

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARA FREITAS DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DE NO₂, O₃ E MP₁₀ EM CURITIBA E REGIÃO
METROPOLITANA**

CURITIBA

2023

MARA FREITAS DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DE NO₂, O₃ E MP₁₀ EM CURITIBA E REGIÃO
METROPOLITANA**

**DETERMINATION OF NO₂, O₃ AND PM₁₀ IN CURITIBA AND METROPOLITAN
REGION**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Química Analítica – PPGQ da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Erika Pereira Felix

CURITIBA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



MARA FREITAS DE OLIVEIRA

DETERMINAÇÃO DE NO₂, O₃ E MP₁₀ EM CURITIBA E REGIÃO METROPOLITANA

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Analítica.

Data de aprovação: 26 de Junho de 2023

Dra. Erika Pereira Felix, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Arnaldo Alves Cardoso, Doutorado - Unesp - Iq Instituto de Química de Araraquara

Dra. Danielle Caroline Schnitzler, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 03/07/2023.

Dedico este trabalho à minha vó Maria Celina (in
memoriam), que sempre me apoiou nos meus
estudos, sonhos e projetos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por colocar em meu caminho pessoas maravilhosas, por estar comigo e nunca ter me abandonado.

Aos meus pais Clayton e Hilda, por ter sempre incentivado a estudar, não medindo esforços para tornar realidade meus sonhos. Sem vocês nada disso seria possível. A minha irmã Sabrina que sempre foi um exemplo nos estudos e na perseverança.

A minha orientadora Dr.^a Erika Felix, que com paciência, dedicação e muito conhecimento me ajudou a trilhar o caminho da pós-graduação. Sempre pronta a corrigir, sugerir e buscar sempre o melhor para que este trabalho fosse possível. Meu muito obrigada!!!

Aos membros da banca de qualificação Dr^o Arnaldo Alves Cardoso e Dr^a Danielle Caroline Schnitzler pelos apontamentos e recomendações indispensáveis.

Aos meus colegas de trabalho Lucas e Helena, que sempre estavam dispostos a ouvir sobre a pesquisa e seu desenvolvimento, sempre me incentivado, e me ajudando no meu trabalho.

Aos meus queridos alunos e demais funcionários do Colégio, onde trabalho, que me ajudaram nos períodos de coleta.

Ao meu colega Nilton Junior “estagiário” do laboratório por me ajudar a realizar as análises e pela amizade. Aos demais colegas do LEMA Luiz, Luana, Victor, pelo auxílio na coleta e análise do material particulado.

Enfim, meu agradecimento a todos que de alguma forma contribuíram para que esta pesquisa fosse possível.

“A beleza de uma coisa viva não são os átomos
de que ela é feita, mas o modo como esses
átomos estão unidos”
(CARL SAGAN; BIRCH, 2018)

RESUMO

A poluição atmosférica é responsável por cerca de 7 milhões de mortes ao ano, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), principalmente em cidades com grande fluxo de veículos, indústrias e demais atividades que possam contribuir para o aumento nas emissões de gases e partículas ou de seus precursores. O objetivo desse trabalho é determinar as concentrações de NO_2 , O_3 e MP_{10} na atmosfera de Curitiba e Região Metropolitana (Almirante Tamandaré e São José dos Pinhais) e propor um método utilizando imagens digitais para a quantificação dos gases avaliados. As coletas foram realizadas mensalmente (de agosto de 2021 a agosto de 2022) em quatro pontos distintos, ocorrendo no ambiente interno (duas cozinhas e dois laboratórios) e no externo. A amostragem para os gases O_3 e NO_2 foi de 7 dias, utilizando amostradores passivos do tipo Ogawa, e de 24 horas para o MP_{10} , usando um amostrador de grande volume. Para a quantificação dos gases, utilizou-se espectrofotômetro UV-Vis e imagens digitais realizadas diretamente do papel filtro (apenas para O_3) e em solução para ambos os gases, utilizando como sinal analítico os canais R e G para as amostras contendo O_3 e NO_2 , respectivamente. A concentração do MP_{10} foi determinada pela diferença entre as massas antes e após a coleta. Os pontos 3 e 4 (externos) apresentaram médias de NO_2 de 8,20 e 10,17 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, maiores do que aquelas registradas nos pontos 1 e 2 (5,02 e 4,32 $\mu\text{g m}^{-3}$), pois estão situados em locais com maior fluxo de veículos, proporcionando maior emissão de NO_x . No ambiente interno, o ponto 1 apresentou menor concentração média de NO_2 (4,56 $\mu\text{g m}^{-3}$), por se tratar de um laboratório utilizado apenas para guardar vidrarias e reagentes. Nos pontos 2 e 3 (cozinhas domésticas) as médias foram 6,41 e 12,26 $\mu\text{g m}^{-3}$, pois possuem fontes internas de emissão. O ponto 4 (laboratório de pesquisa usado diariamente) apresentou concentração média de 6,71 $\mu\text{g m}^{-3}$, o que pode ser justificado pela entrada do ar externo, já que as janelas do local comumente ficam abertas durante o dia. Em grande parte dos meses avaliados, os pontos 1 e 2 apresentaram concentração mais elevada de O_3 para o ambiente externo (32,15 e 27,12 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente), o que coincide com menores níveis de NO_2 , demonstrando a relação entre eles. No ambiente interno os locais 1 e 2 apresentaram maior média de O_3 , com 10,44 e 15,08 $\mu\text{g m}^{-3}$, e os pontos 3 e 4 com 4,95 e 1,70 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, destacando a influência do ar transportado para dentro do ambiente interno. Em relação ao MP_{10} , o ambiente externo (Ponto 4) apresentou uma variação de concentração de 24,51 a 93,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. Para meses com maior índice pluviométrico, os valores foram mais baixos, pois esta condição favorece a remoção do poluente da atmosfera. No interno, as concentrações variaram de 6,52 a 27,95 $\mu\text{g m}^{-3}$. A fim de verificar a eficácia das análises por imagens digitais, foi realizado um teste t pareado e os resultados foram concordantes para todos os pontos, a um nível de confiança de 95%, o que demonstra sua potencialidade como ferramenta de baixo custo e fácil aplicação para a quantificação dos gases atmosféricos investigados.

Palavras-chave: amostragem passiva. Espectrofotometria de absorção molecular. Imagens digitais. Poluição do ar.

ABSTRACT

Air pollution is responsible for around 7 million deaths per year, according to the World Health Organization (WHO), mainly in cities with a large flow of vehicles, industries and other activities that can contribute to an increase in gas and particle emissions, or its precursors. The objective of this work is to determine the concentrations of NO₂, O₃ and PM₁₀ in the atmosphere of Curitiba and the Metropolitan Region (Almirante Tamandaré and São José dos Pinhais) and to propose a method using digital images to quantify the gases evaluated. Collections were carried out monthly (from August 2021 to August 2022) at four different points, taking place indoors (two kitchens and two laboratories) and outdoors. Sampling for O₃ and NO₂ gases lasted 7 days, using Ogawa-type passive samplers, and 24 hours for MP₁₀, using a large volume sampler. For the quantification of gases, a UV-Vis spectrophotometer was used and digital images produced directly from the filter (only for O₃) and in solution for both gases, using the R and G channels as analytical signal for samples containing O₃ and NO₂, respectively. The concentration of MP₁₀ was determined by the difference between the masses before and after collection. Points 3 and 4 (external) had NO₂ averages of 8.20 and 10.17 µg m⁻³, respectively, higher than those recorded in points 1 and 2 (5.02 and 4.32 µg m⁻³), as they are located in places with greater vehicle flow, resulting in greater NO_x emissions. In the internal environment, point 1 had the lowest average concentration of NO₂ (4.56 µg m⁻³), as it is a laboratory used only to store glassware and reagents. At points 2 and 3 (domestic kitchens) the averages were 6.41 and 12.26 µg m⁻³, as they have internal emission sources. Point 4 (research laboratory used daily) presented an average concentration of 6.71 µg m⁻³, which can be justified by the entry of external air, as the site's windows are commonly open during the day. In most of the months evaluated, points 1 and 2 presented higher concentrations of O₃ to the external environment (32.15 and 27.12 µg m⁻³, respectively), which coincides with lower levels of NO₂, demonstrating the relationship between them. In the internal environment, locations 1 and 2 presented the highest average O₃, with 10.44 and 15.08 µg m⁻³, and points 3 and 4 with 4.95 and 1.70 µg m⁻³, respectively, highlighting the influence of the air transported into the internal environment. In relation to PM₁₀, the external environment (Point 4) presented a concentration variation of 24.51 to 93.6 µg m⁻³. For months with higher rainfall, the values were lower, as this condition favors the removal of pollutants from the atmosphere. Internally, concentrations ranged from 6.52 to 27.95 µg m⁻³. In order to verify the effectiveness of digital image analyses, a paired t-test was performed and the results were in agreement for all points, at a confidence level of 95%, which demonstrates its potential as a low-cost and easy-to-apply tool for the quantification of the atmospheric gases investigated.

Keywords: passive sampling. molecular absorption spectrophotometry. digital images. air pollution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reação entre Índigo Carmim e Ozônio.....	21
Figura 2: Reação envolvida na análise do NO ₂	22
Figura 3: Localização dos pontos de coleta.	26
Figura 4: Sistema de amostragem passiva: a) amostrador passivo comercial tipo Ogawa: (1) disco de teflon, (2) anel de teflon, (3) tela de aço inoxidável, (4) filtro impregnado, (5) tela de aço inoxidável, (6) tampa da extremidade do difusor; b) amostradores passivos tipo Ogawa dentro do suporte (PVC); c) suporte de PVC conectado a um bloco de concreto.	29
Figura 5: Etapas realizadas na impregnação dos filtros para coleta de NO ₂	30
Figura 6: Etapas realizadas na impregnação dos filtros para coleta do O ₃	31
Figura 7: Esquema do sistema usado para a aquisição das imagens digitais, a) Suporte 3D com orifícios para inserção de tubos de ensaio contendo a amostra e base para inserção do celular no momento da análise; b) Celular na base do suporte para a quantificação dos gases, utilizando o aplicativo “Color Grab”.	32
Figura 8: Suporte utilizado na obtenção de imagens digitais diretamente no papel, para a determinação de O ₃	33
Figura 9: Amostrador de grandes volumes usado na coleta de material particulado (MP10).	34
Figura 10: Etapas seguidas na coleta e determinação da concentração de material particulado (MP10).	35
Figura 11: Curvas analíticas para determinação de NO ₂ . a) análises usando espectrofotometria UV-Vis (540 nm); b) análises obtidas por imagens digitais (canais R, G e B).....	36
Figura 12: Curvas analíticas para determinação de O ₃ . a) análises usando espectrofotometria UV-Vis (610 nm); b) análises obtidas por imagens digitais em solução (canais R, G e B) e c) imagens digitais em papel.	37
Figura 13: Dados das concentrações de NO ₂ referentes aos meses de agosto de 2021 a agosto de 2022, nos pontos 1 (P1), 2 (P2), 3 (P3) e 4 (P4), no ambiente externo, analisadas por espectrofotometria UV-Vis em 540 nm.....	39
Figura 14: Dados das concentrações de NO ₂ referentes aos meses de agosto de 2021 a agosto de 2022, nos pontos 1 (P1), 2 (P2), 3 (P3) e 4 (P4), no ambiente interno, e analisadas por espectrofotometria UV-Vis em 540 nm.	41
Figura 15: Razão entre as concentrações de NO ₂ nos ambientes interno e externo (I/E) para os pontos de coleta.....	43
Figura 16: Dados das concentrações de O ₃ referentes aos meses de agosto de 2021 a agosto de 2022, nos pontos 1 (P1), 2 (P2), 3 (P3) e 4 (P4), no ambiente externo, e analisadas por espectrofotometria UV-Vis em 610 nm.....	44
Figura 17: Dados das concentrações de O ₃ referentes aos meses de agosto de 2021 a agosto de 2022, nos pontos 1 (P1), 2 (P2), 3 (P3) e 4 (P4), no ambiente interno, e analisadas por espectrofotometria UV-Vis em 610 nm.	47
Figura 18: Razão entre as concentrações de O ₃ nos ambientes interno e externo (I/E), para os pontos de coleta.....	49
Figura 19: Concentrações de O ₃ (µg m ³) obtidas no ponto 2, utilizando um ozonizador comercial. Amostras analisados por espectrofotometria de UV-Vis, imagens digitais no papel e em solução.	49
Figura 20: Comparação dos resultados obtidos por espectrofotometria UV-Vis e imagens digitais em solução e com a leitura diretamente no papel, para as	

médias de concentrações de: a) NO ₂ no ambiente externo, b) NO ₂ no ambiente interno, c) O ₃ no ambiente externo e d) O ₃ no ambiente interno.....	50
Figura 21: Concentração de MP ₁₀ (µg/m ³) no ponto 4, ambientes interno e externo.....	51
Quadro 1: Coordenadas geográficas e descrição dos pontos de coleta.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrões de qualidade do ar em relação a legislação brasileira.	23
Tabela 2: Parâmetros de desempenho analítico para análise de NO ₂	36
Tabela 3: Parâmetros de desempenho analítico para análise de O ₃	38
Tabela 4: Concentrações mínimas, máximas e médias de NO ₂ verificadas nos pontos de coleta no ambiente externo.	40
Tabela 5: Concentrações mínimas, máximas e médias de NO ₂ , para o ambiente interno, verificadas nos pontos de coleta.	41
Tabela 6: Concentrações mínimas, máximas e médias de ozônio, para o ambiente externo.	45
Tabela 7: Faixas de concentração e médias verificadas para o ozônio no ambiente interno.	47
Tabela 8: Dados médios de temperatura, velocidade dos ventos, direção predominante, precipitação acumulada e radiação solar, obtidos de agosto de 2021 a agosto de 2022.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos orgânicos voláteis
MP	Material Particulado
OMS	Organização Mundial da Saúde
SIMEPAR	Sistema de Tecnologia e Monitoramento Ambiental do Paraná.

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
Cm	Centímetro
cm ² s ⁻¹	Centímetro quadrado por segundo
H	Hora
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
HCl	Ácido Clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
HO	Radical hidroxil
mL	Mililitro
mol L ⁻¹	Mol por litro
mmol L ⁻¹	Milimol por litro
m s ⁻¹	Metro por segundo
NH ₃	Amônia
NH ₄ NO ₃	Nitrato de amônio
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO ₃	Radical nitrato
NO _x	Óxidos de nitrogênio
O ₃	Ozônio
μL	Microlitro
μm	Micrômetro
μg m ⁻³	Micrograma por metro cúbico.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Poluentes Atmosféricos	13
1.1.1	Material particulado	14
1.1.2	Dióxido de nitrogênio – NO ₂	15
1.1.3	Ozônio - O ₃	17
1.2	Amostragem	19
1.2.1	Amostragem ativa	19
1.2.2	Amostragem passiva	19
1.3	Análise de O₃ e NO₂	21
1.4	Padrões de qualidade do ar	22
1.5	Imagens digitais	23
2	OBJETIVO GERAL	25
2.1	Objetivos específicos	25
3	METODOLOGIA	26
3.1	Amostragem	26
3.2	Tratamento dos filtros para coleta de NO₂ e O₃	29
3.2.1	Impregnação para coleta de NO ₂	30
3.2.2	Impregnação para coleta de O ₃	30
3.3	Quantificação dos gases coletados	31
3.3.1	Determinação de NO ₂	31
3.3.2	Determinação de O ₃	32
3.3.3	Ozonizador comercial no ambiente interno.....	33
3.4	Comparação entre os métodos de análise	34
3.5	Análise do material particulado	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Curvas analíticas para determinação de NO₂ e O₃	36
4.2	Avaliações de NO₂ para o período estudado	38
4.3	Avaliações de O₃ para o período estudado	44
4.4	Espectrofotometria de absorção molecular (UV-Vis) e imagens digitais (ID)	50
4.5	Análises do material particulado (MP₁₀)	51
5	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	56

ANEXO A - Datos Meteorológicos	64
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é responsável por cerca de 7 milhões de mortes por ano, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), principalmente em cidades com grande fluxo de veículos, indústrias e demais atividades que possam gerar poluentes para a atmosfera. Em locais onde os índices de poluição são mais elevados, a população tem maior tendência em desenvolver inflamações crônicas, enfraquecendo as defesas das vias aéreas e, dessa maneira, possibilitando a entrada de agentes infecciosos (ORELLANO, *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2021; PRZYBYSZ, *et al.*, 2021). Os poluentes podem atingir e comprometer os sistemas respiratório e circulatório, e podem ser encontrados em outros órgãos do corpo humano, tais como fígado, rins e coração, podendo ocasionar doenças (BARAKAT *et al.*, 2020; ARAÚJO E ROSÁRIO, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

É importante destacar que a poluição pode ocasionar danos aos vegetais, pois alguns poluentes, em especial o ozônio, podem atacar o tecido vegetal, como os estômatos, que são estruturas encontradas nas folhas responsáveis pelas trocas gasosas das plantas com o meio. Como consequência, ocasionam machas esbranquiçadas e até mesmo a morte da célula, o que resulta em prejuízos econômicos, já que podem ocorrer perdas de safras (BAIRD e CANN, 2011; ROCHA *et al.*, 2014). Também está relacionada com chuvas ácidas, que ocasionam desequilíbrios nos ecossistemas, como diminuição na biodiversidade, danos a obras de arte, entre outros; além disso, pode contribuir para a formação do “smog” fotoquímico, intensificação do efeito estufa (aquecimento global), provocar danos aos materiais etc (SINGH, *et al.*, 2021; IONOV, *et al.*, 2022). Dessa forma, é considerável avaliar a concentração de poluentes atmosféricos, tais como material particulado (MP), óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O₃), monóxido de carbono (CO), COVs etc.

