



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JULIANA LAGE BARBOSA

**DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRADOR PASSIVO PARA
ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x) NA ATMOSFERA**

Salvador
Maio, 2017

JULIANA LAGE BARBOSA

**DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRADOR PASSIVO PARA
ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x) NA ATMOSFERA**

Salvador
Maio, 2017

Modelo de ficha catalográfica fornecido pelo Sistema Universitário de Bibliotecas da UFBA para ser confeccionada pelo autor

LAGE BARBOSA, JULIANA
DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRADOR PASSIVO PARA ÓXIDOS DE
NITROGÊNIO (NOx) NA ATMOSFERA. / JULIANA LAGE BARBOSA. --
SALVADOR, 2017.
102 f. : il

Orientadora: VÂNIA PALMEIRA CAMPOS.
Dissertação (Mestrado - QUÍMICA) -- Universidade Federal da
Bahia, INSTITUTO DE QUÍMICA, 2017.

1. AMOSTRAGEM PASSIVO. 2. POLUIÇÃO ATMOSFERICA. I. PALMEIRA
CAMPOS, VÂNIA. II. Título.

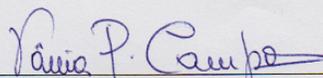
TERMO DE APROVAÇÃO

JULIANA LAGE BARBOSA

"Desenvolvimento de Amostrador passivo para Óxidos de Nitrogênio (NOx) na atmosfera"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Vânia Palmeira Campos
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia



Prof.^a. Dr.^a. Lícia Passos dos Santos Cruz
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia



Prof.^a. Dr.^a. Marta Valéria Almeida Santana de Andrade
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia



Salvador, 06 de junho de 2017.

Dedicatória

Dedico os méritos desse meu trabalho a todas as pessoas que me ajudaram direta e indiretamente, em especial ao meu pai e minha mãe que juntos compunham o meu porto seguro, ao meu marido Otávio Calmon pela compreensão e apoio incondicional, principalmente nas horas difíceis, as minhas irmãs e sobrinhos que amo tanto e a Vânia Palmeira Campos minha orientadora por acreditar sempre na minha capacidade.

Agradecimentos

Agradeço a Deus e a todas as pessoas que me ajudaram direta e indiretamente para a realização desse trabalho em especial a:

Otávio Calmon meu marido e companheiro, muito obrigada por acreditar sempre em mim e me apoiar nos momentos mais difíceis da minha vida te amo;

A minha irmã Mariana pela amizade e companheirismo sempre;

A minha irmã Marlene, amiga para todas as horas;

A minha mãe, mulher guerreira, meu exemplo de mulher, que me ensinou a amar e respeitar a todos igualmente;

A meu Pai, homem honesto amável de um coração imenso;

A minha Orientadora Vânia Palmeira Campos, por compartilhar seu conhecimento e humildade, sempre terá meu respeito e amizade;

A Professora Lícia Passos pelos conselhos e ensinamentos, pela sua prestimosa contribuição em ajudar-me na execução desse trabalho;

A professora Zênis Novais Rocha por disponibilizar o equipamento de análises sempre estando de portas abertas em todos os momentos;

Aos meus amigos do LAQUAM pela ajuda incondicional;

Ao chefe Jorge por toda a ajuda para realização desse trabalho;

Ao professor Sérgio Oliva pelos ensinamentos;

A professora M^a de Lurdes pelos conhecimentos compartilhados.

A CETREI, pela disponibilização de seus dados;

Aos meus sobrinhos e afilhados (Bruno, Gabriel, Maria Clara, Vinicius, Adriele e Maria Alice) pessoas que amo muito e desejo todo o sucesso do mundo e agradeço pela compreensão dos momentos ausentes;

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram positivamente para a conclusão deste trabalho;

Meu muito obrigada.

Resumo

Os efeitos da poluição atmosférica, sobre a saúde afetam a população de forma variável, dependendo principalmente do nível de concentração, do tipo de poluente e do tempo de exposição a esses poluentes. Conhecer sobre a poluição atmosférica é de fundamental importância para que medidas sejam tomadas em relação à prevenção e diminuição de riscos à saúde. Medidas de constituintes do ar podem ser feitas usando equipamentos automáticos, amostragens ativas, eficientes, mas de custo elevado, ou utilizando amostradores passivos, simples, de fácil operação, baixo custo, apresentando concentrações médias para períodos integrados de tempo. Amostradores passivos são dispositivos capazes de fixar gases ou vapores atmosféricos a uma taxa controlada por um processo físico, como difusão, sem envolver bombeamento artificial do ar. Entre as várias formas de nitrogênio presentes na atmosfera estão os óxidos nítrico (NO) e o dióxido (NO₂), conhecidos como NO_x, estes desempenham um importante papel em reações atmosféricas e podem causar danos a saúde da população e ao meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um amostrador passivo (AP) para óxidos de nitrogênio (NO_x) na atmosfera, visando medi-los com baixo custo, e amplitude espacial, característica da amostragem passiva. O modelo do amostrador utilizado, construído no LAQUAM (Laboratório de Química Analítica Ambiental, do Departamento de Química Analítica do IQ/UFBA), é baseado em difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar, sendo composto de um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), com uma membrana de Teflon na entrada, protegida por tela de aço inox. Após o espaço de difusão, encontra-se um filtro de celulose Watman impregnado com uma solução de TEA (Trietanolamina) 10% + solução de PTIO (2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido-1oxyl) 3%. Determinando em paralelo NO₂, usando um outro AP, desenvolvido anteriormente no LAQUAM, o qual contém filtro impregnado com solução de TEA 10%, foi possível determinar também concentrações atmosféricas de NO, por subtração dos resultados dos dois APs (NO_x e NO₂). O NO₂ fixado nos amostradores passivos foi extraído com 1,5 mL de água ultrapura em microtubo Eppendorf, seguido de centrifugação por 5 minutos (13.500 rpm) em microcentrifuga, e determinado por espectrofotometria molecular 540 nm pelo método de Griess-Saltzman. O AP_{NO_x} foi testado quanto à concentração do reagente de impregnação e o tempo de exposição, sendo o período de exposição de 7 dias o que mostrou =maior eficiência na amostragem passiva de NO_x. Foram feitas exposições dos APs em diferentes bairros da cidade de Salvador, possibilitando o conhecimento da faixa de concentração dos óxidos de nitrogênio neste centro urbano (11 - 48 µg m⁻³ NO_x). Estes resultados mostram médias em alguns locais e períodos ultrapassando o limite de 30 µg m⁻³ NO_x, determinado pela União Européia e Organização Mundial da Saúde. O padrão típico da distribuição dos óxidos de nitrogênio ao longo do dia na atmosfera de Salvador, resultado de medidas ativas contínuas, mostrou ser semelhante nos dois períodos (úmido e seco), resultante da combinação das emissões veiculares e da química atmosférica.

