ácidos graxos e de proteínas (constituintes das membranas biológicas). Assim, esse gás pode causar danos à todas as células do trato respiratório, especialmente nas proximidades dos ductos alveolares, onde pode ser acumulada quantidade significativa de ozônio.²⁸ As consequências da exposição ao ozônio são dependentes da sua duração e da dosagem, já sendo observados efeitos em resposta a concentrações de até 80 ppb.²¹ Estes efeitos podem assumir caráter agudo ou crônico, ambos constatados em estudos epidemiológicos.²⁹ Os efeitos da exposição aguda mais importantes são: lesões celulares (principalmente na região alveolar), morte das células pulmonares e aumento das taxas de replicação (hiperplasia), decréscimo na atividade pulmonar, inflamação das vias respiratórias e sintomas como tosse, dor no peito, dificuldade em realizar movimentos inspiratórios profundos e, em alguns casos, dores de cabeça e náuseas.²¹ Dentre os efeitos crônicos, os mais extensivamente estudados são a incidência de asma e o câncer de pulmão.³⁰

Estudos demonstraram que os efeitos da exposição ao ozônio por um período curto de tempo são exacerbados na presença de material particulado.^{31,32} Existem também evidências baseadas na comparação entre os prejuízos causados pelo ozônio ou pela combinação dele com aerossóis ácidos e NO₂, sugerindo um efeito sinérgico do ozônio com outros poluentes, mesmo em níveis conhecidamente não prejudiciais quando presentes isoladamente.³¹

As Figuras 05 e 06 apresentam aspectos morfológicos do tecido pulmonar humano não exposto ao ozônio e danificado pela exposição a 20 ppb por 4 horas, respectivamente.

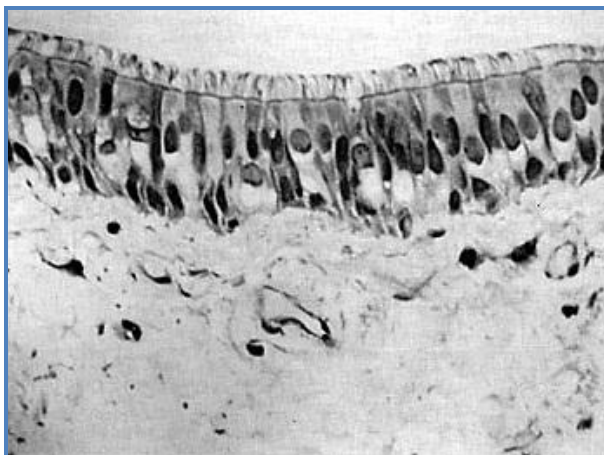


Figura 05 – Micrografia do tecido pulmonar de uma pessoa não exposta ao ozônio, mostrando os cílios minúsculos que limpam os pulmões (parte superior da imagem) em uma linha limpa e regular.

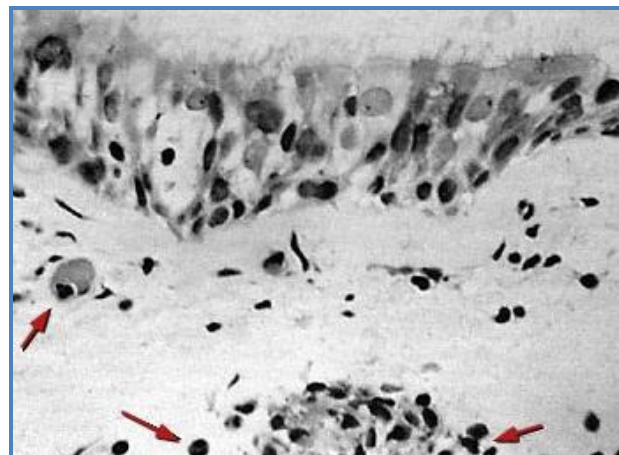


Figura 06 – Micrografia do tecido pulmonar humano danificado pela exposição a 20 ppb de ozônio por 4 horas. Alguns cílios deixaram de existir e outros aparecem deformados. As setas apontam para corpos minúsculos chamados neutrófilos, que indicam inflamação.

Fonte: Aris, R, 1993 (apud NASA, Earth Observatory, 2011).³³

3.4.3. Efeitos do ozônio aos vegetais

O ozônio está entre os poluentes atmosféricos com maior potencial fitotóxico, ao lado do SO₂, NO₂, fluoretos e PAN.¹⁵ Muitos fatores, como espécie, idade e balanço nutricional do vegetal influenciam na intensidade do efeito desses componentes.

A absorção do ozônio pelas plantas, que ocorre através da região dos estômatos (estruturas encontradas nas folhas, responsáveis pelas trocas gasosas no vegetal), é tão intensa que existem evidências de que esse seja um importante sumidouro para o ozônio troposférico.³⁴ Por esse motivo, os efeitos desse poluente concentram-se nas folhas, ocorrendo perda de cor em vários níveis e, até mesmo, necrose dos tecidos e redução da atividade fotossintética, conforme Figuras 07 e 08.³⁵⁻³⁷ Folhas de coníferas expostas a 30 ppb de ozônio, durante 4 horas, apresentaram manchas esbranquiçadas (descoloramento), pigmentação e necrose da sua porção mais pontiaguda.¹⁵ Como a intensidade do efeito é dependente da espécie e do uso comercial que se faz do vegetal, plantações de alface, tabaco e orquídeas demonstram sintomas mais evidentes de intoxicação, o que implica

diretamente em prejuízos econômicos. Já no cultivo da uva, batata e milho, por exemplo, lesões aparentes nas folhas não implicam em perda da produção.¹⁵



Figura 07 – Manchas amarronzadas nas folhas da batata evidenciam exposição a altas concentrações de ozônio.

Fonte: Homes, G. (apud NASA, Earth Observatory, 2011).³³

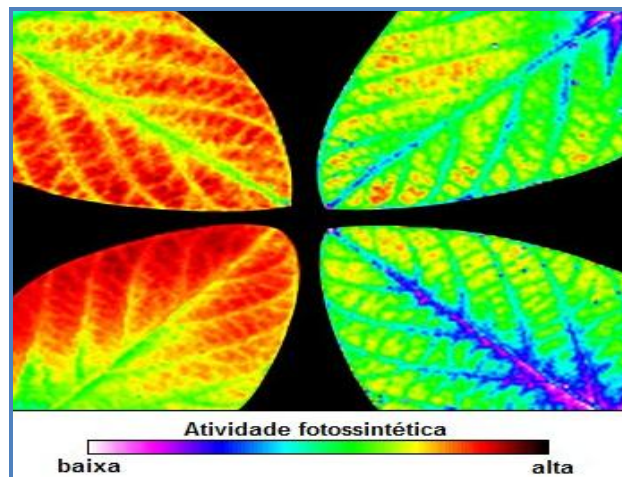


Figura 08 – Imagem de fluorescência capta resposta da atividade fotossintética das plantas de soja em níveis elevados de ozônio. As folhas no lado esquerdo cresceram em câmaras de controle, e do lado direito em câmaras com concentrações elevadas de ozônio.

Fonte: Kim, M.S., McMurtrey, J.E., Mulchi, C.L., Daughtry, C.S.T., Chappelle, E.W., Chen, Y.R., 2001 (apud NASA, Earth Observatory, 2011).³³

3.4.4. Efeitos do ozônio aos materiais

No início da década de 40, na cidade de Los Angeles, rachaduras severas foram observadas em pneus devidamente armazenados no interior de depósitos. Investigações posteriores demonstraram que o fenômeno estava relacionado ao ozônio, produzido durante episódios de poluição fotoquímica do ar, muito comuns na região nesse período.³⁸ Como a borracha natural é composta por unidades de isopreno polimerizadas, o ozônio promove o ataque oxidativo às ligações duplas C=C, resultando no seu rompimento e criação de um estado de tensão sobre as demais ligações da molécula, o que ocasiona rachadura do material.²¹

A ação do ozônio não se restringe apenas a plásticos e borrachas. Uma exposição durante 50 dias a 60 ppb do gás ocasionou perda de elasticidade em

algodões, utilizados na fabricação de roupas.³⁸ Alguns corantes usados no tingimento de têxteis também apresentaram descolorimento por ação de 50 ppb de ozônio, durante 12 semanas de exposição.³⁸ Materiais de valor, tais como obras de arte, que receberam corantes, também são susceptíveis ao descolorimento por processos que envolvem a ação do ozônio, causando grandes prejuízos econômicos.³⁹⁻⁴¹

3.5. AMOSTRAGEM DE OZÔNIO GASOSO

Dentro de um processo analítico, a amostragem constitui uma etapa extremamente importante, difícil e complexa, tendo sido considerada a principal fonte de erro. Estudos propõem que o erro analítico deixa de contribuir significativamente para o erro total da determinação se for igual ou menor do que 30% do erro de amostragem.⁴² Assim, todos os aspectos de um programa de amostragem devem ser planejados e documentados detalhadamente.

Os métodos de amostragem classificam-se em ativos e passivos. A amostragem passiva consiste em um método prático, de baixo custo e fácil construção, quando comparada à amostragem ativa, que utiliza de mecanismos de aspiração do ar. Na amostragem passiva a coleta de moléculas gasosas da atmosfera pode ser conduzida por meio de dois fenômenos: difusão ou permeação molecular.⁴³

Os métodos ativos usuais na amostragem de ozônio gasoso são os frascos borbulhadores (*impingers*), contendo solução absorvedora de ozônio, e os tubos ou cartuchos contendo sorvente sólido. Mais recentemente, gotas que coletam gases em um processo semelhante ao que ocorre com gotas de água de chuva, também têm sido usadas. A amostragem passiva é feita principalmente através da utilização de adsorventes sólidos impregnados com reagentes específicos.^{2,44-46}

O princípio de difusão dos gases que governa a amostragem passiva através de adsorventes sólidos impregnados, baseia-se na tendência natural dos gases de ocuparem determinado espaço, sem alterar, no entanto, sua concentração.