1.1 Poluentes Atmosféricos

Considera-se poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia, que pode se tornar nociva ao ser humano, a fauna ou a flora (BRASIL, 1990). Os poluentes podem ser classificados como primários, aqueles lançados diretamente no ar (SO₂, NO_x, CO, MP) e secundários, aqueles formados na atmosfera, através de reações na presença de determinadas substâncias químicas e em condições físicas adequadas, como SO₃ e O₃. Esses poluentes podem ser gerados pelos seres humanos, através

de indústrias, zonas de mineração, atividades agropecuárias, veículos automotores e de forma natural, através da poeira, atividades vulcânicas e spray marinho. Suas concentrações variam de acordo com a topografia, demografia, tipos de atividades humanas, condições meteorológicas etc. (BRAGA et al, 2005; TOMA, 2015; BRASIL, 2018; BAIRD e CANN, 2011).

1.1.1 Material particulado

O material particulado (MP) é constituído de partículas sólidas e líquidas que ficam em suspensão na atmosfera; suas fontes de emissão podem ser naturais ou antrópicas (ROCHA et al., 2009; BAIRD e CANN, 2011). Como fontes naturais, pode-se citar: spray marinho, poeira do solo e vulcões; emissões industriais, agropecuárias e decorrentes de processos de combustão, como veículos, merecem destaque como fontes antrópicas. O MP é classificado de acordo com o diâmetro médio das partículas (BRAGA et al., 2005; QUEIROZ et al., 2007; OLIVEIRA, et al., 2021).

Partículas totais em Suspensão (PTS) são aquelas com diâmetro abaixo de 50 μm (BRASIL, 2018, MACHADO, et al., 2019). O material particulado (MP_{10}) é composto por partículas com diâmetro abaixo de 10 μm , que são consideradas inaláveis; e que podem se depositar na superfície terrestre em decorrência da ação da gravidade (ROCHA et al., 2009; BRASIL, 2018; MACHADO, et al., 2019). Porém, quando ainda está no ambiente atmosférico, ele é prejudicial à saúde, pois pode ser introduzido nas vias respiratórias superiores e provocar doenças, cardiovasculares e respiratórias (BRAGA, et al., 2005; FUZZI, et al., 2015; GIRARD, 2016; MACHADO, et al., 2019; ORELLANO, et al., 2020).

Partículas com diâmetro abaixo de 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$) são classificadas como inaláveis finas ou respiráveis; podem ser geradas a partir de fontes primárias, como queima de combustíveis fósseis e de biomassa, e secundárias, a partir de reações químicas na atmosfera (QUEIROZ et al., 2007; GIRARD, 2016; LI, et al., 2022). Esse material pode alcançar longas distâncias e muitas vezes depositam-se em um ambiente bem longe de onde foram formadas; além disso, elas são prejudiciais à saúde podendo atingir os alvéolos pulmonares, ocasionando doenças respiratórias e cardíacas (PIU, et al., 2014; BRITO et al., 2018; PEIXOTO et al., 2020). Em cidades industrializadas, com fluxo intenso de veículos, essas partículas representam grande

preocupação, pois além dos efeitos adversos à saúde, elas podem diminuir a visibilidade atmosférica e afetar o clima regional e global (LI, *et al.*, 2016; LI, *et al.*, 2022).

Em relação ao ambiente, o MP pode ocasionar o aquecimento ou o resfriamento da atmosfera; partículas grandes e escuras absorvem a radiação solar, causando, desta forma, uma intensificação no efeito estufa (QUEIROZ *et al.*, 2007; ROCHA *et al.*, 2009). Por outro lado, partículas menores podem dispersar a radiação ou funcionar como núcleos de condensação de vapor d'água, contribuindo para a formação de nuvens e, assim, para a reflexão da radiação, o que provoca uma diminuição na temperatura (GIRARD, 2016; BAIRD e CANN, 2011).

A inalação do MP é preocupante não só pelo tamanho das partículas, mas também pela sua composição e capacidade de adsorver espécies químicas tóxicas, como elementos-traço e compostos orgânicos, reconhecidamente danosos. Nesse sentido, é importante avaliar não só a concentração de MP, mas também a sua composição. Dentre as espécies que podem estar associadas ao material particulado, pode-se citar alguns metais como o cádmio, cromo, níquel, chumbo, zinco e vanádio (BRITO *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

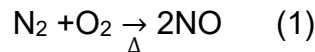
A coleta do MP em suspensão na atmosfera pode ser feita utilizando uma bomba para aspirar o ar e levar o particulado até um filtro que foi previamente pesado. A quantificação se dará pela subtração da massa do filtro antes e após a amostragem. Porém, para se identificar e quantificar determinadas substâncias e possíveis fontes de contaminação, necessita-se de uma análise mais detalhada do MP. Alguns marcadores possibilitam inferir sobre a provável origem do material particulado, por exemplo, K^+ , para queima de biomassa, Na^+ e Cl^- , estão relacionados ao spray marinho, NO_3^- e SO_4^{2-} , relacionados a combustão ou a poluentes secundários (FERREIRA, 2016; GIRARD, 2016).

1.1.2 Dióxido de nitrogênio – NO_2

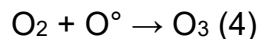
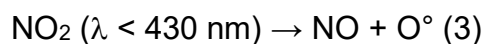
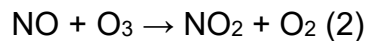
O dióxido de nitrogênio (NO_2), em condições ambientes, é encontrado na forma de gás que pode irritar os olhos e ocasionar inflamação pulmonar; além disso, exposições a concentrações mais elevadas podem ocasionar hipertensão, doenças cardíacas e cardiovasculares (OGEN, 2020). Ele pode ser encontrado no ambiente interno produzido por fontes, como fogões e fornos a gás, e por outros tipos de

aquecimento como aqueles que utilizam carvão e querosene, como combustíveis; além disso, ele também pode ser transportado para meios internos oriundo do externo (LELPO et al., 2019; KOZIELSKA et al. 2020; GRONTOFT, 2022). No ambiente externo, geralmente sua origem está relacionada a combustão de combustíveis fósseis em veículos; porém, pode ser gerado de forma natural, através de raios e por atividade microbiana no solo (LELPO et al., 2019; OGEN, 2020).

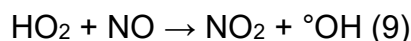
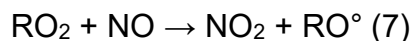
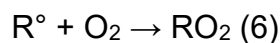
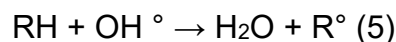
Importante ressaltar que o NO₂ participa, junto com COVs, de reações fotoquímicas que resultam na geração de poluentes secundários, como é o caso do ozônio troposférico, nitrato de peroxiacetila, material particulado etc. (ROCHA et al., 2009; GIRARD, 2016; CARVALHO, et al., 2018; OGEN, 2020). Esses produtos estão relacionados ao *smog* fotoquímico, que é um fenômeno verificado através da formação de uma neblina amarela-marrom, geralmente em dias quentes e com baixa umidade (ALVIM, 2013; GIRARD, 2016). A formação do *smog* fotoquímico pode ser resultado da combustão dos gases emitidos por veículos e demais atividades, industriais e agrícolas (ALVIM, 2013; TOMA, 2015), que em condições de alta temperatura favorecem a reação entre o nitrogênio e oxigênio presentes na atmosfera (reação 1).



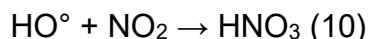
O óxido nítrico (NO) será oxidado a NO₂ (reação 2), que ao ser fotolisado gera oxigênio atômico (reação 3), o qual se combina com o molecular, formando O₃ (reação 4); desse modo, existe um balanço natural entre geração e remoção de O₃.



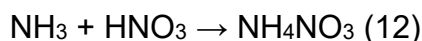
A presença de COVs favorece a formação de radicais, que serão responsáveis pela oxidação do NO a NO₂ (reações 5, 6, 7, 8 e 9). Dessa forma, uma importante via de remoção do O₃, conforme mostrado na reação 2, é minimizada (TEIXEIRA et al., 2009, TOMA, 2015, LIMA et al., 2021).



O dióxido de nitrogênio pode reagir com os radicais hidroxil, formando ácido nítrico. Esse ácido também pode ser gerado através da reação do NO₂ com a água (reações 10 e 11).



O ácido nítrico é um dos principais responsáveis pela chuva ácida que, por sua vez, pode ter impactos negativos em plantações, em decorrência da necrose de folhas, e em relação a mudança de pH do solo. Além disso, pode ocorrer a formação do nitrato de amônio, através da reação entre o ácido nítrico e a amônia presentes na atmosfera (reação 12).



Importante destacar que o material particulado secundário é constituído por partículas finas e, dessa forma, possui um tempo de residência maior na atmosfera, se tornando um dos mecanismos principais do transporte desses particulados a longas distâncias (FELIX e CARDOSO, 2004; TOMA, 2015).

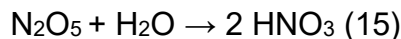
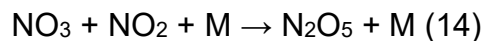
Outro ponto está relacionado ao efeito do NO₂ às plantas, pois ocorre diminuição da função da clorofila, resultando em manchas e lesão no tecido celular. Além disso, pode provocar danos ao patrimônio, como obras de arte. Ele é tóxico por inalação, atinge o sistema respiratório e pode levar à morte em concentrações acima de 500 ppm (em exposições de 2 a 10 dias); podendo apresentar alguns sintomas como tosse, bronquite crônica e aumento das doenças respiratórias agudas em pessoas expostas a este poluente (ROCHA, *et al.*, 2009; GRONTOFT, 2022; BELLA *et al.*, 2014).

1.1.3 Ozônio - O₃

O Ozônio é um componente muito importante, pois é um oxidante forte, com um alto potencial de redução ($E^\circ = 2,1 \text{ V}$), e bastante reativo na atmosfera, interferindo na qualidade do ar. Quando presente na estratosfera, age como um protetor em relação aos danos provocados pela radiação ultravioleta do Sol; porém, se torna um poluente em potencial quando está na troposfera. Vale ressaltar que a natureza possui mecanismos de limpeza do ar, ou seja, a presença de altas concentrações deste gás ocorre quando há uma liberação excessiva dos seus precursores (NO_x e COVs) para atmosfera (ROCHA *et al.*, 2009; KONDO *et al.*, 2015; HUNOVA, 2017).

A formação do O₃ na troposfera ocorre através de dois processos, um em relação a uma atmosfera poluída, através da reação entre o radical hidroxil e hidrocarbonetos, e outro em um meio com menos fontes de origem antrópica, a partir de COVs (eliminados por plantas), que por sua vez sofrem ataques de oxidantes atmosféricos (como °OH e RO°), produzindo NO₂, que é a molécula precursora do O₃. Vale ressaltar que o ozônio é responsável pelo início de todas as cadeias de oxidações primárias que ocorrem na atmosfera. O ozônio pode ser consumido durante o dia, assim como também pode ocorrer a sua recuperação através da reação de fotólise, conforme apresentado nas reações relacionadas ao NO₂ (TEIXEIRA et al., 2009).

Durante o período da noite, o O₃ participa de reações químicas importantes, como a geração de radicais nitrato (NO₃*), que são oxidantes relevantes para a química noturna, pois são facilmente fotolisados durante o dia e estão presentes em maiores concentrações à noite. Esses radicais, ao reagirem com NO₂, contribuem para a acidez das precipitações, através da formação do HNO₃, conforme reações 13 a 15 (LENZI et al, 2009, TEIXEIRA et al., 2009).



O O₃ tropoférico é encontrado em maiores concentrações no ambiente externo, pois no interno, normalmente, não existem grandes fontes geradoras, e o que é detectado neste meio é transportado advindo de local externo (HUNOVÁ, 2017; HUANG, *et al.*, 2019). Por isso, a razão interno/externo geralmente é baixa, podendo ocorrer algumas variações dependendo dos equipamentos que estão neste espaço (RIBEIRO, 2010; HUNOVÁ, 2017).

Estudos atuais apontam que o ozônio presente na troposfera aumentou significativamente em nível global durante o século 20; esse fato é preocupante, pois exposições prolongadas a este poluente podem ocasionar dificuldades respiratórias e fadiga, uma vez que ele age no tecido pulmonar humano (BAIRD, 2011; TYAGI et al., 2019). Além disso, é tóxico para as plantas, pois pode atacar os estômatos e conseqüentemente causar danos às folhas (como manchas brancas) e seu apodrecimento; também pode danificar as borrachas dos pneus e palhetas do para-brisa dos carros; isso ocorre porque o O₃ age em compostos orgânicos nas ligações duplas, ocasionando sua ruptura, e conseqüentemente o descolorimento e a quebra do material (GIRARD, 2016, HUNOVA, 2017; LIMA et al., 2021).

1.2 Amostragem

A amostragem é definida como a coleta de uma determinada quantidade de um material, onde sua composição irá representar o todo da espécie a ser analisada. Realizar a coleta por técnicas confiáveis é de suma importância para medidas de poluentes atmosféricos, pois essa etapa é uma das mais suscetíveis a erros. As amostragens para poluentes gasosos podem ser realizadas de forma ativa (contínua ou descontínua) e passiva (CRUZ e CAMPOS, 2008; ROCHA, et al., 2009).

1.2.1 Amostragem ativa

A amostragem ativa, em geral, demanda pouco tempo de coleta, quando comparada com a passiva e necessita de bombas e controladores de vazão. Nela o ar é succionado para dentro do equipamento que contém um material coletor. Medidores de vazão de ar são necessários, para que possa ser conhecido o volume total de ar coletado em um certo tempo. Esta técnica tem sido utilizada geralmente em diferentes tipos de análises de compostos voláteis, gases, tais como na determinação de gases e material particulado (SEETHAPATHY, *et al.*, 2008; BUCCO, 2010).

Na amostragem descontínua as amostras são coletadas por um período estabelecido, e após são encaminhadas para análise; em geral, os equipamentos são de fácil aplicação e baixo custo. Na amostragem contínua as amostras são coletas e analisadas por um instrumento colocado no local da coleta. Com ela é possível verificar a variação da concentração do poluente ao longo do período de medição (CRUZ E CAMPOS, 2008; SILVA, 2013).

1.2.2 Amostragem passiva

Na amostragem passiva são utilizados amostradores simples, cuja coleta é baseada na difusão molecular, ou seja, no movimento ao acaso das moléculas onde está presente o gás; além disso esses amostradores possibilitam que a coleta possa ocorrer em diversos lugares, pois além de não demandarem energia elétrica para o funcionamento, são de fácil transporte e manuseio (CRUZ e CAMPOS, 2008; ROCHA et al, 2009; FELIX et al., 2019).

A coleta com amostradores passivos é realizada em períodos mais longos (se comparados com a amostragem ativa), podendo em alguns casos chegar até 7 dias ou mais, em ambiente que não tenha perturbações e sem correntes de ar. Após este período, as amostras são recolhidas para a realização das análises. A concentração do gás pode ser determinada através da Lei de Fick (equação 1).

$$Q = \frac{D.C.\pi^2.r.t}{z} \text{ (Equação 1)}$$

Onde Q é a quantidade de substância coletada, D é o coeficiente de difusão do gás, C é a concentração do gás no ar, r é o raio do filtro de coleta, t é o tempo de amostragem e z é o caminho entre a extremidade superior do cilindro e o ponto onde está localizado o filtro coletor, ou seja, é o percurso do caminho de difusão. Essa técnica pode ser utilizada para diversos gases, desde que se obtenha superfícies coletoras eficientes (ROCHA et al., 2009; HUNOVÁ, 2017; FELIX et al., 2019).

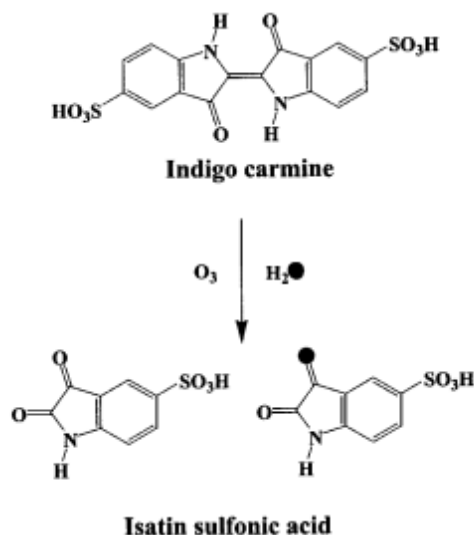
Amostradores passivos tipo Ogawa possuem formato de tubos cilíndricos, contendo uma tampa com orifícios para a difusão dos gases; onde um filtro é colocado entre duas telas de aço inoxidável com furos, para que a coleta seja homogênea. Esse amostrador já foi utilizado em estudos para a coleta de gases como SO₂, NO₂, O₃, amônia, dentre outros, proporcionando resultados próximos ou equivalentes a equipamentos oficiais de medição (PEREIRA et al., 2015; FRANCISCO, et al., 2016; HUNOVA, 2017). Felix et al (2019) realizaram um estudo com NO e NO₂ na cidade de Curitiba-PR, usando amostradores tipo Ogawa, para verificar a eficácia do coletor e utilizar a modelagem na avaliação da contribuição de possíveis fontes de contaminação. Os autores aplicaram um teste t para realizar a validação e obtiveram resultados concordantes (99,9% de confiança), ao comparar os dados com os obtidos pela estação de monitoramento da qualidade do ar, localizada em uma região central da cidade, que utiliza um analisador direto baseado em quimiluminescência. Souza et al (2021) realizaram a coleta de NO₂ com amostradores passivos, construídos com materiais de baixo custo, na cidade de Araraquara (São Paulo). A fim de comparar os resultados alcançados com o analisador de gases por quimiluminescência da CETESB, os pesquisadores utilizaram um teste t pareado e os dados concordaram, a 95% de confiança. Agbo et al. (2021) utilizaram amostradores passivos do tipo Radiello para realizar coletas de SO₂, NO₂ e O₃, em ambientes interno e externos na cidade de Nsukka (Nigéria), visando avaliar os ambientes quanto a poluição e

potenciais efeitos adversos ao ser humano; os autores encontraram resultados concordantes com o método oficial, visto que o amostrador utilizado é comercial e já foi utilizado por outros trabalhos mencionados pelos pesquisadores.

