

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA COM ÊNFASE EM  
QUÍMICA AMBIENTAL**

**ANA PAULA FIORENTIN DA SILVA**

**MEDIDAS DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO<sub>2</sub>) NA ATMOSFERA DE  
REGIÕES DAS CIDADES DE CURITIBA E DE ARAUCÁRIA  
UTILIZANDO AMOSTRAGEM ATIVA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2013**

ANA PAULA FIORENTIN DA SILVA

**MEDIDAS DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO<sub>2</sub>) NA ATMOSFERA DE  
REGIÕES DAS CIDADES DE CURITIBA E DE ARAUCÁRIA  
UTILIZANDO AMOSTRAGEM ATIVA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica, do Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Erika Pereira Felix.  
Co-orientadora: Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler

CURITIBA  
2013

**ANA PAULA FIORENTIN DA SILVA**

**MEDIDAS DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO<sub>2</sub>) NA ATMOSFERA DE REGIÕES DAS CIDADES DE CURITIBA E DE ARAUCÁRIA UTILIZANDO AMOSTRAGEM ATIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA TECNOLÓGICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – Ricardo Barbosa

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

**Membro 2** – Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

**Orientadora** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Érika Pereira Felix

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

**Coordenador de Curso** – Prof. Dr. João Batista Floriano

Curitiba, 02 de maio de 2013.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em especial a professora Dra. Erika Pereira Felix pela orientação deste trabalho. Obrigada pela dedicação, competência e ensinamentos, durante toda a realização desta pesquisa.

Ao professor Dr. Marcus Liz, por fornecer os cartuchos utilizados como amostradores.

Ao meu pai, pela compreensão e pela oportunidade. Aos meus avós que sempre estiveram ao meu lado rezando e me guiando para que tudo desse certo.

Ao Daniel Bassanesi, que esteve sempre disposto qualquer hora que precisasse me incentivando e apoiando.

As minhas colegas Franciane Brehm, Larissa Richter, Jéssyca Mariana Oliveira, as quais me ajudaram a enfrentar esse período de obstáculos, alegrias, tristezas, sorrisos e vitórias. As amigas, Patrícia Sobczyski, Renatha Duarte, Ana Carla Cherchiglia, Suyan Marçal que torceram sempre pelo meu sucesso.

Aos meus colegas de iniciação científica, Ana Sara Araujo e Everaldo Pedrosa Nahirny, por toda cooperação no desenvolvimento prático desse trabalho.

E, sobretudo a todos os professores do Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

## RESUMO

DA SILVA, Ana Paula Fiorentin. Medidas de Dióxido de Nitrogênio (NO<sub>2</sub>) na Atmosfera de Regiões das Cidades de Curitiba e Araucária utilizando amostragem ativa. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

O NO<sub>2</sub> é registrado como um dos principais poluentes na troposfera; sua alta produção resulta em problemas ambientais relacionados à qualidade do ar, como *smog* fotoquímico e chuva ácida. Além disso, devido a sua toxicidade atua como agravante de doenças respiratórias em humanos. Por isso, o monitoramento de compostos, como o dióxido de nitrogênio, torna-se fundamental para a tomada de medidas preventivas visando à diminuição de riscos a saúde e ao meio ambiente. Esse trabalho teve como objetivo determinar as concentrações desse composto em duas regiões distintas: na cidade de Curitiba, representando uma área urbana, e no polo industrial da cidade de Araucária, durante os meses de novembro de 2012 a janeiro de 2013 através de amostragem ativa, utilizando o método espectrofotométrico baseado na reação de Griess-Saltzman. Os resultados mostraram que o perfil de variação do NO<sub>2</sub> é semelhante nas duas regiões, embora ambas possuam fontes distintas de emissão. Além disso, todos os valores de concentração encontram-se abaixo dos valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90. Relações entre concentrações de NO<sub>2</sub> e dados meteorológicos fornecidos pelo INMET justificaram os baixos valores obtidos, pois as condições atmosféricas foram favoráveis a dispersão de poluentes nas regiões amostradas.

**Palavras –chave:** Troposfera. Dióxido de nitrogênio. Qualidade do ar. Amostragem ativa.

## ABSTRACT

DA SILVA, Ana Paula Fiorentin. Measurements of Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>) in the Atmosphere of Regions in the Cities Curitiba and Araucaria using active sampling. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

NO<sub>2</sub> is recorded as one of the main pollutants in the troposphere, its high production results in environmental problems related to air quality, such as photochemical smog and acid rain. Moreover, due to their toxicity acts as aggravating respiratory diseases in humans. Therefore, monitoring of compounds, such as nitrogen dioxide, it is essential for taking preventive measures aimed at reducing risks to health and the environment. This study aimed to determine the concentrations that compound in two distinct regions: the city of Curitiba, representing an urban area, and industrial center of the town of Araucaria, during the months of November 2012 to January 2013 through active sampling using the spectrophotometric method based on the Griess-Saltzman reaction. The results showed that the variation profile of NO<sub>2</sub> is similar in both regions, though both have distinct sources of emission. Also, all the concentration values are below the values established by CONAMA Resolution 03/90. Relationships between concentrations of NO<sub>2</sub> and meteorological data provided by INMET justified the low scores, because the atmospheric conditions were favorable dispersion of pollutants in the regions sampled.

**Keywords:** Troposphere. Nitrogen dioxide. Air Quality. Active sampling.

## LISTA DE SIGLAS

CIC	Cidade Industrial de Curitiba
CLP	Camada Limite Planetária
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
C18	Octadecil
MP	Material Particulado
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAN	Peroxiacetilnitrato
PR	Estado do Paraná, Brasil
PTS	Partículas totais em suspensão
RMC	Região Metropolitana de Curitiba
SPPT	Sociedade Paulista de Pneumologia e Tisiologia
TEA	Trietanolamina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE ABREVIATURAS

Av.	Avenida
Art.	Artigo
ed.	Editor
ex.	Exemplo
p.	Página
p. ex.	Por exemplo
ppm.	Partes por milhão
UV- Vis	Ultravioleta visível
v.	Volume



## **LISTA DE ACRÔNIMOS**

CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
DAQBi	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
DETRAN	Departamento Estadual de Trânsito
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
REPAR	Refinaria Presidente Getúlio Vargas
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente

## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celcius
μ	Micro ( $10^{-6}$ )
%	Percentual
cm	Centímetro
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
g	Gramas
H <sub>2</sub> O	Água
HO•	Radical hidroxila
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
N <sub>2</sub>	Gás Nitrogênio
NO	Monóxido de nitrogênio
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
N <sub>2</sub> O	Oxido Nitroso
NO <sub>2</sub> •	Radical nitrito
NO <sub>3</sub> •	Radical nitrato
O	Oxigênio atômico
O <sub>2</sub>	Oxigênio gasoso
O <sub>3</sub>	Ozônio
RO•	Radicais alcóxi
RO <sub>2</sub> •	Radicais peróxi
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
Km	Quilometro
mL	Mililitro
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
nm	Nanômetro
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
μg m <sup>-3</sup>	Micro grama por metro cúbico

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>1.1 OBJETIVOS.....</b>	<b>10</b>
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	10
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	10
1.2 JUSTIFICATIVA .....	11
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
2.1 ATMOSFERA.....	12
2.2 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NA ATMOSFERA .....	12
2.3 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA .....	13
2.3.1 Fontes de poluição atmosférica .....	14
2.3.2 Classificação dos poluentes atmosféricos .....	15
2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A DISPERSÃO DE POLUENTES.....	16
2.4.1 Aspectos climáticos e meteorológicos de Curitiba e Região Metropolitana .....	17
2.5 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA .....	18
2.5.1 DIÓXIDO DE NITROGÊNIO .....	19
2.6 ORIGEM E OCORRÊNCIA DO SMOG FOTOQUÍMICO .....	21
2.7 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE NO <sub>2</sub> .....	23
2.9 AMOSTRAGEM DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO.....	24
2.8.1 Amostragem passiva .....	24
2.9.2 Amostragem ativa .....	25
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
3.1 AMOSTRAGEM.....	27
3.1.1 Local de amostragem .....	27
3.1.2 Preparo e condicionamento do amostrador .....	28
3.1.3 Sistema de amostragem .....	30
3.2 PREPARO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS .....	31
3.2.1 Extração e Determinação de Dióxido de Nitrogênio .....	31
3.3 QUANTIFICAÇÃO .....	31
3.3.1 Curva analítica .....	31
3.3.2 Medidas de NO <sub>2</sub> na atmosfera .....	32
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>33</b>
4.1 CURVA ANALÍTICA.....	33
4.2 CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO TROPOSFÉRICO .....	34
4.2.1 Campus Ecoville .....	34
4.2.2 Polo industrial de Araucária .....	41
4.2.3 Comparação do perfil de variação diária do NO <sub>2</sub> entre as regiões amostradas .....	44
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>43</b>
<b>APÊNDICE A- PREPARO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS .....</b>	<b>47</b>
<b>APÊNDICE B -PADRONIZAÇÃO DO NITRITO DE SÓDIO.....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna, juntamente com seus grandes centros urbanos, encontra-se em constante crescimento populacional e econômico; para isso, depende diretamente de fontes de energia, seja para manter as suas atividades cotidianas, como o preparo de alimentos através de cozimento, o transporte por meio de veículos movidos por motores à combustão, mas também sua alta tecnologia e as atividades industriais. Os processos de combustão constituem a principal fonte de energia existente, sendo utilizados desde o seu descobrimento para tal finalidade. O aumento da demanda energética causa implicações ambientais graves, pois além da energia gerada, esses processos são responsáveis pela emissão de compostos que podem resultar em poluição do ar (ROCHA *et al.*, 2009).

Em grandes cidades as fontes estacionárias (ex.: indústrias) e as fontes móveis (ex.: veículos automotores) são os principais inibidores da qualidade do ar (MULLER, *et al.*, 2007). A emissão de diferentes poluentes para a atmosfera acarreta em problemas relacionados à saúde da população e ao meio ambiente em geral. De acordo com a Sociedade Paulista de Pneumologia e Tisiologia (SPPT), cerca de 800 mil mortes por ano estão relacionadas a problemas respiratórios e cardiovasculares causados pela poluição. A Organização Mundial de Saúde (OMS) alerta que a tomada de medidas de controle de qualidade do ar resultaria em cerca de 8 milhões de vidas salvas no mundo até 2020 (GAZETA DO POVO, 2009).

Como medida de controle, os órgãos ambientais determinaram as principais substâncias nocivas usadas como indicadores da qualidade do ar. Essa escolha foi baseada na frequência de ocorrência das espécies e nos danos por elas causados, sendo os parâmetros avaliados: Partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos, como o ozônio (O<sub>3</sub>), e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). (CETESB, 2013). Os padrões nacionais de qualidade do ar, estabelecidos pela Resolução CONAMA n°03, de 28/06/1990, com os limites máximos de padrão primário e secundário e o tempo de amostragem, para cada parâmetro, estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1- Padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90.**

Poluentes	Tempo de amostragem	Padrão primário [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Padrão secundário [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 h	240 <sup>(1)</sup>	150 <sup>(1)</sup>
	anual <sup>(3)</sup>	80	60
Partículas Inaláveis (PI)	24 h	150 <sup>(1)</sup>	150 <sup>(1)</sup>
	anual <sup>(2)</sup>	50	50
Fumaça	24 h	150 <sup>(1)</sup>	100 <sup>(1)</sup>
	anual <sup>(2)</sup>	60	40
Dióxido de Enxofre (SO <sub>2</sub> )	24 h	365 <sup>(1)</sup>	100 <sup>(1)</sup>
	anual <sup>(2)</sup>	80	40
Monóxido de Carbono (CO)	1 h	40000 <sup>(1)</sup>	40000 <sup>(1)</sup>
	8 h	10000 <sup>(1)</sup>	10000 <sup>(1)</sup>
Ozônio (O <sub>3</sub> )	1 h	160 <sup>(1)</sup>	160 <sup>(1)</sup>
Dióxido de nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	1 h	320	190
	anual <sup>(2)</sup>	100	100

Notas: <sup>(1)</sup> não deve ser excedido mais do que uma vez por ano

<sup>(2)</sup> média aritmética

<sup>(3)</sup> média geométrica

**Fonte: Resolução CONAMA n° 03/90.**

Substâncias como os óxidos de nitrogênio, o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), são encontradas na atmosfera em quantidades significativas e possuem um papel importante nas reações fotoquímicas da atmosfera (ROCHA *et al.*, 2009). O NO é produzido por fontes naturais, como a ação de microrganismos no solo, e por fontes antropogênicas, como os processos de combustão. O NO<sub>2</sub> é registrado como um dos principais poluentes na troposfera, sendo que sua emissão direta (fonte primária) ocorre em pequenas quantidades e sua maior fonte é a rápida oxidação do NO na atmosfera (fonte secundária) (UGUCIONE *et al.*, 2002).