Desse modo, a concentração do gás pode ser calculada pela equação da primeira Lei de Fick:

$$Q = (D \cdot C \cdot \pi \cdot r^2 \cdot t) \cdot Z^{-1}$$

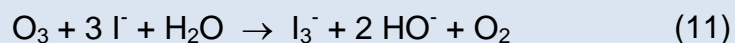
Onde Q é a quantidade de gás transferido (em mol), D é o coeficiente de difusão do gás (em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C é a concentração do gás (em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), r é o raio do amostrador (em cm), t é o tempo de amostragem (em s) e Z é o comprimento do caminho de difusão (em cm).⁴³

3.6. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE OZÔNIO

A técnica espectroscópica, baseada na absorção do ozônio na região do ultravioleta, é amplamente utilizada na determinação direta de ozônio no ar ambiente. Porém, apesar das medidas serem confiáveis, trata-se de um equipamento de alto custo, o que torna sua aquisição de difícil acesso.^{2,47}

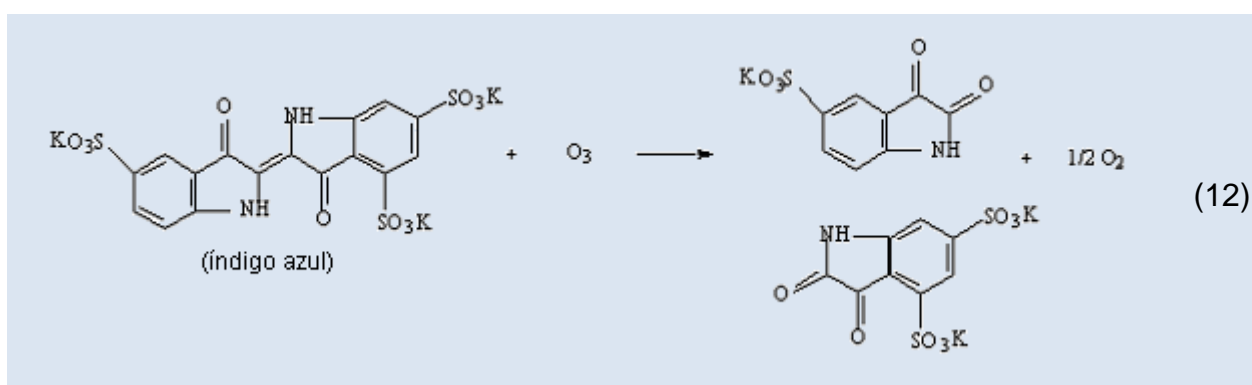
Métodos químicos indiretos, por serem normalmente de baixo custo, também são bastante usados. Nesses casos, o ozônio reage com um reagente apropriado e a determinação do produto gerado pela reação permite indiretamente sua quantificação.

O método clássico de reação do ozônio com solução de iodeto de potássio envolve a formação do íon triiodeto (I_3^-), que pode ser determinado através de medidas de absorbância na região do ultravioleta (equação 11). Como a relação de íons triiodeto/ozônio é de 1:1 é possível, através da construção de uma curva analítica correlacionando concentrações conhecidas de I_3^- com as respectivas absorbâncias, a determinação indireta da concentração de ozônio. Este método é aplicável à análise de oxidantes totais, representados pelo ozônio, e o limite de detecção está na faixa de 0,01 a 10 ppm.⁴⁴



Os corantes índigos, por possuírem duplas ligações em sua estrutura molecular, são susceptíveis à ozonólise.^{48,49} A estrutura geral desses corantes está esquematizada na equação 12. Possíveis variações são as espécies mono, di, tri e tetra substituídas por grupos polares, que conferem maior solubilidade em água.

Estudos realizados com o corante índigo-azul (trissubstituído) em água demonstraram que essa espécie apresenta reação rápida por ação do ozônio e que o descoramento é diretamente proporcional à quantidade do gás dissolvido.^{50,51} Como resultado do bom comportamento analítico e da praticidade de utilização, esta reação passou a ser recomendada por manuais de análise de água como método padrão.^{52,53} A partir de então, o método vem sendo adaptado e utilizado com frequência em medições de ozônio troposférico. A reação entre o ozônio e o índigo trissubstituído encontra-se esquematizada na equação 12.⁵⁴



4. CIDADE DE CURITIBA E O CAMPUS CENTRAL DA UTFPR

4.1. ASPECTOS CLIMÁTICOS E ATMOSFÉRICOS

O sistema de classificação climática de Köppen, baseado na vegetação, temperatura e pluviosidade, apresenta um código de letras que designam grandes grupos e subgrupos climáticos, além de subdivisões para distinguir características estacionais de temperatura e pluviosidade.⁵⁵ Segundo esse sistema, o município de Curitiba apresenta o tipo climático “Cfb”, nomenclatura dada ao clima temperado propriamente dito, com temperatura média no mês mais frio abaixo de 18°C (mesotérmico); com verões frescos, temperatura média no mês mais quente abaixo de 22°C e sem estação seca definida.

Curitiba está localizada no primeiro Planalto do Estado do Paraná, a uma altitude média de 934,6 m. A umidade relativa varia entre 75 e 85 % (média mensal). As precipitações ocorrem durante o ano inteiro, com maior intensidade nos meses de verão (dezembro, janeiro, fevereiro) e menor no inverno (junho, julho, agosto). Na média são registradas chuvas de 150 mm por mês no verão e 80 mm por mês no inverno. Os ventos vêm geralmente do leste.¹⁰

4.2. DOS PRIMÓRDIOS ATÉ O FINAL DO SÉCULO XIX

Até metade do século XVII, o planalto curitibano nunca havia sido ocupado de modo permanente, apenas indígenas nômades das nações Guarani, Xokleng e Cainguangue permaneciam por breves períodos na região. Tanto que não existem dados precisos sobre os locais de acampamento ou passagem. No ano 1649, o administrador de minas Eleodoro Ébano Pereira, a mando da Coroa Portuguesa, organiza uma expedição, a partir de Paranaguá, com o objetivo de mapear a região e registra a existência de ouro no planalto curitibano. Nesta época surge um pequeno povoado, localizado na atual região do bairro Atuba.⁵⁶

Em 1668, Gabriel de Lara toma posse da região em nome do donatário da capitania de São Vicente, o Marquês de Cascais. Neste mesmo ano, o povoado é

batizado com o nome de Nossa Senhora da Luz e Bom Jesus dos Pinhaes, e o morador Matheus Leme é nomeado capitão-povoador, além de ser erguido um Pelourinho, símbolo de poder e justiça. Nesta época o povoado era habitado por 90 homens. A partir de então a população começou a se concentrar ao redor de uma pequena capela, onde hoje é a Praça Tiradentes. No dia 29 de março de 1693 o povoado foi elevado à categoria de vila e passou a se chamar Nossa Senhora da Luz dos Pinhais.⁵⁶

Com o status de vila, as diretrizes de urbanismo e regras de convivência do império português começaram a ser aplicadas, como a instalação de uma Câmara. Em 1721, chegou à cidade um ouvidor, cargo com a função de reunir documentos para regulamentar e ordenar o crescimento urbano. O ouvidor Rafael Pires Pardiniho padronizou a construção de ruas, que a partir de então deveriam ser contíguas e retilíneas com quadras compactas. Outra norma foi a proibição de atividades agrícolas no perímetro da vila, com objetivo de impor o estilo de vida urbano a população. Apenas atividades ligadas ao comércio, artesanais e religiosas eram permitidas.⁵⁶

Em 1731, com a abertura da estrada do Viamão, tem-se início o tropeirismo. Então, a vila de Nossa Senhora da Luz dos Pinhais passou a ser um importante entreposto entre São Paulo e Rio Grande do Sul. Em meados do século XVIII a vila já possuía 2500 habitantes, e em 1780 contava com 3194 moradores, sendo que destes, 848 eram escravos. Em 1812, a vila se transformou em sede da recém criada Comarca de Curitiba e Paranaguá. Nesta década, a cidade já tinha 10.500 habitantes. Em 1822, o botânico francês Saint Hillaire fez relatos detalhados acerca da cidade; a descreveu como uma cidade de ruas largas e pouco pavimentadas, com uma forma quase circular, com duzentas e vinte casas cobertas de telhas e apenas um pavimento. Em 1842, a vila foi elevada à categoria de cidade e passou a se chamar Curitiba. Pouco tempo depois, em 1853, se transforma na capital da recém criada Província do Paraná, com emancipação da Província de São Paulo.⁵⁶

A partir da década de 70 do século XIX, a cidade passa por grandes transformações, quando começa a receber levas de imigrantes. Os primeiros foram alemães re-imigrados de Santa Catarina, depois vieram italianos, poloneses e ucranianos. Estes últimos se estabeleceram nos arredores da cidade, com o objetivo de se dedicarem à agricultura, para tentar resolver o problema de desabastecimento

enfrentado pela população da época. Em menor número, também vieram espanhóis, austríacos, suíços, holandeses, franceses e russos.⁵⁶

Em 1885, o engenheiro Ernesto Gaita, foi chamado para resolver o problema de crescimento desordenado que enfrentava a cidade, sobretudo na região central. Seu foco estava na organização das ruas entre a estação ferroviária e o centro da cidade.⁵⁶

A década noventa do século XIX foi marcada por uma série de bem feitorias, como o Passeio Público, o Teatro Theodoro, conservação de árvores e vias públicas, limpeza pública, regulamentação do funcionamento de cemitérios, normatização da construção de fábricas, oficinas, casas de jogos e segurança pública. Nesta época a forte presença dos imigrantes fez com que a população da cidade quase triplicasse, alcançando a marca de 27.000 habitantes em 1896.⁵⁶

4.3. SÉCULO XX

No ano 1905 foram criadas as primeiras leis que delimitaram o que viria a se transformar na atual região central de Curitiba. A partir daquele ano, ficou estabelecido que não se poderia construir casas de madeira no perímetro entre as ruas da Liberdade (atual Barão do Rio Branco), XV de Novembro e a praça Tiradentes. No ano seguinte, esta norma foi ampliada para todo o centro da cidade. Esta medida visava elitizar o centro da cidade, já que naquela época construções em madeira eram muito mais baratas que as de alvenaria. Também ficou estabelecido que as terras do Batel e Alto da Glória estavam reservadas para os barões do mate e da madeira.⁵⁶ Era uma época próspera da economia paranaense, devido à abundante produção e ao bom comércio da erva-mate, e havia a crescente necessidade de qualificar profissionalmente jovens, do sexo masculino, das mais baixas classes sociais, pois delinquências praticadas por esta camada social estavam ganhando notoriedade, assim, em 1910, foi inaugurada a Escola de Aprendizes Artífices, em um prédio da Praça Carlos Gomes (Figura 9).⁵⁷ No final de 1912, foi criada a atual Universidade Federal do Paraná, também sediada na região central de Curitiba, com o propósito de intelectualizar cidadãos da Província do Paraná.⁵⁸



Figura 09 – Praça Carlos Gomes no início do século XX tendo, ao fundo, do lado esquerdo, a fachada da Escola de Aprendizes Artífices.

Fonte: Acervo UTFPR.⁵⁷

Na década de 20 do século XX, o engenheiro Moreira Garcez assumiu a prefeitura e construiu e/ou remodelou diversas ruas novas na região central, como as avenidas Visconde de Guarapuava, Sete de Setembro, Silva Jardim, Iguaçu e a atual Getúlio Vargas; além de suas transversais, como a Alferes Polli, 24 de maio, Buenos Aires e Dr. Pedrosa.⁵⁶

Na década de 30, a prefeitura hierarquizou o zoneamento urbanístico da cidade. Foi então estabelecido que a região central estava destinada ao comércio e moradias de alto padrão.⁵⁶ Em 1936, a Escola de Aprendizes Artífices foi transferida para a quadra entre a Av. Sete de Setembro e R. Des. Westphalen, devido a precariedade da instalação anterior, no ano seguinte foi nomeada Liceu Industrial do Paraná.⁵⁷

Na década de 40, o plano diretor conhecido como Plano Agache criou normas técnicas para a construção de prédios, disciplinou o tráfego e criou zoneamentos específicos para a cidade, que empurrou algumas atividades, como a militar para fora da região central. Nesta época a população da cidade era de 180.000 habitantes.⁵⁶ Em 1942 o Liceu Industrial do Paraná foi denominado Escola Técnica de Curitiba. Dois anos mais tarde, visando à ampliação das instalações

(Figura 10), foram anexados, através de Decreto Federal, os imóveis privados situados entre a R. Mal. Floriano Peixoto, Av. Silva Jardim, R. Des. Westphalen e Av. Sete de Setembro localizados ao redor do estabelecimento, totalizando uma área de 23.546 m².⁵⁷ Em 1959, passou a nomear-se Escola Técnica Federal do Paraná.⁵⁷



Figura 10 – Obras de ampliação da Escola Técnica de Curitiba.