Palavras chaves: amostragem passiva; amostrador passivo-NO_x; medidas atmosféricas

ABSTRACT

The effects of the air pollution on the health affect the population in a variable way, mainly depending on the level of concentration, type of pollutant and time of exposure to these pollutants. To know about the air pollution is of fundamental importance to take measures in relation to the prevention and reduction of health risks. Measurements of air constituents can be done using automatic equipments, efficient active samplings, but of high cost, or using passive samplers, simple, easy operation, low cost, presenting average concentrations for integrated time periods. Passive samplers are devices able to fix atmospheric gases or vapors at a controlled rate by a physical process, such as diffusion, without involving artificial pumping of the air. Among the various forms of nitrogen present in the atmosphere are nitric oxides (NO) and dioxide (NO₂), known as NO_x, which play an important role in atmospheric reactions and can cause damage to the health of the population and the environment. The objective of this work was to develop a passive sampler (AP) for nitrogen oxides (NO_x) in the atmosphere, aiming to measure them at low cost, with spatial amplitude, characteristic of the passive sampling. The used model of the sampler, built in the LAQUAM (Laboratory of environmental Analytical Chemistry of the Analytical Chemistry Department of the IQ/UFBA), is based on molecular diffusion of the gas through a static air layer, composed of a polyethylene cylindrical body (12 mm high and 21 mm internal diameter), with a teflon membrane at the air inlet, protected by a stainless steel screen. After the diffusion path, a cellulose Watman filter impregnated with a solution containing 10% TEA (triethanolamine) + PTIO solution (2-phenyl-4,4,5,5-tetramethyl imidazoline 3-oxido-1-oxyl) 3%. Using in parallel another AP (for NO₂), previously developed in the LAQUAM, which contains a filter impregnated with 10% TEA solution, it was possible to determine atmospheric concentrations of NO by subtraction of the results of the two APs (NO_x and NO₂). The NO₂ fixed in the passive samplers was extracted with 1.5 mL of ultrapure water in an Eppendorf microtube, followed by centrifugation for 5 minutes (13,500 rpm) in microcentrifuge, and determined by 540 nm molecular spectrophotometry by the Griess-Saltzman method. The AP_{NO_x} was tested for the concentration of the impregnation reagent and for the exposure time, being 7-days the best exposure period, which showed greater efficiency for the passive NO_x sampling. APs exposures were made in different districts of the Salvador city, making possible the knowledge of the concentration range of nitrogen oxides in this urban center (11 - 48 µg m⁻³ NO_x). These results show averages at some sites and periods exceeding 30 µg m⁻³ NO_x, limit determined by the European Union and World Health Organization. The typical pattern of the nitrogen oxides distribution throughout the day in the atmosphere of Salvador, determined with the active continuous measurements showed to be similar in both periods (humid and dry), resulting from the combination of the vehicle emissions and atmospheric chemistry.

Keywords: passive sampling; NO_x passive sampler; atmospheric measurements

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Representação esquemática das camadas da atmosfera com perfil de temperatura e pressão.

Figura 02 - Emissão e transformação de poluentes atmosféricos.

Figura 03 - Smog fotoquímico na cidade de Houston.

Figura 04 - Padrões de qualidade do ar para NO_2 estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90 (Brasil) e outros países em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Figura 05 - Representação do funcionamento de amostradores passivos: a) amostrador difusivo; b) amostrador por permeação.

Figura 06 - Tubo de Palmes para coleta de gases baseada na 1ª Lei de Fick.

Figura 07 - Esquema do amostrador passivo utilizado nesse trabalho.

Figura 08 - Fórmula estrutural do PTIO.

Figura 09 - Amostradores passivos prontos para exposição.

Figura 10 - Curva analítica de calibração típica para análise de NO_2^- por espectrofotometria molecular UV-Vis.

Figura 11 - Pontos de Amostragem.

Figura 12 - Ponto amostral no Dique do Tororó.

Figura 13 - Ponto amostral na Avenida Barros Reis.

Figura 14 - Ponto amostral na Paralela.

Figura 15 - Representação gráfica do teste para seleção da concentração do reagente (Solução A e B) para o AP (NO_x) em função do tempo de exposição.

Figura 16 - Concentração média de NO_x de medidas a cada duas horas com amostragem ativa descontínua (AAD) comparada à amostragem passiva (AP) em período de exposição variado: (a) 3 dias, (b) 5 dias, (c) 7 dias e (d) 10 dias.

Figura 17 - Comparação entre medidas contínuas de NO_x e medidas passivas usando o AP_{NO_x} . (a) Estação Dique do Tororó e (b) Paralela, em período úmido, no tempo de exposição de 7 dias.

Figura 18 - Comparação entre medidas contínuas de NO_x e medidas passivas usando o AP desenvolvido. (a) e (b) Dique do Tororó (2014 e 2015); (c) e (d) Paralela (2014 e 2015); (e) Barros Reis (2015).

Figura 19 - Concentração de NO_x na atmosfera em $\mu\text{g m}^{-3}$ na atmosfera de Salvador.