O NO<sub>2</sub> é um dos precursores do O<sub>3</sub> e de compostos orgânicos nitrogenados na troposfera. Está envolvido na formação do *smog* fotoquímico e da chuva ácida. Além dos efeitos ambientais, esse poluente pode afetar a saúde da população. Segundo estudos toxicológicos, o NO<sub>2</sub> é o mais tóxico dentre os óxidos de nitrogênio, podendo ser o agravante de doenças respiratórias em humanos e o causador de danos à biodiversidade de alguns vegetais (UGUCIONE *et al.*, 2002). Por isso, o monitoramento de compostos, como o dióxido de nitrogênio, torna-se fundamental para a tomada de medidas preventivas visando à diminuição de riscos a saúde e ao meio ambiente (BUCCO, 2010).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo determinar a concentração de NO<sub>2</sub> em um local característico de um setor urbano e em um local característico de um setor industrial, a fim de comparar os resultados obtidos nessas regiões e avaliar possíveis fontes de emissão.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o melhor tempo de coleta, utilizando amostragem ativa.
- Efetuar medidas de NO<sub>2</sub> em uma região urbana (Campus Ecoville da UTPFR), e em uma área localizada nas imediações do polo industrial da cidade de Araucária, durante 3 meses (novembro 2012 a janeiro 2013).
- Efetuar medidas ao longo do dia, na região urbana, objetivando conhecer as flutuações diárias dessa substância.
- No campus Ecoville, efetuar medidas em horários distintos do dia (manhã e noite).
- Analisar o comportamento do NO<sub>2</sub> em relação à temperatura, umidade relativa do ar, velocidade e direção dos ventos e precipitação pluviométrica, utilizando dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), ao longo do período de medições.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Dentre as substâncias que compõem o ar atmosférico, o gás nitrogênio ( $N_2$ ) está presente em maior quantidade. Sua forma como nitrogênio molecular é inerte, sendo naturalmente fixado principalmente por determinadas bactérias e, em menor extensão, por descarga de relâmpagos. O nitrogênio considerado reativo encontra-se ligado a hidrogênio, carbono ou oxigênio. Essas espécies encontradas na forma de gás na atmosfera podem ocorrer naturalmente ou através de atividades humanas (UGUICIONE *et al.*, 2002).

A produção de nitrogênio reativo não intencional pelos processos de combustão afeta diretamente o ciclo natural do nitrogênio, resultando em problemas ambientais relacionados à qualidade do ar, como *smog* fotoquímico e chuva ácida. Além disso, quando ocorre a deposição de compostos nitrogenados em ambientes aquáticos, pode ocorrer a eutrofização, com consequente morte da vida aquática.

Estudos toxicológicos envolvendo o  $NO_2$  demonstram que quando inalado, este composto possui potencial carcinogênico, pois pode haver a formação de nitrosaminas nos pulmões. Exposições a concentrações acima de 5 ppm podem aumentar a suscetibilidade de agentes bronquioconstritores e infecções respiratórias por bactérias, especialmente em crianças. Porém, para as concentrações normalmente encontradas no ar ambiente, o  $NO_2$  provoca efeitos mais indiretos, sendo um dos responsáveis pela formação do aerossol atmosférico.

Devido aos impactos ambientais e na saúde humana causados pelo aumento na emissão de  $NO_2$ , torna-se importante a determinação deste composto, especialmente em cidades onde o tráfego veicular é intenso, como é o caso de Curitiba, que possui um número cada vez maior de veículos automotores em circulação, que são significativas fontes difusas de poluição. Dados do Departamento Estadual de Trânsito relatam um crescimento de 4,7% de 2011 para 2012 na frota de veículos cadastrados na cidade (DETRAN/PR, 2012). Regiões com intensas atividades industriais devem também ser avaliadas, pois representam importantes fontes pontuais de substâncias para a atmosfera, o que contribui para alterações na sua composição natural (UGUICIONE *et al.*, 2002).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ATMOSFERA

A atmosfera terrestre é a denominação dada à camada de gases, partículas sólidas e líquidas que envolve a Terra. Entretanto, em termos de massa relativa, a porção gasosa é a principal. A atmosfera é dividida em diferentes regiões, de acordo com o comportamento da temperatura e pressão em relação à altitude. A troposfera é a primeira região (estende-se até 16 km de altitude), mantendo contato direto com a crosta terrestre. Nela a temperatura diminui com o aumento de altitude, devido ao calor emanado da superfície do solo, que se dissipa na atmosfera. Acima da troposfera começa a estratosfera, onde a temperatura aumenta com a altitude, resultado da absorção da radiação ultravioleta pelas moléculas de O<sub>3</sub>. A próxima região é a mesosfera, onde a temperatura volta a decrescer com o aumento da altitude, devido à diminuição na concentração de espécies absorvedoras. Por último, a termosfera é uma região onde a temperatura cresce com o aumento da altitude, em virtude da absorção de radiação extremamente energética.

A troposfera proporciona o ambiente ideal para a sobrevivência dos organismos aeróbios, os quais utilizam o oxigênio molecular como fonte de energia. Como essa região possui a maior parte da massa total da atmosfera terrestre (cerca de 85%), a maioria dos estudos envolvendo poluição do ar concentram-se nela. Além disso, essa é uma região onde ocorrem intensas movimentações das massas de ar e transformações dos compostos gasosos, resultando na formação de espécies secundárias, que frequentemente são mais prejudiciais que os precursores (BAIRD *et al.*; 2011; ROCHA *et al.*; 2009).

### 2.2 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NA ATMOSFERA

Além dos gases naturalmente presentes na atmosfera, as atividades antropogênicas são responsáveis por introduzir diariamente inúmeros compostos ou partículas poluentes. Seus efeitos ambientais dependem principalmente das suas concentrações e interações com o meio ambiente. Devido às variações de temperatura, composição, umidade e intensidade luminosa



ocorridas na atmosfera, um mesmo componente pode estar sujeito a diferentes processos físicos e químicos.

A velocidade das transformações depende, dentre outros fatores, do tempo de residência do composto na atmosfera, que é definido como o seu tempo médio de permanência nesse compartimento. As reações de conversão das espécies podem ser rápidas (segundos, minutos ou horas) ou lentas (anos) e afetam sua extensão de alcance, refletindo, assim, o tipo de poluição que elas são capazes de ocasionar (esferas local, regional ou global). Como exemplo, pode-se citar o  $\text{NO}_2$ , que por possuir um tempo de residência de 1 dia, tem o poder de atuar apenas no local ou região para a qual o vento o transporta nesse intervalo de tempo. Gases como o metano ( $\text{CH}_4$ ), que possuem tempo de permanência muito longo na atmosfera (8 anos), podem ser dispersos pela orientação dos ventos a longas distâncias, alterando o equilíbrio natural do ecossistema atingido, causando impactos em esfera global (ROCHA *et al.*, 2009).

### 2.3 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Desde os primórdios, a humanidade tem contribuído de maneira significativa nas transformações atmosféricas, inserindo substâncias contaminantes que podem resultar em poluição do ar. O registro mais antigo de poluição urbana ocorreu na cidade de Nottigham no ano de 1283, onde a queima de carvão mineral para o aquecimento de residências foi responsável pela formação de nuvens de fumaça preta observadas durante o decorrer daquele ano (DANNI-OLIVEIRA, 2008).

Os principais responsáveis pela emissão de contaminantes no ar nas metrópoles brasileiras são as frotas de veículos e as atividades industriais; essas atividades resultam em contínuas exposições de compostos nocivos aos organismos vivos e ao meio ambiente (BRITO, 2005; MOODLEY, *et al.*, 2011).

No Brasil os padrões de qualidade do ar são estabelecidos através da Portaria Normativa do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis-IBAMA nº 348, de 14/03/90, vinculado ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução CONAMA nº 03/90. Por meio dessa Resolução foram estabelecidos conceitos de padrões de qualidade do ar, com a finalidade de avaliar os limites de concentração das substâncias sem que estes sejam nocivos ou ofensivos à saúde e ao

meio ambiente. Os padrões primários são definidos como “aqueles que quando ultrapassados podem afetar a saúde da população” e os padrões secundários “são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral” (CONAMA, 1990).

A Resolução CONAMA n° 03/90 estabelece que o monitoramento da qualidade do ar é de responsabilidade dos estados (Art. 5°), assim como a elaboração do Plano de Emergência para Episódios Críticos de Poluição do Ar, com o objetivo de obter providências dos governos do estado e dos municípios, além de entidades privadas e comunidade em geral, contribuindo com a prevenção de riscos causados a população (Art. 6°) (CONAMA, 1990).

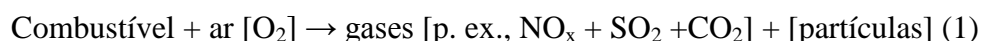
O Estado do Paraná adota os padrões de qualidade do ar definidos pela Resolução n° 03/90 do CONAMA; o órgão responsável por esse controle no Estado é o Instituto Ambiental do Paraná- IAP, que é vinculado a Secretaria do Meio Ambiente- SEMA (IAP, 2002).

### 2.3.1 Fontes de poluição atmosférica

A poluição atmosférica pode ser acarretada por diferentes fontes, sendo elas divididas em naturais e antropogênicas. São classificadas como fontes naturais emissões de gases e partículas provocadas por erupções vulcânicas, ressuspensão de poeira do solo, queima de biomassa, atividade microbiana, aerossóis marinhos, pólen das plantas, entre outras.

As fontes antropogênicas incluem as diferentes operações industriais, como combustão de fornos e caldeiras, queima de combustíveis fósseis, queimadas na agricultura, incineração de lixo, aplicação de pesticidas na agricultura, etc. (BRITO, 2005).

A combustão é o processo de queima que possui como produtos partículas e gases. Sua representação simplificada está mostrada na equação 1:



A composição química do material combustível irá influenciar diretamente nos produtos formados, porém os óxidos de nitrogênio são compostos comuns a todos os processos de combustão, pois ocorre reação entre  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  presentes na atmosfera. Essa reação

é endotérmica, de modo que quanto maior a temperatura de combustão, maior será a formação do NO, o qual é posteriormente oxidado a NO<sub>2</sub> (ROCHA *et al.*, 2009).

Em países como o Brasil, onde os centros urbanos concentram a maior parte da população, a poluição por fontes antrópicas, como a combustão interna de veículos automotores, é considerada a maior fonte de poluição (PINTO, 2005). Essa fonte de emissão encontra-se em constante crescimento, pois de acordo com um balanço realizado pelo Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN) no ano de 2010, a frota brasileira de automóveis sofreu um aumento de 119% nos últimos 10 anos, ressaltando assim a importância na quantificação de gases decorrentes dessa fonte (MORREIRA, 2011).

### 2.3.2 Classificação dos poluentes atmosféricos

Segundo a Resolução CONAMA nº03, de 28/06/1990, uma substância é considerada poluente atmosférico quando sua concentração ou suas características entram em desacordo com os níveis estabelecidos, tornando o ar impróprio, nocivo ou ofensivo a saúde, causando problemas à saúde e ao bem estar público, danos aos materiais, à fauna e a flora (CONAMA, 1990).

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados de acordo com a sua origem. Os poluentes primários são as substâncias emitidas diretamente para atmosfera, compreendem material particulado, monóxido de carbono, óxido nítrico, dióxido de enxofre, etc. Poluentes secundários são as substâncias produzidas na atmosfera, a partir de reações químicas envolvendo poluentes primários e componentes naturais. Ozônio, ácido sulfúrico e ácido nítrico são exemplos de poluentes secundários (CETESB, 2003).

Determinados gases podem ser classificados como poluentes primários ou secundários, dependendo da sua fonte de origem. Esse é o caso do NO<sub>2</sub>, que pode ser liberado diretamente para a atmosfera, através de processos de combustão, ou gerado a partir da oxidação do óxido nítrico (CAMPOS *et al.*, 2006).

## 2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A DISPERSÃO DE POLUENTES

Os fatores responsáveis por influenciar a dispersão de poluentes são: condições meteorológicas, topográficas e propriedades físico-químicas do poluente.