Fonte: Acervo UTFPR.⁵⁷

Nos anos 60 a população da cidade já era de 350 mil habitantes. Nesta década foram criados a Urbanização de Curitiba S.A. (URBS) e o Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba (IPPUC), com o objetivo de oferecer soluções de urbanismo e crescimento ordenado. Já nos anos 70, a região central demarcou o setor histórico para preservar os edifícios antigos da cidade. Também surge a Cidade Industrial de Curitiba (CIC), o que afastou as atividades fabris do centro urbano da capital paranaense. Além disso, foram elaboradas as primeiras diretrizes para o transporte integrado de Curitiba, pois até então não existiam normas reguladoras sobre o assunto. Com a necessidade de implantação dos cursos profissionais de nível superior de curta duração na Escola Técnica Federal do Paraná, havia, novamente, a necessidade de ampliação da sede, assim, em 1973, o Governo do Estado do Paraná acatou a solicitação e cedeu o terreno, até então, ocupado pelo Instituto Médico Legal. Desta forma, a instituição passou a ocupar toda a quadra compreendida entre as R. Mal. Floriano Peixoto, Av. Silva Jardim, R. Des. Westphalen e Av. Sete de Setembro. Deu-se início, então, às obras de um prédio de quatro andares que viria abrigar o Centro de Engenharia de Operação (Figura 11). Em 1978, a então Escola Técnica Federal do Paraná foi transformada em Centro

Federal de Educação Tecnológica do Paraná (Cefet-PR) e passa a atender a demanda por cursos de graduação plenos.⁵⁷ Entre os anos de 1969 à 1980, a instituição pleiteou por várias vezes, sem sucesso, a cessão de áreas pertencentes à Ferroviária Federal Sociedade Anônima (RFFSA).



Figura 11 – Prédio de Engenharia de Operações, inaugurado em 1975.

Fonte: Acervo UTFPR.⁵⁷

Em 1986, foi aprovada a divisão da cidade em 75 bairros, e a criação das regionais, com o objetivo de descentralizar o poder decisório, conforme Figura 12.⁵⁶

A década de 90 é caracterizada pela expansão do Cefet-PR pelo interior do estado do Paraná, passando a contar com sedes nas cidades de Medianeira, Cornélio Procopio, Pato Branco, Ponta Grossa, Campo Mourão e Dois Vizinhos.

a área construída ultrapassa o dobro dessa metragem. A média de população que passa por ali, diariamente, é de 9000 pessoas, entre alunos, servidores e visitantes.⁵⁷ Curitiba também conta com o *campus* Ecoville da UTFPR, inaugurado em 2011. Neste mesmo ano também fora inaugurado no interior do estado o *campus* Guarapuava. Na primeira década do século, passaram a existir os *campus* Apucarana, Londrina, Toledo e Francisco Beltrão.⁵⁷

Na segunda década, de acordo com o censo demográfico realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2010, Curitiba tem 1.751.907 habitantes convivendo em uma área de 435,274 Km². Sua densidade populacional é de 4024,8 habitantes por Km², sendo que a totalidade dos habitantes do município vive em áreas urbanas. O Produto Interno Bruto, em 2009, de acordo com o IBGE foi de R\$37,791 bilhões, listado como o quinto maior do Brasil.⁶⁰

A cidade e a região metropolitana (RMC) possuem economia diversificada, com a presença forte de grandes empresas locais, como O Boticário e Positivo Informática. Além de multinacionais, como Kraft Foods, Sadia, Exxon Mobil, Siemens, HSBC, Renault e Volkswagen. De acordo com a Federação do Comércio do Paraná (Fecomércio PR), a presença de grandes indústrias fomenta o comércio local. O ramo comercial mais representativo na RMC é o de concessionárias de veículos, seguido por móveis e decoração doméstica e em terceiro lugar por autopeças e acessórios. Além da cidade contar com mais de 10 *shoppings centers* de grande porte.⁶¹

Em 2010, a taxa de desemprego na RMC foi de 4,5 % da população economicamente ativa (1,5 milhões de pessoas).⁶¹ Segundo o IBGE, neste mesmo ano, o rendimento médio do trabalhador em Curitiba é de R\$ 1606,06.⁶⁰

4.5. CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO CENTRAL

Oficialmente a região central de Curitiba é composta por 18 bairros, sendo eles: Ahú, Alto da Glória, Alto da Rua XV, Batel, Bigorrilho, Bom Retiro, Cabral, Centro, Centro Cívico, Cristo Rei, Hugo Lange, Jardim Botânico, Jardim Social, Juvevê, Mercês, Prado Velho, Rebouças e São Francisco. A população total dessa região é de 205.772 habitantes.⁵⁹

A região possui 43.536 estabelecimentos econômicos que representam 35,7 % das empresas da cidade. Destes, 12.876 são estabelecimentos comerciais, 21.069 estabelecimentos prestadores de serviços, 2.437 indústrias e 7.154 estabelecimentos não identificados.⁵⁹

Na área de educação esta região conta com 26 escolas estaduais, 04 escolas municipais infantis, 08 centros de educação infantil conveniados, 370 instituições de ensino infantil e médio particulares, 18 instituições de ensino superior, 02 bibliotecas Farol do Saber, 07 bibliotecas de fundação cultural.⁵⁹

Trata-se, portanto, da região na qual se concentra a maioria das atividades comerciais e prestadoras de serviços. Caracteriza-se pela grande circulação de pessoas e alto tráfego de veículos automotores, principalmente no período diurno. As fontes de poluição desta região são predominantemente móveis. A Figura 13 apresenta vista aérea da região central de Curitiba.



Figura 13 – Vista aérea da Av. Sete de Setembro e região central de Curitiba, PR.

Fonte: Image Schack, 2011.⁶²

4.6. MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

O monitoramento da qualidade do ar na RMC começou no ano de 1985 com cinco estações manuais que analisavam as médias diárias dos poluentes: partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, SO₂ e NH₃. Quatro delas se encontram em operação até hoje. Porém, os equipamentos das estações eram simples e operavam apenas em forma de coleta, sendo a análise realizada posteriormente em laboratório por um técnico, o que permitia apenas a obtenção das médias diárias de poluentes atmosféricos.¹⁰

Desta forma, visando aumentar a eficiência do monitoramento, em 1998, o IAP estabeleceu uma parceria com o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), e instalou estações automáticas. Essas estações operam com analisadores que fazem coleta e determinação dos poluentes ao mesmo tempo. Os resultados são armazenados por um sistema computadorizado na estação, sendo esses dados transmitidos para uma central, onde são tratados e validados. Assim, obtém-se médias horárias dos poluentes.¹⁰

Atualmente Curitiba conta com 05 estações de amostragem do ar, das quais 04 são automáticas. A estação manual Santa Casa, localizada na região central de Curitiba, continua monitorando os mesmos parâmetros desde sua instalação, na década de 80. Já as estações automáticas Cidade Industrial, Santa Cândida, Boqueirão e Praça Ouvidor Pardinho, medem concentrações de O₃, SO₂, NO, NO₂, CO, PTS e partículas inaláveis (PI).¹⁰

O monitoramento do ozônio na estação Ouvidor Pardinho é realizado pelo Analisador Contínuo de Ozônio, modelo 0₃41M, do fabricante Environnement S.A, que utiliza-se do princípio absorção da luz ultravioleta (UV) para detecção do ozônio. Conforme especificações técnicas, esse equipamento realiza medições máximas de 10 ppm, sendo o limite mínimo detectável 1,0 ppb, fluxo de amostragem de 1,6 L.min⁻¹ e capacidade de coleta e determinação programável de 10 a 90 s.⁶³

5. METODOLOGIA

5.1. AMOSTRAGEM

5.1.1. Local

As medições de ozônio troposférico foram realizadas no *campus* central da UTFPR, localizado na Av. Sete de Setembro, 3165, Rebouças, Curitiba, PR, Brasil, utilizando-se de recursos materiais e estrutura física disponibilizados pelo DAQBi, Laboratório de Biologia.

Estabeleceram-se três pontos de amostragem, conforme Figura 14, e as medições foram realizadas no decorrer dos meses de setembro e outubro de 2011.



Figura 14 – Locais de amostragem no *campus* central da UTFPR.

Fonte: Adaptação própria, 2011 (apud Google Earth, 2011).⁶⁴

Os pontos de coleta, em ambiente aberto, são os mesmos onde se encontram plantas expostas a poluentes atmosféricos, pois dessa maneira os dados obtidos nesse trabalho poderão ser posteriormente usados na avaliação das plantas bioindicadoras.

5.1.2. Método

O método de amostragem passiva do ozônio gasoso, através da utilização de filtros de celulose impregnados com corante índigo trissubstituído, fora adotado.⁴⁸⁻⁵¹ Essa reação baseia-se no descoloramento do índigo-azul pelo ozônio troposférico, sendo o decréscimo na cor do corante proporcional a concentração de ozônio.

5.1.3. Amostradores

O amostrador usado na coleta de ozônio gasoso consiste em um tubo cilíndrico de plástico escuro (frasco de filme fotográfico), contendo em seu interior um filtro de celulose impregnado com solução de índigo-azul $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, conforme Figura 15.

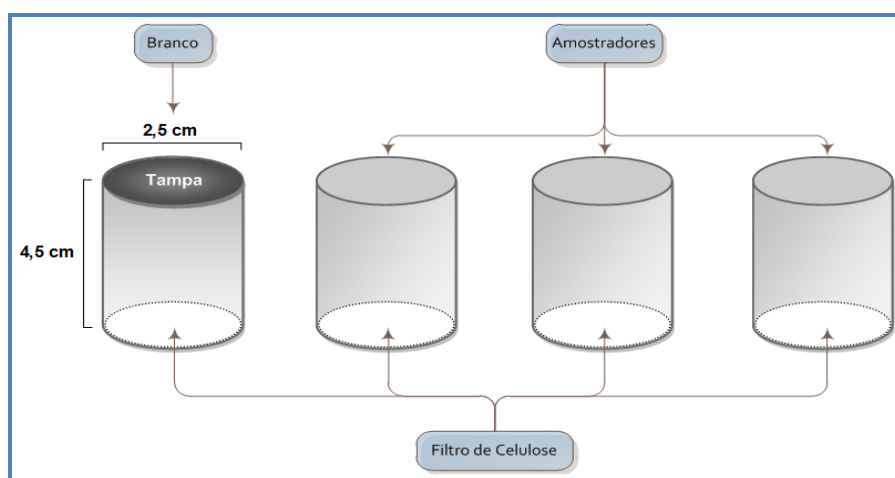


Figura 15 – Esquemático do conjunto de amostradores utilizado em cada medição.