Figura 20 - Distribuição da concentração de NO_x , NO_2 e NO atmosférico em $\mu\text{g m}^{-3}$ no período úmido em função do horário: (a) Dique do Tororó (2015), (b) Paralela (2014).

Figura 21 - Distribuição da concentração de NO_x , NO_2 e NO atmosférico em $\mu\text{g m}^{-3}$ no período seco em função do horário: (a) e (b) Dique do Tororó (2014 e 2015); (c) e (d) Paralela (2014 e 2015); (e) Barros Reis (2015).

LISTA DE TABELAS

Tabela 01- Composição química do ar limpo.

Tabela 02 - Principais poluentes no ar e tipos de fontes de emissão.

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

Tabela 04- Vantagens e desvantagens dos métodos para amostragem / monitoramento atmosférico

Tabela 05 - Volumes dos reagentes utilizados no preparo de padrões para a curva de calibração em microtubo Eppendorf para a determinação de NO_2^- por espectrofotometria molecular ($\lambda = 540 \text{ nm}$)

Tabela 06- Parâmetros para a determinação do coeficiente de difusão dos óxidos de nitrogênio.

Tabela 07- Soluções A e B a serem testadas, para impregnação de filtros do AP_{NO_x}

Tabela 08- Concentração de óxido de nitrogênio atmosférico, usando o AP_{NO_x} em função da concentração da solução absorvedora, variando o tempo de exposição.

Tabela 09- Concentração de óxidos de nitrogênio usando o AP_{NO_x} em função do tempo de exposição em comparação com o método ativo contínuo (Salvador, Dique do Tororó 14-28/07/2014).

Tabela 10- Média dos resultados da comparação entre a amostragem passiva e a amostragem ativa descontínua, usando em ambas o mesmo reagente fixador do AP para óxidos de nitrogênio (28/01 – 07/02/2016).

Tabela 11- Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para análise de óxidos de nitrogênio, como nitrito, por espectrofotometria (540 nm).

Tabela 12: Concentração de NO_x, NO₂ e NO atmosférico em µg m⁻³ no período úmido

Tabela 13: Concentração de NO_x, NO₂ e NO atmosférico em µg m⁻³ no período seco, exposição por 7 dias: (a) e (b) Dique do Tororó (2014 e 2015); (c) e (d) Paralela (2014 e 2015); (e) Barros Reis (2015).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAD	Amostragem Ativa Descontínua
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AP	Amostragem Passiva
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
EPA(USEPA)	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
EU	União Européia
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental
MP	Material Particulado
NEDA	Dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina
NO _x	Óxidos de Nitrogênio (NO + NO ₂)
PTIO	2-fenil-4,4,5,5-tetrametil imidazolina 3-oxido-1oxyl
TEA	Trietanolamina
WHO	Organização Mundial de Saúde

SUMÁRIO

1 Introdução.....	18
2 Objetivo.....	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivo específico.....	21
3 Conceituação teórica	22
3.1 Atmosfera- composição, importância e poluição.....	22
3.2 Fontes de emissões dos óxidos de nitrogênio na atmosfera.....	26
3.3 O papel dos óxidos de nitrogênio na poluição atmosférica.....	26
3.4 Efeitos do NO ₂ sobre a saúde humana e o meio ambiente.....	29
3.5 Monitoramento e padrões de qualidade.....	30
3.6 Métodos de amostragem de ar	33
3.6.1 Amostragem passiva.....	34
3.6.1.1 Princípio de funcionamento do amostrador passivo.....	34
3.6.1.2 Fatores que afetam o desempenho do amostrador passivo.....	37
3.6.1.3 Aplicações da amostragem passiva aos óxidos de nitrogênio.....	41
3.6.2 Amostragem ativa.....	45
3.6.2.1 Amostragem Ativa contínua.....	45
3.6.2.2 Amostragem Ativa descontínua.....	46
3.6.2.2.1 Amostragem Ativa descontínua sem pré-concentração.....	46
3.6.2.2.2 Amostragem ativa descontínua com pré-concentração.....	46
3.7 Métodos de análise para NO ₂ e NO.....	48
3.7.1 Princípio dos métodos para análise de NO ₂	49
3.7.1.1 Método TGS-ANSA.....	49
3.7.1.2 Método do Arsenito de Sódio.....	49
3.7.1.3 Método de Griess-Saltzman	49
4 Metodologia aplicada ao estudo.....	50
4.1 Descrição do amostrador passivo.....	50
4.2 Escolha do reagente adequado para fixação de NO _x no amostrador passivo	51
4.3 Preparo dos amostradores passivos.....	52
4.4 Estratégia para validação do AP e estratégia amostral aplicada ao estudo.....	53

4.4.1 Amostragem ativa descontínua.....	54
4.4.2 Amostragem ativa contínua.....	54
4.5 Metodologia analítica.....	54
4.6 Reagentes e vidrarias para análise espectrofotométrica.....	56
4.7 Preparo das soluções.....	56
4.7.1 Solução de Permanganato de Potássio 0,02 mol L ⁻¹	56
4.7.2 Padronização da solução de Permanganato de Potássio 0,02 mol L ⁻¹	56
4.7.3 Solução de Nitrito 0,05 mol L ⁻¹	57
4.7.4 Padronização da solução de Nitrito 0,05mol L ⁻¹	57
4.7.5 Solução de nitrito 5 µg ml ⁻¹ para a curva analítica de calibração.....	57
4.7.6 Solução de sulfanilamida 2% em ácido fosfórico 6%.....	58
4.7.7 Solução de NEDA 0,14%.....	58
4.7.8 Solução para impregnação dos filtros	58
4.8 Curva de calibração para a determinação de NO ₂ ⁻	58
4.9 Cálculo da concentração do gás amostrado no AP.....	60
4.10 Capacidade amostral do amostrador passivo.....	60
4.11 Locais de coleta.....	61
4.11.1 Descrição dos locais onde amostragens passiva e ativa foram realizadas simultaneamente.....	62
5 Resultados e discussão.....	65
5.1 Teste da concentração da solução absorvedora de NO _x	65
5.2 Teste do tempo de exposição do AP.....	68
5.2.1 Comparação da amostragem passiva com a amostragem ativa contínua.....	68
5.2.2 Comparação da amostragem passiva com a amostragem ativa descontínua.....	69
5.3 Figuras de mérito x desempenho do AP _{NO_x}	71
5.3.1 Linearidade.....	71
5.3.2 Limite de detecção e quantificação do método.....	72
5.3.3 Limite de quantificação (LQ) do amostrador passivo	73
5.4 Campanhas de campo.....	74
5.4.1 Campanhas em período úmido.....	74
5.4.2 Campanhas em período seco.....	76