As condições meteorológicas e topográficas desempenham um papel determinante na descrição do transporte de poluentes entre a fonte e o receptor. Neste sentido, a estabilidade atmosférica, relacionada aos movimentos ascendentes e descendentes do ar e a temperatura, o vento (velocidade e direção) e a turbulência devem ser avaliados.

O vento consiste na movimentação do ar na atmosfera, sendo possível determinar a velocidade do vento e a sua direção. A velocidade do vento é afetada pela pressão horizontal, por gradientes de temperatura e pelo atrito; quanto maior o gradiente de pressão, maior a velocidade do vento. O atrito é proporcional à rugosidade da superfície da Terra. As áreas urbanas possuem rugosidade da superfície relativamente elevada, devido à presença de vários edifícios; como implicação, a velocidade do vento diminui, um fato problemático, visto que devido a alta taxa de emissão de poluentes nesses locais, ocorre uma maior necessidade de ventilação para dispersão (BUCCO, 2010).

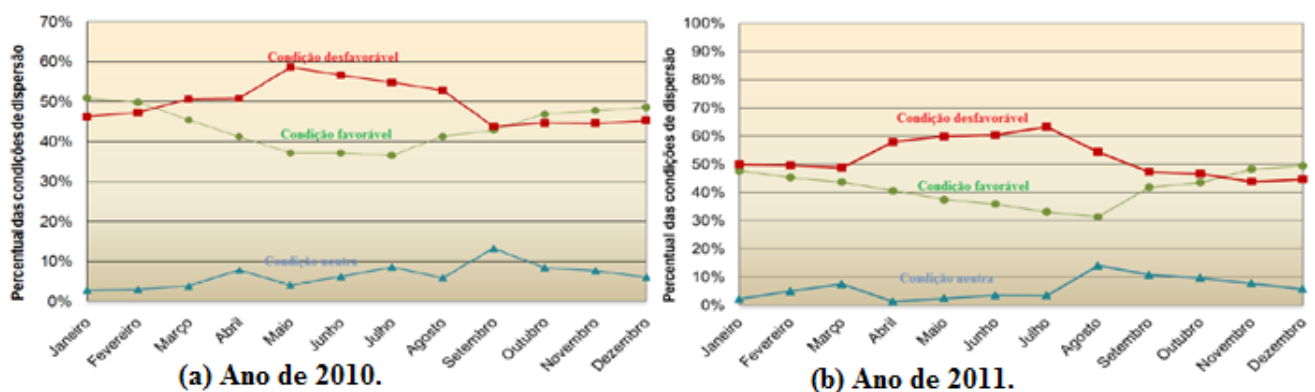
O movimento caótico do ar causado pela interação do vento com o solo é chamado de turbulência. A turbulência é caracterizada por vórtices, ou seja, redemoinhos, que podem ser circulares, horizontais ou com várias outras orientações. Os vórtices podem ter origem térmica ou mecânica, e o efeito causado pelo aumento destes é o aumento da mistura e dispersão de poluentes atmosféricos, ou seja, diminuição na concentração dos poluentes (BUCCO, 2010).

A velocidade do vento e a estabilidade térmica da atmosfera são os parâmetros mais importantes para avaliar as condições de dispersão de poluentes. A atmosfera, em especial na Camada Limite Planetária (CLP), é caracterizada por movimentos altamente variáveis de ar horizontal e vertical. Em escoamentos turbulentos, a atmosfera é instável e os poluentes são rapidamente dispersos; se as condições estão desfavoráveis à dispersão (ex: inversão térmica), observa-se altas concentrações dos poluentes, que muitas vezes ultrapassam os padrões estabelecidos (BUCCO, 2010; IAP 2011).

#### 2.4.1 Aspectos climáticos e meteorológicos de Curitiba e Região Metropolitana

A Região Metropolitana de Curitiba (RMC) está localizada no primeiro Planalto do Estado do Paraná, com um clima subtropical e úmido. A umidade relativa do ar 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). Os ventos são provenientes geralmente do Leste.

Através do Relatório de Qualidade do Ar, fornecido anualmente pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), pode-se observar as condições de dispersão em Curitiba e Região Metropolitana, através dos dados climáticos coletados. Os gráficos presentes na Figura 1 demonstram as condições de dispersão nos períodos de janeiro até dezembro do ano de 2010 e 2011, considerando a média das estações automáticas Assis, Pardinho, REPAR e Santa Cândida. As condições reais de qualidade do ar na RMC dependerão tanto da estabilidade atmosférica avaliada na superfície quanto da espessura da camada de mistura. No ano de 2010, nos meses de março a agosto as condições desfavoráveis à dispersão prevaleceram, enquanto no restante do ano, foram encontradas condições favoráveis à dispersão. Já no ano de 2011 as condições de dispersão foram consideradas desfavoráveis durante os meses de abril a agosto, e nos demais meses do ano as condições favoráveis à dispersão predominam (IAP, 2010; IAP, 2011).



**Figura 1- Condições de dispersão de poluentes em Curitiba e Região Metropolitana (a) no ano de 2010 e (b) no ano de 2011.**

**Fonte: IAP, 2010; IAP, 2011.**

## 2.5 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA

Segundo ROCHA os óxidos de nitrogênio podem ser encontrados na atmosfera em diferentes combinações:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ . Desses, somente  $N_2O$ ,  $NO$  e  $NO_2$  estão presentes em concentrações significativas e desempenham um papel fundamental na formação de novos compostos na atmosfera, apresentando relevância quanto a poluição ambiental, sendo mais de 95% das emissões na forma de  $NO$  (CÓNSUL *et al.*, 2004; ROCHA *et al.*, 2009).

O óxido nitroso ( $N_2O$ ) apresenta-se na forma de um gás incolor, proveniente principalmente de fontes naturais, como a liberação a partir dos oceanos, solo das florestas, e de fontes antropogênicas como solos agrícolas, produção de nylon e ácido nítrico, queima de resíduos e combustíveis fósseis. É considerado um potente gás de efeito estufa, pois uma molécula de  $N_2O$  é 296 vezes mais efetiva que uma molécula de  $CO_2$  em contribuir com o aquecimento global (BAIRD *et al.*, 2011).

O  $N_2O$  é um subproduto gerado durante o ciclo biológico do nitrogênio no processo de desnitrificação biológica em ambientes aeróbicos, e no processo biológico de nitrificação em ambientes anaeróbicos. A nitrificação é considerada como principal fonte global de  $N_2O$  e o aumento na utilização de fertilizantes a base de nitrato ou amônio para fins agrícolas é considerada sua maior fonte antropogênica. Não existem sumidouros para o  $N_2O$  na troposfera, sendo assim, o gás chega à estratosfera onde absorve radiação ultravioleta e se decompõe em  $N_2$  e  $O$  ou pode reagir com o oxigênio atômico, formando  $N_2$ ,  $O_2$  ou  $NO$ ; desta forma, o  $N_2O$  constitui uma importante fonte de nitrogênio reativo para a estratosfera, contribuindo, assim para a "depleção catalítica" do  $O_3$  (BAIRD *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2009).

A produção de óxido nítrico ( $NO$ ) ocorre através de duas reações diferentes decorrentes da queima de combustível na presença de ar com uma chama quente, além de ser produzido naturalmente por atividade microbiana. A oxidação de átomos de nitrogênio contidos no combustível é responsável pela formação do denominado  $NO$  combustível. Nessa reação, parte do nitrogênio contido no combustível é convertido em  $NO$ ; no entanto, devido a pequena quantidade de nitrogênio encontrado na maioria dos combustíveis, esse processo é responsável por uma pequena fração das emissões de  $NO$ . A produção de  $NO$  a partir da oxidação do nitrogênio atmosférico nas combustões em altas temperaturas é chamado de  $NO$  térmico, conforma demonstrado na equação 2:



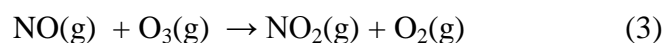
Essa reação é extremamente endotérmica e é muito lenta em temperaturas baixas; em temperaturas muito altas, como as que ocorrem nos motores de combustão dos veículos, essa reação é mais rápida, e quanto maior a temperatura, mais NO é produzido (BAIRD *et al.*, 2011).

Na atmosfera o NO é oxidado rapidamente pelo ozônio a dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), constituindo a principal fonte desse composto. Como a emissão direta de NO<sub>2</sub> é muito pequena, ele é considerado o principal poluente secundário presente na atmosfera (CÓNSUL, *et al.*, 2004; ROCHA *et al.*, 2004). Estudos apontam que dentre os óxidos de nitrogênio, o NO<sub>2</sub> é o mais tóxico, podendo causar problemas à saúde humana e a vegetação (UGUCIONE *et al.*, 2002).

### 2.5.1 Dióxido de Nitrogênio

O NO<sub>2</sub> é considerado o vilão dos óxidos de nitrogênio, por se tratar de um gás muito tóxico e corrosivo. Sua coloração varia do amarelo ao marrom e, quando presente em altas concentrações, apresenta um odor forte e irritante. A exposição a altas concentrações de NO<sub>2</sub> pode causar ardência aos olhos e as mucosas em geral, podendo provocar lesões celulares. Quando inalado, pode ser responsável por doenças respiratórias, como inflamações, devido a sua baixa solubilidade em água, sendo capaz de atingir as porções mais periféricas do pulmão (CANÇADO *et al.*, 2006; CÓNSUL *et al.*, 2004). Portanto, devido aos possíveis problemas à saúde causados por esse gás, as nações mais industrializadas decretam padrões e regulamentam as concentrações máximas para este e outros poluentes gasosos, no Brasil a Resolução CONAMA n° 03/90 instituiu os padrões primário e secundário tolerados para dióxido de nitrogênio, em tempo de amostragem de 1 hora de duração como 320 µg m<sup>-3</sup> e 190 µg m<sup>-3</sup> respectivamente.

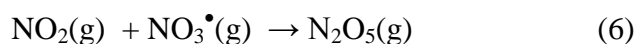
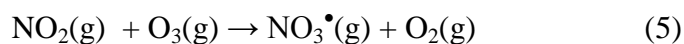
A emissão de NO<sub>2</sub> pode ocorrer através de atividades antropogênicas, como queima de combustíveis em fornos e caldeiras industriais, indústrias de fertilizantes ou agricultura e queima de combustíveis em veículos automotores, sendo estes apontados como os principais causadores de poluição por NO<sub>2</sub> (CAMPOS *et al.*; 2006; MOODLEY *et al.*, 2011; UGUCIONE *et al.*, 2002). Pode também ser gerado naturalmente na atmosfera por relâmpagos, quando a elevada temperatura emitida pela faísca permite que o nitrogênio e o oxigênio do ar reajam entre si, embora a oxidação do NO pela reação com ozônio, representada na equação 3, constitua a principal fonte geradora desse gás na atmosfera. (ROCHA *et al.*; 2009).



O NO<sub>2</sub> é responsável por participar de reações fotoquímicas, agravando a poluição local e atuando em regiões mais distantes, através da formação de ácidos, que posteriormente contribuirão para a acidez das chuvas, como pode ser visto através da equação 4, que mostra a formação do ácido nítrico na atmosfera.



Durante a noite, ocorre a formação do radical nitrato (NO<sub>3</sub>•), que é instável na presença da luz solar. Sua formação ocorre via reação entre O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>, representada na equação 5. Na sequência, é gerado pentóxido de dinitrogênio (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), o qual é posteriormente convertido a ácido nítrico (equações 6 e 7).



Os óxidos de nitrogênio também estão envolvidos na formação do *smog* fotoquímico, resultante da sua interação com compostos orgânicos voláteis, o que gera substâncias secundárias, como aldeídos, nitratos de alquila, ozônio, peroxiacetilnitrato (PAN), entre outros (CÓNSUL *et al.*; 2004). Além de responsável por fenômenos de poluição e nocivo a saúde humana, o NO<sub>2</sub> pode afetar a vegetação direta ou indiretamente, pois se trata de um gás

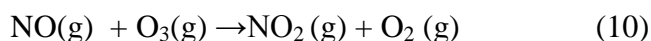
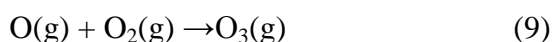
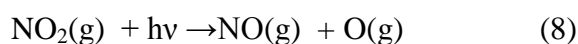


precursor do ozônio, uma substância conhecida por seu potencial fitotóxico (UGUCIONE *et al.*, 2002).