Fonte: Autoria própria, 2011.

Para cada medida individual de ozônio, um conjunto com quatro amostradores foi montado, sendo um utilizado como branco.

5.1.4. Solução de índigo $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Colocou-se em 0,0062 g de trissulfonato índigo de potássio em um balão volumétrico de 10,0 mL juntamente com 5,0 mL de etilenoglicol. Completou-se o volume com água desionizada. O etilenoglicol, agente umectante, facilita a reação do gás ozônio com o corante.

Para evitar a fotodegradação, manteve-se a solução acondicionada em frasco âmbar, armazenada sob resfriamento, a salvo da exposição à luz.

5.1.5. Impregnação e extração

Cada filtro de celulose, posicionado no interior do amostrador, foi impregnado com 50,0 μL de solução de índigo $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Os conjuntos foram expostos nos locais detalhados no item 5.1.1, de 5,5 h a 8,5 h, sempre no período compreendido entre as 13 e 22 h. O branco foi mantido vedado durante esse período.

Após o período de exposição, o corante remanescente nos filtros foi extraído, com o auxílio de uma seringa de 2,5 cm de diâmetro, com 5,0 mL de água desionizada.

5.2. QUANTIFICAÇÃO

5.2.1. Curva analítica

Para a obtenção das soluções padrão usadas na construção da curva analítica, volumes da solução de índigo $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de 20,0; 25,0; 35,0; 45,0 e 50,0 μL foram adicionados a balões volumétricos de 5,0 mL, sendo o volume

completado com água desionizada, conforme Figura 16. Desse modo, obteve-se soluções de índigo em concentrações de $(4,0; 5,0; 7,0; 9,0 \text{ e } 10,0) \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

A curva analítica foi construída efetuando as medidas espectrofotométricas em 600 nm, pois o corante índigo apresenta ampla banda de absorção em $\lambda \text{ max.} = 600 \text{ nm}$ (referente ao grupo cromóforo), sendo a absorbância medida para cada concentração. Assim, determinou-se a equação da reta e o coeficiente de correlação para a curva em questão.

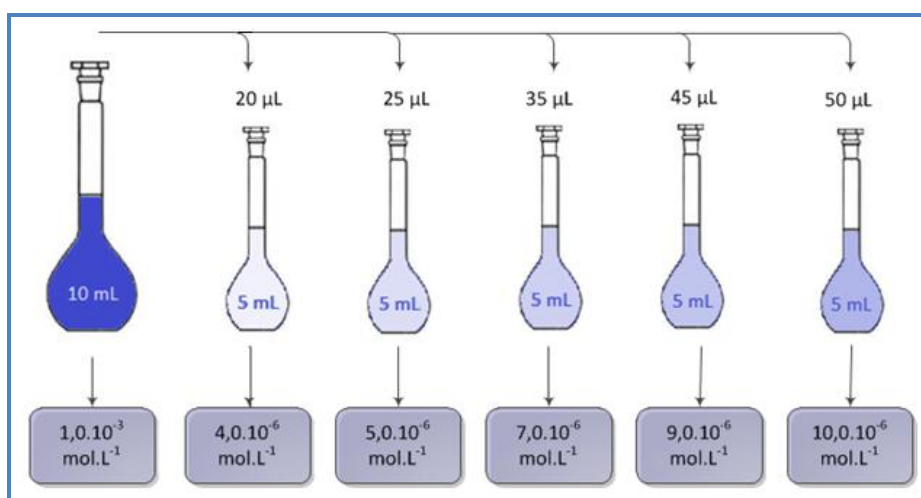


Figura 16 – Esquemático de preparação das soluções padrão usadas na construção da curva analítica.

Fonte: Autoria própria, 2011.

5.2.2. Medida da concentração

Foram realizadas medidas de absorbância (A) no espectro visível, em 600 nm, das soluções obtidas a partir da extração do corante remanescente no branco (br) e nas amostras (am). Desta forma, através da equação da reta da curva analítica, determinou-se a concentração do corante remanescente na superfície coletora.

Exemplo:

$$A_{br} = 0,1279$$

$$A_{am} = 0,0660$$

Equação da reta:

$$A = 16976,9231 \cdot [\text{índigo}] - 0,0044$$

$$[\text{índigo}]_{\text{br}} = 7,79 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{índigo}]_{\text{am}} = 4,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Partindo das concentrações encontradas, quantificou-se o número de mol (N) de corante no branco e nas respectivas amostras. Como há uma relação equimolar entre ozônio e corante que reagiu (1:1 mol), para encontrar o número de mols de ozônio coletado (Q) bastou subtrair o número de mols de corante remanescente na amostra do número de mols de corante remanescente no branco.

Exemplo:

$$7,79 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \quad \text{---} \quad 1 \text{ L}$$

$$N_{\text{br}} \quad \text{---} \quad 5 \cdot 10^{-3} \text{ L (volume do balão)}$$

$$N_{\text{br}} = 3,90 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$4,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \quad \text{---} \quad 1 \text{ L}$$

$$N_{\text{am}} \quad \text{---} \quad 5 \cdot 10^{-3} \text{ L (volume do balão)}$$

$$N_{\text{am}} = 2,07 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$Q = N_{\text{br}} - N_{\text{am}}$$

$$Q = 1,82 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

Tendo em vista que a amostragem de ozônio é governada pelo fenômeno da difusão molecular, aplicou-se a equação de difusão de Fick, para determinação da concentração média de ozônio em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, considerando o coeficiente de difusão do gás igual a $0,144 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Exemplo:

Equação de Fick:

$$Q = (D \cdot C \cdot \pi \cdot r^2 \cdot t) \cdot Z^{-1}$$

$$1,82 \cdot 10^{-8} = (0,144 \cdot [\text{O}_3] \cdot 3,14 \cdot 1,25^2 \cdot 23400) \cdot 4,8^{-1}$$

$$[\text{O}_3] = 5,29 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Os resultados encontrados foram convertidos para $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, que é a unidade de medida usada pelos órgãos de monitoramento ambiental.

Exemplo:

$$\begin{aligned} & \text{Massa molecular do O}_3 = 47,997 \text{ g} \\ & 47,997 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ mol} \\ & \text{Massa} \text{ --- } 5,29 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \\ & \text{Massa} = 2,54 \cdot 10^{-4} \mu\text{g} \\ & \frac{2,54 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}}{10^{-6} \text{ m}^3} = 254 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \end{aligned}$$

Ao final, calculou-se a média da concentração de ozônio no ponto de amostragem, uma vez que, conforme item 5.1.3, esta foi realizada em triplicata.

5.3. ANÁLISE

As concentrações medidas de ozônio troposférico foram comparadas com valores obtidos pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), em igual período, mensurados na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho, distante aproximadamente 0,7 Km do *campus* central da UTFPR, conforme Figura 17.

Para isso, foi necessário converter os valores do IAP (Anexos A e B) disponibilizados em IQA para $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, utilizando-se das funções lineares apresentadas no item 3.1.1, Tabela 03. O critério de comparação adotado foi o valor, em módulo, da diferença entre as medidas obtidas e as disponibilizadas pelo IAP.

Nesta mesma análise, foi considerado o comportamento do ozônio troposférico em relação à temperatura, umidade relativa do ar, velocidade dos ventos e precipitação pluviométrica, conforme mensurado na Estação Meteorológica Automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET)⁶⁵, também situada na

região central de Curitiba, a uma distância de 4,0 Km da UTFPR e 4,2 Km da Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.



Figura 17 – Localização da estação automática de monitoramento da qualidade do ar Ouvidor Pardinho em relação à UTFPR, sede central.

Fonte: Adaptação própria, 2011 (apud Google Earth, 2011).⁶⁴

A quantificação e identificação de reagentes, materiais e equipamentos utilizados nesta metodologia encontram-se detalhados no Apêndice A.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CURVA ANALÍTICA

Os Gráficos 01 e 02 demonstram curvas analíticas construídas com soluções padrão de índigo com concentrações na faixa de $(4,0 \text{ a } 10,0) \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

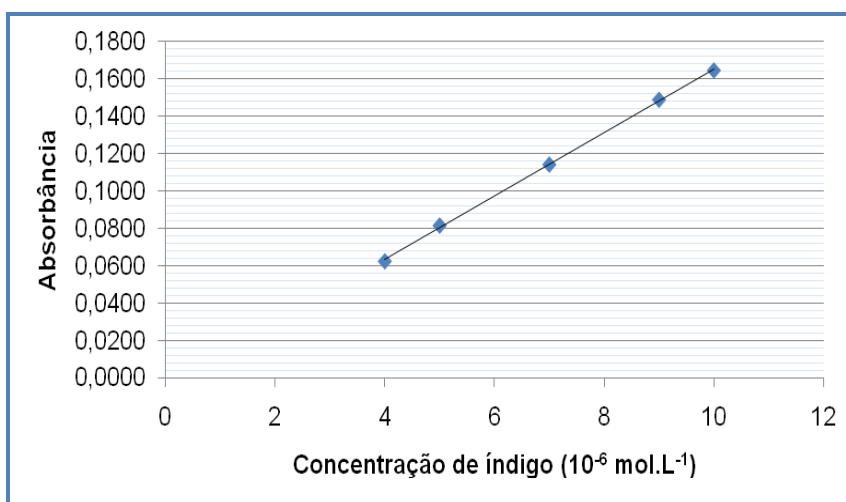


Gráfico 01 – Curva analítica obtida em 01/09/2011.

Fonte: Autoria própria, 2011.

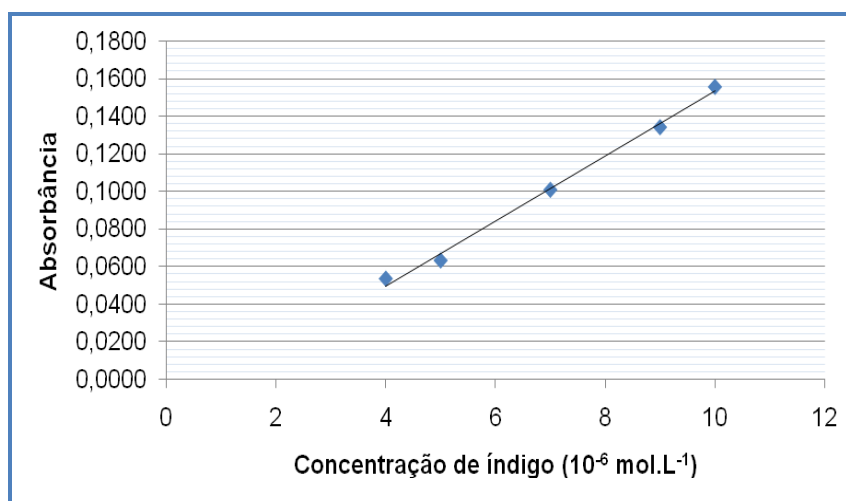


Gráfico 02 – Curva analítica obtida em 22/09/2011.

Fonte: Autoria própria, 2011.

Para as estas curvas analíticas (Gráfico 01 e 02), pode-se observar que o sinal analítico aumentou linearmente com a concentração e obedeceu às equações mostradas na Tabelas 05.