5.4.3 Outras aplicações do AP _{NOx}	78
5.4.4 Distribuição da concentração de óxidos de nitrogênio na atmosfera de Salvador.....	79
6 - Conclusão	82
Anexos.....	83
Referências.....	98

1 INTRODUÇÃO

Considera-se poluente qualquer substância presente no ar que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, a segurança, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e meio ambiente em geral. Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, ou inconveniente ao bem-estar público, ou danoso aos matérias, à fauna e flora, ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (Brasil, 1990).

Como resultado de vários processos industriais, da aglomeração populacional e dos meios de transporte, a poluição atmosférica vem se tornando um problema cada vez mais sério e frequente nos grandes centros urbanos. Sob esse ponto de vista, o tráfego de veículos automotores é extremamente importante, uma vez que contribui significativamente com a emissão de uma série de compostos poluentes do ar gerados por processos de combustão, como é o caso dos óxidos de nitrogênio.

Os principais óxidos de nitrogênio são: NO – óxido nítrico (incolor); NO₂ – dióxido de nitrogênio (marrom); N₂O – óxido nitroso (incolor), N₂O₃-trióxido de nitrogênio (incolor); N₂O₅ – pentóxido de nitrogênio (incolor).

O NO₂ é um dos principais poluentes da troposfera. Sua emissão direta para a atmosfera ocorre em pequenas quantidades; a maior contribuição de NO₂ na atmosfera é dada pela rápida oxidação do óxido nítrico na atmosfera. (UGUCIONE ET AL, 2002). Este gás pode provocar irritação nos olhos e mucosas em geral, anemia devido à formação da meta hemoglobina, além de enfisema pulmonar. Nos pulmões, ele é precursor de substâncias cancerígenas, como as nitrosaminas, que podem levar ao câncer de pulmão (BRANCO; MURGEL,1997; SMAM, 2000).

Outro tipo de problema referente a óxidos de nitrogênio está relacionado à exposição de indivíduos ao NO, devido à sua importância no processo metabólico. O NO participa do controle no relaxamento muscular, da transmissão de impulsos nervosos no cérebro, entre outros efeitos (O'Neill, 1998).

Os poluentes atmosféricos geralmente encontram-se em baixas concentrações devido à diluição e dispersão no ar, de modo que o método de

amostragem deve ser preferencialmente aliado a eficiência, ou seja, o ar amostrado deve ser representativo. O procedimento amostral deve ser simples, de modo a poder ser utilizado em qualquer região, não devendo ocorrer perdas e/ou degradação da amostra durante a amostragem, o transporte, estocagem e a análise (SANTOS, 2000).

O monitoramento dos poluentes atmosféricos possibilita a quantificação dos impactos gerando subsídios para tomada de decisões, tanto na gestão urbana quanto na ambiental, colaborando assim na prevenção de riscos a saúde e trazendo benefícios à sociedade (BUCCO, 2010).

Sendo assim torna-se necessário o estudo dos poluentes atmosféricos através de monitoramento da qualidade do ar, pois os efeitos da poluição atmosférica são vastos e numerosos, estendendo-se dos toxicológicos aos econômicos, onde pessoas, matérias, fauna e flora são atingidos diretamente e indiretamente por esses poluentes.

Os métodos de amostragem podem ser divididos em: amostragem ativa, onde o ar é succionado para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba a vácuo, para forçar o ar a ser amostrado para dentro do dispositivo, fazendo-se necessária a utilização de medidores de fluxo de ar para a determinação do volume de ar ou da taxa de amostragem. Nesse tipo de amostragem se faz necessário a utilização de energia elétrica, os equipamentos utilizados geralmente são caros, necessitam de manutenção constante, envolvendo operações complexas e a necessidade de pessoas capacitadas para realização da amostragem.

Já a amostragem passiva utiliza dispositivos capazes de fixar compostos gasosos ou vapores da atmosfera, a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão ou permeação, não envolvendo movimento forçado do ar através do amostrador, não necessitando, portanto, de bomba de sucção, como se faz na amostragem ativa. A aplicação dos amostradores passivos quando comparados com as técnicas ativas convencionais, ainda apresentam outras vantagens, por serem mais simples, de custo bem mais reduzido, por exigirem pouca manutenção, não dependerem de calibração de fluxos de ar e por serem de fácil operação. Estas características tornam este tipo de amostrador adequado não apenas para o monitoramento de exposição pessoal, como vem sendo utilizado por muitos anos para medir concentrações de compostos

potencialmente perigosos em ambientes de trabalho, mas também para aplicações no ar ambiente, inclusive em áreas remotas onde não há disponibilidade de energia elétrica e, portanto, outras técnicas não podem ser usadas (CRUZ e CAMPOS, 2002).