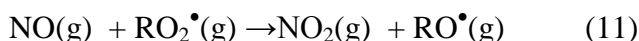
## 2.6 ORIGEM E OCORRÊNCIA DO SMOG FOTOQUÍMICO

O fenômeno *smog* fotoquímico é considerado o melhor exemplo para poluição do ar. É comum em grandes centros urbanos, onde as condições para a ocorrência desse fenômeno estão presentes. Episódios de *smog* ocorrem principalmente em cidades industrializadas ou que apresentam um intenso tráfego de veículos, pois estes são os principais agentes poluidores, uma vez que emitem uma série de substâncias, principalmente NO e compostos orgânicos voláteis (COV), que compõem os gases envolvidos nas reações causadoras desse fenômeno. O termo fotoquímico é utilizado porque a luz desempenha um papel fundamental para ativar as reações, por isso faz-se necessária ampla luminosidade solar. Além disso, a alta temperatura e a baixa umidade, associadas a pouca movimentação de massas de ar (inversão térmica), favorecem a ocorrência desses episódios (BAIRD *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2009).

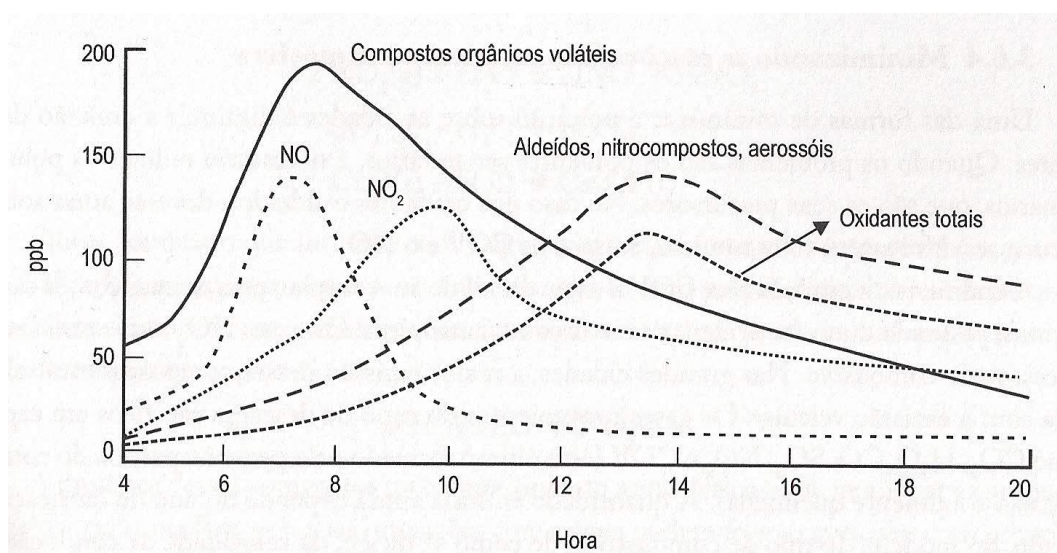
A palavra *smog* é originária da combinação das palavras *smoke* (fumaça) e *fog* (névoa). Um dos efeitos desse fenômeno é a neblina de coloração amarelada, que ocorre em decorrência da presença no ar de pequenas gotículas de água contendo produtos de reações químicas envolvendo poluentes, o que causa a diminuição na visibilidade atmosférica (BAIRD *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2009). O somatório das condições descritas anteriormente é responsável pela quebra do estado fotoestacionário (taxas iguais de formação e remoção de NO<sub>2</sub>), representado nas equações a seguir. O gás NO<sub>2</sub> participa da formação natural de oxigênio atômico (equação 8), o que contribui para a geração do ozônio via reação entre o oxigênio atômico e moléculas de oxigênio (equação 9). O O<sub>3</sub> ao reagir com o NO, levará a formação de NO<sub>2</sub> (equação 10).



No estado estacionário, os níveis de ozônio tendem a permanecer baixos, pois ele é consumido na mesma velocidade em que é formado. Com o aumento nas emissões de NO e de peróxidos orgânicos na atmosfera, formados como produto da reação entre COV e oxidantes, esse equilíbrio é quebrado. Os peróxidos reagem com o NO regenerando NO<sub>2</sub>, como descrito na equação 11:



Com a produção de mais NO<sub>2</sub>, ocorre um consequente aumento na concentração de O<sub>3</sub> na troposfera. Os produtos que acarretam essa quebra do estado fotoestacionário são encontrados na atmosfera de qualquer cidade; sua quantidade e efeito dependem de quanto material é emitido pelas diversas fontes. A Figura 2 representa a variação das concentrações dos principais compostos relacionados com a formação do *smog* fotoquímico. No início do dia, o crescente uso de diversos veículos aumenta a emissão de NO e COV; com o nascer do sol, o NO é oxidado a NO<sub>2</sub> e ocorrem formações de peróxidos e oxidantes diversos, sendo que durante o período de maior insolação, essas reações atingem os seus máximos (ROCHA *et al.*, 2009).



**Figura 2-** Variação nas concentrações dos gases atmosféricos relacionados com o *smog* fotoquímico ao longo do dia.

Fonte: ROCHA, 2009

## 2.7 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE NO<sub>2</sub>

No Brasil o método de medição de gases é regulamentado através da Resolução CONAMA n° 03/90. Para medidas de NO<sub>2</sub>, o método de medição normativo é a quimioluminescência, ou um método equivalente, como o método colorimétrico do arsenito de sódio. (CONAMA, 1990). A desvantagem na utilização da quimioluminescência está no custo dos equipamentos utilizados.

Segundo a resolução CONAMA n° 03/90, o método de amostragem de NO<sub>2</sub> equivalente a quimioluminescência é o método do arsenito de sódio, que utiliza um sistema de amostragem ativa, onde o ar succionado passa por uma solução de arsenito de sódio. A concentração de íon nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) produzida durante a amostragem é determinada colorimetricamente pela reação de íon nitrito com ácido fosfórico, sulfanilamida e diidrocloreto N-(1-naftil)-etilenediamina, medindo-se a absorção do corante azo altamente colorido a 540 nm. Não é recomendável a aplicação desse método em locais próximos a rodovias ou com alto tráfego veicular. A presença de gases como o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), e óxido nítrico (NO) apresentam interferências aos resultados desse método. O SO<sub>2</sub> pode ser eliminado pela conversão em sulfato com peróxido de hidrogênio durante a análise. Gases como NO tem interferência positiva e o CO<sub>2</sub> tem interferência negativa. O erro médio resultante de concentrações em ambientes normais de NO e CO<sub>2</sub> é pequena para a maioria das situações monitoradas e não requer a aplicação de correção para medidas obtidas com o método.

O método usado para determinação de NO<sub>2</sub> recomendado pelo *Methods of air sampling and analysis* é método de determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico através da reação de Griess-Saltzman, amplamente utilizado em trabalhos atuais que utilizam tanto amostragens ativas ou passivas para determinação de NO<sub>2</sub>. O princípio do método consiste na formação de um diazocomposto vermelho violeta, produzido em 15 minutos de reação que pode ser lido em instrumento apropriado a 550 nm.

Atualmente com o aumento na emissão de gases poluentes, faz-se necessário a aplicação de estratégias para gerenciar a qualidade do ar nas grandes metrópoles. Uma boa gestão da qualidade pode ser realizada através da coleta do maior número de dados possíveis, o que pode ser obtido através do aumento na frequência e na diminuição do tempo de amostragem. Para isso, o custo do método não deve ser elevado e a utilização de equipamentos de menor custo possibilita a realização de um maior número de amostragens.

Sendo assim, o desenvolvimento de novos métodos, ou o aperfeiçoamento de métodos já existentes, constitui uma ótima alternativa para o controle de poluentes em diversas cidades (MOODLEY *et al.*, 2011).

## 2.9 AMOSTRAGEM DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO

O interesse na amostragem de espécies químicas de importância ambiental, como o  $\text{NO}_2$ , tem aumentado nos últimos anos, devido à necessidade de conhecimento e controle da poluição atmosférica sobre cidades e regiões próximas. Com o aumento dessa demanda é necessário investir em métodos de análises simples e economicamente viáveis, que sejam fáceis de manipular e utilizem equipamentos de baixo custo, comuns a qualquer laboratório de química (MOODLEY *et al.*, 2011; UGUCIONE *et al.*, 2002). Os métodos de amostragem de gases são classificados em ativos e passivos.

### 2.8.1 Amostragem passiva

A amostragem passiva utiliza processos físicos, como difusão e permeação, para fixar compostos gasosos ou vapores presentes na atmosfera. É considerado um método prático e de baixo custo, sendo aplicado desde 1927, quando Gordon & Lowe realizaram monitoramento de CO em ambientes internos. Mas somente a partir de 1973, o uso desse tipo de amostrador foi difundido por Palmes & Gunnison, através do desenvolvimento de um difusor em forma de tubo utilizado para realizar medidas internas de  $\text{SO}_2$ . Desde então surgiu uma grande variedade de amostradores passivos, que além de amostragens internas, vem sendo aplicados para coletas em ambientes externos (CRUZ, 2002).

Amostradores passivos são pequenos e fáceis de transportar; como não ocorre o movimento ativo do ar através do amostrador, não é necessário utilizar calibradores nem bombas de sucção, o que torna o processo mais barato. São conhecidos dois tipos de amostradores passivos, tipo emblema, amplamente utilizado na avaliação da qualidade do ar em ambientes fechados e sua relação com saúde pública, ou tipo tubo, mais usado em trabalhos científicos ou de monitoramento ambiental (BUCCO, 2010).

A utilização de amostragem passiva para determinação de  $\text{NO}_2$  vem sendo amplamente aplicada, possibilitando a obtenção de dados ambientais importantes. MELCHERT e CARDOSO (2006) utilizaram um amostrador passivo do tipo tubo para coleta de  $\text{NO}_2$  na cidade de Araraquara/SP. A determinação do composto foi feita usando o método clássico de Griess-Saltzman, muito utilizado para medidas colorimétricas de  $\text{NO}_2$ . O mesmo método foi utilizado por CAMPOS (2006) na cidade de Salvador, e por MOODLEY (2011) em Durban, África do Sul. Todos obtiveram resultados satisfatórios quanto à determinação de  $\text{NO}_2$ . No experimento realizado por MOODLEY, as amostragens foram realizadas simultaneamente com o método de quimioluminescência, comprovando que amostragens passivas são equivalentes a métodos mais sensíveis e sofisticados. Segundo MELCHERT e CARDOSO, o único inconveniente é em relação ao longo período de amostragem, não permitindo dessa maneira o reconhecimento de possíveis picos de emissão, bem como o conhecimento das pequenas flutuações que ocorrem nas concentrações do composto no ar.

### 2.9.2 Amostragem ativa

Ao contrário dos amostradores passivos, os ativos são dependentes de bombas e controladores de vazão de ar atmosférico, sendo necessária a utilização de energia elétrica ou baterias para o seu funcionamento (CETESB, 2003).

A amostragem ativa pode ser realizada como amostragem contínua, descontínua e sem pré-concentração. A técnica de amostragem contínua é feita com a combinação adequada e automatizada dos sistemas de amostragem e análise, através de analisadores ou monitores apropriados. Sua vantagem é o curto espaço de tempo necessário para cada amostragem. As amostragens descontínuas são realizadas por métodos de amostragens não automatizados, com tempo estabelecido e sendo as análises do material coletado realizadas em laboratório. As amostragens sem pré-concentração utilizam bolsas plásticas e canisters, e possuem limitações em relação ao volume da amostra coletado, podendo ser insuficiente no caso de baixas concentrações (BUCCO, 2010).

Amostragens ativas de  $\text{NO}_2$  foram realizadas por UGUCCIONE (2002) na cidade de Araraquara/SP, realizando a pré-concentração do composto em uma coluna de sílica gel imobilizada com grupos octadecil (C-18) e impregnada com trietanolamina (TEA). Após a amostragem, a determinação do composto foi realizada pela reação de Griess-Saltzman. Os

resultados obtidos comprovaram que o método é sensível o suficiente para medir possíveis variações na concentração de  $\text{NO}_2$  na atmosfera ao longo do dia, tanto em ambientes abertos quanto fechados. Além disso, depende de um sistema de fácil montagem e utilização e de baixo custo, o que ressalta ainda mais a viabilidade no seu uso.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AMOSTRAGEM

##### 3.1.1 Local de amostragem

As medições de Dióxido de Nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) foram realizadas em duas regiões: no campus Ecoville, localizado na Rua Deputado Heitor Alencar Furtado n° 4900, Cidade Industrial, Curitiba, e no polo industrial da cidade de Araucária, na Região Metropolitana de Curitiba (RMC). A Região Industrial de Curitiba (CIC) surgiu na década de 70 com o objetivo de afastar as atividades fabris do centro urbano da capital paranaense. Localizada na região oeste de Curitiba, a 10 km do centro, a CIC é um bairro de grande concentração de tecnologia, produtos estratégicos e empregos de alta qualificação. (IPPUC, 2013). Mesmo se tratando de uma região industrial, a área onde está circunscrito o campus da Ecoville pode ser considerada uma região urbana, pois não possui indústrias na sua circunvizinhança, como mostra a Figura 3.