Tabela 05 – Parâmetros das curvas analíticas obtidas em 01/09/2011 e 22/09/2011, onde A é a absorbância e $[O_3]$ é concentração de ozônio, em mol.L⁻¹.

Data da curva	Equação da reta	Coefficiente de correlação
01/09/2011	$A = 16976,9231 \cdot [O_3] - 0,0044$	0,9996
22/09/2011	$A = 17273,0769 \cdot [O_3] - 0,0192$	0,9951

Fonte: Autoria própria, 2011.

6.2. CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO

Devido à complexidade que tange as variações na concentração, distribuições espaciais e temporais do ozônio e dependência de fatores como potencial fotoquímico, concentração de precursores e capacidade de dispersão atmosférica, optou-se por comparar as medidas encontradas nos locais da UTFPR, com aquelas obtidas pelo IAP, no período de set. e out. de 2011, na Estação Ouvidor Pardiniho, pois são áreas próximas, sujeitas à semelhantes interações entre os compostos atmosféricos e os variados processos físico-químicos. Porém, nos locais da UTFPR utilizou-se amostragem passiva com filtros de celulose impregnados com corante índigo-azul ao passo que o IAP realiza o monitoramento através de amostragem ativa, baseada no princípio absorção da luz UV.

Desta forma, os resultados da concentração de ozônio durante o período horário no qual os amostradores ficaram expostos nos Locais da UTFPR e a concentração máxima registrada em 1 h na Estação Ouvidor Pardiniho estão apresentados na Tabela 06.

Tabela 06 - Valores de concentração de ozônio obtidos através de medidas usando filtros impregnados com índigo-azul como amostradores, nos três pontos de amostragem da UTFPR, e fornecidos pelo IAP, na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho, durante os meses de set. e out. de 2011.

Data	IAP Ouvidor Pardinho ³	Concentração de O ₃ (µg.m ⁻³)		
		UTFPR Local 1	UTFPR Local 2	UTFPR Local 3
01/09/2011	56,0	102,7	248,2	251,2
03/09/2011	60,8	151,9	110,4	129,9
05/09/2011	84,8	135,9	139,4	147,2
16/09/2011	28,8	33,9	37,5	107,2
19/09/2011	86,4	135,2	91,8	142,5
23/09/2011	32,0	36,3	23,6	15,3
27/09/2011	112,0	168,1	159,1	157,9
28/09/2011	73,6	154,3	138,0	73,8
29/09/2011	97,6	283,2	114,3	337,4
30/09/2011	112,0	79,4	132,3	Sem dado ⁴
06/10/2011	84,8	164,9	104,4	101,7
10/10/2011	60,8	27,5	Sem dado ⁴	57,7
11/10/2011	40,0	40,7	76,6	112,6
17/10/2011	44,8	274,7	225,8	402,3

Fonte: Autoria própria, 2011.

Nos dias em que houve registros de concentrações acima de 80,0 µg.m⁻³ na Estação Ouvidor Pardinho, é detalhado o horário no boletim de qualidade do ar emitido pelo IAP (Anexos A e B). Deste modo, os horários coincidem com o período referido no item 5.1.5, em que os amostradores encontravam-se expostos na UTFPR.

³ Concentração máxima de 1h.

³ Concentração máxima de 1h.

⁴ Medição impossibilitada pelo extravio do conjunto de amostradores do local.

6.2.1. Local 1

Observa-se certa similaridade entre as curvas de concentração de ozônio obtidas com medidas realizadas Local 1 da UTFPR e na Estação Ouvidor Pardinho pelo IAP, conforme Gráfico 3. Entretanto, as concentrações obtidas no *campus* (mín. 27,5 e máx. 283,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mostram-se superiores às obtidas pelo IAP (mín. 28,8 e máx. 112,0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) em 12 das 14 medidas realizadas no período de set. e out. de 2011; com desvios máximos entre essas de 229,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e 185,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nos dias 17/10/2011 e 29/09/2011, respectivamente. Não houve medidas coincidentes, sendo o menor desvio detectado no dia 11/10/2011, quando a medida foi 0,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ superior a do IAP. Dentre as 02 medidas inferiores, o maior diferença foi de 33,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em 10/10/2011, seguido por 32,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em 30/09/2011.

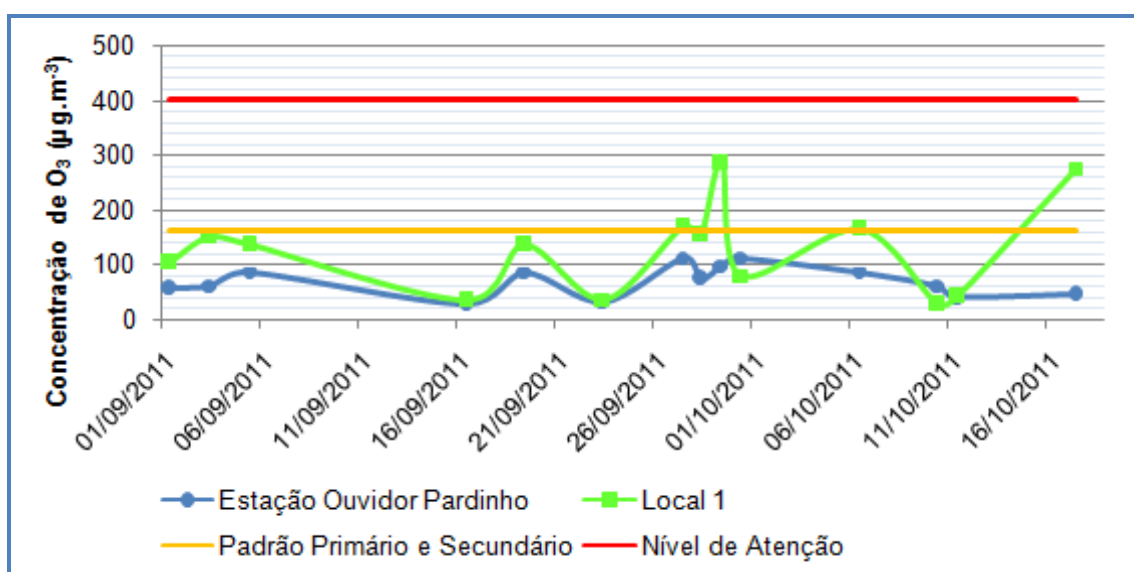


Gráfico 03 – Variação nas concentrações de ozônio no Local 1, UTFPR, e na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.

Fonte: Autoria própria, 2011.

6.2.2. Local 2

Confrontando os resultados das medidas de concentração do ozônio no Local 2 da UTFPR e aqueles obtidos pelo IAP na Estação Ouvidor Pardinho, Gráfico 04, também verifica-se certa similaridade entre as curvas. As concentrações obtidas

no *campus* (mín. 23,6 e máx. 248,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$) mostram-se superiores às obtidas pelo IAP (mín. 28,8 e máx. 112,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$) em 12 de 13 medidas realizadas no período de set. e out. de 2011, com desvios máximos de 192,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 181,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ nos dias 01/09/2011 e 17/10/2011. Não houve medidas coincidentes, o menor desvio foi detectado no dia 19/09/2011, sendo de 5,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Na única medida inferior, obtida no dia 23/09/2011, o desvio foi de 8,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

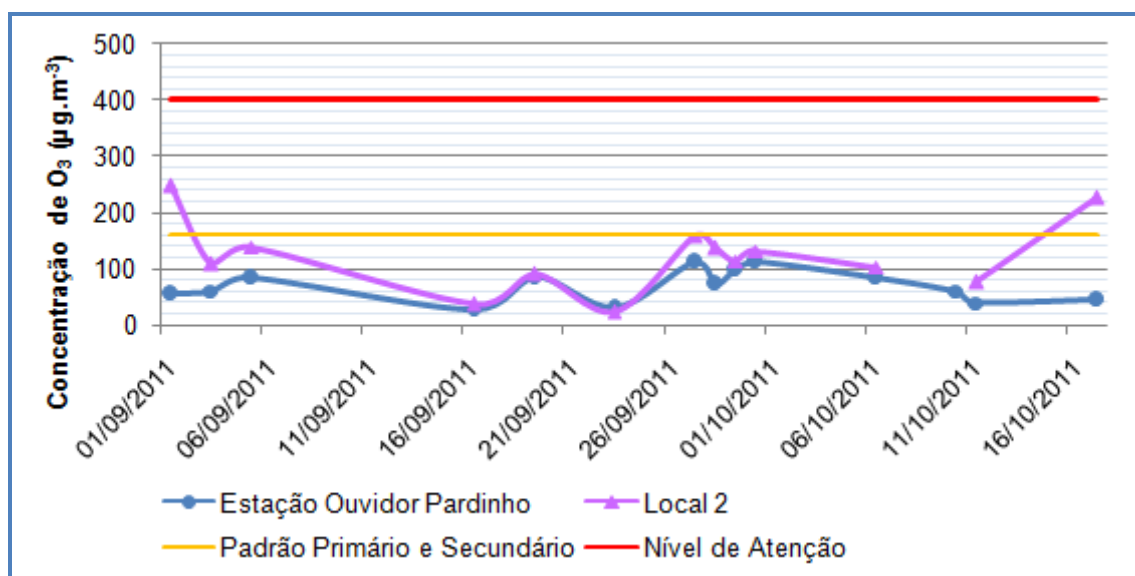


Gráfico 04 – Variação nas concentrações de ozônio no Local 2, UTFPR, e na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.

Fonte: Autoria própria, 2011.

6.2.3. Local 3

De acordo com o Gráfico 05, as curvas com resultados de medidas realizadas no Local 3 da UTFPR e pelo IAP na Estação Ouvidor Pardinho mostram-se similares. Entretanto as concentrações obtidas no *campus* (mín. 15,3 e máx. 402,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$) mostram-se superiores às obtidas pelo IAP (mín. 28,8 e máx. 112,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$) em 11 de 13 medidas realizadas no período de set. e out. de 2011, com desvios máximos de 357,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 239,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ nos dias 17/10/2011 e 29/09/2011. Não houve medidas coincidentes, o menor desvio foi detectado no dia 28/07/2011, sendo igual a 0,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Dentre as 02 medidas inferiores, os desvios foram de 16,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 3,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$, detectados nos dias 23/09/2011 e 10/10/2011.