1.3 Análise de O₃ e NO₂

Existem métodos desenvolvidos para a análise do ozônio troposférico usando técnicas espectrofotométricas, eletroquímicas e cromatográficas, como o utilizado por Hunova et al. (2016), que coletaram O₃ com solução de nitrito e determinaram o nitrato gerado por cromatografia iônica. Outros estudos utilizaram o Índigo Carmim como agente impregnante, em que o ozônio presente no ambiente vai promover o descoloramento (em decorrência da quebra da molécula de Índigo Carmim pelo ozônio – Figura 1) do índigo diretamente proporcional à concentração do gás amostrado (KETTLE et al, 2004; ALVAREZ et al., 2020). Após a coleta, a determinação ocorre através da leitura das amostras, solubilizadas em água, em espectrofotômetro de absorção molecular, em comprimento de onda de 610 nm (FELIX et al., 2019, LIMA et al., 2021).

Figura 1: Reação entre Índigo Carmim e Ozônio.

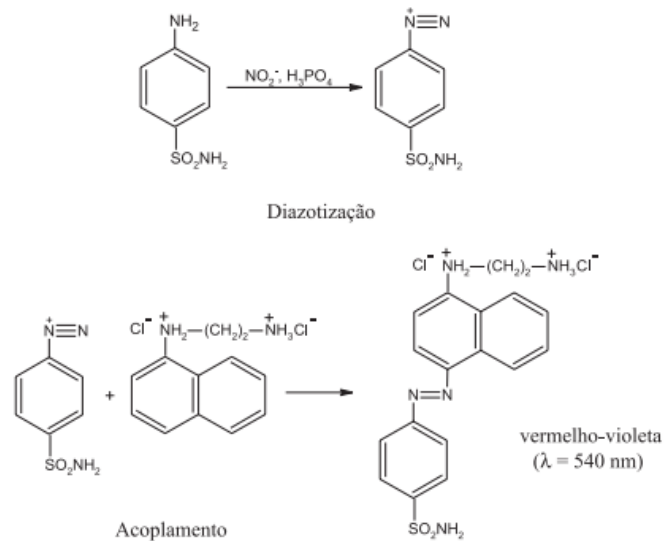


Fonte: Kettle et al, 2004.

Em alguns estudos a coleta de NO₂ é realizada utilizando trietanolamina como agente impregnante (CAMPOS et al, 2006; HUNOVA et al., 2016, FELIX et al., 2019). Após a amostragem, o NO₂ é quantificado como íon nitrito, através da reação (Figura

2) da amostra com o reagente de Griess-Saltman, resultando em uma coloração vermelha, cuja solução é posteriormente analisada em 540 nm (SALTZMAN, 1954).

Figura 2: Reação envolvida na análise do NO₂.



Fonte: Campos et al, 2006.

1.4 Padrões de qualidade do ar

A qualidade do ar é avaliada em relação a concentração e ao tempo de exposição a um determinado poluente. Em vários países já ocorre o monitoramento desses poluentes, tendo como finalidades a preservação da saúde humana, assim como da fauna, flora e dos materiais (BRASIL, 2018; ASGHAR, *et al.*, 2023). No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por estudar e propor medidas relacionadas a preservação do ambiente (BAIRD e CANN, 2011; BRASIL, 2018).

Na tabela 1 estão os padrões de qualidade do ar do O₃, NO₂ e MP₁₀, segundo o permitido pela legislação brasileira, publicados na resolução do CONAMA N° 491/2018. PI-1 corresponde ao padrão de qualidade do ar intermediário I, que entrou em vigor a partir da data da publicação da resolução; PI-2 é o padrão de qualidade do ar intermediário II; PI-3 é o padrão de qualidade do ar intermediário III e PF é o padrão final, que são os mesmos estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Os três últimos devem ser adotados de forma subsequente, levando em consideração os planos de controle de emissões atmosféricas e os relatórios de qualidade do ar.

Tabela 1: Padrões de qualidade do ar em relação a legislação brasileira.

Poluentes Atmosféricos	Período de Referência	PI – 1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PI – 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PI – 3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
O ₃	8h	140	130	120	100
NO ₂	1 hora	260	240	220	200
	Anual	60	50	45	40
MP ₁₀	24 horas	120	100	75	50
	Anual	40	35	30	20

Fonte: CONAMA, 2018.

1.5 Imagens digitais

Para a aquisição das imagens digitais, pode ser utilizado um dispositivo com um aplicativo com o modelo de cores RGB (do inglês, “Red”, “Green”, “Blue”), ou seja, as cores primárias, vermelho, verde e azul, já que as demais cores podem ser obtidas a partir das cores mencionadas; ao registrar a imagem, o sinal será convertido para as coordenadas RGB, variando entre 0,0,0, para a coloração preta e 255,255,255, para a coloração branca. De acordo com a cor da solução, os valores RGB serão diferentes, possibilitando a análise de diversos tipos de amostras. Importante destacar que um canal apresenta maior sensibilidade, sendo normalmente o escolhido para a quantificação de analitos em uma análise univariada. Este modelo se baseia no princípio que o olho humano faz a detecção das cores, pois o mesmo possui células sensíveis (cones) a estas 3 regiões do espectro (PACIORNIK *et al.*, 2006; BENEDETTI, 2013; PESSOA *et al.*, 2017; ALVAREZ *et al.*, 2020).

Alguns estudos apontam que análises realizadas através de imagens digitais ainda constituem um campo pouco estudado e que possui grandes vantagens em relação a sua utilização. É uma metodologia que demanda ferramentas de baixo custo e possui uma boa confiabilidade. Na literatura há trabalhos para a determinação de etanol em amostras de cachaça, adulteração em leites de vaca, massa de aspirina em comprimidos, dentre outros (PESSOA *et al.*, 2017; SANTOS, 2013; SILVA E BORGES, 2019). Alvarez *et al.* (2020) utilizaram imagens digitais em sua pesquisa com ozônio troposférico em Bandajoz (Espanha). A coleta de ozônio foi realizada a partir da sua reação com indigotrisulfonato de potássio, que resulta na degradação do corante. Os pesquisadores realizaram a captura das imagens (diretamente do papel filtro) a partir de uma câmera de celular e, após efetuarem o processamento através

do programa Matlab, exploraram os canais RGB. O método foi comparado com o espectrofotométrico (UV-Vis), por meio de um teste t pareado, não obtendo diferença estatística entre eles, a um nível de confiança de 95%. Souza *et al.* (2021) avaliaram a concentração de NO₂, através de coletas passivas e imagens digitais, realizando leituras diretas (canais RGB) dos filtros de celulose, através do aplicativo ImageJ, sem a necessidade de extração. A fim de verificar a correlação entre a leitura com espectrofotômetro UV-Vis (realizada nas amostras após a reação com o reagente de Griess-Saltzman e medidas em 540nm) e as imagens digitais, um teste t pareado foi aplicado, obtendo resultados concordantes, a 95% de confiança.

Existem modelos para a aquisição de imagens digitais que se baseiam nas cores utilizadas em impressoras, Ciano, Magenta e Yellow (CMY); as demais cores são obtidas a partir da absorção de luz através das camadas de tinta. Outro método relaciona três parâmetros, comprimento de onda, quantidade de luz branca e intensidade da cor. Ele é chamado de HSB (do inglês Hue, Saturation e Brightness) e relaciona matiz, saturação e brilho (PACIORNIK *et al.*, 2006; TILLEY, 2011; BENEDETTI, 2013).

Considerando as potencialidades analíticas relacionadas ao uso de imagens digitais e a demanda por métodos rápidos e de baixo custo, sua aplicação na avaliação de amostras ambientais, por exemplo, na determinação de gases atmosféricos, surge como uma ferramenta que possibilitará ampliar o conhecimento das condições de ambientes com diferentes características e níveis de poluição.

2 OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de NO₂, O₃ e MP₁₀ na atmosfera de Curitiba e Região Metropolitana e propor um método utilizando imagens digitais na quantificação dos gases avaliados.

2.1 Objetivos específicos

- Comparar os resultados obtidos entre os diferentes municípios;
- Comparar os dados por imagens digitais com os obtidos pelo UV-Vis;
- Coletar dados meteorológicos e correlacioná-los com as concentrações dos analitos.

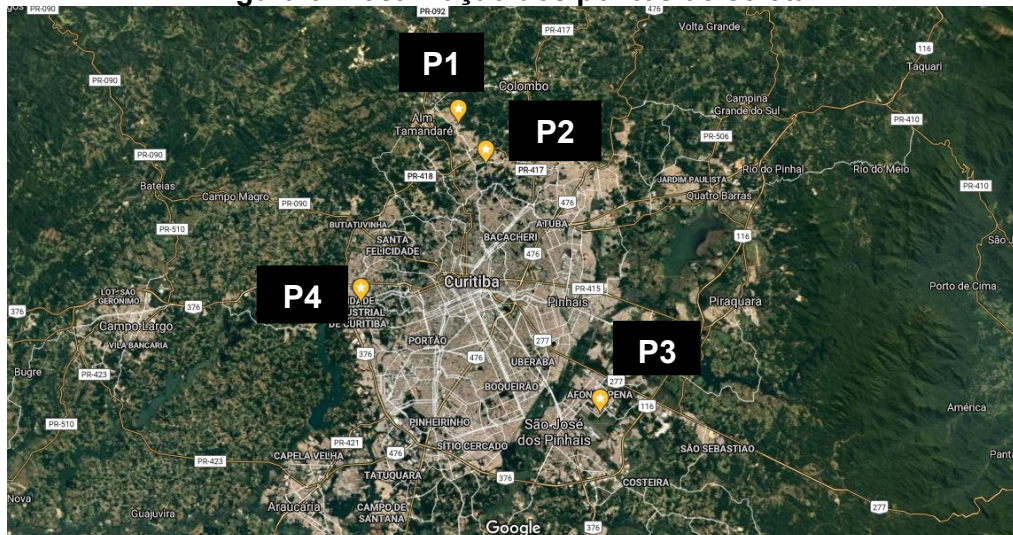
3 METODOLOGIA

3.1 Amostragem

As coletas foram realizadas mensalmente, de agosto de 2021 a agosto de 2022, em 4 sítios localizados em 3 municípios diferentes: São José dos Pinhais (um ponto), Almirante Tamandaré (dois pontos) e Curitiba (um ponto), nos ambientes internos e externos, conforme ilustrado na Figura 3. Eles foram denominados como:

- Ponto 1 (P1): Almirante Tamandaré,
- Ponto 2 (P2): Almirante Tamandaré,
- Ponto 3 (P3): São José dos Pinhais,
- Ponto 4 (P4): Curitiba.

Figura 3: Localização dos pontos de coleta.



Fonte: Google Maps.

No Quadro 1 estão apresentadas as coordenadas geográficas e a descrição dos ambientes internos e externos dos pontos onde foram realizadas as coletas.

Quadro 1: Coordenadas geográficas e descrição dos pontos de coleta.

Pontos de coleta	Coordenadas geográficas	Descrição do ambiente interno	Descrição do ambiente externo
1	-25.31811, -49.27745	Laboratório/sala de armazenamento de reagentes químicos sólidos e líquidos.	Região urbana periférica, com pavimentação, com uma área de invasão e

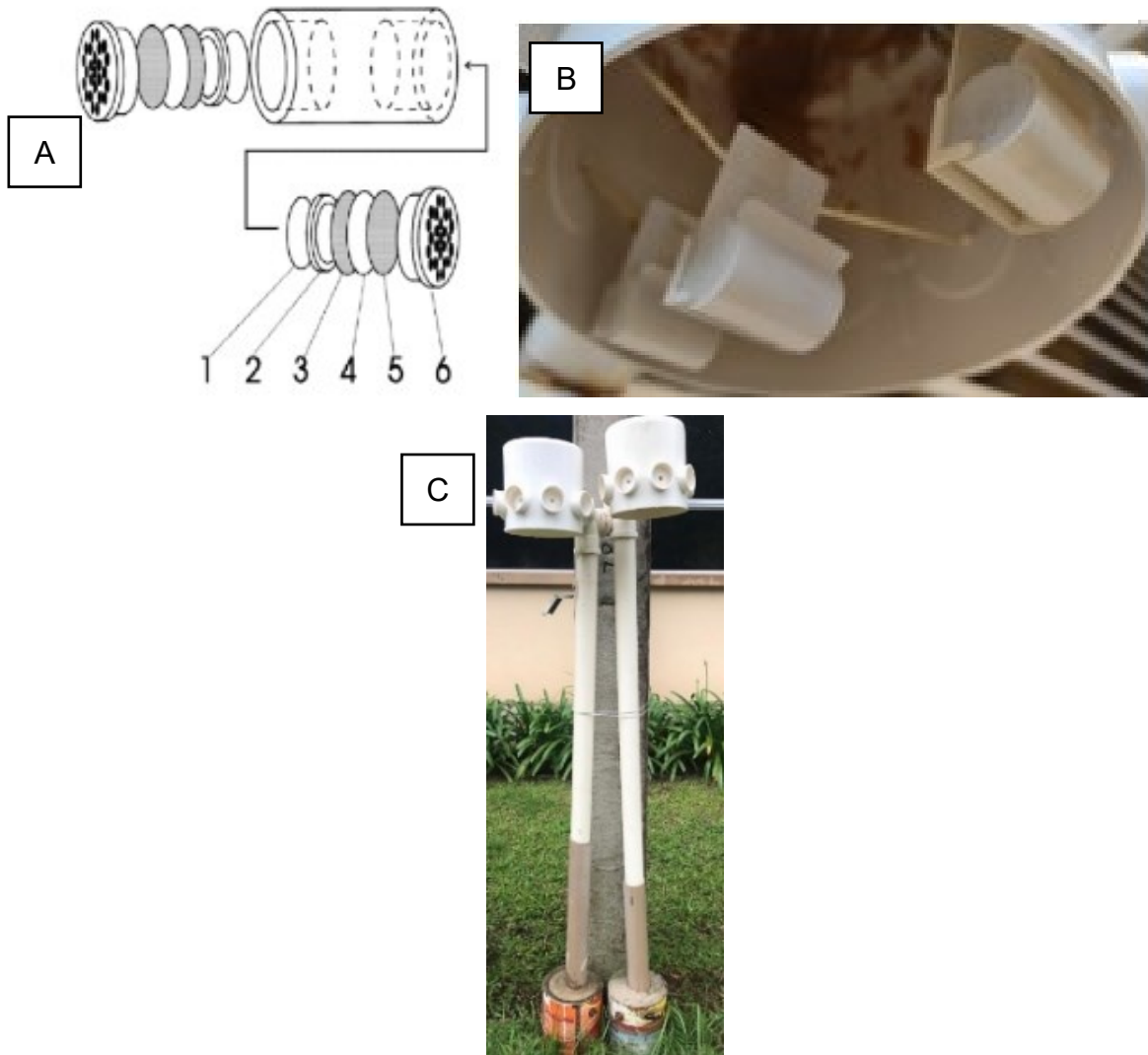
		Possui uma área de 12m ² , com pouca ventilação (duas janelas em apenas uma das paredes) e duas portas para acesso a dois laboratórios de aulas práticas.	uma linha férrea paralela; não possui um tráfego de veículos intenso, em decorrência de ser final de rua e está situada em um vale.
2	-25.34705, -49.25578	Cozinha com área de 12m ² (4x3m), possuindo uma janela, três acessos para outras dependências da casa e itens, como geladeira, armários e um fogão a gás (6 bocas), usado diariamente para o preparo de alimentos e bem próximo a janela. O ambiente possui também algumas plantas.	Região urbana com poucas casas, tráfego de veículos bem pequeno, situada em um vale e ao redor uma mata.
3	-25.52100, -49.16764	Cozinha com área de 10m ² (4x2,5m), possuindo uma janela, dois acessos para as demais dependências da casa e itens comuns a esse tipo de	Bairro residencial, próximo ao Aeroporto Afonso Pena e a uma oficina mecânica (durante o expediente, muito carros são testados). Nas imediações, há

		ambiente (o fogão tem 4 bocas).	também uma empresa fabricante de peças para ônibus e caminhões
4	25.44365, -49.35391	Laboratório de pesquisa em matrizes ambientais, da UTFPR, com área de 20 m ² (5x4m) e localizado no 1º andar do prédio. Possui seis janelas (em uma das paredes) e duas portas de acesso ao corredor. Esse local tem armários contendo reagentes químicos e são preparadas e manipuladas soluções. Além disso, são realizados experimentos de ensino e pesquisa.	UTFPR, situada em uma região urbana/universitária, com alto fluxo de veículos e próxima a um terminal de ônibus.