Dessa forma é importante o desenvolvimento de metodologia amostral de baixo custo para NO_x , objeto deste trabalho, via amostragem passiva, possibilitando monitorar esse poluente em diferentes áreas, visando associar seus níveis de concentrações na atmosfera, os riscos à saúde humana, a fauna e a vegetação.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e otimizar um amostrador passivo para aplicação no monitoramento de óxidos de nitrogênio (NO_x) em ambientes externos, visando quantificar posteriormente monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), possibilitando o aumento da resolução espacial e eficiência de redes de monitoramento atmosférico, como consequência da redução do custo (medidas passivas) de atividades de gestão ambiental.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

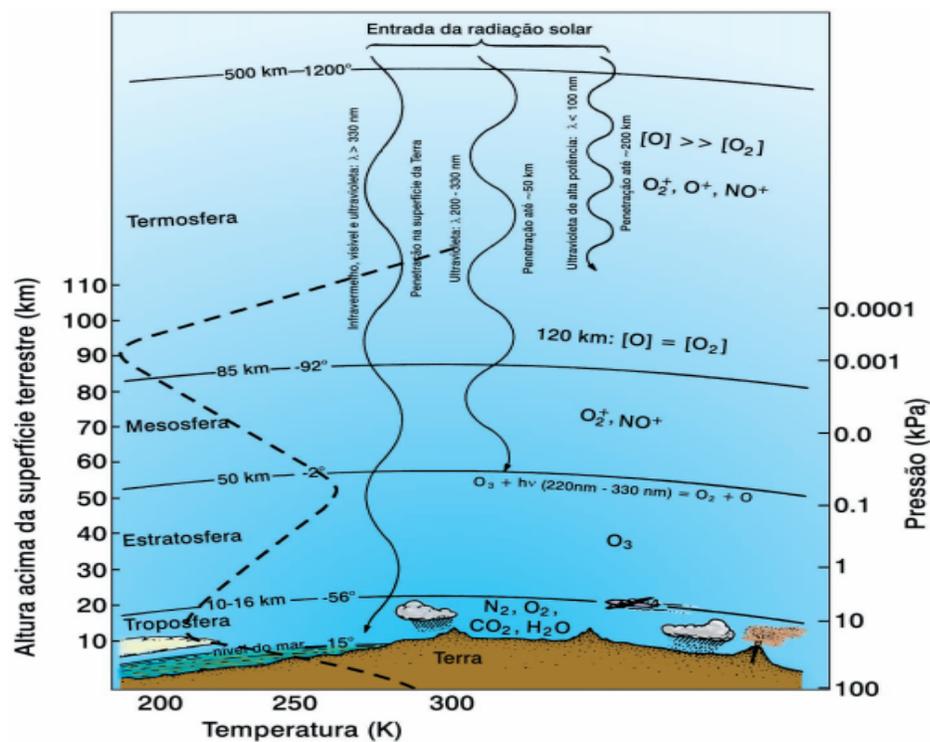
- Definir o melhor reagente como meio de fixação de NO_x no amostrador passivo (AP).
- Testar e determinar o tempo de exposição para melhor desempenho do amostrador passivo.
- Determinar níveis ambientais de NO_x em áreas urbanas, utilizando o amostrador passivo.
- Determinar níveis ambientais de NO (monóxido de nitrogênio) utilizando simultaneamente o novo amostrador passivo desenvolvido para NO_x (com solução absorvedora TEA + PTIO) e AP desenvolvido anteriormente no LAQUAM para NO_2 (com solução absorvedora de TEA).
- Avaliar o desempenho do amostrador passivo, estabelecendo comparações entre dados obtidos com esse amostrador e dados determinados com métodos descontínuo e contínuo.

3 CONCEITUAÇÃO TEÓRICA

3.1 ATMOSFERA - COMPOSIÇÃO, IMPORTÂNCIA E POLUIÇÃO.

A atmosfera é uma camada relativamente fina de gases e material particulado (aerossol atmosférico) que envolve a Terra, e indispensável para a vida de qualquer ser na Terra. A estrutura da atmosfera terrestre está dividida em cinco camadas: Troposfera, Estratosfera, Mesosfera, Termosfera e Exosfera (figura 01). A troposfera é a camada da atmosfera mais próxima da superfície da terra; a altura máxima da troposfera medida a partir da superfície da terra varia de acordo com o local onde é medida, podendo chegar até 17 km quando medida na região do Equador, logo, é na troposfera que ocorre a maior parte dos fenômenos climáticos como as tempestades, inversões térmicas como outros fenômenos climáticos. (OBSERVATÓRIO NACIONAL, 2011)

Figura 01: Representação esquemática das camadas da atmosfera com perfil de temperatura e pressão.



Fonte: MOZETO, 2001

Além de material particulado e vapor d'água, que varia na troposfera de 0,02 a 6% a depender da localização geográfica, proximidade de corpos d'água, direção dos ventos e temperatura do ar, a atmosfera é composta por uma mistura de gases formada por 78,11% de nitrogênio diatômico (N₂), 20,95% de oxigênio diatômico (O₂) e 0,94% de outros gases, como por exemplo, dióxido de carbono e argônio (BAIRD, 2002). A tabela 1 apresenta de forma resumida os principais componentes do ar limpo.

Tabela 01: Composição química do ar limpo.

Gás	Concentração média (%)	Tempo de residência
Ar	0,934	-
Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	-
Kr	$1,4 \times 10^{-4}$	-
Xe	9×10^{-6}	-
N ₂	78,08	10 ⁶ anos
O ₂	20,95	10 anos
CH ₄	$1,65 \times 10^{-4}$	7 anos
H ₂	$5,8 \times 10^{-5}$	10 anos
N ₂ O	$3,3 \times 10^{-5}$	10 anos
NH ₃	$10^{-8} - 10^{-7}$	20 dias
CO ₂	$3,32 \times 10^{-2}$	15 anos
CO	$0,05-0,2 \times 10^{-4}$	65 dias
SO ₂	$10^{-9} - 10^{-8}$	40 dias
NO + NO ₂	$10^{-10} - 10^{-6}$	1 dia
O ₃	$10^{-6} - 10^{-5}$	-
HNO ₃	$10^{-9} - 10^{-7}$	1 dia
H ₂ O	Variável	10 dias
He	$5,2 \times 10^{-4}$	10 dias