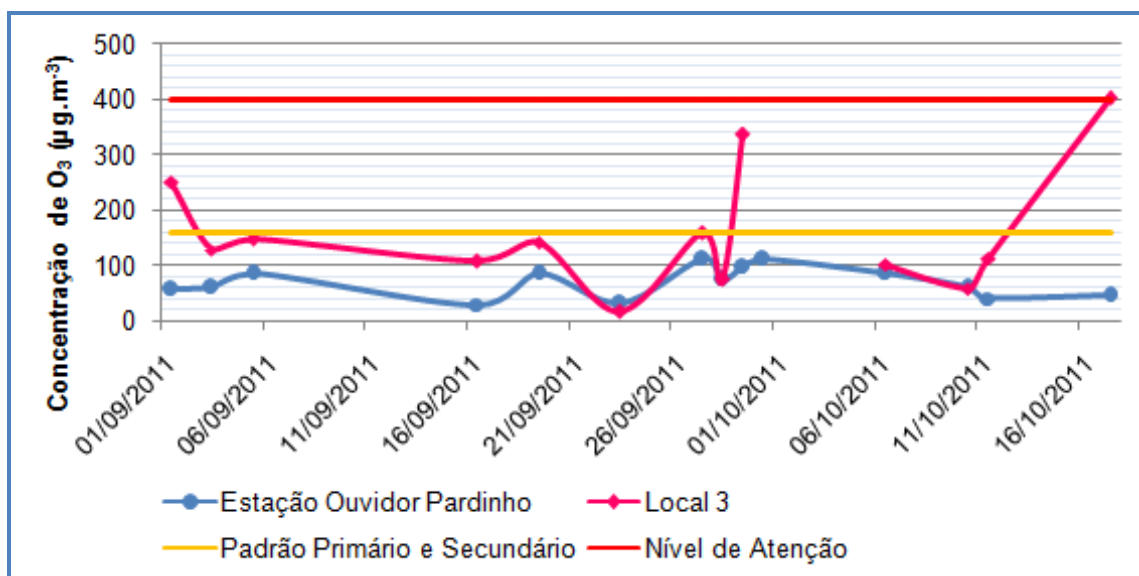


Gráfico 05 – Variação nas concentrações de ozônio no Local 3, UTFPR, e na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.

Fonte: Autoria própria, 2011.

6.2.4. Análise conjunta e aspectos legais

No período de set. e out. de 2011, a média da concentração horária máxima de ozônio troposférico na Estação Ouvidor Pardinho foi de 69,6 µg.m⁻³ (neste cálculo, considerou-se apenas valores obtidos nos dias em que houve medição na UTFPR). Em contrapartida, a média dos valores obtidos no Local 1 foi de 127,8 µg.m⁻³, no Local 2 de 123,2 µg.m⁻³ e no Local 3 de 156,7 µg.m⁻³. Desta forma, com base no Padrão Primário e Secundário do ozônio troposférico, que é 160,0 µg.m⁻³, avalia-se que os desvios encontrados são expressivos.

Nos dias analisados, não houve medidas do IAP que infringissem o limite legal, já pelo método passivo que utiliza filtros impregnados com corante índigo-azul, houve violações dos Padrões Primário e Secundário, totalizando 04 infrações no Local 1, 02 infrações no Local 2 e 03 infrações no Local 3. No Local 3 a medida de 402,3 µg.m⁻³, detectada no dia 17/10/2011 ultrapassou o Nível de Atenção, estabelecido em 400 µg.m⁻³ pela legislação.

Em alguns dias de amostragem, apesar do perfil das curvas serem similares, evidenciaram-se diferenças consideráveis entre as concentrações de ozônio obtidas

nos diferentes locais do *campus* central da UTFPR. Sugerindo assim, que os resultados analíticos obtidos estão mais relacionados à dinâmica local de formação e depreciação do ozônio do que à metodologia adotada, e que mesmo inseridos em uma mesma perspectiva macro, no que refere às condições ambientais e atmosféricas, os fenômenos *in loco* contribuem significativamente para os acréscimos ou decréscimos nas taxas de concentração de ozônio troposférico. Estes fenômenos *in loco* estão relacionados à disposição predial interna do *campus*, que é densa no entorno dos Locais 1 e 2, favorecendo o confinamento do poluente e seus precursores. O Local 3 é menos suscetível à essa interferência, estando em contato direto com o ambiente além fronteiras geográficas da universidade.

6.3. VARIÁVEIS ATMOSFÉRICAS

As condições que guarnecem a estabilidade térmica da atmosfera, como temperatura, umidade relativa do ar, nebulosidade, precipitação pluviométrica e velocidade dos ventos, são parâmetros importantes para as condições de formação e depressão do ozônio, pois estão diretamente relacionadas com sua capacidade de dispersão atmosférica. Assim, para análise do comportamento da concentração de ozônio frente a essas condições atmosféricas, utilizou-se de dados fornecidos pela Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba, conforme Tabela 07.

Tabela 07 – Média de temperatura, umidade, velocidade dos ventos e nebulosidade mensurados durante os meses de set. e out. de 2011 na Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba.

(continua)

Data	Temperatura (°C)			Umidade (%)	Velocidade dos ventos (m.s ⁻¹)	Nebulosidade (décimos)	Precipitação pluviométrica (mm)
	Média	Mín.	Máx.				
01/09/2011	12,6	7,9	19,5	70,7	1,0	4,3	0,0
03/09/2011	12,2	5,0	21,6	75,0	2,1	5,0	0,0
05/09/2011	23,7	10,6	29,5	41,0	4,5	2,0	0,0

Tabela 07 – Média de temperatura, umidade, velocidade dos ventos e nebulosidade mensurados durante os meses de set. e out. de 2011 na Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba.

Data	Temperatura (°C)			Umidade (%)	Velocidade dos ventos (m.s ⁻¹)	Nebulosidade (décimos)	(conclusão)
	Média	Mín.	Máx.				Precipitação pluviométrica (mm)
16/09/2011	15,3	13,1	Sem dado ⁵	88,0	3,1	10,0	0,0
19/09/2011	18,5	13,2	26,0	71,7	1,7	8,0	0,0
23/09/2011	15,4	13,0	16,9	88,5	3,9	6,0	0,0
27/09/2011	17,5	11,2	25,3	69,7	1,7	3,7	0,1
28/09/2011	18,1	8,5	24,3	70,3	2,6	1,0	0,0
29/09/2011	19,0	11,1	29,3	65,0	2,2	2,7	0,0
30/09/2011	24,4	13,5	32,6	51,7	2,2	2,0	0,0
06/10/2011	22,4	14,8	29,6	73,0	2,3	3,0	0,0
10/10/2011	20,6	13,7	26,3	79,7	1,5	6,0	6,3
11/10/2011	19,0	17,0	23,5	88,7	1,2	9,0	42,9
17/10/2011	17,3	12,9	21,2	77,3	2,4	8,0	4,6

Fonte: INMET, 2011.⁶⁵

Para facilitar a compreensão do comportamento das medidas de ozônio frente às condições atmosféricas, os dados meteorológicos estão apresentados no Gráfico 06.

⁵ INMET não disponibilizou o dado.

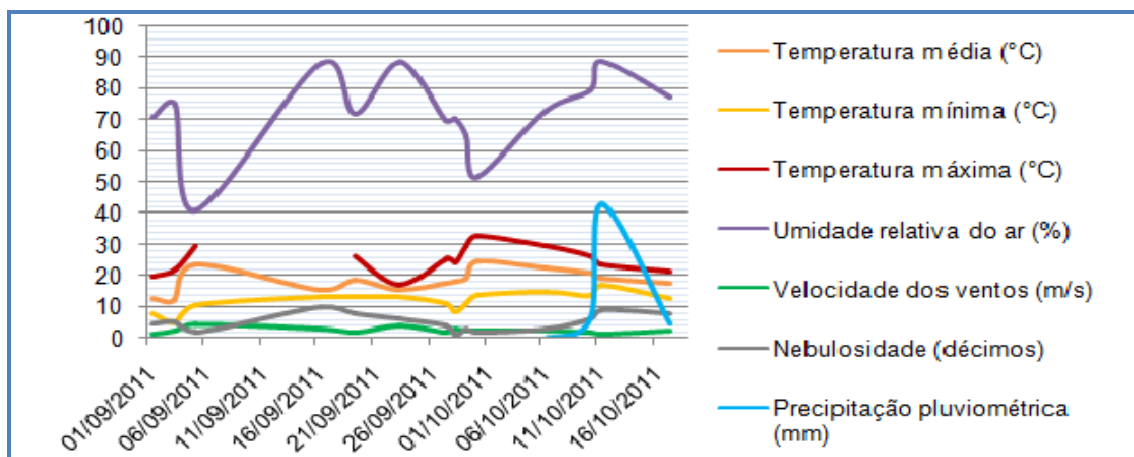


Gráfico 06 – Comparação entre as variações de temperatura, umidade relativa do ar, velocidade dos ventos, nebulosidade e precipitação pluviométrica em set. e out. de 2011.

Fonte: Autoria própria, 2011.

Através de uma análise conjunta, que envolve os resultados de concentração de ozônio troposférico apresentados nos Gráficos 03, 04 e 05 e as variações das condições meteorológicas, Gráfico 06, verificou-se que a temperatura está diretamente relacionada às concentrações de ozônio, ao passo que a umidade relativa do ar e nebulosidade possui uma correlação inversa. Relações estas já observadas por GARCIA, 2009⁶⁶ e que podem ser justificadas pela preponderância de mecanismos de síntese do ozônio e seus precursores aos mecanismos de degradação que ocorrem na presença de radiação solar e pela adsorção de poluentes atmosféricos em gotículas de água.

Quanto à velocidade dos ventos, não houve uma relação conclusiva quando analisado o período em questão, apesar de a literatura indicar que é um parâmetro que favorece a dispersão do ozônio, sendo, portanto, inversamente proporcional as taxas de concentração deste poluente.^{67,68} Acredita-se que a densa disposição predial no *campus* central da UTFPR e no seu entorno minimize os efeitos dos ventos sob a dispersão de ozônio na baixa troposfera.

Apesar de a ocorrência de precipitação pluviométrica indicar que a atmosfera está instável e favorável aos fenômenos de transporte, além de estudos evidenciarem que boa parte do ozônio troposférico e de seus precursores são suscetíveis à adsorção em gotas de água da chuva,⁴⁶ no período analisado detectaram-se altas concentrações deste poluente em dias chuvosos.

Assim, o comportamento das medidas de ozônio frente a um parâmetro atmosférico pode ser sugestionado como uma tendência, porém uma análise efetiva deve envolver os vários parâmetros meteorológicos, condições ambientais e concentração dos respectivos precursores (NO_x e COV) no local de amostragem, pois só através desta óptica conjugada se poderá determinar qual o fator que está ocasionando aumento ou depreciação das taxas de ozônio troposférico.

7. CONCLUSÃO

Em um âmbito geral, as curvas de concentração de ozônio troposférico, obtidas nos três pontos de amostragem no *campus* central da UTFPR, por meio de amostragem passiva que utiliza filtros de celulose impregnados com índigo-azul, foram concordantes com aquela obtida com valores disponibilizados pelo IAP, mensurados na Estação Ouvidor Pardinho, através de amostragem ativa, baseada no princípio absorção no UV. Porém os resultados obtidos através do método de amostragem passiva, mostraram-se superiores em 87,5 % das medidas, com desvios médios significativos de $58,2 \mu\text{g.m}^{-3}$, $52,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $90,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ para os Locais 1, 2 e 3, respectivamente. O limite do Padrão Primário e Secundário para o ozônio, estabelecido em $160,0 \mu\text{g.m}^{-3}$, fora violado em 22,5% das medições por esse método, sendo que a única infração do Nível de Atenção, instituído em $400,0 \mu\text{g.m}^{-3}$, corresponde a 2,5% das medidas.