Fonte: A autora, 2023.

Para as coletas, foram utilizados amostradores passivos (Ogawa), com raio de 0,75 cm e caminho de difusão de 0,9 cm, os quais foram inseridos em um suporte (4 x 3 cm), e uma cobertura protetora de PVC foi utilizada para minimizar o efeito do vento, chuva e radiação solar direta. Esta proteção foi conectada a um bloco de concreto através de um tubo de PVC (1 m do solo), conforme Fig. 4.

Figura 4: Sistema de amostragem passiva: a) amostrador passivo comercial tipo Ogawa: (1) disco de teflon, (2) anel de teflon, (3) tela de aço inoxidável, (4) filtro impregnado, (5) tela de aço inoxidável, (6) tampa da extremidade do difusor; b) amostradores passivos tipo Ogawa dentro do suporte (PVC); c) suporte de PVC conectado a um bloco de concreto.



Fonte: Ogawa & Co., USA, Inc., 2006 e a autora, 2023.

Após testes preliminares, determinou-se que as coletas seriam em triplicata, por um período de 7 dias. Além disso, foram utilizados brancos de campo (para servirem de controle), que foram cobertos com papel alumínio e colocados no ambiente. O sinal analítico das amostras (média de $n=3$) foi subtraído da média dos sinais do controle (média de $n=3$).

3.2 Tratamento dos filtros para coleta de NO_2 e O_3

Para realização das coletas foram utilizados papéis filtro quantitativo, com diâmetro de 1,5 cm, os quais foram mergulhados em água ultrapura (Milipore Direct-

Q 5UV), 18,2 MΩ cm de resistividade, por um período de 24 horas; esta água foi trocada de 4 em 4 horas para descontaminar os filtros. Logo após, os papéis filtro foram tratados e impregnados com as soluções seletivas aos gases de interesse.

3.2.1 Impregnação para coleta de NO₂

Os filtros para coleta de NO₂ ficaram em solução impregnante (trietanolamina 11%, etilenoglicol 3,6% e acetona 25%) por 24 horas (UGUCIONE, *et al.*, 2009). Em seguida, foram retirados e levados ao dessecador por mais 24 horas; após completa secagem, foram colocados dentro dos amostradores passivos (Ogawa) e direcionados para os pontos de interesse (Figura 5). A coleta do NO₂ ocorre através da sorção do gás (na forma de nitrito) pela trietanolamina; a utilização de etilenoglicol facilita a umectação do meio, o que é fundamental para uma amostragem eficiente, e a acetona serve para eliminar a interferência de SO₂.

Figura 5: Etapas realizadas na impregnação dos filtros para coleta de NO₂.

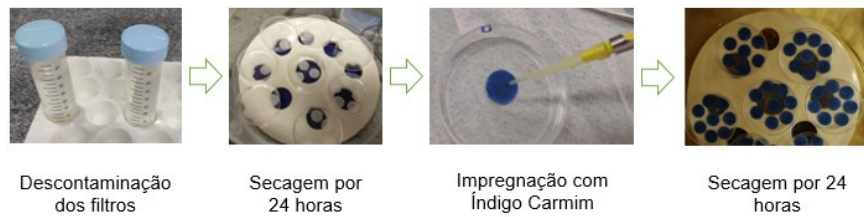


Fonte: a autora, 2023.

3.2.2 Impregnação para coleta de O₃

Após descontaminação com água ultrapura, os papéis filtro foram colocados em dessecador por 24 horas e em seguida procedeu-se a impregnação com 25μL de solução coletora de índigo carmim ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Esta solução foi preparada no momento do uso, com o índigo em uma mistura de etilenoglicol (serve como agente umectante) e água na proporção 1:1 v/v. Depois de finalizada a impregnação, os filtros foram levados novamente ao dessecador, por mais 24 horas, como ilustrado na Figura 6. Após, os amostradores foram montados e levados a campo para coleta.

Figura 6: Etapas realizadas na impregnação dos filtros para coleta do O₃.



Fonte: a autora, 2023.

3.3 Quantificação dos gases coletados

Após o período de coleta, as amostras foram tratadas e analisadas por espectrofotometria de absorção molecular e por imagens digitais.

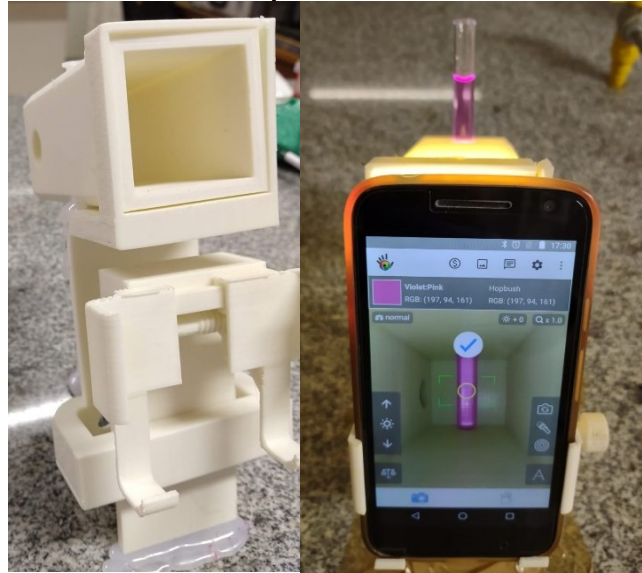
3.3.1 Determinação de NO₂

As amostras foram retiradas do amostrador, colocadas em tubos Falcon (25 mL) com 3 mL de água ultrapura e submetidas a agitação (em mesa agitadora) por 30 minutos. Em seguida foram adicionados 2 mL da solução colorimétrica, produzida a partir da reação de Griess-Saltzman (Saltzman, 1954), através da mistura de soluções de sulfanilamida 0,46 mol L⁻¹ e dicloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina 0,022 mol L⁻¹, na proporção 10:1 (FELIX, *et al.*, 2019). Essa solução ficou em repouso, no escuro, por 30 minutos, para o processamento da reação.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção molecular, UV-Vis (Varian, modelo Carry 50Conc), em um comprimento de onda de 540nm, e utilizando uma curva analítica de nitrito (NO₂⁻), com concentrações variando de 0,1 a 0,7 µg mL⁻¹ (Ogawa, 2006). Como a coleta é passiva, a Lei de Fick foi usada para a quantificação e o coeficiente de difusão considerado para o NO₂ foi de 0,1595 cm² s⁻¹ (MASSMAN, 1998). Após as análises espectrofotométricas, as amostras foram quantificadas por imagens digitais. Para isso foi utilizado um suporte (Figura 7.a), construído em impressora 3D, contendo 4 orifícios com diâmetros variados, que permite a inserção de tubos de ensaio com diferentes volumes, o que amplia sua possibilidade de uso. Além disso, este protótipo possui uma base (na parte da frente), onde é possível colocar um celular para a realização da análise. Os tubos de ensaio eram de vidro, com dimensões de 10x75mm. O celular usado na aquisição das leituras (marca Motorola, modelo G4 play) possui uma câmera traseira central de 13

megapixels. O aplicativo utilizado foi o “Color Grab” (obtido a partir do “Play Store”) (Figura 7.b) e as medidas foram realizadas com a lanterna (“flash”) do celular ligada.

Figura 7: Esquema do sistema usado para a aquisição das imagens digitais, a) Suporte 3D com orifícios para inserção de tubos de ensaio contendo a amostra e base para inserção do celular no momento da análise; b) Celular na base do suporte para a quantificação dos gases, utilizando o aplicativo “Color Grab”.

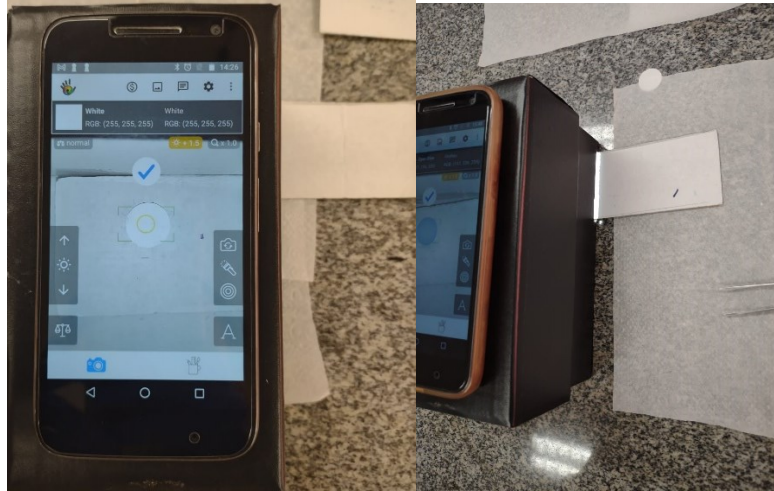


Fonte: a autora, 2023.

3.3.2 Determinação de O₃

A determinação do O₃ foi realizada por imagem digital diretamente do papel (Figura 8). Para isso, o suporte utilizado foi construído a partir de uma caixa de celular, possuindo dois orifícios: retangular na parte lateral (para possibilitar a entrada da amostra) e quadrado na parte frontal (para encaixar a câmera do celular). O celular e o aplicativo seguem modelos já descritos anteriormente. Para a quantificação, foi utilizada uma curva analítica, com concentrações de índigo carmim variando de 0,078 a 2,5 mmol L⁻¹.

Figura 8: Suporte utilizado na obtenção de imagens digitais diretamente no papel, para a determinação de O₃.



Fonte: a autora, 2023.

Após essas análises, os filtros foram tratados com 5 mL de água ultrapura, para a realização de medidas em 610 nm e por imagens digitais, utilizando os mesmos equipamentos descritos para o NO₂. Uma curva analítica, com concentrações de índigo carmim variando de 2,5 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, foi usada na quantificação e o coeficiente de difusão empregado para o O₃ foi de 0,1692 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (MASSMAN, 1998).

3.3.3 Ozonizador comercial no ambiente interno

Foram realizados testes para avaliar a influência de um ozonizador comercial, usado para a purificação do ar, no ambiente interno. Para isso, foi utilizado um equipamento (Marca Iza ar, modelo MeGT) com capacidade suficiente para volume de até 80 m³. Seguindo as recomendações do fabricante, o equipamento foi colocado a uma altura de 1,5 metros e mantido afastado de obstáculos (no mínimo 10 cm distante). O tempo de funcionamento sugerido era de 3 a 4 horas ou poderia deixar sempre ligado e com as janelas abertas. As coletas foram realizadas no ponto 2 (cozinha), e efetuadas amostragens em diferentes tempos (pré-estabelecidos após a realização de alguns testes). Para isso, o ozonizador ficou ligado por um período de 12h com a janela e porta abertas, e amostras foram retiradas em quadruplicata, após 2, 3, 4, 6, 8, 10 e 12 horas. Na sequência, as amostras foram colocadas em saquinhos plásticos, envolvidas com papel alumínio e armazenadas em geladeira até a realização das análises, conforme procedimentos já mencionados na análise de O₃.

3.4 Comparação entre os métodos de análise

A fim de verificar a eficiência das análises realizadas por imagens digitais, foi realizado o teste t pareado, que permite analisar pares de dados. O valor do teste estatístico é fornecido pela equação 2, onde \bar{d} é a diferença média, S_d é o desvio padrão da diferença e N é o número de amostras (Skoog *et al.*, 2006).

$$t = \frac{\bar{d} - \Delta_0}{\frac{S_d}{\sqrt{N}}} \quad (\text{Equação 2})$$

Os resultados de concentração obtidos por ID e UV-Vis foram comparados aplicando o teste t para cada ponto de coleta, considerando todos os meses avaliados.

3.5 Análise do material particulado

A coleta do material particulado (MP₁₀) foi realizada apenas no ponto 4 (UTFPR), usando um amostrador (Figura 9) de grande volume (Energética), a uma vazão de 1,13 m³ min⁻¹, por um período de 24h e filtros de fibra de vidro (Whatman, 20,3 x 24,5 cm), com porosidade de 0,3 μm.

Figura 9: Amostrador de grandes volumes usado na coleta de material particulado (MP10).



Fonte: A autora, 2023.

Antes e após cada coleta, o filtro foi colocado em dessecador por 24 horas, para retirar a umidade, e após este período foi pesado em balança analítica

(Shimadzu, modelo AUY 220) com precisão de 0,1 mg. A diferença entre as massas possibilitou a determinação da concentração do MP₁₀ (Figura 10). Nos demais pontos, houve a tentativa de realizar a coleta do material particulado através de amostradores de baixo volume (4 L min⁻¹ por 24h); porém como a quantidade de material coletado era muito pequena, não foi possível sua quantificação.

Figura 10: Etapas seguidas na coleta e determinação da concentração de material particulado (MP10).



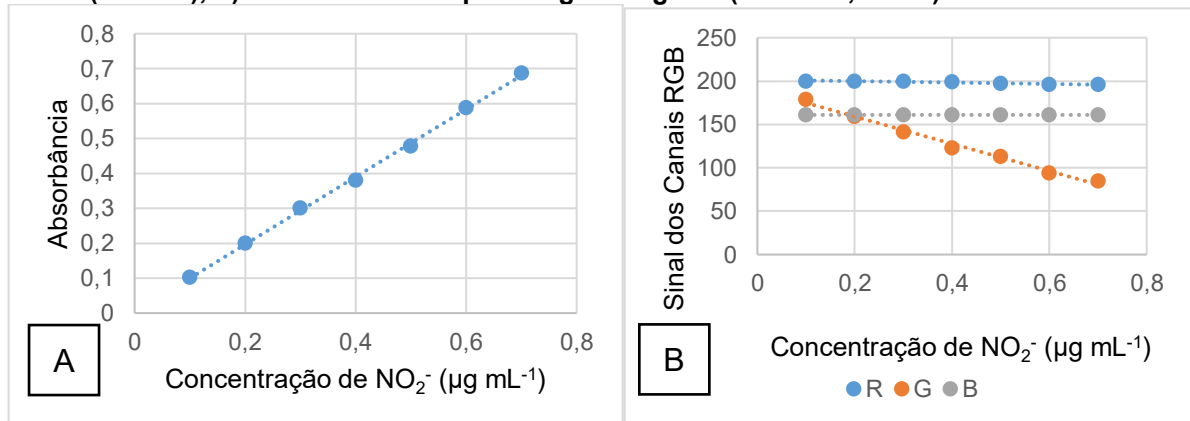
Fonte: a autora, 2023.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Curvas analíticas para determinação de NO₂ e O₃

Após a realização das leituras da curva analítica (construída em triplicata), obteve-se os gráficos da Figura 11.a utilizando o espectrofotômetro e Figura 11.b utilizando as imagens digitais, para as medidas de NO₂.

Figura 11: Curvas analíticas para determinação de NO₂. a) análises usando espectrofotometria UV-Vis (540 nm); b) análises obtidas por imagens digitais (canais R, G e B).



Fonte; a autora, 2023.

É possível observar uma relação linear entre o sinal analítico e a concentração de NO₂⁻, usando ambas as técnicas. Em relação às imagens digitais, os canais R e B mostraram pouca variação, enquanto o canal G apresentou uma maior inclinação, o que demonstra maior sensibilidade, sendo escolhido como sinal analítico a ser monitorado para as medidas de NO₂. Na Tabela 2 estão apresentadas as equações das curvas analíticas, coeficiente de correlação e limites de detecção e quantificação para análises com espectrofotometria UV-Vis e imagens digitais em solução.

Tabela 2: Parâmetros de desempenho analítico para análise de NO₂.