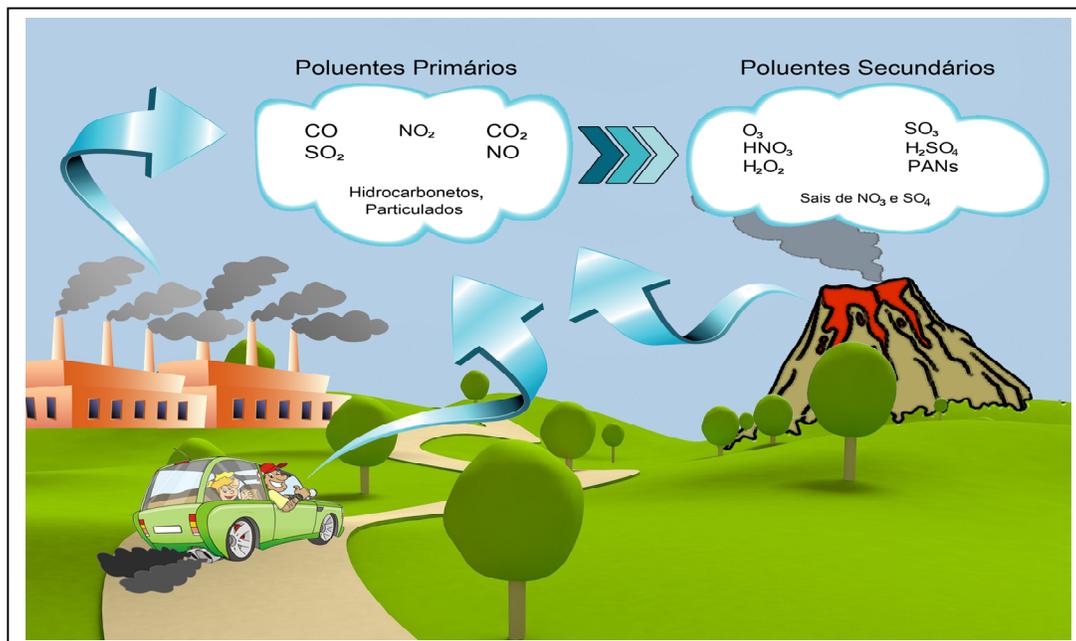
Fonte: SEINFELD, 2012

Denomina-se material particulado (MP) um conjunto de partículas constituídas de poeira, fumaça e todo tipo de material sólido, líquido e heterogêneo que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho (até 100 µm). As principais fontes de emissão de materiais particulados para a atmosfera são: veículos automotores, processos industriais, queima de biomassa, entre outros. O material particulado pode também se formar na atmosfera a partir de poluentes primários, ou seja, gases como dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), que são emitidos principalmente em atividades de combustão,

transformando-se em partículas como resultado de reações químicas ou físicas no ar.

Os poluentes atmosféricos podem existir sob a forma de partículas ou gases; eles podem ser de origem natural e antropogênica, provenientes de fontes fixas ou móveis, podendo-se considerar como fontes fixas poluidoras do ar atmosférico as indústrias petroquímicas, químicas, usinas termoelétricas, vulcões (que liberam gases e partículas altamente tóxicos), incineradores de lixo, etc., e como fontes móveis poluidoras os automóveis (através da queima de combustíveis fósseis), trens, navios e aviões (tabela 02).

Figura 02: Emissão e transformação de poluentes atmosféricos.



Fonte: AUTOR

Os poluentes atmosféricos também podem ser classificados como primários ou secundários. Segundo Mota (2006), os primários são aqueles poluentes originados diretamente das fontes de emissões e como exemplo podemos citar o dióxido de enxofre (SO₂), os óxidos de nitrogênio (NO_x), a amônia (NH₃), o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), etc. Já os considerados poluentes secundários são aqueles formados na atmosfera através de reações químicas ou físicas, entre poluentes

primários como, por exemplo, temos o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido nítrico (HNO_3), o trióxido de enxofre (SO_3), os nitratos (NO_3^-), os sulfatos (SO_4^{2-}) e o ozônio (O_3).

Tabela 02: Principais poluentes no ar e tipos de fontes de emissão.

Fontes		Principais Poluentes
Fontes estacionárias	Combustão	Material particulado, SO_2 , SO_3 , CO , hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio.
	Processos Industriais	Material particulado (fumos, poeiras e névoas), Gases- SO_2 , SO_3 , HCl , hidrocarbonetos, mercaptanas, HF , H_2S , NO_x .
	Queima de Resíduo Sólido	Material particulado, gases - SO_2 , SO_3 , HCl , NO_x .
	Outros	Hidrocarbonetos e material particulado.
Fontes Móveis	Veículos Gasolina/Diesel Álcool, Aviões, Motocicletas, barcos, etc.	Material particulado, monóxido de carbono, óxidos e nitrogênio, hidrocarbonetos, aldeídos, dióxido de enxofre, ácidos orgânicos.
Fontes Naturais		Material particulado – poeiras Gases – SO_2 , H_2S , CO , NO , NO_2 , hidrocarbonetos.
Reações Químicas na Atmosfera Ex.: hidrocarbonetos + óxidos de nitrogênio (luz solar)		Poluentes secundários – ozônio, aldeídos, ácidos orgânicos, aerossol fotoquímico, etc.

Fonte: Adaptada de IAP 2013

Em seres humanos, a principal via de absorção de substâncias nocivas presentes no ar ocorre pela via aérea (KNORST, 2000). Após inalação de gases poluentes, o local de deposição vai depender da concentração do gás, solubilidade, duração da exposição, frequência e profundidade da respiração e reatividade do gás. As pessoas mais suscetíveis aos poluentes do ar são

crianças, idosos, portadores de asma ou doença pulmonar crônica, tabagistas e pessoas com cardiopatia crônica.

3.2 FONTES DE EMISSÕES DOS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA.

Os óxidos de nitrogênio são compostos químicos poluentes do ar. As principais fontes emissoras destes óxidos são de origem antropogênicas: queima de combustíveis fósseis e de biomassa. Porém, há também grande produção de NO_x por fontes naturais, como atividades vulcânicas, relâmpagos, atividade microbiana do solo, oxidação da amônia e processos fotolíticos ou biológicos no oceano (PRIMO, 2005, UGUCIONE et al., 2002).