Figura 3- Foto da localização do campus Ecoville da UTFPR.

Fonte: Google Earth, Acessado em 22/01/2013.

Na década de 70 o Município de Araucária começou a receber influências do desenvolvimento industrial após a implantação da Refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR. Atualmente o Município faz parte do centro mais ativo e desenvolvido do Estado, com área de influência em crescente expansão e destaque na Região Sul do País (PREFEITURA DE ARAUCÁRIA). Para as medidas realizadas no polo industrial, foram utilizados os recursos materiais fornecidos pelo DAQBi e a estrutura física de uma indústria da região.

### 3.1.2 Preparo e condicionamento do amostrador

O método de amostragem ativa, usado na coleta de  $\text{NO}_2$ , foi desenvolvido através da utilização de cartuchos de extração em fase sólida de fase C-18 como amostradores, ilustrado na Figura 4. Os cartuchos foram impregnados com uma solução de trietanolamina (TEA), cujo preparo encontra-se descrito no apêndice A.



**Figura 4-** Amostrador utilizado, cartuchos de extração contendo fase estacionária C-18.

O preparo dos amostradores foi inicialmente realizado com a limpeza dos mesmos. Para isso, adicionou-se lentamente 5 mL de solução de metanol 5%. Para uma melhor eficiência na limpeza a solução deve ser lentamente introduzida na coluna de C-18, para auxiliar na extração utilizou-se uma seringa de 20 mL, posteriormente o excesso da solução de metanol foi retirado utilizando-se um sistema de secagem ilustrado na Figura 5.





**Figura 5- Sistema de preparo e secagem dos amostradores. 1) Bomba inalação; 2) Controlador de vazão; 3) Kitassato contendo solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ); 4) Tubo de cloreto de polivinila (PVC) contendo sílica e carvão ativado.**

O sistema é composto por uma bomba de inalação (1), responsável por introduzir ar atmosférico, um controlador de vazão (2), e um kitassato (3) contendo solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ). A utilização do ar atmosférico na secagem dos cartuchos exige que sejam adicionados ao sistema de secagem métodos para evitar a presença de possíveis interferentes, neste caso o  $K_2Cr_2O_7$  é utilizado com o objetivo de oxidar o dióxido de nitrogênio, e uma coluna de cloreto de polivinila (PVC) contendo sílica e carvão ativado, é responsável por remover impurezas e a umidade presente no ar (4).

Posteriormente realizou-se a impregnação do cartucho, para isso adicionou-se um volume de 5 mL da solução de TEA, a qual foi introduzida lentamente, com o auxílio de uma seringa de 20 mL. Novamente o excesso foi removido através do sistema de secagem ilustrado na Figura 5.

### 3.1.3 Sistema de amostragem

O sistema de amostragem ativa utilizado para coleta de NO<sub>2</sub> está representado na Figura 6. O sistema é composto de uma bomba a vácuo (1), um controlador de vazão (2) e um medidor de vazão (3).



**Figura 6- Sistema de amostragem ativa. 1) Bomba a vácuo; 2) Controlador de vazão; 3) Medidor de vazão.**

Dentre os parâmetros analíticos mais importantes em uma amostragem de gases, destacam-se o tempo e a vazão de amostragem. Sistemas de amostragem geralmente são limitados na eficiência em coletar gases quando a vazão é muito grande. Neste trabalho, foi utilizada uma vazão de 0,5 L min<sup>-1</sup>; esse valor foi escolhido com base nos resultados relatados por UGUCIONE *et al.* A calibração do medidor de vazão foi feita através do método da bolha de sabão, utilizando para isso uma bureta e um cronômetro.

O tempo necessário para efetuar as coletas exerce grande influência na etapa de amostragem, pois se for muito curto, poderá ser insuficiente para coletar o analito em

quantidade necessária para sua determinação; tempos longos podem saturar o coletor, diminuindo a eficiência de coleta. Assim, foram feitos testes, no sítio urbano de amostragem (Campus Ecoville), envolvendo tempos de 30 e 60 min, a uma vazão de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  de ar.

## 3.2 PREPARO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 Extração e Determinação de Dióxido de Nitrogênio

Depois de finalizada a amostragem, o íon nitrito sorvido na coluna de C-18 foi extraído com 2,5 mL de solução de metanol 5%, com o auxílio de uma seringa de 20 mL. A solução eluída foi recolhida em um balão volumétrico de 5 mL, sendo o volume completado com o reagente de Griess-Saltzman, preparado de acordo com a metodologia utilizada pelo *Methods of air sampling and analysis* (Apêndice A).

O íon nitrito reage com o ácido sulfanílico e forma um diazocomposto que na presença de cloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina forma um corante de coloração vermelho violeta, que após 15 minutos de reação absorve em comprimento de onda de 540 nm (LODGE, 1989; SALTZMAN, 1954).

## 3.3 QUANTIFICAÇÃO

### 3.3.1 Curva analítica

Para cada amostragem, preparou-se uma solução de nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) de concentração de  $2,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , posteriormente padronizada de acordo com a metodologia indicada pelo *Standard Methods* (Apêndice B). Para o preparo das curvas analíticas, foram realizadas diluições da solução padrão em diferentes concentrações ( $2,94; 2,20; 1,47$ ).  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e ( $5,88; 2,94$ ).  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . De cada solução foram retiradas alíquotas de 2,5 mL e transferidas para balões de 5 mL, sendo o volume completado com o reagente de Griess-

Saltzman. Para a quantificação de  $\text{NO}_2$  através dessa metodologia, considera-se que 0,72 mol de nitrito produz a coloração equivalente a 1 mol de  $\text{NO}_2$ . Esta equivalência é baseada em observações empíricas e foi relatada na literatura em 1954, sendo amplamente utilizada em trabalhos posteriores (MELCHERT *et al.*, 2006; SALTZMAN, 1954; UGUCIONE *et al.*, 2002).

No espectrofotômetro UV-VIS (Cary 50 Conc, Varian), construiu-se a curva analítica em 540 nm. As medidas de absorvância foram feitas em triplicata para cada concentração medida. Assim, determinou-se a equação da reta e o coeficiente de correlação para a curva em questão.

### 3.3.2 Medidas de $\text{NO}_2$ na atmosfera

No campus Ecoville as medidas foram realizadas uma vez por semana, durante os meses de novembro de 2012 a janeiro de 2013. Inicialmente foram realizadas medidas horárias, das 8:00 as 18:00 h, com o objetivo de verificar o perfil de variação na concentração do  $\text{NO}_2$ . A partir desses resultados, foram definidos os horários mais representativos para efetuar medidas ao longo do dia. Para isso, optou-se por realizar amostragens em três horários distintos: às 8 horas, 12 horas e 18 horas.

Na cidade de Araucária, as medidas foram possíveis somente no mês de janeiro. Seguiu-se o mesmo procedimento realizado no Campus Ecoville, porém no período das 10 às 17 horas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CURVA ANALÍTICA

Para cada amostragem foi construída uma curva analítica, o Gráfico 1 representa a curva analítica preparada para a amostragem realizada no dia 19/12/2012.

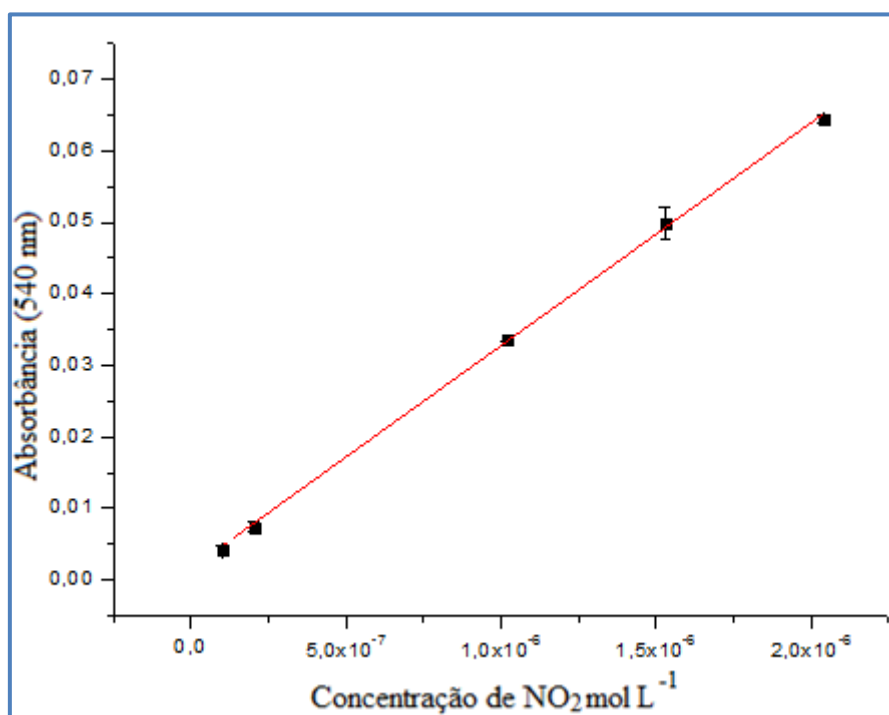


Gráfico 1- Curva analítica preparada no dia 19/12/2012 e utilizada para quantificação da amostragem realizada no mesmo dia.

Através dessa curva obteve-se a equação da reta, representada na equação 13, utilizada para a quantificação de NO<sub>2</sub> na amostragem realizada no dia 19/12/2012. O coeficiente de correlação (R) indica que a curva possui uma boa linearidade.

$$A = 1,6 \cdot 10^{-3} + 3,11 \cdot 10^4 [NO_2] \quad R = 0,9991 \quad (13)$$

Realizaram-se as determinações do limite de detecção (LD) e limite de quantificação para esse método. O limite de detecção foi determinado através da equação 14.

$$LD = \frac{k S_b}{m} \quad (14)$$

Adotou-se o fator de confiança  $k$  igual a 3, que corresponde a um nível de confiança de 98%. O limite de detecção é definido como a concentração analítica que gera um fator de confiança  $k$  superior ao desvio padrão do branco,  $S_b$ , onde  $m$  é a sensibilidade da calibração. (SKOOG, 2008). O limite de detecção encontrado foi de  $1,14 \mu\text{g m}^{-3}$  que corresponde a  $1,48 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

O limite de quantificação é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com precisão e exatidão aceitáveis, sendo expresso pela equação 15:

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{m} \quad (15)$$

O LQ encontrado foi de  $3,80 \mu\text{g m}^{-3}$ , ou  $4,96 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

## 4.2 CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO TROPOSFÉRICO

### 4.2.1 Campus Ecoville

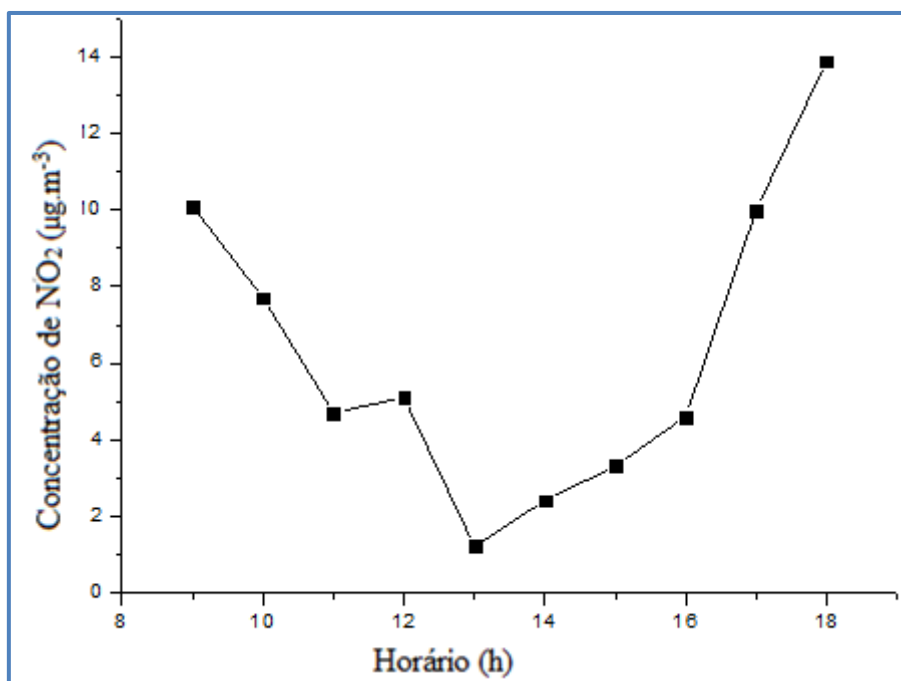
Os estudos sobre tempo de amostragem, realizados a uma vazão de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ , para tempos de 30 min e 60 min, apresentaram sinais de absorvância de 0,0041 e 0,0202, respectivamente. Com base nesses resultados e considerando a falta de equipamentos disponíveis para efetuar estudos em tempos maiores, além da inviabilidade em realizar amostragens muito longas, optou-se por trabalhar com tempo de coleta de 60 min.