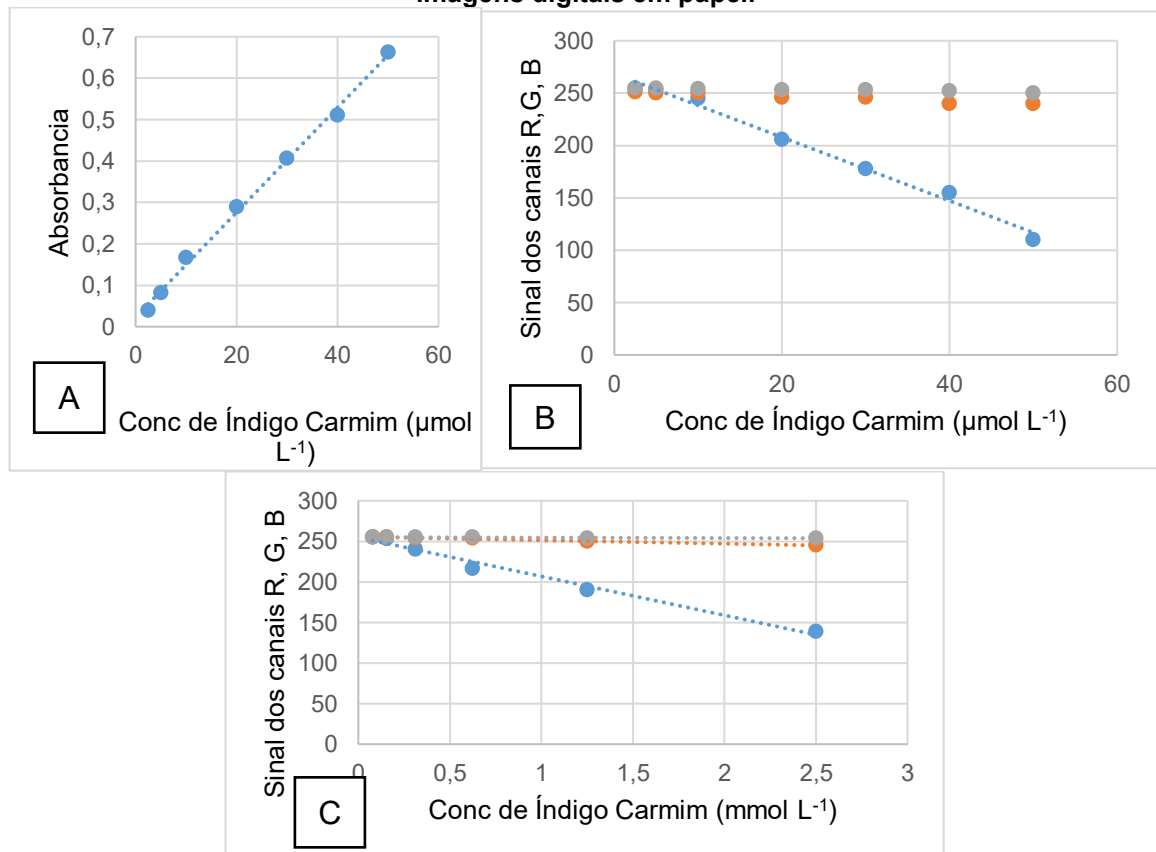
Parâmetro	Espectrofotometria UV-Vis	Imagens digitais em solução
Equação da reta	$A=0,9671[NO_2^-] + 0,0031$	$A=-157,14 [NO_2^-] +190,57$
Coeficiente de correlação	0,99	0,98
Limite de detecção (LD), µg m ⁻³	0,15	0,27
Limite de quantificação (LQ), µg m ⁻³	0,50	0,92

Fonte: a autora, 2023.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados como sendo 3 e 10 vezes o desvio padrão de 24 “brancos” de campo, respectivamente. Para as análises por espectrofotometria, foram obtidos LD e LQ de $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,50 \mu\text{g m}^{-3}$ e para as imagens digitais em solução $0,27 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,92 \mu\text{g m}^{-3}$, de NO_2 , ou seja, relativamente baixos, o que possibilita a aplicação do método mesmo em ambientes não impactados pelo NO_2 .

Na Figura 12 estão disponíveis as curvas analíticas, para o O_3 , obtidas por espectrofotometria e por imagens digitais, no papel e em solução.

Figura 12: Curvas analíticas para determinação de O_3 . a) análises usando espectrofotometria UV-Vis (610 nm); b) análises obtidas por imagens digitais em solução (canais R, G e B) e c) imagens digitais em papel.



Fonte: a autora, 2023.

Ao observar o comportamento dos sinais analíticos, para as imagens digitais, é possível constatar que os canais G e B mostraram pouca variação, enquanto o canal R mostrou uma maior oscilação decrescente, ou seja, maior sensibilidade, portanto foi utilizado como sinal analítico. Na Tabela 3 estão disponíveis a equação da reta, coeficiente de correlação e limites de detecção e quantificação para as curvas por espectrofotometria de absorção molecular e imagens digitais em solução e no papel.

Tabela 3: Parâmetros de desempenho analítico para análise de O₃.

Parâmetro	Espectrofotometria UV-Vis	Imagens digitais em solução	Imagens digitais em papel
Equação da reta	$y = 12660x + 0,0229$	$y = -3 \cdot 10^6 \cdot x + 268,58$	$y = -48020 \cdot x + 254,88$
Coefficiente de correlação	0,99	0,98	0,98
Limite de detecção (LD), $\mu\text{g m}^{-3}$	0,45	0,48	0,40
Limite de quantificação (LQ), $\mu\text{g m}^{-3}$	1,50	1,61	1,35

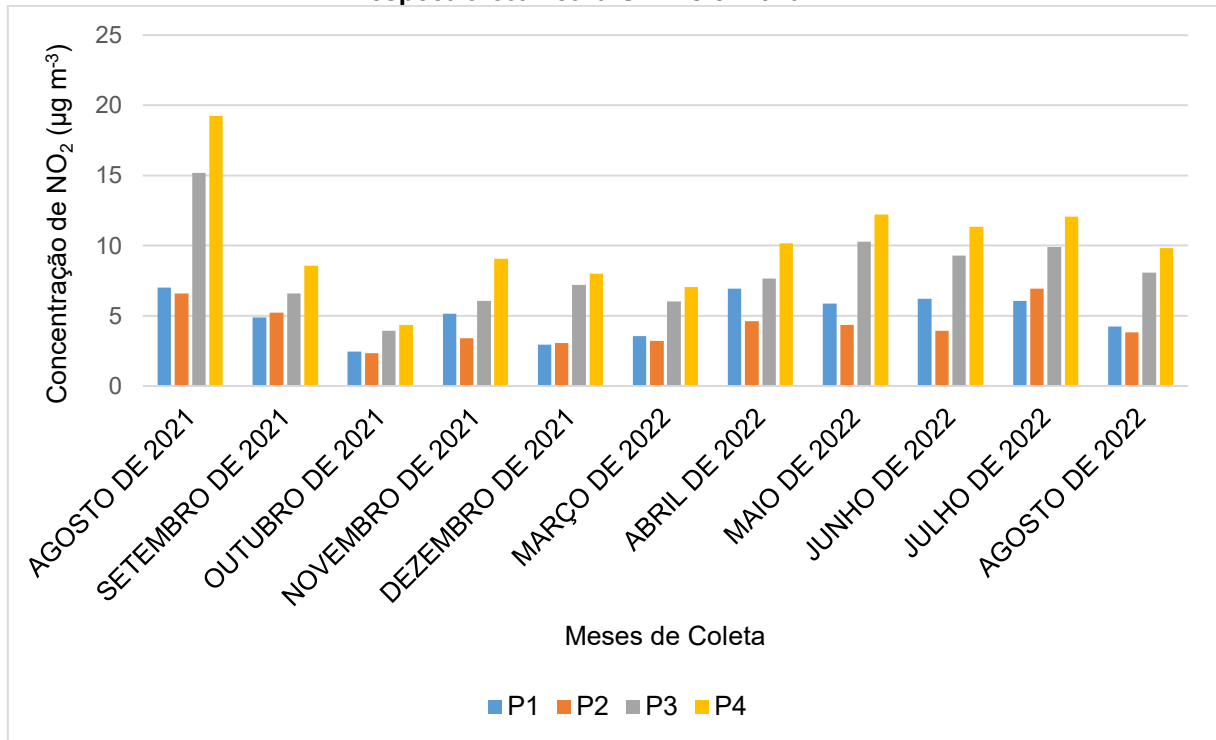
Fonte: a autora, 2023.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com o mencionado para o NO₂, onde foram obtidos para espectrofotometria UV-Vis 0,45 $\mu\text{g/m}^3$ (LD) e 1,50 $\mu\text{g/m}^3$ (LQ), para imagens digitais em solução 0,48 $\mu\text{g/m}^3$ (LD) e 1,61 $\mu\text{g/m}^3$ (LQ) e imagens digitais no papel 0,40 $\mu\text{g/m}^3$ (LD) e 1,35 $\mu\text{g/m}^3$ (LQ). Esses limites relativamente baixos possibilitam que o método seja usado em locais com concentrações menores, que são geralmente encontradas em ambientes internos, principalmente porque o ozônio é um gás normalmente oriundo do meio externo.

4.2 Avaliações de NO₂ para o período estudado

Na Figura 13 estão apresentados os dados relacionados as coletas de NO₂ realizadas no ambiente externo, durante o período de agosto de 2021 a agosto de 2022.

Figura 13: Dados das concentrações de NO₂ referentes aos meses de agosto de 2021 a agosto de 2022, nos pontos 1 (P1), 2 (P2), 3 (P3) e 4 (P4), no ambiente externo, analisadas por espectrofotometria UV-Vis em 540 nm.



Fonte: a autora, 2023.

As concentrações máximas obtidas para os pontos avaliados foram verificadas nos meses de outono e inverno, para P1 7,02 µg m⁻³, P2 6,94 µg m⁻³, P3 6,94 µg m⁻³, P4 19,27 µg m⁻³, que pode ser explicado pelo baixo índice pluviométrico (anexo A) verificado durante os meses de agosto 2021 e de maio a agosto de 2022, que variaram de 0 a 5,6 mm, bem abaixo se comparado aos demais meses. Este comportamento também foi verificado por Dedelé e Miskinyte (2016), com amostradores passivos distribuídos em Kaunas na Lituânia, que obtiveram uma concentração máxima de 28,4 µg m⁻³ no inverno. Saucy *et al.* (2018) também verificaram o mesmo desempenho em uma província do Cabo Ocidental na África do Sul, através de estações de monitoramento, obtendo na estação mais fria uma média de 27,9 µg m⁻³ de NO₂. Tularam *et al.* (2020) em suas pesquisas com amostradores passivos aplicados na cidade de Durban, África do Sul, encontraram concentrações mais elevadas no inverno, chegando a 25,8 µg m⁻³ de NO₂.

Na Tabela 4 estão as faixas de concentração e as médias para os pontos de coleta no ambiente externo.

Tabela 4: Concentrações mínimas, máximas e médias de NO₂ verificadas nos pontos de coleta no ambiente externo.

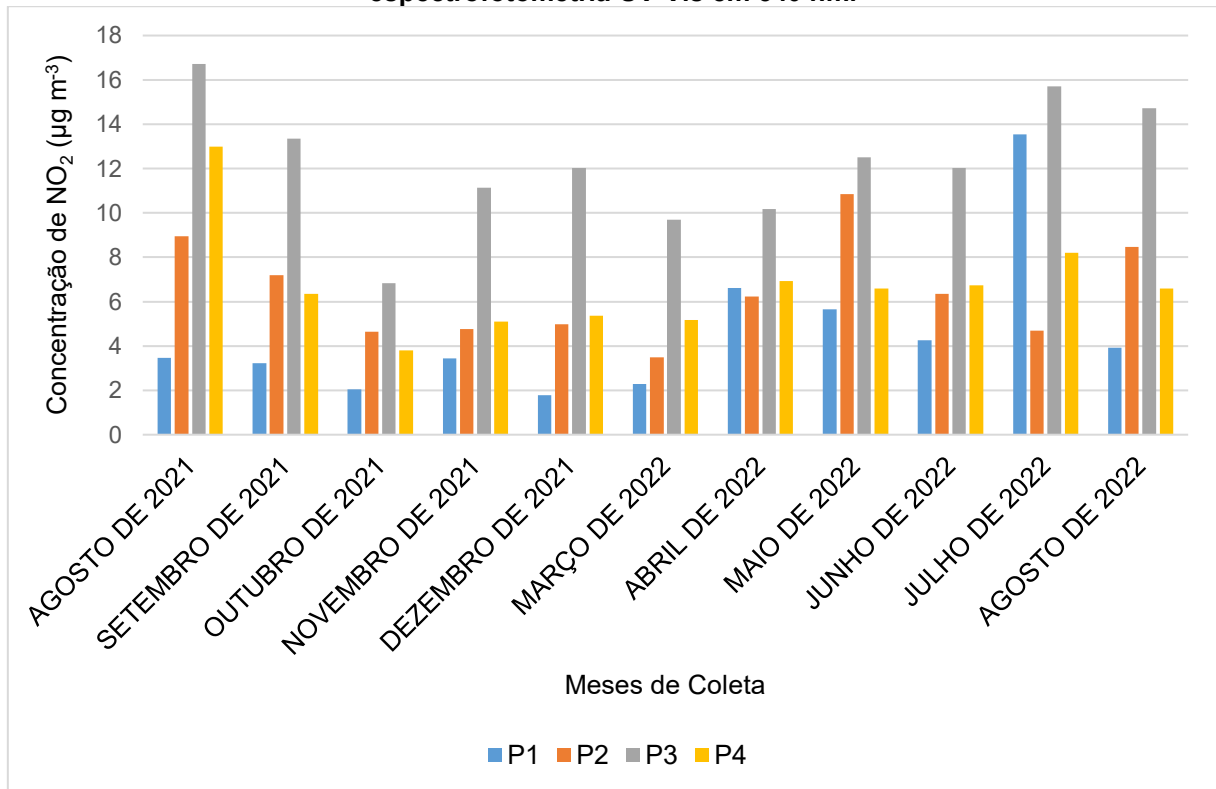
Ponto	Faixa de concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$)
1	2,45 – 7,02	5,03
2	2,35 – 6,94	4,32
3	3,93 – 15,20	8,20
4	4,36 – 19,27	10,17

Fonte: a autora, 2023.

Pode-se observar que os pontos 3 e 4, situados respectivamente em São José dos Pinhais e Curitiba, apresentaram concentrações máximas mais elevadas do que as registradas nos demais pontos. Importante destacar que ambos estão localizados em uma área industrializada e com maior fluxo de veículos, resultando em uma maior emissão de óxidos de nitrogênio. Bozkurt *et al.* (2018), em seu estudo realizado em Duzce na Turquia, utilizando amostradores passivos com períodos de coleta de 2 semanas, obtiveram concentração de NO₂ de 25,16 $\mu\text{g m}^{-3}$ em locais com as mesmas características. Santos e Souza (2018), usando amostradores passivos, obtiveram concentrações variando de 14,2 a 19,42 $\mu\text{g m}^{-3}$, em um ambiente universitário localizado em Araras - SP. Felix *et al.* (2019) em seus estudos realizados em onze pontos da cidade de Curitiba, utilizando amostradores passivos do tipo Ogawa e modelagem, concluíram que emissões veiculares constituem a principal fonte de NO_x na região. Nesse trabalho, concentrações de NO₂ acima de 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ foram obtidas em locais com o tráfego mais intenso. Kiros *et al.* (2016) também estabeleceram correlação entre os dados obtidos e o local de coleta. Os autores, em sua pesquisa utilizando amostradores tipo Ogawa, no vale de Kathmandu no Nepal, obtiveram concentrações máximas de NO₂ de 25,8 $\mu\text{g m}^{-3}$, reforçando a contribuição dos veículos. Os pesquisadores também observaram que em regiões suburbanas, onde a circulação de veículos era pequena e o local era situado em um vale, o valor médio encontrado foi de 7,0 $\mu\text{g m}^{-3}$. Esses resultados corroboram com os obtidos no presente estudo, nos pontos 1 e 2, cujas concentrações médias foram de 5,03 e 4,32 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Importante ressaltar que os locais em análise apresentam características semelhantes, já que ambos estão situados em região metropolitana (suburbana) e em um vale.

Na Figura 14 estão disponíveis as concentrações de NO₂, em µg m⁻³, obtidas no ambiente interno, de agosto de 2021 a agosto de 2022.

Figura 14: Dados das concentrações de NO₂ referentes aos meses de agosto de 2021 a agosto de 2022, nos pontos 1 (P1), 2 (P2), 3 (P3) e 4 (P4), no ambiente interno, e analisadas por espectrofotometria UV-Vis em 540 nm.



Fonte: a autora, 2023.

As máximas concentrações de NO₂ foram obtidas em meses de outono e inverno, sendo 13,55 µg m⁻³ para o P1 no mês de julho 2022, 10,86 µg m⁻³ para o P2 no mês de maio 2022, 16,72 µg m⁻³ para o P3 e 13,00 µg m⁻³ para o P4, ambos no mês de agosto de 2022. Geralmente com o clima mais frio a tendência é de os ambientes ficarem fechados, aumentando assim a concentração do poluente no meio onde é gerado, o que já foi observado por outros autores, como Mullen *et al* (2016), Agbo *et al.* (2021) e Grontoft (2022), que mostraram que a pouca troca de ar pode implicar no aumento na concentração do poluente no ambiente interno.

Na Tabela 5 estão disponíveis as concentrações mínimas, máximas e médias obtidas para o NO₂ no ambiente interno.

Tabela 5: Concentrações mínimas, máximas e médias de NO₂, para o ambiente interno, verificadas nos pontos de coleta.

Ponto	Faixa de concentração (µg m ⁻³)	Concentração média (µg m ⁻³)

1	1,77 – 13,55	4,56
2	3,5 – 10,86	6,41
3	6,84 – 16,72	12,26
4	3,8 – 13,00	6,71

Fonte: a autora, 2023.