Os óxidos de nitrogênio são compostos comuns a todos os processos de combustão com o ar atmosférico independentemente da composição química do combustível, em função da composição do ar rico em nitrogênio (78,11%). Esses óxidos são emitidos como resultado da ação de altas temperaturas sobre qualquer substância/material que contenha nitrogênio. São normalmente encontrados nos gases de exaustão de processos envolvendo a queima de combustíveis fósseis.

3.3 O PAPEL DOS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.

Dentre os óxidos de nitrogênio, o NO e o NO_2 são considerados os de maior importância ambiental/toxicológica na baixa troposfera. Ambos estão presentes em concentrações significativas em atmosferas poluídas, são bastante reativos nesse meio e apresentam propriedades toxicológicas importantes, sendo que o NO_2 é muito mais tóxico que o NO segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000).

O óxido nítrico, NO , tem um efeito semelhante ao do CO no sangue, podendo atacar a hemoglobina e reduzir a eficiência do transporte de oxigênio para o sangue. Entretanto, em atmosfera poluída, sua concentração é muito menor do que a do CO , de modo que seu papel no efeito sobre a hemoglobina é muito menor (MANAHAN, 2000).

A maior parte do NO_x que entra na atmosfera por fontes antrópicas está como NO , gerado por combustão interna em motores, onde ocorre um equilíbrio entre O_2 e N_2 a altas temperaturas (equação 01), o mesmo ocorrendo em chaminés, produzindo altos níveis de NO entre os gases de combustão.



Embora NO seja a principal forma com que NO_x é liberado para a atmosfera, sua conversão a NO_2 é bastante rápida na troposfera, reagindo principalmente com O_2 , radicais orgânicos e ozônio (equações 02, 03, 04 e 05) (MANAHAN,2000). O NO_2 , por sua vez, sendo muito reativo fotoquimicamente (< 398 nm), durante o dia sofre fotodissociação e gera mais NO (equação 06).



Logo, as altas concentrações de NO_2 nos grandes centros urbanos têm como principal fonte o monóxido de nitrogênio resultante da queima de toda espécie de combustíveis, seja pelas fontes móveis, onde o fluxo de carros é muito grande, ou pelas fontes estacionárias, emitido pelos processos industriais e petroquímicos ou até mesmo pelas fontes naturais, emitido pela atividade de microorganismo no solo.

O NO_x emitido para a atmosfera reage rapidamente em um complexo ciclo com a luz, ozônio e hidrocarbonetos gerando diferentes compostos como HNO_3 , sais inorgânicos e nitratos orgânicos, como por exemplo PAN.

O NO_2 na atmosfera é convertido a NO_2^- ou NO_3^- na forma particulada (TRESMONDI, 2003) e estes, se transformam em ácidos correspondentes e se incorporam à chuva, causando a chuva ácida. Durante o dia, na presença de luz

solar, há formação de ácido nítrico, como principal mecanismo de reação em fase gasosa na oxidação do NO₂ pelos radicais HO· (equação 07):



O radical NO₃· se forma pela reação de NO₂ com o ozônio (equação 08), e durante a noite o radical nitrato transforma o NO₂ em ácido nítrico (equações 09 e 10)



No meio ambiente, o NO₂ é um dos principais compostos envolvidos na formação do *smog* fotoquímico (SMAM 2000; BAIRD 2002; COSTA; COSTA 2004), o qual resulta de uma série de reações químicas na presença de radiação solar, nas quais o NO₂ é transformado em NO e oxigênio atômico reativo, que se combina com o oxigênio atmosférico (O₂), resultando na formação de ozônio (O₃) (equações 11 e 12) (LACHER, 2000).



A palavra *smog* é uma combinação das palavras em inglês *smoke* (fumaça) e *fog* (névoa). É um tipo de poluição atmosférica derivada de algumas emissões de veículos de combustão interna e fumos industriais que reagem na atmosfera com a luz solar para formar poluentes secundários, que por sua vez se combinam com as emissões primárias para formar o *smog* fotoquímico.

No início do dia o crescente uso de veículos aumenta a emissão de NO e compostos orgânicos voláteis (COVs). Com o nascer do sol, o NO é oxidado a NO₂ e os COVs sofrem reação, formando aldeídos e oxidantes diversos. Quando as condições meteorológicas são desfavoráveis às dispersões dos poluentes, esta é a ocasião mais favorável para a formação do *smog* fotoquímico (ROCHA et al., 2004). A figura 03 mostra um evento de *smog* fotoquímico na cidade de Houston em Los Angeles.

Figura 03: Smog fotoquímico na cidade de Houston.



Fonte: MARINHO, 2007.

3.4 EFEITOS DO NO₂ SOBRE A SAÚDE HUMANA E O MEIO AMBIENTE.

O NO₂ é um gás oxidante, solúvel nos tecidos e, devido a esse grau de solubilidade tissular, reage não só com o epitélio alveolar, como também com o interstício e o endotélio dos capilares pulmonares, ele é um irritante pulmonar que devido a sua baixa solubilidade é pouco absorvido nas porções superiores das vias respiratórias. Essa lesão oxidativa tem sido enunciada como o principal mecanismo formador de lesão pulmonar. A maior parte do NO₂ inalado é retida nos pulmões e depositada primariamente nos brônquios, bronquíolos respiratórios e terminais, com pequena deposição nos alvéolos. O NO₂ é capaz de lesar o pulmão diretamente através de suas propriedades oxidantes ou indiretamente por aumentar a suscetibilidade às infecções respiratórias (SAMET, 1991). Apesar dos sintomas clínicos não aparecerem de imediato, a exposição continuada a níveis de concentração de NO₂ normalmente encontrados na atmosfera urbana pode provocar mudanças morfológicas pulmonares e nos parâmetros bioquímicos (SCHELSINGER et al., 1990; MCKEE & RODRIGUES, 1993), além de alterações no sistema imunológico (RUBSTEIN et al., 1991; FUJIMAKI et al., 1993).