Os resultados dos estudos visando avaliar o perfil de variação na concentração de  $\text{NO}_2$  troposférico, no período de 10 horas (8:00- 18:00 h), no ambiente externo do campus Ecoville da UTFPR, encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2- Concentrações de Dióxido de Nitrogênio em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , no Campus Ecoville medidos durante o dia 10/09/2012.**

Horário (h)	Concentração de NO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
8 às 9	10,1
9 às 10	7,7
10 às 11	4,7
11 às 12	5,1
12 às 13	1,2
13 às 14	2,4
14 às 15	3,3
15 às 16	4,6
16 às 17	10
17 às 18	13,9

Os resultados obtidos mostraram uma variação na concentração de NO<sub>2</sub> entre 1,2 e 13,9  $\mu\text{g m}^{-3}$ , ao longo do período de amostragem. A partir desses dados foi possível esboçar o perfil da variação na concentração de NO<sub>2</sub> no dia 10/09/2012, apresentado no Gráfico 2.

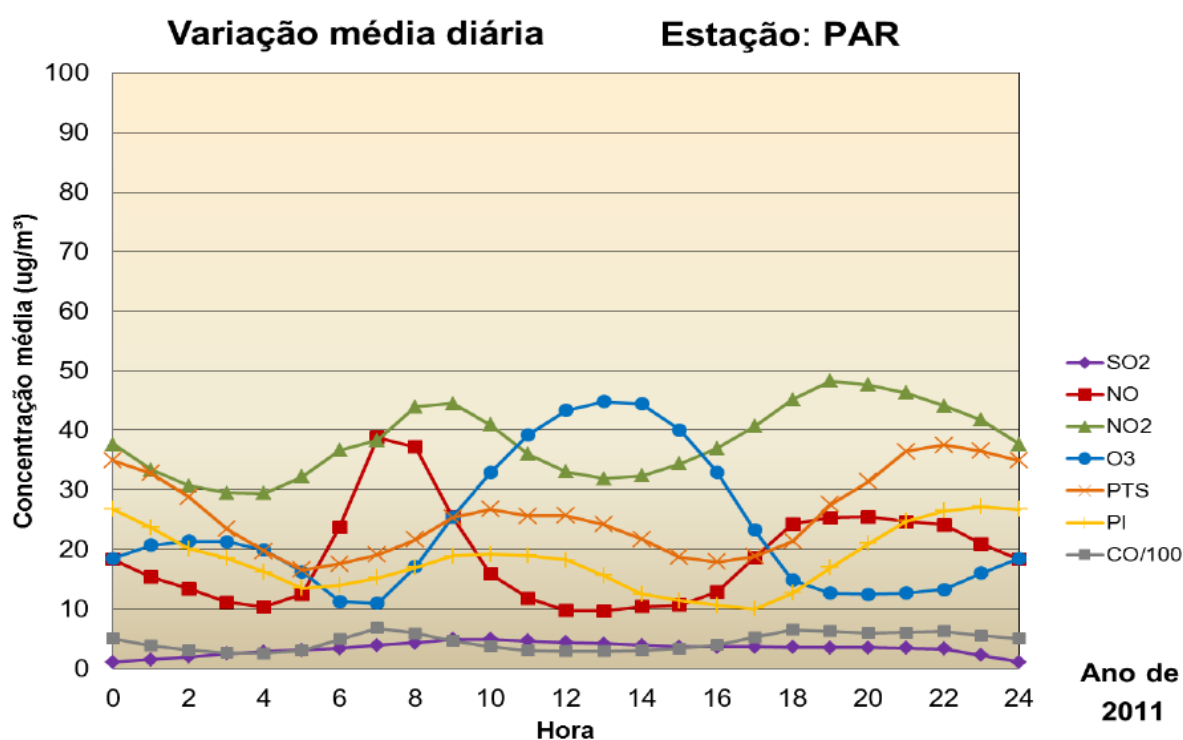


**Gráfico 2- Variação na concentração de NO<sub>2</sub>, no período de 8 as 19 h, no dia 10/09/2012.**

A cidade de Curitiba possui quatro estações de monitoramento da qualidade do ar. As estações CIC (CIC) e Santa Cândida (STC), as quais monitoram parâmetros químicos e

meteorológicos (médias horárias), e as estações Boqueirão (BOQ) e Praça Ouvidor Pardinho (PAR), responsáveis apenas por parâmetros químicos (IAP, 2011). Desde 2000, os resultados do monitoramento são publicados anualmente no Relatório de qualidade do Ar. Com base nos resultados reportados no Relatório Anual de Qualidade do Ar de 2011, foi possível comparar o perfil da variação na concentração de  $\text{NO}_2$  obtido no Campus Ecoville. A Figura 7 ilustra a variação diária dos poluentes obtida na Estação Automática Praça Ouvidor Pardinho, localizada na região central da cidade.

É possível observar que o perfil adquirido é concordante com o divulgado pelo IAP, ou seja, diminuição nas concentrações de  $\text{NO}_2$  ao longo do dia e aumento gradual nas concentrações no início da tarde, pois o  $\text{NO}$ , emitido principalmente por processos de combustão, é oxidado a  $\text{NO}_2$  e este é posteriormente decomposto fotoquimicamente, o que justifica a diminuição na concentração (IAP, 2011).



**Figura 7- Variação média amostrada durante o ano de 2011 na Estação de monitoramento Praça Ouvidor Partinho.**

**FONTE: IAP, 2011.**

As maiores concentrações de  $\text{NO}_2$ , obtidas no Campus Ecoville, foram registradas às 8h e 18h, assim como na Estação de Monitoramento Automática da Praça Ouvidor Pardinho.



Esse comportamento é atribuído ao fato do tráfego veicular ser mais intenso e a uma menor incidência de raios solares.

A partir desses resultados definiram-se os horários mais significativos para realização das amostragens durante os meses de novembro de 2012 a janeiro de 2013 no Campus Ecoville. Os horários pré-estabelecidos para amostragem foram: das 8:00 às 9:00 h, 12:00 às 13:00 h e 18:00 às 19:00 h. Os resultados das amostragens em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3- Concentrações de  $\text{NO}_2$  em  $\mu\text{g m}^{-3}$  encontradas durante os meses de novembro de 2012 a janeiro de 2013.**

Data	Concentração de $\text{NO}_2$ ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )		
	8 às 9 h	12 às 13 h	18 às 19 h
05/11/2012	7,4	4,5	4,8
14/11/2012	5,9	5,3	11,2
20/11/2012	6,6	0,1	11,2
27/11/2012	12	14	10
05/12/2012	5,2	2,8	5,5
12/12/2012	5,6	4,6	7,9
19/12/2012	8,8	1,6	13,9
11/01/2013	10,1	1,6	3,1
14/01/2013	7,6	5,9	9,8
22/01/2013	6,3	1,3	8,5
31/01/2013	9	1,4	10,7

Todos os resultados obtidos no Campus Ecoville encontram-se muito abaixo das concentrações médias diárias dos limites para padrão primário e secundário, estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90 para  $\text{NO}_2$ , de 320 e 190  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Desta forma, não foi verificada violação da qualidade do ar, estabelecida pela legislação brasileira vigente.

A concentração de poluentes na atmosfera está fortemente relacionada com as condições meteorológicas, tais como: temperatura, radiação solar, umidade e precipitação. Para análise das concentrações de  $\text{NO}_2$  obtidas durante o período de amostragem, frente às condições atmosféricas desse período, foram utilizados os dados meteorológicos fornecidos pela Estação Meteorológica Automática do INMET de Curitiba. Na Tabela 4 estão apresentados dados de temperatura (máxima e mínima), valores de umidade relativa e radiação solar, referentes aos horários das coletas.

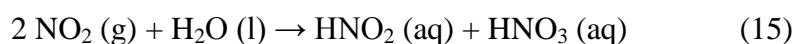
**Tabela 4- Dados de Temperatura máxima e mínima, umidade e radiação, mensurados durante os meses de novembro de 2012 a janeiro de 2013, na Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba.**

Data	Temperatura °C		Umidade (%)			Radiação (KJ m <sup>-2</sup> )		
	Máx.	Min.	8h	12h	18h	8h	12h	18h
05/11/2012	26,6	16,2	88	71	47	-3,44	1631	2079
14/11/2012	20,6	13,1	86	70	51	-3,40	1404	2307
20/11/2012	30,0	16,8	91	73	33	-3,54	2359	3400
27/11/2012	25,2	15,0	93	84	59	-2,99	1889	1885
05/12/2012	30,9	20,8	81	68	38	-0,95	2274	2946
12/12/2012	31,1	18,0	87	84	47	-3,54	913,8	2682
19/12/2012	29,1	20,7	90	77	51	-3,19	1269	2346
11/01/2013	22,4	13,9	81	77	53	-3,54	905,4	2671
14/01/2013	23,1	17,7	94	82	74	-0,91	1064	2635
22/01/2013	20,4	13,7	82	68	66	-3,54	1284	1429
31/01/2013	24,2	17,2	83	77	62	-1,41	734,3	3092

**FONTE: Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba (2012 e 2013)**

Observa-se que em todos os dias amostrados, ocorreu um decréscimo na umidade relativa, à medida que a radiação solar aumentou. A umidade relativa teve os valores concentrados acima de 70%. No período de novembro de 2012 a janeiro de 2013 houve grande incidência de chuva, fator que colabora para a diminuição na concentração do NO<sub>2</sub>, o que justifica os baixos valores encontrados nas amostragens realizadas.

Comparando as concentrações horárias obtidas com as respectivas umidades relativas, observou-se uma correlação, pois quanto maior a umidade relativa, menor a concentração de NO<sub>2</sub> obtida, já que na presença de água ocorre a formação de ácidos nítrico e nitroso, como demonstrado na reação 15 (BAIRD et. al., 2011).



A velocidade e a direção dos ventos são parâmetros importantes para avaliar a dispersão de poluentes na atmosfera. Neste sentido, deve-se ressaltar que baixas concentrações de espécies no ar não significam necessariamente que as mesmas foram lançadas em menor quantidade, pois esse fato pode ser causado pelas condições mais favoráveis à dispersão.

Na tabela 5 estão relacionados os dados de velocidade e direção dos ventos mensurados pela Estação Meteorológica Automática do INMET de Curitiba para o período de amostragem. Através desses dados, é possível realizar uma relação entre as concentrações de NO<sub>2</sub>.