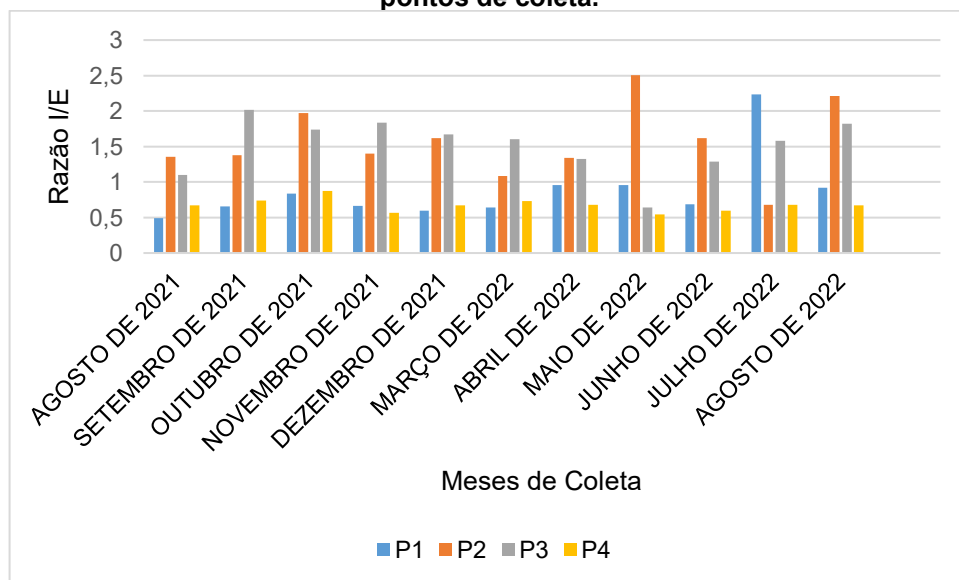
No Ponto 1, a concentração média foi a mais baixa entre os locais avaliados (4,56 $\mu\text{g m}^{-3}$). Cabe destacar que o ambiente não possuía nenhuma fonte geradora de NO_2 e as janelas ficavam o tempo todo abertas, podendo parte do gás avaliado ser proveniente do ambiente externo, assim como observado por outros autores. Bhat *et al.* (2022), em suas pesquisas com amostradores passivos em um ambiente universitário, localizado em Eskisehir, na Turquia, encontraram valores de NO_2 de 3,57; 3,63 e 4,21 $\mu\text{g m}^{-3}$ para laboratórios, destacando que os locais eram pouco utilizados e a coleta foi realizada no período da pandemia da COVID-19, o que justifica os resultados obtidos.

Em relação as coletas realizadas nas cozinhas, o ponto 2 apresentou concentração máxima de 10,86 $\mu\text{g m}^{-3}$, valor abaixo do registrado no ponto 3, que foi de 16,72 $\mu\text{g m}^{-3}$. Esta variação pode estar relacionada ao tempo de uso e ao local onde o fogão (principal meio de emissão de NO_x) está situado, pois ele fica embaixo de uma janela que está durante a maior parte do dia aberta, favorecendo a saída do poluente. O mesmo não ocorre no ponto 3, em que o espaço de coleta permanece a maior parte do tempo fechado, dificultando a dispersão do poluente, assim como verificado por Agbo *et al.* (2021) em um estudo realizado em cozinhas com pouca ventilação. Lelpo *et al.* (2019) realizaram em Taranto (Itália) uma pesquisa com NO_2 , utilizando amostradores passivos do tipo Radielo para coleta no ambiente externo e interno de uma residência, obtendo concentrações máximas variando de 7,89 $\mu\text{g m}^{-3}$ a 11,58 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os autores justificaram a concentração mais baixa por se tratar de um ambiente ventilado, o que possibilita a dispersão do poluente. Ademais, os pesquisadores destacaram que a poluição em ambientes internos pode causar efeitos adversos à saúde dos habitantes. Kozielska *et al.* (2020) verificaram valor de NO_2 máximo de 24,69 $\mu\text{g m}^{-3}$ em cozinhas avaliadas em Silésia, na Polônia, utilizando amostradores passivos. Os autores também observaram que os locais mais utilizados e pouco ventilados apresentavam valores mais altos para o gás avaliado.

No ponto 4 foi obtida uma concentração máxima de NO_2 de $13,00 \mu\text{g m}^{-3}$, podendo ser grande parte proveniente do ambiente externo, já que o local de coleta não possuía fontes que pudessem favorecer a formação do poluente em discussão.

A fim de verificar a interferência do poluente oriundo do ambiente externo, estabeleceu-se a razão entre as concentrações obtidas nos dois meios, interno/externo (I/E), onde valor acima de 1 é indicativo do poluente presente no ambiente interno ser emitido no local (AGBO *et al.*, 2021; VU *et al.*, 2022). Na Figura 15 é possível verificar os resultados referentes a estes estudos nos pontos de coleta.

Figura 15: Razão entre as concentrações de NO_2 nos ambientes interno e externo (I/E) para os pontos de coleta.



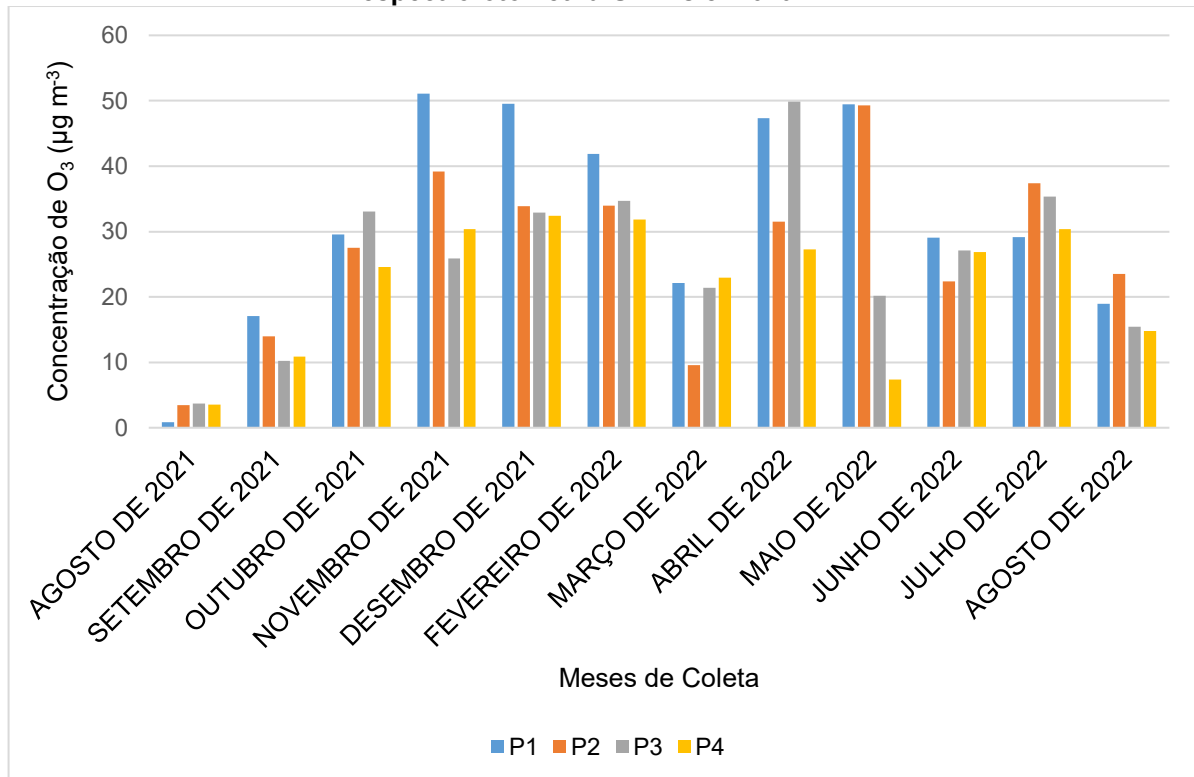
Fonte: a autora, 2023.

Nos pontos 1 e 4, a razão I/E foi mantida abaixo de 1, evidenciando a influência do NO_2 externo no interno. Nos pontos 2 e 3 a razão foi maior que 1, o que confirma a influência das fontes internas de emissão, o que já era esperado, uma vez que ambos os locais são cozinhas, ambientes que possuem equipamentos geradores de NO_x . Esses dados são consistentes com Vu *et al.* (2022), que encontraram uma razão I/E maior que 1 para cozinhas avaliadas com sensores de medição em Londres. Outros autores, como Lelpo *et al.* (2019), Kozielska *et al.* (2020) e Agbo *et al.* (2021), também verificaram que as razões I/E indicam que o poluente analisado em cozinhas não é proveniente do ambiente externo e destacaram que níveis mais elevados do gás avaliado podem ser capazes de provocar doenças respiratórias (como asma) através da inalação por tempo prolongado (YUE *et al.* (2017).

4.3 Avaliações de O₃ para o período estudado

Na Figura 16 estão mostradas as concentrações de ozônio no ambiente externo, referentes aos meses de agosto de 2021 a agosto de 2022.

Figura 16: Dados das concentrações de O₃ referentes aos meses de agosto de 2021 a agosto de 2022, nos pontos 1 (P1), 2 (P2), 3 (P3) e 4 (P4), no ambiente externo, e analisadas por espectrofotometria UV-Vis em 610 nm.



Fonte: a autora, 2023.

É possível observar que nos meses mais quentes, os pontos avaliados apresentaram maiores concentrações de ozônio, chegando a uma máxima de 51,06 µg m⁻³ em novembro de 2021. Esses dados corroboram com análises realizadas por Swartz *et al.* (2020), que encontraram 78,2 µg m⁻³ de ozônio em meses com temperaturas mais altas (primavera/verão), utilizando amostradores passivos no sul da África. Os autores justificaram o aumento da concentração devido ao favorecimento da reação para a formação do ozônio troposférico. Bozcurt *et al.* (2018), utilizando amostradores passivos em Duzce na Turquia, verificaram uma máxima de 93,79 µg m⁻³ do poluente no verão. Rahman *et al.* (2019), em suas pesquisas realizadas em Guangzhou na China, obtiveram uma concentração mínima de 43,66 µg m⁻³ e máxima de 142,63 µg m⁻³ de O₃ na primavera e no verão respectivamente, relacionando a formação deste poluente com a radiação UV da luz solar e com a temperatura, ou seja, em estações mais quentes e com maior incidência solar,

normalmente a concentração é maior. Khaniabadi *et al.* (2018) também correlacionaram concentrações maiores de O₃ com meses mais quentes com maior incidência de Sol (74,7 µg m⁻³), em cidade poluídas no Irã.

Em outubro de 2021 e março de 2022, as concentrações de O₃ foram mais baixas do que as obtidas para os meses de verão e primavera. Esse comportamento pode ser justificado pela precipitação pluviométrica, pois a precipitação acumulada (anexo A) foi de 40,0 e 37,2 mm, máximos encontrados ao longo dos meses avaliados, respectivamente, favorecendo a remoção de poluentes; a radiação solar observada foi de 276,12 e 290,0 W/m², valores mais baixos encontrados para os meses apreciados, diminuindo a formação de O₃ (RIBEIRO, et al., 2015; FREIRE, et al., 2018; JADOON, et al., 2022). No mês maio (outono) é possível observar um pico nas concentrações, principalmente nos pontos 1 e 2, proveniente possivelmente do período seco característico desta estação. O índice pluviométrico (anexo A) foi de 0 mm, o que favorece a presença do poluente neste ambiente, uma vez que o mesmo não é removido do meio.

Na Tabela 6 estão disponíveis as concentrações mínimas, máximas e médias para o O₃ no ambiente externo.

Tabela 6: Concentrações mínimas, máximas e médias de ozônio, para o ambiente externo.

Ponto	Faixa de concentração (µg m⁻³)	Concentração média (µg m⁻³)
1	0,84 – 51,06	32,15
2	3,42 – 49,32	27,12
3	3,68 – 49,88	25,82
4	3,56 – 32,41	21,93

Fonte: a autora, 2023.

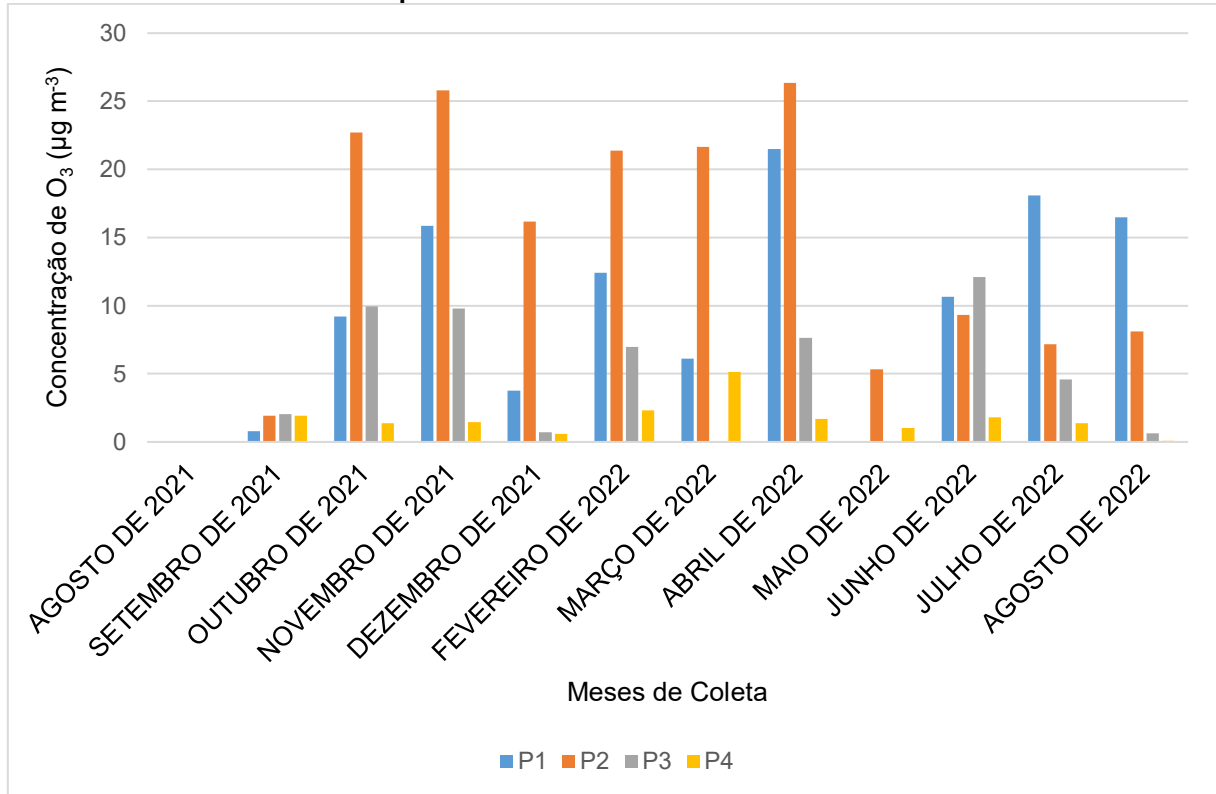
Os pontos 1, 2 e 3 apresentaram maiores concentrações, 51,06 µg m⁻³; 49,32 µg m⁻³ e 49,88 µg m⁻³ para o O₃. Esses valores podem ser justificados pelo fato dos locais 1 e 2 terem pouca circulação de veículos, conseqüentemente menor emissão de NO, produto da queima de combustíveis, para consumir o O₃ (MONTE *et al.*, 2017). Outro ponto a ser destacado é a vegetação mais densa, que possui nos arredores dos pontos, já que as plantas podem emitir COVs, que por sua vez sofrem ataques de oxidantes atmosféricos produzindo NO₂, responsável pela reação de dissociação fotoquímica, que por fim gera ozônio.

Bozkurt *et al.* (2018) em suas pesquisas com O₃, realizadas em Duzce (Turquia), utilizando amostradores passivos, também verificaram concentrações maiores (51,68 µg m⁻³) em região com mais vegetação e pouco tráfego de veículos. Swartz *et al.* (2020) também verificaram o mesmo comportamento, ou seja, maior concentração de ozônio em local com menor movimento de carros e maior quantidade de vegetação, usando amostradores passivos na África do Sul, obtendo valores máximos da ordem de 95 µg m⁻³.

O ponto 4 apresentou menor concentração de ozônio, podendo estar relacionado com maiores emissões de NO, o que leva a redução de O₃, já que ele é consumido principalmente pelo NO. Zoran *et al.* (2020), em suas pesquisas com poluentes em Milão (Itália), nos meses de janeiro a abril de 2020 (durante a pandemia de COVID-19), verificaram menores concentrações de O₃ em janeiro e fevereiro, que é o período em que foi decretado o “lockdown”, diminuindo a circulação de veículos e, conseqüentemente, a concentração de NO.

Na Figura 17 estão disponíveis as concentrações de ozônio no ambiente interno, durante os meses de agosto de 2021 a agosto de 2022.

Figura 17: Dados das concentrações de O₃ referentes aos meses de agosto de 2021 a agosto de 2022, nos pontos 1 (P1), 2 (P2), 3 (P3) e 4 (P4), no ambiente interno, e analisadas por espectrofotometria UV-Vis em 610 nm.



Fonte: a autora, 2023.

Após a análise dos dados, é possível observar alguns picos de concentração ao longo dos meses avaliados. Porém, não foi possível verificar uma tendência sazonal, já que grande parte do O₃ é oriundo do ambiente externo e, para que isso ocorra, deve-se levar em consideração o tempo em que as janelas e portas ficaram abertas, além do seu tamanho. Nos pontos 1 e 2 foram obtidas, em grande parte dos meses, concentrações maiores, uma vez que ambos os locais permaneciam mais tempo com a janela aberta. O mesmo não ocorreu para o P3 (que apresentou poucos picos) e P4.

Na Tabela 7 estão apresentadas as concentrações e médias verificadas para os pontos no ambiente interno.

Tabela 7: Faixas de concentração e médias verificadas para o ozônio no ambiente interno.