Também se obteve consideráveis diferenças entre as concentrações de ozônio obtidas simultaneamente nos diferentes locais do *campus* central da UTFPR através de amostragem passiva. Concluindo-se, portanto, que não só a metodologia adotada influi sobre os resultados e que as medidas são correlatas às condições ambientais e atmosféricas intrínsecas do local. Assim, em uma análise do comportamento das medidas de ozônio deve-se considerar o conjunto de parâmetros atmosféricos, condições ambientais e concentração dos respectivos precursores (NO_x e COV) *in loco*.

Propõe-se que estudos futuros sejam conduzidos no sentido de avaliar a confiabilidade do método de amostragem passiva que utiliza filtros de celulose impregnados com índigo azul para determinação de ozônio troposférico, pois só assim se poderá determinar a incerteza dessa metodologia e garantir que a cidade não está respirando um ar mais comprometido do que se imagina, pois uma coisa é fato: acréscimos nas concentrações de ozônio implicam diretamente em perda da qualidade de vida.

Os resultados obtidos nesse trabalho poderão ainda contribuir na avaliação do potencial fitotóxico do ozônio, uma vez que as medidas foram feitas em igual local

e sob as mesmas condições em que plantas bioindicadoras encontravam-se expostas.

REFERÊNCIAS

1. IPCC, 2001. **In climate change 2001: the scientific basis**, Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2001, p. 289-348. Disponível em: <http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/>. Acesso em: 25 fev. 2011.
2. FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. San Diego: Academic Press, 2000. 969 p.
3. CETESB. **Informações Básicas: Padrões e Índices**, In Qualidade do Ar. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/22- Padr?es-e-?ndices>> Acesso em: 25 fev. 2011.
4. SYRI, S.; AMANN, M.; SCHOPP, W.; HEYES, C. Estimating long-term population exposure to ozone in urban areas of Europe. **Environ. Pollution**, v. 113, p. 59-69, 2001.
5. DE NOVAIS, V. L. D. **Ozônio: aliado ou inimigo**. São Paulo: Scipione, 2000. 102 p.
6. RUBIN, M.B. **The history of ozone**. The Schönbein period, 1839-1868. Bull. Hist. Chem., v. 26, p. 40-56, 2001. Disponível em: <<http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/awards/OPA%20Papers/2001-Rubin.pdf>> Acesso em 27 fev. 2011.
7. FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., J. N. **Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques**. Canada: John Wiley & Sons, 1986. 1098 p.
8. WAYNE, R. P. **Chemistry of atmospheres**. 3rd. ed. New York: Oxford, 2000. 775 p.

9. SEINFELD, J. H. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. New York: John Willey & Sons, 1986. p. 37-252.
10. ESMANHOTO, E. **Relatório anual da qualidade do ar na região metropolitana de Curitiba – ano 2010**, Governo do Estado do Paraná, IAP, 2010.
11. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines global update 2005**. Disponível em:
< http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf>.
Acesso em: 06 nov. 2011.
12. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for Europe**. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 1987 (WHO Regional Publications, European Series, No. 23).
13. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for Europe, 2nd ed.** Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 2000 (WHO Regional Publications, European Series, No. 91). Disponível em:
<http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf> Acesso em: 06 nov. 2011.
14. BAIRD, C. **Química ambiental**. 2nd. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 39-194.
15. BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D. B.; STERN, A. C. **Fundamentals of air pollution**. 3rd. ed. California: Academic Press, 1994. 574 p.
16. FERGUSSON, J. E. **Inorganic chemistry and the earth**. Grã-Bretanha: Pergamon Press, 1982. 520 p.
17. MOORE, J. W.; MOORE, E. A. **Environmental chemistry**. New York: Academic Press, 1976. p. 233-237.

18. PARRISH, D. D.; RYERSON, T. B.; HOLLOWAY, J. S.; TRAINER, M.; FEHSENFELD, F. C. New directions: does pollution increase or decrease tropospheric ozone in winter-spring? **Atmos. Environ.**, v. 33, p. 5147-5149, 1999.
19. CHAN, L. Y.; LIU, H. Y.; LAM, K. S.; WANG, T.; OLTMANS, S. J.; HARRIS, J. M. Analysis of the seasonal behavior of tropospheric ozone at Hong Kong. **Atmos. Environ.**, v. 32, p. 159-168, 1998.
20. WINTER-SORKINA, R. D. Impact of ozone layer depletion II: changes in photodissociation rates and tropospheric composition. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 1615-1625, 2001.
21. CAMPBELL, I. M. **Energy and the atmosphere: a physical-chemical approach**. 2nd. ed. New York: John Wiley, 1986. 337 p.
22. TEIXEIRA, E. C; DE SANTANA, E. R.; WIEGAND, F.; FACHEL, J., Measurement of surface ozone and its precursors in an urban area in South Brazil, **Atmos. Environ.**, v. 43, p. 2213-2220, 2009.
23. LIMA III, L. R.; DUNPHY, D. R.; SYNOVEC, R. E. Dynamic surface tension detection by optically probing a repeating drop rate. **Anal. Chem.**, v. 66, p. 1209-1216, 1994.
24. ALLEN, J. **Chemistry in the sunlight**. 2002. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/ChemistrySunlight/>>. Acesso em: 24 out. 2011.
25. DERWENT, R.; COLLINS, W.; JOHNSON, C.; STEVENSON, D. Global ozone concentrations and regional air quality. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 379A-382A, 2002.
26. HEINSOHN, R. J.; KABEL, R. L. **Sources and control of air pollution**. New Jersey: Prentice Hall, 1999. 696 p.

27. ALEN, J. **Highways of a global traveler, tracking tropospheric ozone.** 2002. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/GlobalTraveler/>>. Acesso em: 24 out. 2011.
28. KLEY, D.; KLEINMANN, M.; SANDERMAN, H.; KRUPA, S. Photochemical oxidants: state of the science. **Environ. Pollut.**, v. 100, p. 19-42, 1999.
29. BELL, M. L.; MCDERMOTT, A.; ZEGER, S. L.; DOMINICI, F. Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987-2000. **JAMA, J. Am. Med. Assoc.**, v. 292, p. 2372-2378, 2004.
30. BECK, J. P.; KRZYZANOWSKI, M.; KOFFI, B. Tropospheric ozone in the European Union: the consolidated report. Disponível em: <<http://reports.eea.eu.int/TOP08-98/en/page001.html>>. Acesso em: 11 mai. 2011.
31. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide.** Disponível em: <<http://www.euro.who.int/document/e79097.pdf>>. Acesso em: 11 mai. 2011.
32. LIU, F. Who will be protected by EPA's new ozone and particulate matter standard? **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 32A-39A, 1998.
33. ALEN, J. **The ozone we breath.** 2002. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/OzoneWeBreathe/>>. Acesso em: 23 out. 2011.
34. FUHRER, J. Introduction to the special issue on ozone risk analysis for vegetation in Europe. **Environ. Pollut.**, v. 109, p. 359-360, 2000.
35. GUERRA, J. C.; RODRIGUEZ, S.; ARENCIBIA, M. T.; GARCIA, M. D. Study on the formation and transport of ozone in relation to the air quality management

- and vegetation protection in Tenerife (Canary Islands). **Chemosphere**, v. 56, p. 1157-1167, 2004.
36. ASHMORE, M.; EMBERSON, L.; KARLSSON, P. E.; PLEIJEL, H. New directions: a new generation of ozone critical levels for the protection of vegetation in Europe. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 2213-2214, 2004
37. GRAVANO, E.; BUSSOTTI, F.; STRASSER, R. J.; SCHAUB, M.; NOVAK, K.; SKELLY, J.; TANI, C. Ozone symptoms in leaves of woody plants in open-top chambers: ultrastructural and physiological characteristics. **Physiol. Plant.**, v. 121, p. 620-633, 2004.
38. HEALTH CANADA, National Ambient Air Quality Objectives For Ground-Level Ozone- Summary - **Science Assessment Document**. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/air/naaqo-onqaa/ground_level_ozone_tropospherique/summary-sommaire/human_effects-effets_humaine_2-eng.php>. Acesso em: 10 mai. 2011.
39. GROSJEAN, D.; WHITMORE, P. M.; CASS, G. R. Ozone fading of organic colorants: mechanism and products of the reaction of ozone with indigos. **Environ. Sci. Technol.**, v. 22, p. 292-297, 1988.
40. SALMON, L. G.; CASS, G. R.; BRUCKMAN, K.; HABER, J. Ozone exposure inside museums in the historic central district of Krakow, Poland. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 3823-3832, 2000.
41. GRONTOFT, T.; HENRIKSEN, J. F.; SEIP, H. M. The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 59-68, 2004.
42. KRATOCHVIL, B.; WALLACE, D.; TAYLOR, J. K. Sampling for chemical analysis. **Anal. Chem.**, v. 56, p. 113, 1984.

43. CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO₂. In: **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000300013&script=sci_arttext>. Acesso: em 12 mai. 2011.
44. STERN, A. C. **Air pollution: measuring, monitoring, and surveillance of air pollution**. 3rd. ed. San Diego: Academic Press, 1976. v. 3, 799 p.
45. LIU, H.; DASGUPTA, P. K. Analytical chemistry in a drop. **Trends Anal. Chem.**, v. 15, p. 468-475, 1996.
46. CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A.; ROCHA, J. C. Gotas suspensas: uma proposta para amostragem e análise de gases traços na atmosfera. **Quim. Nova**, v. 21, p. 217-220, 1998.
47. PARRISH, D. D.; FEHSENFELD, F. C. Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 1921-1957, 2000.
48. BERGSHOEFF, G.; LANTING, R. W.; VAN HAM, J.; PROP, J. M. G.; REIJNDERS, H. F. R. Spectrophotometric determination of ozone in air with indigo disulphonate. **Analyst**, v. 109, p. 1165-1169, 1984.
49. SCHEEREN, B. A.; ADEMA, E. H. Monitoring ambient ozone with a passive measurement technique: method, field results and strategy. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 91, p. 335-350, 1996.
50. BADER, H.; HOIGNÉ, J. Determination of ozone in water by the indigo method. **Water Res.**, v. 15, p. 449-456, 1981.
51. DARBY, J. L.; CHANG, D. P. Y.; COGGIN, P. S.; CHUNG, H. K.; DASGUPTA, P. K. Automated measurement of aqueous ozone concentration. **Process Control Qual.**, v. 6, p. 229-243, 1995.

52. CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17th ed. Washington: Port City, 1989. 10-203 p.
53. GORDON, G.; GAUW, R. D.; MIYAHARA, Y.; WALTERS, B.; BUBNIS, B. Using indigo absorbance to calculate the indigo sensitivity coefficient. **Journal Awwa**, p. 96-100, 2000.
54. STRAKA, M. R.; GORDON, G.; PACEY, G. E. Residual aqueous ozone determination by gas diffusion flow injection analysis. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 1799-1803, 1985.
55. TREWARTHA, G.T. & L.H. HORN. 1980. **An introduction to climate**. New York, McGraw-Hill, 5th ed., 416p.
56. BARZ, E. L.; BOSCHILIA, R.; HLADCZUK, A. M.; SUTIL, M. S. A. **História de Curitiba**. Curitiba, 1997. Disponível em: <http://www.casadamemoria.org.br/index_historiadecuritiba.html>. Acesso em: 27 out. 2011
57. **UTFPR: uma história de 100 anos**. José Carlos Corrêa Leite [org.] – 1ed. Curitiba: Ed. UTFPR, 2010. 170 p. Disponível em: <http://www4.utfpr.edu.br/arquivos/livro_centenario_utfpr_site.pdf>. Acesso em: 27 out. 2011.
58. UFPR. **Histórico**. Disponível em: <http://www.ufpr.br/adm/templates/p_index.php?template=1&Cod=81&hierarquia=6.1.2> Acesso em: 27 out. 2011.
59. IPPUC. **Curitiba em dados**. Disponível em: <http://ippucweb.ippuc.org.br/Bancodedados/Curitibaemdados/Curitiba_em_dados_Pesquisa.htm>. Acesso em: 27 out. 2011.
60. IBGE. **Cidades**. Disponível em:

- <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/link.php?codmun=410690>>. Acesso em: 27 out. 2011.
61. Departamento Econômico da Fecomércio – PR. **Análise conjuntural da economia e do comércio**, nº 37, out. 2011. Disponível em: <http://www.fecomerciopr.com.br/images/stories/pesquisa_conjuntural/Conjuntural_37.pdf>. Acesso em: 27 out. 2011.
62. IMAGE SHACK. **Curitiba**. Disponível em: <<http://imageshack.us/photo/my-images/9/avenidasetedesetembro.jpg/sr=1>>. Acesso em: 27 out. 2011.
63. ENVIRONNEMENT S.A. **Amostrador de Ozônio, modelo O341M - Especificações técnicas**. Disponível em: <<http://www.environnement-sa.com/>>. Acesso em: 30 out. 2011.
64. GOOGLE EARTH. **Mapas via satélite**. Disponível em: < Disponível em: <<http://www.environnement-sa.com/>>. Acesso em: 31 out. 2011
65. INMET. **Dados da Estação de Estação Meteorológica Automática Curitiba**. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/sonabra/maps/pg_automaticas.php>. Acesso em: 28 out. 2011.
66. GARCIA, G. **Construção e calibração de amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico**. 78f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
67. MARTINS, L. P. **Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo**. 219f. Tese (Doutorado), Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2006.
68. IAP. **Monitoramento da qualidade do ar (RMC)**. Disponível em:

<<http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=92>> Acesso em: 02 nov. 2011.

69. CARDOSO, A. A. **Estudos sobre a produção de misturas gasosas padronizadas a partir do método da difusão.** 1986. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
70. LEPETIT, B. **Por uma nova história urbana.** Seleção de textos, revisão crítica e apresentação Heliana Angotti Salgueiro, tradução Cely Arena. São Paulo: Edusp, 2011.

APÊNDICE A – Quantificação e identificação de reagentes, materiais e equipamentos utilizados.

REAGENTES

Quantidade	Descrição
0,0124 g	Trissulfonato índigo de potássio, marca Aldrich.
10 mL	Etilenoglicol


MATERIAIS

Quantidade	Descrição
1 unid.	Béquer 100 mL
5 unid.	Pipeta volumétrica 5 mL
1 unid.	Balão volumétrico 10 mL
5 unid.	Balão volumétrico 5 mL
1 unid.	Pipetador
1 unid.	Frasco âmbar de 10 mL
1 unid.	Cubeta de quartzo
12 unid.	Frasco preto de filme fotográfico, com tampa.
168 unid.	Filtro de celulose Filtrak 388, faixa preta, diâm. 2,5 cm
0,5 m	Papel alumínio

EQUIPAMENTOS

Quantidade	Descrição
01 unid.	Balança analítica QUIMIS
01 unid.	Espectrofotômetro UV/Vis Cary 50 Conc, Varian
01 unid.	Micropipeta DIGIPET, 10 a 100 µL
01 unid.	Sistema para deionização de água
01 unid.	Geladeira doméstica

ANEXO A – Boletim de qualidade do ar na Estação Ouvidor Pardiniho, set. 2011

 IAP - Instituto Ambiental do Paraná Boletim de Qualidade do Ar na Estação Ouvidor Pardiniho, Setembro de 2011													
Dia **	Índice da Qualidade do Ar (IQA)								Enquadramento				
	por poluente							estação Geral	Categoria	Poluente	Hora	Concentração [µg/m ³] ***	
	SO ₂	PM10	MPTS	NO ₂	CO	O ₃	Fumaça						
1	0	26	24	27	4	35	*	35	BOA				
2	0	20	16	24	3	34	*	34	BOA				
3	1	12	11	19	3	38	*	38	BOA				
4	0	17	16	32	15	54	*	54	REGULAR	O3	16	87	
5	0	42	40	34	5	53	*	53	REGULAR	O3	15	86	
6	7	17	13	25	7	30	*	30	BOA				
7	0	3	1	19	3	19	*	19	BOA				
8	3	10	8	27	6	34	*	34	BOA				
9	1	16	13	26	17	35	*	35	BOA				
10	1	24	17	23	10	30	*	30	BOA				
11	3	20	14	21	3	46	*	46	BOA				
12	0	20	16	23	9	40	*	40	BOA				
13	0	32	29	34	8	42	*	42	BOA				
14	0	33	28	25	3	29	*	33	BOA				
15	3	5	5	21	4	22	*	22	BOA				
16	2	4	6	25	4	18	*	25	BOA				
17	0	5	4	30	3	28	*	30	BOA				
18	0	15	13	28	3	57	*	57	REGULAR	O3	15	91	
19	8	25	*	25	6	54	*	54	REGULAR	O3	15	87	
20	0	36	*	24	8	38	*	38	BOA				
21	0	22	*	21	5	20	*	22	BOA				
22	0	19	*	25	5	50	*	50	BOA				
23	0	15	*	27	8	20	*	27	BOA				
24	0	11	*	14	3	35	*	35	BOA				
25	0	4	*	14	1	26	*	26	BOA				
26	0	8	*	18	5	28	*	28	BOA				
27	0	17	*	24	6	70	*	70	REGULAR	O3	14	112	
28	0	21	*	22	5	46	*	46	BOA				
29	2	28	*	44	37	61	*	61	REGULAR	O3	16	98	
30	2	70	*	56	25	70	*	70	REGULAR	NO2 / O3 / PM10	10 - 14 - N/A	125 / 113 / 91	
31													
Qualidade do Ar				Categoria		Impacto							
IQA até 50				BOA		nenhum ou muito pequeno							
IQA entre 51 e 100				REGULAR		apenas em pessoas muito sensíveis							
IQA entre 101 e 150				INADEQUADA		em pessoas sensíveis							
IQA entre 151 e 200				INADEQUADA		em pessoas sensíveis com sensibilidade média de forma mais acentuada para pessoas sensíveis							
IQA entre 201 e 300				MÁ		em pessoas com sensibilidade média e com efeitos mais graves							
IQA acima de 300				PÉSSIMA OU CRÍTICA		na população em geral							

Nota:

O3 - Valor máximo de 1 hora

NO2 - Valor máximo de 1 hora

CO - Média de 8 horas

SO2 - Média de 24 horas

MPTS - Média de 24 horas

PM10 - Média de 24 horas

N/A - Dado não aplicável

* Dado não disponível

** Período de 1 às 24 horas

*** 25 °C e 1013 mbar

Elaboração do Boletim:

LACTEC

email: eliseu@lactec.org.br

IAP

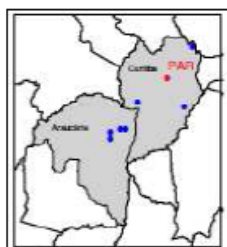
email: dta@iap.pr.gov.br

ANEXO B – Boletim de qualidade do ar na Estação Ouvidor Pardiniho, out. 2011

Dia **		Índice da Qualidade do Ar (IQA)							Enquadramento				
		por poluente							estação Geral	Categoria	Poluente	Hora	Concen- tração [µg/m ³] ***
		SO ₂	PM10	MPTS	NO ₂	CO	O ₃	Fumaça					
1	0	42	*	33	9	81	*	81	REGULAR	O3	14	130	
2	1	13	*	20	5	35	*	35	BOA				
3	1	13	*	20	5	53	*	53	REGULAR	O3	13	85	
4	0	8	*	16	4	26	*	26	BOA				
5	1	19	*	27	8	43	*	43	BOA				
6	2	22	20	29	7	53	*	53	REGULAR	O3	14	86	
7	0	18	17	20	5	44	*	44	BOA				
8	0	20	18	21	6	49	*	49	BOA				
9	0	11	7	31	10	26	*	31	BOA				
10	0	17	14	40	8	38	*	40	BOA				
11	0	11	12	25	7	25	*	25	BOA				
12	0	7	7	27	2	34	*	34	BOA				
13	0	8	5	33	12	24	*	33	BOA				
14	0	18	14	34	7	20	*	34	BOA				
15	0	4	2	23	3	23	*	23	BOA				
16	0	2	1	15	2	24	*	24	BOA				
17	0	8	7	30	4	28	*	30	BOA				
18	0	23	20	24	4	31	*	31	BOA				
19	0	56	51	20	3	20	*	56	REGULAR	PM10/MPTS	N/A-N/A	62 / 84	
20	0	19	20	20	3	30	*	30	BOA				
21	2	8	7	21	4	28	*	28	BOA				
22	0	13	12	18	3	49	*	49	BOA				
23	0	19	16	23	5	58	*	58	REGULAR	O3	17	93	
24	1	21	19	27	5	56	*	56	REGULAR	O3	12	90	
25	0	18	13	35	8	30	*	35	BOA				
26	0	8	10	37	9	40	*	40	BOA				
27	0	10	10	36	6	50	*	50	BOA				
28	1	31	27	54	9	49	*	54	REGULAR	NO2	9	117	
29	0	21	18	24	3	23	*	24	BOA				
30	0	4	3	30	3	28	*	30	BOA				
31	0	20	19	19	3	27	*	27	BOA				
Qualidade do Ar		Categoria		Impacto									
IQA até 50		BOA		nenhum ou muito pequeno									
IQA entre 51 e 100		REGULAR		apenas em pessoas muito sensíveis									
IQA entre 101 e 150		INADEQUADA		em pessoas sensíveis									
IQA entre 151 e 200		INADEQUADA		em pessoas sensíveis com sensibilidade média de forma mais acentuada para pessoas sensíveis									
IQA entre 201 e 300		MÁ		em pessoas com sensibilidade média e com efeitos mais graves									
IQA acima de 300		PÉSSIMA OU CRÍTICA		na população em geral									



GOVERNO DO PARANÁ

**Nota:**

O3 - Valor máximo de 1 hora

NO2 - Valor máximo de 1 hora

CO - Média de 8 horas

SO2 - Média de 24 horas

MPTS - Média de 24 horas

PM10 - Média de 24 horas

N/A - Dado não aplicável

* Dado não disponível

** Período de 1 às 24 horas

*** 25 °C e 1013 mbar

Elaboração do Boletim:

LACTEC

email: eliseu@lactec.org.br

IAP

email: dta@iap.pr.gov.br