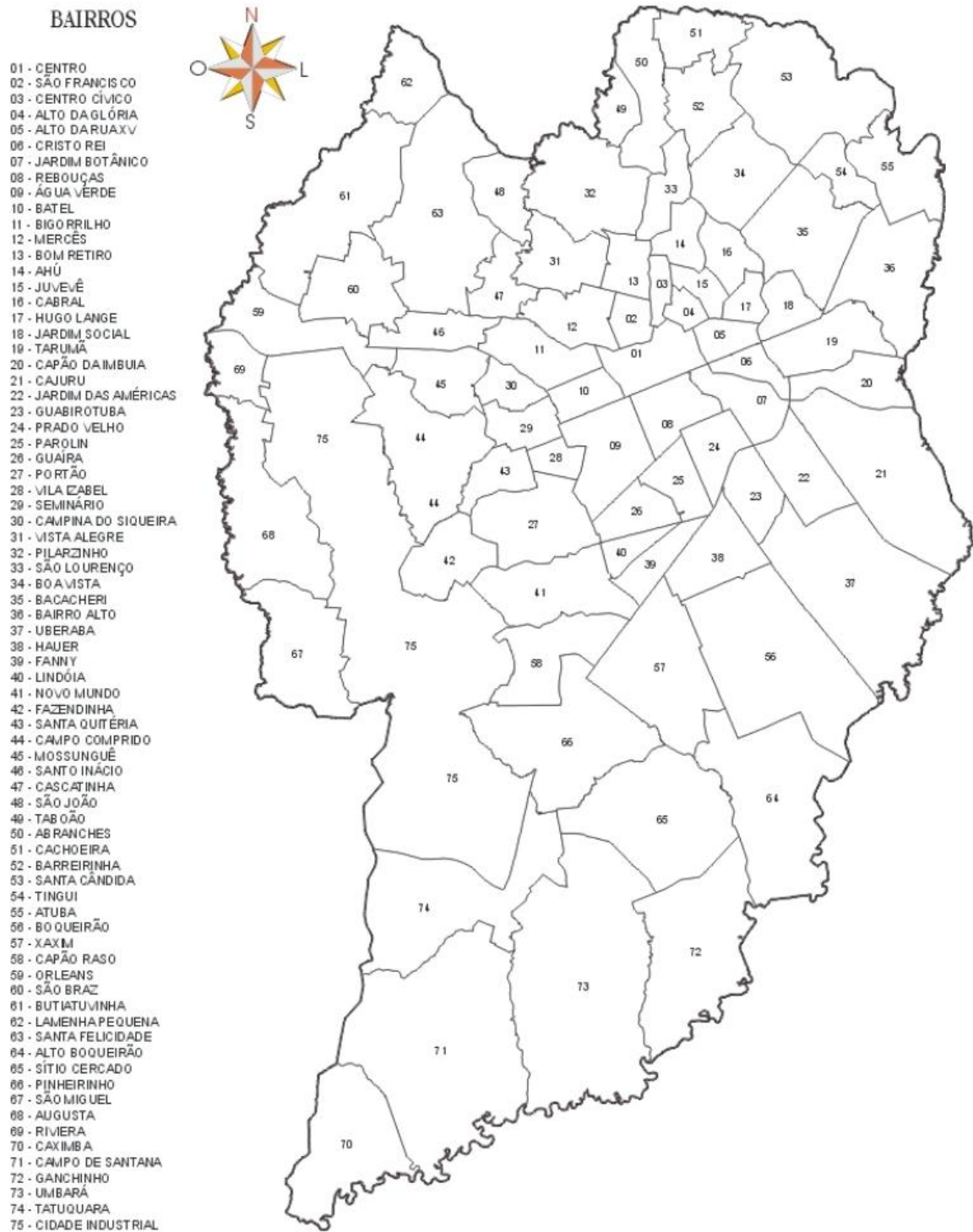
**Tabela 5- Dados de Velocidade e Direção dos ventos, mensurados nos meses de novembro de 2012 a janeiro de 2013, na Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba.**

Data	Concentração de NO <sub>2</sub> (µg.m <sup>-3</sup> )			Velocidade( m s <sup>-1</sup> )			Direção (°)		
	8 às 9 h	12 às 13 h	18 às 19 h	8h	12h	18h	8h	12h	18h
05/11/2012	7,4	4,5	4,8	1.0	2.0	2.2	68	83	118
14/11/2012	5,9	5,3	11,2	1.1	3.2	3.4	117	113	107
20/11/2012	6,6	0,1	11,2	0.8	1.8	4.5	26	256	229
27/11/2012	12	14	10	0.2	0.6	1.7	49	28	255
05/12/2012	5,2	2,8	5,5	1.7	1.9	2.3	22	46	292
12/12/2012	5,6	4,6	7,9	1.9	2.8	1.9	74	53	322
19/12/2012	8,8	1,6	13,9	1.3	2.9	2.9	71	300	274
11/01/2013	10,1	1,6	3,1	0.6	3.4	3.4	128	109	105
14/01/2013	7,6	5,9	9,8	1.7	1.0	2.9	50	40	69
22/01/2013	6,3	1,3	8,5	1.0	3.2	3.8	108	74	101
31/01/2013	9	1,4	10,7	2.5	1.9	3.8	60	87	69

**FONTE: Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba (2012 e 2013)**

Considerando os dados de direção de ventos fornecidos, pode-se perceber que ocorre a predominância de ventos provenientes de sentido leste e sudeste. Dessa maneira é possível relacionar os baixos valores de concentração medidos a localização do sítio de amostragem, pois o Campus Ecoville está situado na região sudoeste da Cidade de Curitiba conforme demonstrado no mapa da Figura 8; dessa maneira, os poluentes são dispersos para as regiões oeste e noroeste da cidade de Curitiba.

## 1975\_Mapa de Bairros de Curitiba



IPPUC Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba - SIN - Banco de Dados

:: Rua Bom Jesus, 669 :: Cabral :: Curitiba :: Paraná :: CEP 80035-010 :: Fone (41) 3250-1414 :: Fax (41) 3254-8661 :: E-Mail ippuc@ippuc.org.br ::

**Figura 8-** Mapa de bairros de Curitiba.

**FONTE:** IPPUC, Acesso em 2013.

#### 4.2.2 Polo industrial de Araucária

As amostragens dentro do polo industrial da cidade de Araucária só foram possíveis durante o dia 29 de janeiro de 2013. Foram realizadas coletas de 60 min, a uma vazão de 0,5 L min<sup>-1</sup>. Posteriormente, da mesma maneira que no outro ponto de amostragem, foi efetuado um estudo preliminar com o objetivo de avaliar a variação diária na concentração de NO<sub>2</sub> troposférico nesta região. As amostragens horárias foram feitas durante um período de 7 horas. Os dados obtidos em µg m<sup>-3</sup>, encontram-se na Tabela 6.

**Tabela 6- Concentrações de Dióxido de Nitrogênio em µg.m<sup>-3</sup> e ppbv, no polo industrial de Araucária medidos durante o dia 29/01/2013.**

Horário (h)	Concentração de NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
10 às 11	3,5
11 às 12	1,3
12 às 13	4,8
13 às 14	3,0
14 às 15	2,6
15 às 16	3,4
16 às 17	1,9

A partir desses dados foi possível verificar o perfil da variação da concentração de NO<sub>2</sub> em µg m<sup>-3</sup>, no dia 29/01/2013 nessa região, apresentado no Gráfico 3.

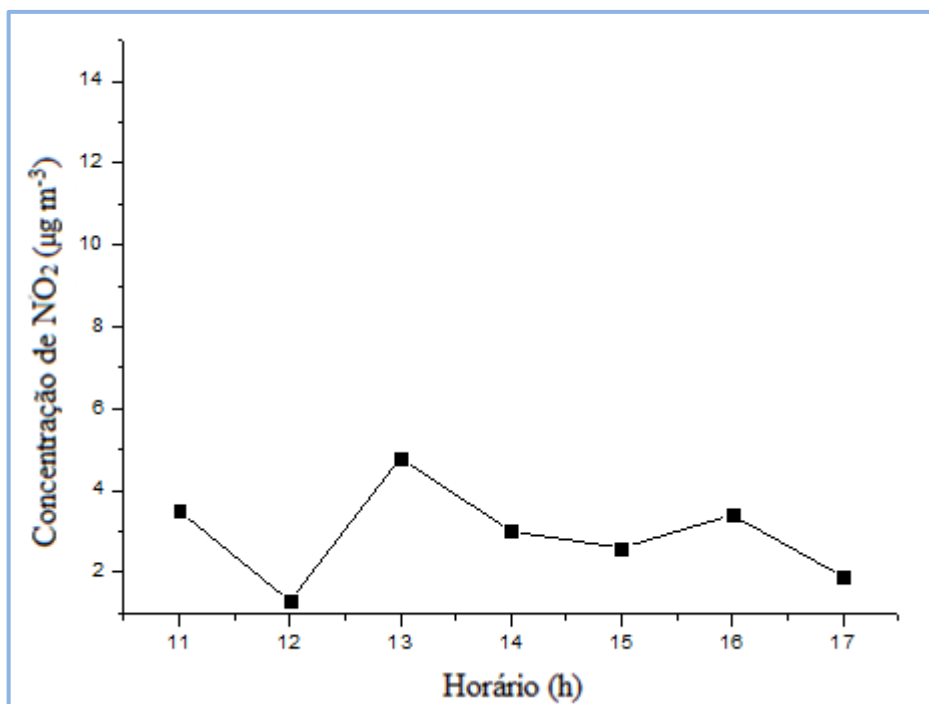


Gráfico 3- Variação da concentração de NO<sub>2</sub> ao longo do dia 29/01/2013.

Comparando-se as concentrações de NO<sub>2</sub> obtidas com os dados de umidade relativa, velocidade e direção dos ventos, mensuradas pelo INMET durante o período de amostragem, relacionados na tabela 7, pode-se perceber que a umidade do ar é superior a 75%, favorecendo a formação de ácidos, como demonstrado anteriormente pela equação 15. Além disso, tem-se a direção dos ventos proveniente do sentido leste, favorecendo a dispersão de poluentes.

Tabela 7- Comparação entre as concentrações de NO<sub>2</sub> obtidas frente aos dados meteorológicos de umidade, velocidade e direção dos ventos mensuradas pelo INMET.

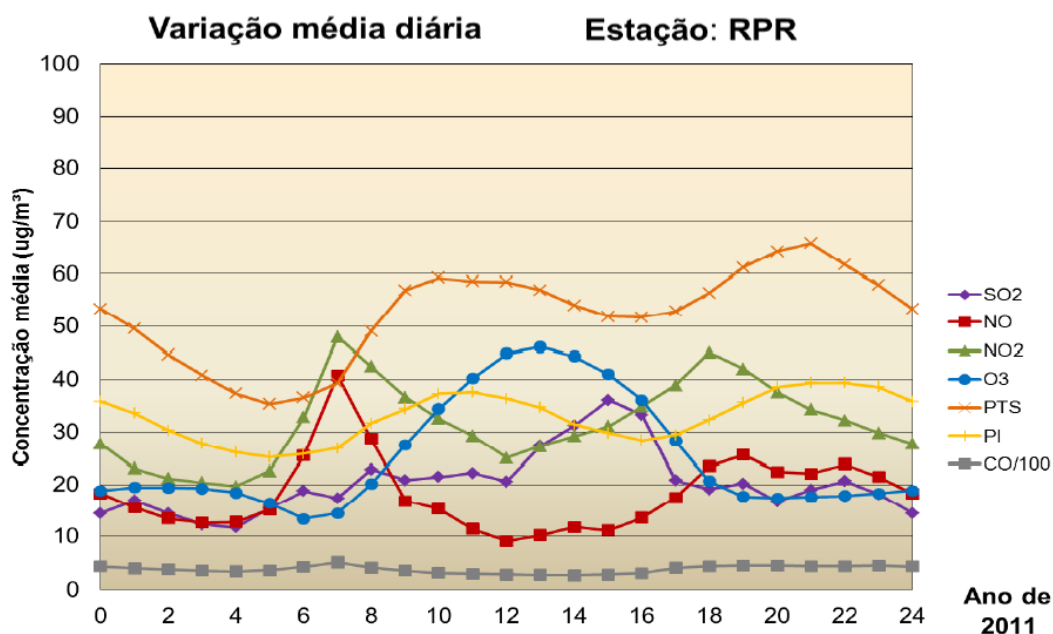
Horário (h)	Concentração de NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	Umidade (%)	Velocidade dos ventos (m s <sup>-1</sup> )	Direção dos ventos (°)
10 às 11	3,5	78	3,1	88
11 às 12	1,3	74	3,7	92
12 às 13	4,8	75	4,0	75
13 às 14	3,0	75	3,1	80
14 às 15	2,6	76	3,2	108
15 às 16	3,4	72	3,8	95
16 às 17	1,9	77	4,2	80

FONTE: Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba (2012 e 2013)

Outro fator que pode ter influenciado nas baixas concentrações de NO<sub>2</sub> esta relacionado a problemas devido ao sítio de amostragem disponibilizado pela empresa, que

esta localizado próximo a estação de tratamento de água, local com alto teor de umidade, o que favorece a remoção do  $\text{NO}_2$  atmosférico.

A cidade de Araucária possui quatro Estações Automáticas de Monitoramento da qualidade do ar controladas pelo IAP. Uma dessas estações está localizada dentro da Refinaria Presidente Getúlio Vargas, desde julho de 2003 (IAP, 2011). Utilizando os dados desta estação, fornecidos no Relatório Anual de Qualidade do Ar de 2011 (Figura 9), foi possível comparar o perfil de variação da concentração diária de  $\text{NO}_2$  com os resultados obtidos nesse trabalho.