Ponto	Faixa de concentração (µg m ⁻³)	Concentração média (µg m ⁻³)
1	0 – 18,08	10,44
2	0 – 26,34	15,08

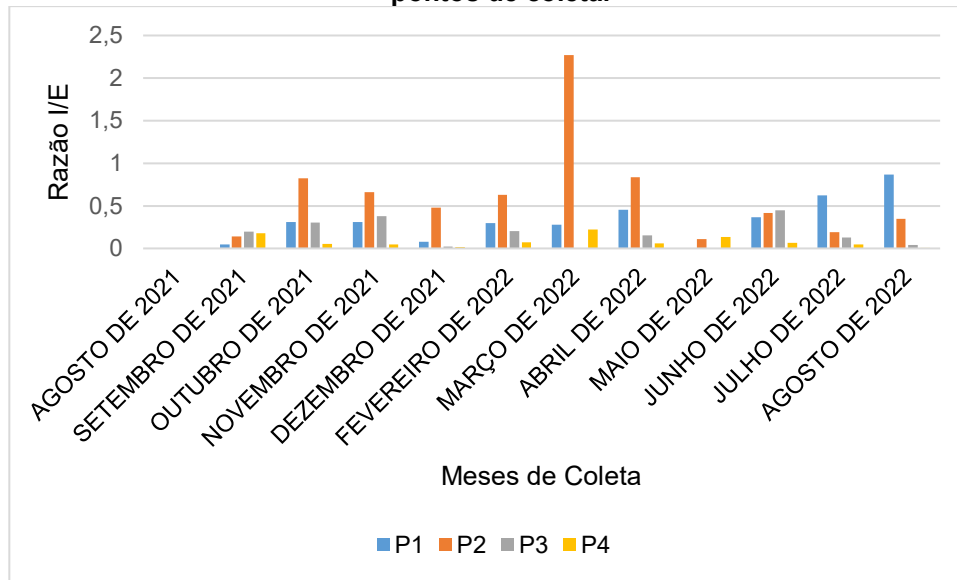
3	0 – 12,09	4,95
4	0 – 5,12	1,70

Fonte: a autora, 2023.

Os pontos 1 e 2 apresentaram maiores concentrações máximas de O₃ (18,08 e 26,34 µg m⁻³, respectivamente). Comportamento válido para os locais em discussão, pois as janelas desses ambientes ficam sempre abertas (ponto 1) e fechadas apenas à noite (ponto 2), favorecendo que parte do O₃ oriundo do ambiente externo entre para o interno. Sarica et al. (2022), em seu estudo realizado para o O₃ em cozinhas na região da Turquia, obtiveram concentrações que variaram de 6,18 a 22,10 µg m⁻³, apontando o ar transportado para dentro do ambiente como principal fonte do O₃, já que ele não é produto direto da combustão e grande parte dele provem do ambiente externo (SIPONEN, et al., 2019; AGBO, et al., 2021). Em contrapartida, as janelas dos pontos 3 e 4 passavam a maior parte do tempo fechadas, inviabilizando a entrada do poluente. Bhat *et al.* (2020), utilizando amostradores passivos no período da pandemia de COVID-19 em um ambiente universitário, localizado em Eskisehir, na Turquia, obtiveram concentração média de 5,47 µg m⁻³, em um dos laboratórios analisados. Os autores correlacionaram estes dados obtidos a ventilação reduzida, já que a maior parte de ozônio é proveniente de ambientes externos.

Alguns autores como Agbo *et al.* (2021) e Huang *et al.* (2019), utilizaram a razão interno/externo, onde valores abaixo de 1 demonstram a interferência do poluente proveniente do ambiente externo no interno. Na Figura 18 é possível verificar essas medidas para o ozônio.

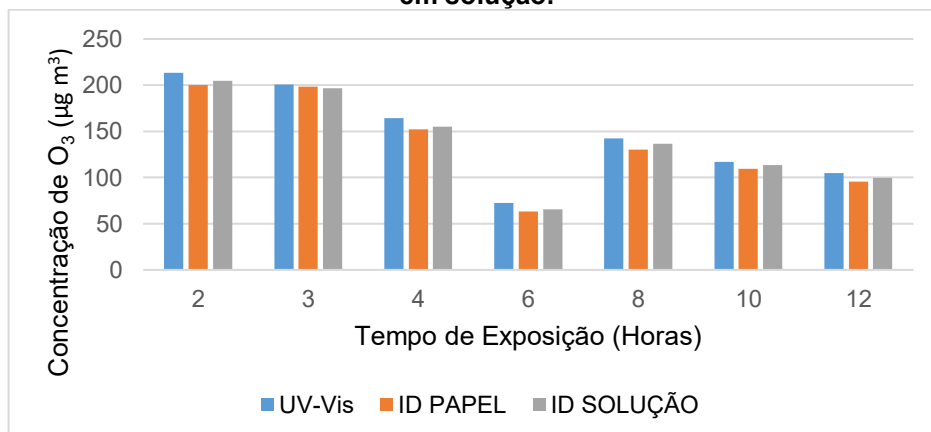
Figura 18: Razão entre as concentrações de O₃ nos ambientes interno e externo (I/E), para os pontos de coleta.



Fonte: a autora, 2023.

Pode-se observar que, exceto em março de 2022 no ponto 2, os valores obtidos foram abaixo de 1, novamente reafirmando que para os pontos analisados a contribuição das fontes externas é maior, já que ele não é produto direto da combustão, assim como verificado por Agbo *et al.* (2021) e Huang *et al.* (2019). Cabe ressaltar que, de modo geral, a concentração média de ozônio em ambientes internos é mais baixa do que no ar externo; porém, caso tenha alguma fonte geradora como purificadores de ar (ozonizadores), fotocopiadoras e impressoras a laser, essas concentrações podem aumentar. Na Figura 19 estão disponíveis os valores de O₃ para a coleta realizada em ambiente interno (Ponto 2) com a utilização de ozonizador.

Figura 19: Concentrações de O₃ (µg m⁻³) obtidas no ponto 2, utilizando um ozonizador comercial. Amostras analisados por espectrofotometria de UV-Vis, imagens digitais no papel e em solução.



Fonte: a autora, 2023.

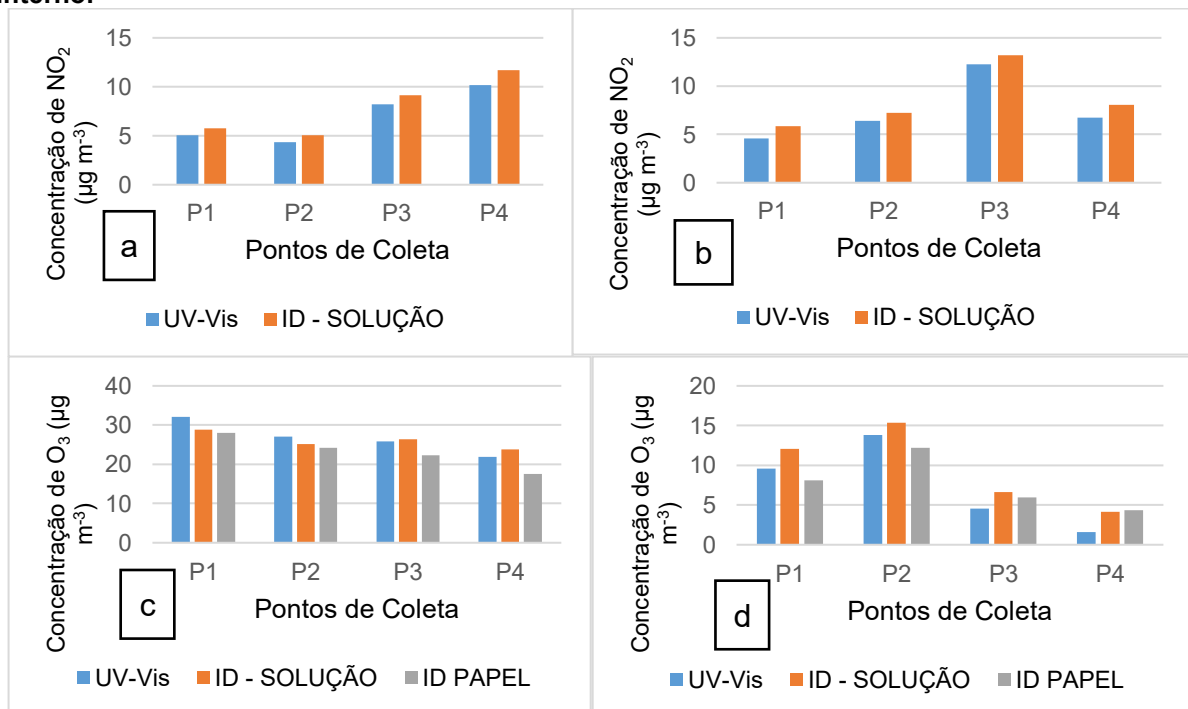
Pode-se observar que no início (após 2 e 3h), as concentrações estavam em torno de 200 µg m⁻³ de O₃, depois diminuíram, até atingir um valor médio de cerca de

100 $\mu\text{g m}^{-3}$, após 10h de exposição. Importante ressaltar que a exposição a este gás por tempos prolongados pode causar efeitos adversos a saúde humana como tosse, dores no peito, asma, câncer e até mesmo a morte celular, pois ele é um poluente oxidante que pode causar inflamação pulmonar (HUNOVÁ, 2017; ZORAM *et al.*, 2020). Assim, pode-se inferir que equipamentos utilizados para a finalidade de limpar o ar interno são capazes de prejudicar a saúde, uma vez que, como foi observado, a concentração do gás avaliado pode extrapolar o limite de 100 $\mu\text{g m}^{-3}$, determinado pelo Conama (2018) como padrão final.

4.4 Espectrofotometria de absorção molecular (UV-Vis) e imagens digitais (ID)

Na Figura 20 estão disponíveis os resultados das médias das concentrações de NO_2 e O_3 obtidas por espectrofotometria de UV-Vis e imagens digitais em papel (para o O_3) e solução (para NO_2 e O_3), para os quatro pontos de coleta, nos ambientes interno e externo.

Figura 20: Comparação dos resultados obtidos por espectrofotometria UV-Vis e imagens digitais em solução e com a leitura diretamente no papel, para as médias de concentrações de: a) NO_2 no ambiente externo, b) NO_2 no ambiente interno, c) O_3 no ambiente externo e d) O_3 no ambiente interno.



Fonte; a autora, 2023.

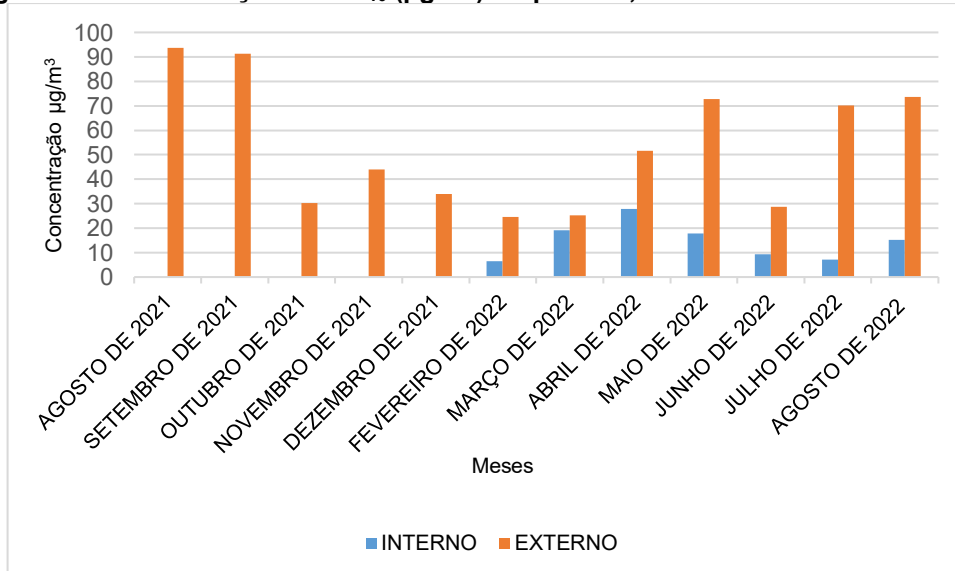
Os valores do teste t pareado para o O₃ variaram de 0,01 a 1,81 e de 1,2 a 2,21 para o NO₂, para os ambientes interno e externo, comparando espectrofotometria de absorção molecular e imagens digitais em papel e em solução. Os resultados foram concordantes para todos os pontos, a um nível de confiança de 95%. Resultados equivalentes foram obtidos por Souza *et al.* (2021) e Alvarez *et al.* (2020), em suas respectivas pesquisas com NO₂ e O₃ utilizando imagens digitais.

Pode-se perceber que o uso de imagens digitais é uma ferramenta de grande potencial para a quantificação dos gases avaliados, pois apresentou uma boa confiabilidade, além de ser de baixo custo, já que a análise pode ser realizada com um aplicativo de celular e materiais simples, como tubos de ensaios. Ademais, é de fácil utilização, proporcionando análises rápidas, como já demonstrado por outros autores (SANTOS, 2013; ALVAREZ *et al.*, 2020, SOUZA *et al.*, 2021; LAMARCA, 2022). Vale ressaltar que a realização de imagens digitais em papel logo após a coleta é uma ferramenta útil, pois facilita o processo e diminui o número de etapas na análise, uma vez que não necessita extração, o que minimiza erros, além de proporcionar que as concentrações sejam obtidas “in situ”.

4.5 Análises do material particulado (MP₁₀)

Na Figura 21 estão disponíveis as concentrações de MP₁₀ referentes a coletas realizadas de agosto 2021 a agosto de 2022, no ambiente externo, e no interno a partir de fevereiro, no ponto 4.

Figura 21: Concentração de MP₁₀ (µg/m³) no ponto 4, ambientes interno e externo.



Fonte: a autora, 2023.

As concentrações mais baixas foram observadas nos meses de outubro de 2021 (30,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), fevereiro de 2022 (24,51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e março de 2022 (25,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), podendo relacionar com a intensidade pluviométrica, já que nesses meses ocorreram mais chuvas, variando de 27,2 a 48,4mm, o que auxilia na deposição deste poluente no solo. Já nos meses com pouca intensidade de chuvas, como agosto e setembro de 2021, maio, julho e agosto de 2022, pode-se perceber que as concentrações de MP_{10} foram mais elevadas, uma vez que o índice pluviométrico variou de 0 a 13,4 mm. Rahman *et al* (2019) também observaram que em meses com índice mais elevado de chuvas as concentrações foram menores. Neste estudo, os autores determinaram MP_{10} em Guangzhou, China, através dos dados coletados por uma estação de monitoramento, obtendo concentrações acima de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com precipitação de 0 mm e 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com precipitação de 20 mm. Pereira *et al.* (2017), em suas pesquisas com o MP_{10} em São Paulo (Brasil), também verificaram um comportamento semelhante em relação aos índices pluviométricos maiores e concentração mais baixas. Assim como TULARAM *et al* (2020), em seu estudo com MP_{10} em Durban (África do Sul), obtiveram 54,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no verão (com predomínio de chuvas) e 138,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no inverno, característico por ser mais seco.

No ambiente interno as concentrações ficaram abaixo do externo, indicando que o poluente é proveniente do externo. Para isso, calculou-se a razão I/E, chegando a 0,27, confirmando a influência do meio exterior. Além disso, é possível observar que em meses mais quentes, em que usualmente as janelas são mantidas abertas, a concentração foi maior do que nos meses de inverno. Vu *et al.* (2022), em suas pesquisas com MP_{10} em Londres, em ambientes internos e externos, encontraram razão I/E maior que 1 para os locais avaliados. Vale ressaltar que os autores realizaram a coleta em cozinhas, justificando estes resultados em relação ao tempo e cozimento de alimentos. Neste estudo, obtiveram concentração média de 22,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 24,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ambiente externo e interno, respectivamente.

A concentração média anual foi de 53,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para o ambiente externo e 14,73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para interno. Em relação a resolução do CONAMA (2018), apenas o ambiente externo extrapolou o padrão final que é de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Além disso, também é possível verificar que nos meses de agosto e setembro de 2021 e maio, julho e agosto de 2022, as concentrações obtidas também ultrapassaram o recomendado pelo Conama como padrão final (24 horas), que é de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Importante destacar que o MP pode ocasionar doenças respiratórias, pois pode conter espécies químicas

tóxicas, como elementos-traço e compostos orgânicos que são prejudiciais à saúde humana, portanto a verificação (em relação a concentração) deste poluente é de suma importância no ambiente (BRASIL, 2018; OLIVEIRA, et al., 2021).

5 CONCLUSÃO

Concentrações mais elevadas para o NO_2 no ambiente externo foram obtidas em meses de outono e inverno, já que são estações mais secas, o que dificulta a dispersão do poluente. Importante destacar que os pontos que apresentaram valores mais altos estão situados em Curitiba e São José dos Pinhais, uma vez que se trata de locais com maior circulação de veículos. Para o ozônio, o município de almirante Tamandaré apresentou concentrações mais altas, uma vez que o local tem pouco NO para consumir o O_3 presente.

No ambiente interno os maiores valores, para o NO_2 , foram apresentados no P2 e P3, ambos os locais são cozinhas, sendo a principal fonte o fogão a gás. Destaca-se também que foi possível verificar em espaços mais ventilados que o poluente consegue dispersar com mais facilidade, assim como observado no P2. A razão I/E mostrou que, para coletas realizadas em cozinhas, este valor é maior que 1, relacionando que a poluição é oriunda do espaço interno, o que não ocorreu para o P1 e P4, já que os locais não tinham uma fonte de emissão do gás. Cabe destacar a importância do monitoramento do NO_2 em cozinhas, residenciais e comerciais, pois o gás pode acarretar danos à saúde humana, afetando os habitantes e trabalhadores desses ambientes.

Em relação ao ambiente interno, para o O_3 , o P1 e P2 apresentaram maiores concentrações, uma vez que estes locais possuíam maior entrada de ar e que grande parte de O_3 é oriunda do ambiente externo, como foi possível verificar através da razão I/E. P3 e P4, como possuem pouca ventilação, apresentaram valores mais baixos.

As coletas realizadas no ponto 2 com ozonizador resultaram em concentrações bem elevadas, o que é preocupante, considerando que o O_3 é tóxico aos seres humanos, plantas e animais, além de ocasionar danos a diversos tipos de materiais. Destaca-se que é importante realizar testes futuros ampliando os sítios de coleta e tempos de amostragem, assim como o tempo em que o equipamento permanece ligado, visando avaliar a permanência do O_3 no ambiente após cessar essa fonte.

Em relação ao MP_{10} , concentrações mais baixas foram encontradas em meses com maior índice pluviométrico, já que auxilia na remoção do poluente. No ambiente interno as concentrações foram menores, já que boa parte deste poluente é

oriundo do ambiente externo. Importante destacar que a média anual apreciada na presente pesquisa estava acima do recomendado para o padrão final do CONAMA, que é de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$; possibilitando assim afeitos adversos a saúde humana, animal, etc. Recomenda-se assim estudos mais detalhados e medidas que possam minimizar a liberação desse poluente.

As imagens digitais em papel e solução mostraram boa correlação com as análises por espectrofotometria de absorção molecular, após a aplicação de um teste t pareado, a 95% de confiança. Esses resultados demonstram sua potencialidade de aplicação, já que as coletas foram realizadas em 4 pontos distintos, em todas as estações e em ambientes interno e externo. Análises que utilizam materiais alternativos, de fácil uso e baixo custo, são importantes para a verificação de poluentes, uma vez que estes são comprovadamente prejudiciais à saúde.

REFERÊNCIAS

- AGBO, K. E., et al., Household Indoor concentration levels, of NO₂, SO₂ and O₃ in Nsukka, Nigeria. **Atmospheric Environment**, 244, 1-12p. 2021.
- ALVAREZ, M.C.; PUERTO, S.F.; RODRIGUEZ, C.M.; GIL, E.P. Measurement of tropospheric ozone by digital image analysis of indigotrisulfonate-impregnated passive sampling pads using a smartphone camera. **Microchemical Journal**, v. 154, 1-7p, 2020.
- ALVIM, D.S. Estudos dos principais precursores de Ozônio na Região metropolitana de São Paulo. 2013. 179 f. Teses de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- ARAÚJO, J.M; ROSÁRIO, N.M.E. Poluição atmosférica associada ao material particulado no estado de São Paulo: análise baseada em dados de satélite. **Revista Brasileira de ciências ambientais**, v. 55, n° 1, 32-47p, 2020.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4ª Edição, Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4ª Edição, Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.
- BARAKAT, T.; MUYLKENS, B.; SU, B.L. Is Particulate Matter of Air Pollution a Vector of Covid-19 Pandemic? **Matter**, 2020. 977-980p.
- BELLA, D., et al. Characterization of pollution transport into Texas using OMI and TES satellite, GIS and in situ data, and HYSPLIT back trajectory analyses: implications for TCEQ State Implementation Plans. **Air Qual Atmos Health**, v 9, 569-588p, 2016.
- BENEDETTI, L.P.S. Determinação *in situ* de analitos de interesse alimentício empregando tratamento de imagens digitais de *spot tests*. 2013, 78 f. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- BHAT, M.A.; et al. Investigation of indoor and outdoor air quality in a university campus during COVID-19 lock down period. **Building and Environment**, v 219, 1-13p, 2022.

BOZKURT, Z.; et al. Atmospheric concentrations of SO₂, NO₂, ozone and VOCs in Düzce, Turkey using passive air samplers: Sources, spatial and seasonal variations and health risk estimation. **Atmospheric Pollution Research**, v 9, 1146-1156p, 2018.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**: o desafio do desenvolvimento sustentável. 2ª ed, São Paulo: Pearson, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº 03 de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial da União**, de 22 de agosto de 1990.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial da União**, de 21 de novembro de 2018, seção 1, p. 155.

BRITO, G.F.S.; SODRÉ, F.F.; ALMEIDA, F.V. O impacto do material particulado na qualidade do ar. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, 2018.

BUCCO, M.V.S. Construção e testes de validação de amostradores passivos para dióxido de nitrogênio e ozônio. 2010. 114 f. Dissertação de Mestrado Profissional, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CAMPOS, V.P; et al. Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. **Química Nova**, v. 29, nº 4, 872-875p, 2006.

CARVALHO, P.C., *et al.* Exposure to NO₂ and children hospitalization due to respiratory diseases in Ribeirão Preto, SP, Brazil. **Ciência e Saúde Coletiva**. V. 23, n. 3, 2515-2522p., 2018.

CRUZ, L.P.S; CAMPOS, V.P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. **Química Nova**, v. 31, nº 5, 1180-1189p, 2008.

DEDELÉ, A.; MISKINYTÉ, A. Seasonal variation of indoor and outdoor air quality of nitrogen dioxide in homes with gas and electric stoves. **Environ Sci Pollut Res**, v 23, 17784-17792p, 2016.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A.A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v 27, n° 1, p. 123-130, 2004.

FELIX, E.; et al. Passive sampling as a feasible tool for mapping and model evaluation of the spatial distribution of nitrogen oxides in the city of Curitiba Brasil. **Air Quality atmosphere Health**, v 12, 837-846p, 2019.

FERREIRA, V.H.C. Identificação das fontes de material particulado atmosférico fino e grosso no Distrito Federal empregando marcadores iônicos solúveis em água. 2016, 106 f. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

FRANCISCO A.P.; et al. Ozônio troposférico e compostos orgânicos voláteis em região impactada pela agroindústria canavieira. **Química Nova**, v 39, 1177-1183p, 2016.

FREIRE, C.G.; et al. Análise da qualidade do ar em Caçador e Fraiburgo/SC pela quantificação de ozônio troposférico utilizando amostradores passivos. **Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v 13, 1-13p, 2018.

GIRARD, J. **Princípios de química ambiental**. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

GRONTOFT, T. The influence of photochemistry on outdoor to indoor NO₂ in some European museums. **Wiley**, v ?, 1-17p, 2022.

HUANG, Y.; et al. Contributions of Indoor and Outdoor Sources to Ozone in Residential Buildings in Nanjing. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v ?, 1-16p, 2019.

HUNOVÁ, I. Measurements of ground-level ozone in Czech mountain forests: what we have learnt from using diffusive samplers. **European Journal of Environmental Sciences**, Vol. 7, No. 2, p. 125 –129, 2017.

HUNOVÁ, I.; et al. Spatial and temporal trends of ozone distribution in the Jizerské hory Mountains of the Czech Republic. **Environ Sci Pollut Res**, v. 23, 377-387p., 2016.

JADOON, S.; et al. Health Impacts of Surface Ozone in Outdoor and Indoor Environments of Hattar Industrial Units, KPK, Pakistan. **Atmosphere**, v 13, 1-18p, 2022.

JUSTO, E.P.S. Avaliação dos níveis e da composição química de material particulado em áreas urbanas próximas às arenas dos Jogos Olímpicos Rio 2016. 2018. 174 f. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

KETLLE, A.J.; CLARK, B.M.; WINTERBOURN, C.C. Superoxide converts indigo carmine to Isatin Sulfonic Acid. **Journal of Biological and Chemistry**. V. 279, n° 18, 18521-18525p, 2004.

KIROS, F.; et al. Variability of Anthropogenic Gases: Nitrogen Oxides, Sulfur Dioxide, Ozone and Ammonia in Kathmandu Valley, Nepal. **Aerosol and Air Quality Research**, v 16, 3088-3101p, 2016.

KONDO, M.M.; BARBOSA, A.F.; BARBOSA, V.M.P.; SILVA, M.R.A.; ANDREADE, S.J. Efeito Fitotóxico do Ozônio na Troposfera: Experimento em sala de aula. *Ciência e natura*, v. 37, n. 1, 163-169p, 2015.

KOZIELSKA, B.; et al. Indoor air quality in residential buildings in Upper Silesia, Poland. **Building and Environment**, v 177, 1-11p, 2020.

LAMARCA, R.S. Desenvolvimento de métodos analíticos baseados em imagens digitais e imunossensores para aplicação em amostras farmacêuticas e ambientais. 2022. 201 f. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2022.

LELPO, P.; et al. Outdoor distribution and indoor levels of NO₂ and SO₂ in a high environmental risk site of the South Italy. Elsevier, v 648, 787-797p, 2019.

LIMA, M.J.A; FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. Aplicações e implicações do Ozônio na indústria, ambiente e saúde. **Química Nova**, v. 44, n° 9, 1151-1158p, 2021.

MA, Y.; et al. Air pollutant emission characteristics and HYSPLIT model analysis during heating period in Shenyang, China. **Environ Monit Assess**, v 193, 1-14p, 2021.

MACHADO, G.P., *et al.* Avaliação espacial e sazonal das concentrações de partículas totais em suspensão e elementos metálicos associados no ar de uma cidade do sudeste brasileiro. **Química Nova**, v. 42, n. 1, 28-35p., 2019.

MASSMAN, W. J. A Review of the Molecular Diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 6, p. 1111-1127, 1998

MONTE, E.Z.; *et al.* Inter-relações entre as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio na região da Grande Vitória, Espírito Santo, Brasil. **Eng Sanit Ambient**, v 22, 679-690p, 2017.

OLIVEIRA, J.G.I.; PAIVA, R.F.P.S; REIS, M.M.; COSTA, J.M.; MOZER, T.S. Chemical composition of airborne particulate matter and health risks. **Saúde e meio ambiente – UFMS**, v. 12, n. 1, 294-322p., 2021.

OGEN, Y. Assessing nitrogen dioxide (NO₂) levels as a contributing factor to coronavirus (COVID-19) fatality. **Science of the Total Environment**, v 726, 1-5p, 2020

OTMANI, A., *et al.* Impact of Covid-19 lockdown on PM₁₀, SO₂ and NO₂ concentrations in Salé City (Morocco). **Science of the Total Environment**, v 735, 1-5p, 2020.

OTMANI, A.; *et al.* Impact of Covid-19 lockdown on PM₁₀, SO₂ and NO₂ concentrations in Salé City (Morocco). **Science of the Total Environment**, v 735, 1-5p, 2020.

PACIORNIK, S., *et al.* Scanner Image Analysis in the Quantification of Mercury using Spot-Tests. **J. Braz. Chem. Soc.**, v 17, 156-161p, 2006.

PEIXOTO, D.R.S., *et al.* Análise da Concentração de Material Particulado (Mp_{2,5}) na Instalação e Operação do Corredor Viário Transolímpica **Revista Internacional de Ciências**, v. 10, n. 1, 124-138p., 2020.

PEREIRA, F.A.C., *et al.* Monitoramento passivo de ozônio no município de Jundiaí, São Paulo, Brasil. **Sustentabilidade em debate**, v. 6, n. 3, 89-99p., 2015.

PESSOA, K.D.; et al. Quantitative Analysis Using a Flatbed Scanner: Aspirin Quantification in Pharmaceutical Tablets. **JCEEC**, V 3, 995-1010p, 2017.

PIU, D.Y.H., *et al.* PM_{2.5} in China: Measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation. **Particuology**. V. 13, 1-26p., 2014.

QUEIROZ, P.G.M.; JACOMINO, V.M.F.; MENEZES, M.A.B.C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 1233-1239p, 2007.

RAHMAN, A.; et al. Influence of atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀, O₃, CO, NO₂, SO₂, and meteorological factors on the concentration of airborne pollen in Guangzhou, China. **Atmospheric Environment**, v 212, 290-304p, 2019.

RIBEIRO, E.P. Efeito da exposição à poluição atmosféricas em concentrações urbanas na função testicular de ratos wistar. 2010. 102 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. Introdução a Química Ambiental. 2^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256p.

ROCHA, L.D.; *et al.* Morphometric differences of *Microgramma squamulose* (Kaulf.) de la Sota (Polypodiaceae) leaves in environments with distinct atmospheric air quality. **Academia Brasileira de Ciências**. v. 86, n. 3, 1137-1146p. 2014.

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

SANGEETHA, S.K.; et al. Long-range transport of SO₂ over South Africa: A case study of the Calbuco volcanic eruption in April 2015. **Atmospheric Environment**, v 185, 78-90p, 2018.

SANTOS, P.M. Aplicação de imagens digitais e técnicas espectroanalíticas combinadas com quimiometria para detecção e quantificação de adulteração em leite bovino. 2013. 97 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

SARICA, S.N.; et al. Household Indoor Concentration Levels of Nitrogen Dioxide (NO₂) and Ozone (O₃) in Eskişehir, Türkiye. **Proceedings**, v 69, 1-7p, 2022.

SAUCY, A.; et al. Land Use Regression Modelling of Outdoor NO₂ and PM_{2.5} Concentrations in Three Low Income Areas in the Western Cape Province, South Africa. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v 15, 1-14p, 2018.

SEETHAPATHY, S., et al. Passive sampling in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, v 1184, 234-253p, 2008.

SILVA, A.P.F. Medidas de Dióxido de Nitrogênio (NO₂) na Atmosfera de Regiões das Cidades de Curitiba e de Araucária Utilizando Amostragem Ativa. 2013. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SILVA, R.S.; BORGES, E.M. Quantitative Analysis Using a Flatbed Scanner: Aspirin Quantification in Pharmaceutical Tablets. **Journal of Chemical Education**, v 96, 1519-1526p, 2019.

SIPONEN, T.; et al. Wood stove use and other determinants of personal and indoor exposures to particulate air pollution and ozone among elderly persons in a Northern Suburb. **Wiley**, v ?, 1-10p, 2019.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Editora Thomson, 2006. 1026p.

SOUZA, P.A.F., et al. A Simple Technique Based on Digital Images for Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air. **Water Air Soil Pollut**, v 232, n 72, 1-10p, 2021.

SWARTZ, J.S; et al. Twenty-one years of passive sampling monitoring of SO₂, NO₂ and O₃ at the Cape Point GAW station, South Africa. **Atmospheric Environment**, v 222, 1-17p, 2020.

TILLEY, R.J.D. Colour and the optical properties of materials. 2^a ed. United Kingdom: John Wiley and Sons, 2011.

TOMA, H.E. **Química Bioinorgânica e Ambiental**. São Paulo: Blucher, 2015. 270p.

TULARAM, H.; et al. Harbor and Intra-City Drivers of Air Pollution: Findings from a Land Use Regression Model, Durban, South Africa. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v 17, 1-16p, 2020.

VU, T.V.; et al. Assessing the contributions of outdoor and indoor sources to air quality in London homes of the SCAMP cohort. **Building and Environment**, v ?, 1-8p, 2022.

YUE, H.; et al. Maternal Exposure of BALB/c Mice to Indoor NO₂ and Allergic Asthma Syndrome in Offspring at Adulthood with Evaluation of DNA Methylation Associated Th2 Polarization. **Environmental Health Perspectives**, v ?, 1-12p, 2017.

ZORAM, M.A.; et al. Assessing the relationship between ground levels of ozone (O₃) and nitrogen dioxide (NO₂) with coronavirus (COVID-19) in Milan, Italy. **Science of the Total Environment**, v 740, 1-10p, 2020.

ORELLANO, P., et al. Short-term exposure to particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}), nitrogen dioxide (NO₂), and ozone (O₃) and all-cause and cause-specific mortality: Systematic review and meta-analysis. **Environment International**, v 142, 1-15p, 2020.

LI, G.; et al. The Effect of Economic Growth, Urbanization, and Industrialization on Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) Concentrations in China. **Environment Science e Technology**, v 50, 11452-11459p, 2016.

PRZYBYSZ, A.; et al. Where trees cannot grow – Particulate matter accumulation by urban meadows. **Science of the Total Environment**, v 785, 1-15p, 2021.

LI, M., et al. Impacts of condensable particulate matter on atmospheric organic aerosols and fine particulate matter (PM_{2.5}) in China. **Atmospheric, chemistry and physics**, v 22, 11845-11866p, 2022.

ANEXO A - Datos Meteorológicos

Tabela 8: Dados médios de temperatura, velocidade dos ventos, direção predominante, precipitação acumulada e radiação solar, obtidos de agosto de 2021 a agosto de 2022.

Mês de coleta	Temperatura (°C)	Velocidade dos ventos (m/s)	Direção predominante dos ventos	Precipitação acumulada (mm)	Radiação solar (W/m²)
Agosto/2021	20,5	1,91	NNW	2,6	321,00
Setembro/2021	16,55	2,13	E	13,4	330,88
Outubro/2021	16,75	2,09	E	40,0	276,12
Novembro/2021	21,5	2,27	SSE	0,4	417,75
Dezembro/2021	20,25	2,20	ESSE	10,8	377,37
Fevereiro/2022	21,42	1,99	ENE	48,4	464,22
Março/2022	19,44	1,95	S	37,2	290,00
Abril/2022	18,2	1,78	SSE	46,4	318,40
Mai/2022	12,44	2,05	ENE	0	239,22
Junho/2022	15,22	1,83	SSW	0,4	257,44
Julho/2022	15,22	1,90	S	4,8	377,33
Agosto/2022	14,44	2,12	ESE	5,6	338,71

Fonte: Simepar, 2023.