**Figura 9- Variação média diária dos poluentes analisados pela Estação de Monitoramento REPAR no ano de 2011.**

**FONTE: IAP (2011).**

Com base nos resultados, é possível observar que a variação de concentração de  $\text{NO}_2$ , determinada experimentalmente neste trabalho, apresenta um perfil condizente com os dados fornecidos pela estação de monitoramento, sendo a maior concentração de  $\text{NO}_2$  obtida às 13 horas de  $4,8 \mu\text{g m}^{-3}$ .

#### 4.2.3 Comparação do perfil de variação diária do NO<sub>2</sub> entre as regiões amostradas

Considerando que as regiões amostradas apresentam diferentes fontes de poluição, pode-se realizar algumas considerações. O Campus Ecoville representa uma área urbana, onde predominam as emissões de tráfego, e a região industrial possui as chamadas fontes fixas de emissão. Ao compararmos os perfis de variação na concentração de NO<sub>2</sub>, observa-se que na região urbana as concentrações foram maiores que na região industrial. Esse fato é importante pois Curitiba possui a maior frota de veículos por habitante do país, embora a concentração média de poluentes seja menor que em outras cidades desenvolvidas, como São Paulo e Rio de Janeiro, são frequentes violações nos padrões de qualidade do ar em determinados períodos, sendo por isso considerada uma das campeãs em picos de emissão de poluentes (GAZETA DO POVO, 2010).

As emissões veiculares acabam sendo considerados os maiores vilões da poluição, pois além de possuir um número de veículos muito maior do que o número de indústrias, é mais difícil controlar um grande número de pequenos poluidores do que controlar grandes poluidores. A distância do setor industrial do perímetro urbano e a localização favorável quanto a dispersão dos poluentes pelo vento é um fator positivo para uma melhor qualidade do ar. Outro fator importante é que as indústrias lançam seus efluentes gasosos através de chaminés na atmosfera, a uma certa distância da população, enquanto os veículos liberam os poluentes geralmente nos centros urbanos, praticamente a uma altura que possibilita a inalação direta pelos seres humanos. Logo, temos a convicção de que para melhorar a qualidade do ar nas cidades devem-se concentrar esforços nas emissões veiculares (IAP, 2011).



## 5 CONCLUSÃO

Em um âmbito geral, os objetivos propostos nesse trabalho foram cumpridos, sendo possível, com a utilização de materiais de baixo custo e equipamentos comuns a um laboratório de química, avaliar o perfil de concentração de  $\text{NO}_2$  para as regiões investigadas e relacionar com as condições meteorológicas registradas durante o período de amostragem, como umidade relativa do ar, direção dos ventos e etc.

A frequência dos ventos apresentada nas regiões amostradas, mostrou-se favorável a dispersão de poluentes, o que acaba por minimizar os impactos negativos para as áreas avaliadas.

Realizando uma comparação entre a variação na concentração de  $\text{NO}_2$  ao longo do dia no setor industrial, composto pelas fontes fixas de poluição, com o sítio urbano, onde predominam as fontes móveis de poluição, percebe-se que ambas obedecem o mesmo perfil, o que ressalta a importância das emissões veiculares para a qualidade do ar. No entanto, estudos posteriores deverão ser efetuados, visando um melhor entendimento dos processos de emissão e remoção do composto, para a região.

As concentrações mensuradas no polo industrial da cidade de Araucária foram muito baixas, o que provavelmente é resultado das condições atmosféricas estarem favoráveis a dispersão e remoção do  $\text{NO}_2$ . Além disso, uma maior fiscalização e controle pelos órgãos ambientais competentes, que acaba levando as indústrias a instalarem equipamentos para remoção de poluentes, antes do seu lançamento no ar ambiente, podem ter contribuído para os baixos valores.

Com base nos resultados pode-se concluir que maiores esforços, visando melhorar a qualidade do ar na região avaliada, devem ser concentrados na redução de emissões veiculares, que são mais difíceis de serem controladas e monitoradas do que as fontes fixas.

## REFERÊNCIAS

BAIRD, C.; CANN, M.; **Química Ambiental**, 4<sup>o</sup> Edição, Porto Alegre: Bookman, 2011. p. 165-190.

BRITO, H.P. **Análise das emissões atmosféricas geradas por veículos automotores em Natal – RN**, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do RN).

BUCCO, Magali V. S. **Construção e Testes de Validação de Amostradores Passivos para Dióxido de Nitrogênio e Ozônio**. Dissertação (Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná (em parceria com o SENAI-PR e a Universität Stuttgart, Alemanha), Curitiba, 2010.

CAMPOS, V. P.; CRUZ, L. P. S.; ALVEZ, E. M.; SANTOS, T. S.; SILVA, A. D.; SANTOS, A. C. C.; LIMA, A. M. V.; PAIXÃO, C. S.; SANTOS, D. C. M. B.; BRANDÃO, D. S.; ANDRADE, E. J. S.; MOREIRA, J. I. J.; CONCEIÇÃO, K. C. S.; RAMOS, M. S.; PONTES, M. C. G.; AMARAL, M. F.; MATTOSET, R. R.; **Monitoramento atmosférico passivo de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação**. Quím. Nova vol. 29 n.º 4. São Paulo, Julho/Agosto, 2006.

CANÇADO, J. E. D.; BRAGA, A.; PEREIRA, L. A. A.; ARBEX, M. A.; SALDIVA, P. H. N.; SANTOS, U. P.; **Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica**. Jornal Brasileiro Pneumologia. 2006; 32(suplemento 1):S5-S11.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, **CETESB**. Qualidade do ar – informações. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar\\_saude.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp)>. Acesso em: 3/04/2012.

CÓNSUL, J. M. D.; THIELE, D.; VESES, R. C.; BAIBICH, I. M.; DALLAGO, R. M.; **Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio**. Quim. Nova vol. 27 n.º 3 p. 432-440. São Paulo, 2004

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, **CONAMA 03/1990**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acesso em março de 2012.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P.; **Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO<sub>2</sub>**. Química Nova, vol. 25, n.º3, p.406-411. 2002.

DANNI-OLIVEIRA, I.M.; **Poluição do ar como causa de morbidade e mortalidade da população urbana**. R. RA E GA, Curitiba, n. 15, p. 113-126, 2008. Editora UFPR

DEPARTAMENTO DE TRÂNSITO DO PARANÁ, **DETRAN/PR - Estatística de transito**. Disponível em: <<http://www.detran.pr.gov.br/arquivos/File/estatisticasdetransito/frotadeveiculoscadastradospr/2011/frotaVeiculoMunicipioJaneiro2011.pdf>> Acesso em março de 2012.

GAZETA DO POVO. **Doenças ligadas a qualidade do ar. Curitiba, 5 agosto, 2009**. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br/vidaecidadania/conteudo.phtml?tl=1&id=911741&tit=Doencas-ligadas-a-qualidade-do-do-ar-matam-800-mil-ao-ano>>. Acesso em: 10/04/2012.

\_\_\_\_\_. **Curitiba é campeã em poluir o ar**. Curitiba, 2 de setembro de 2010. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br/vidaecidadania/conteudo.phtml?id=1042353&tit=Curitiba-e-campea-em-poluir-o-ar>>. Acesso em 15/04/2013.

GOOGLE EARTH. **Mapas via satélite**. Disponível em: <<http://www.environment-sa.com/>>. Acesso em: 22/01/2013.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ, **IAP. Relatório da qualidade do ar de 2010**. Disponível em: <[http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/Rel\\_anual\\_2010\\_v3.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/Rel_anual_2010_v3.pdf)>. Acesso em 15/11/1012.

\_\_\_\_\_. **Relatório da qualidade do ar de 2011**. Disponível em: <[http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/Rel\\_Anual\\_2011\\_Qualidade\\_Ar\\_V7\\_IAP.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/Rel_Anual_2011_Qualidade_Ar_V7_IAP.pdf)>. Acesso em: 15/11/2012.

IPPUC. **Curitiba em dados**. Disponível em: <[http://ippucweb.ippuc.org.br/Bancodedados/Curitibaemdados/Curitiba\\_em\\_dados\\_Pesquisa.htm](http://ippucweb.ippuc.org.br/Bancodedados/Curitibaemdados/Curitiba_em_dados_Pesquisa.htm)>. Acesso em: 22/01/2013.

INMET. **Dados da Estação de Estação Meteorológica Automática Curitiba**. Disponível em: <[http://www.inmet.gov.br/sonabra/maps/pg\\_automaticas.php](http://www.inmet.gov.br/sonabra/maps/pg_automaticas.php)>. Acesso em: 15/02/2013.

**LEI ESTADUAL 13806/02**. Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=919>>. Acesso em: 20/03/2012.

LODGE Jr., J. P. **Methods of air sampling and analysis**. 3rd. ed. Michigan: Lewis, 1989. p. 389-393.

MELCHERT, W. R.; CARDOSO, A. A., **Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio**. Química Nova, v. 29, n° 2, p. 365-367, 2006.

MOODLEY, K. G.; SINGH, S., GOVENDER, S., **Passive monitoring of nitrogen dioxide in urban air: A case study of Durban metropolis, South Africa**. Journal of Environmental Management, n° 92, p. 2145-2150. 2011.

MORREIRA, A.; Frota de veículos cresce 119% em dez anos no Brasil, aponta Denatran **GLOBO.COM**. Disponível em: < <http://g1.globo.com/carros/noticia/2011/02/frota-de-veiculos-cresce-119-em-dez-anos-no-brasil-aponta-denatran.html>> Acesso em 19/04/2012.

MULLER, C. C.; JÚNIOR, A. M. D.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; **Efeito do NO<sub>2</sub> atmosférico em *Phaseolus Vulgaris* (Fabaceae/Papiliononoideae) no campus do vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Revista Brasileira de Biociências, Porto Alegre, v. 5, n° 2-3, p. 45-51, abril/setembro 2007.

PINTO, P. M. G. C.; **Análise das emissões veiculares em regiões urbanas e metodologia para quantificação de poluentes**. Dissertação (Mestrado de Engenharia Ambiental – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PREFEITURA DE ARAUCÁRIA; **Dados gerais sobre Araucária**. Disponível em: <<http://www.araucaria.pr.gov.br/araucaria/turismo/dados-gerais>> Acesso em 15/02/2013.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.C.; **Introdução a Química Ambiental**, 2° Edição. Porto Alegre: Bookman, 2009. p. 93-116.

SALTZMAN, B. E. **Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere**. Analytical Chemistry, v. 26, p. 1949-1955, 1954.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Fundamentos de Química Analítica**, 6° Edição. São Paulo: Cengage Learning, p. 199-201, 2006.

UGUÇIONE, C.; NETO, J. A. G.; CARDOSO, A. A.; **Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna de C-18**. Química Nova, vol. 25, n° 3, 353-357, 2002.

## APÊNDICE A- Preparo das soluções utilizadas

### Solução impregnante de Trietanolamina

Para o preparo de 50 mL de solução de TEA adicionou-se 5,5 mL de trietanolamina, 1,8 mL de etilenoglicerol e 12,5 mL de acetona em um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com água deionizada. Para evitar a fotodegradação, a solução foi preparada semanalmente e armazenada em frasco âmbar dentro de ambiente sem incidência de radiação.

### Reagente de Griess-Satzman

Preparou-se o reagente de Griess-Saltzman de acordo com a metodologia indicada pelo *Methods of air sampling and analysis*. Com o objetivo de evitar a degradação da solução, esta foi preparada semanalmente. Para o preparo de 100 mL da solução do reagente dissolveu-se 0,5 g de ácido sulfanílico em 60 mL de água deionizada contendo 14 mL de ácido acético, aqueceu-se suavemente a solução para facilitar a solubilização, por fim adicionou-se 2 mg de dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina e aferiu-se o balão com água deionizada (LODGE, 1989).

**APÊNDICE B -Padronização do Nitrito de Sódio**

Realizou-se a padronização do nitrito de sódio de acordo com a metodologia indicada pelo *Standard Methods*. Pipetou-se 50 mL da solução padronizada de  $\text{KMnO}_4$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , 5,0 mL de solução concentrada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 50 mL da solução de  $\text{NO}_2^-$ . Agitou-se suavemente e posteriormente aqueceu-se até cerca de  $80^\circ\text{C}$ . Descarregar a coloração de permanganato pela adição de 10 mL de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  padrão à  $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ . Titular o excesso de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  com  $\text{KMnO}_4$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  até obter a coloração rósea.