O NO₂ é também considerado como uma substância metahemoglobinizante, ou seja, transforma a hemoglobina em metahemoglobina, incapaz de transportar oxigênio aos tecidos podendo ocasionar a morte por asfixia.

Já nas plantas, o NO_2 pode entrar nas folhas através das aberturas estomáticas e, também, difundir-se rapidamente através da cutícula. Quando em contato com o fluido extracelular, na parede celular, o NO_2 dissolve-se, formando os ácidos fortes HNO_2 e HNO_3 , que se dissociam em nitrito e nitrato, respectivamente. Estes íons podem ser absorvidos ativamente pelas células vivas e utilizados pela planta, como fonte de nitrogênio, na síntese protéica (STULEN et al. 1998; LARCHER 2000; RAYA-RODRIGUEZ 2000; SIEGWOLF et al. 2001).

3.5 MONITORAMENTO E PADRÕES DE QUALIDADE.

A preocupação em monitorar os níveis de NO_2 em áreas urbanas tem sido demonstrada em vários trabalhos em toda parte do mundo, principalmente em cidades européias preocupadas em seguir as diretrizes estabelecidas pela Comunidade Econômica Européia para qualidade do ar (EU, 2008).

No Brasil, o monitoramento atmosférico é um dos instrumentos de gestão ambiental estabelecido na Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6938/81, BRASIL, 1981) e regulamentado pelas Resoluções 005/89 e 003/90 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que visam uma maior proteção do ambiente (BRASIL, 1989 e 1990).

Um padrão de qualidade do ar define legalmente o limite máximo para a concentração de um componente, que garanta a proteção da saúde e do bem estar das pessoas.

Os padrões nacionais de qualidade do ar são estabelecidos de acordo com a Resolução CONAMA nº 003/90, que limita concentrações de poluentes atmosféricos, as quais, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral (BRASIL, 1990).

A existência de padrões de qualidade do ar é muito importante, pois eles definem até que nível a presença de certa substância no ar que respiramos é tolerada, não apresentando efeitos maléficos. Eles representam, portanto, aquele limite de aceitabilidade acima do qual podemos chamar o ar de “poluído”. (IAP, 2010)

Destaca-se a seguir conceitos estabelecidos para efeito da Resolução CONAMA n° 03/90 Art. 2º

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

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

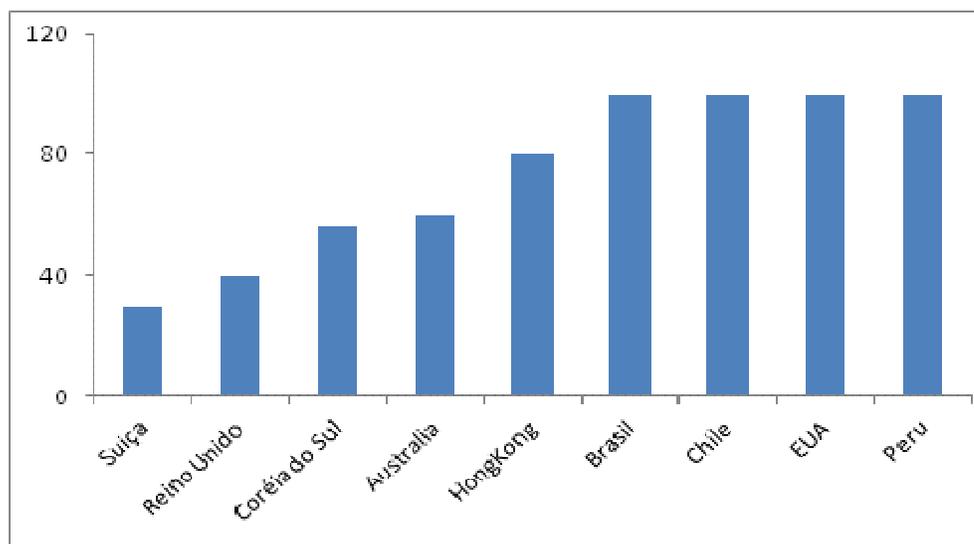
O padrão primário de qualidade do ar define legalmente as concentrações máximas de um componente atmosférico que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. O padrão primário pode ser entendido como o nível máximo tolerável de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. Por não considerar toda a natureza o padrão de qualidade primário expressa o mínimo de proteção à saúde da população contra danos da poluição atmosférica, sem considerar as necessidades da fauna e da flora (IAP, 2011).

Para uma proteção maior existe o padrão secundário, que define legalmente as concentrações abaixo das quais se prevê baseado no conhecimento científico atual, o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral (BRASIL, 1990). Este padrão pode ser entendido como o nível máximo desejado de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo. (IAP, 2011)

Não há definição sobre padrões de qualidade do ar específicos para NO_x na legislação brasileira. Encontra-se na literatura apenas a União Européia (EU, 2008), que recomenda nível máximo de NO_x na atmosfera de 30 µg m⁻³, e a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2000), que recomenda este mesmo nível, como crítico, baseado em efeitos sobre a vegetação terrestre. A figura 4 apresenta uma comparação entre níveis legislados (Média anual) para NO₂ (único dos óxidos de nitrogênio convencionalmente controlado) pela Resolução CONAMA 03/90 (BRASIL, 1990) e por outros países. No Brasil destaca-se a

resolução CONAMA 03/90 (BRASIL, 1990) que apresenta como padrão Primário e Secundário os valores apresentados na tabela 03.

Figura 04: Padrões de qualidade do ar para NO₂ estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90 (Brasil) e outros países em µg/m³.



Fonte: CONAMA,1990, SANTANA,2012, EPA,2011.

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

<i>Poluente</i>	<i>Tempo de amostragem</i>	<i>Padrão Primário</i>	<i>Padrão Secundário</i>
		(µg/m ³)	(µg/m ³)
Dióxido de nitrogênio	1 hora	320	190
	anual ⁽¹⁾	100	100

Nota ⁽¹⁾ média aritmética

Fonte: Resolução CONAMA n° 03/90

3.6 MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DE AR.

A tabela 04 apresenta as vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de métodos para amostragem / monitoramento de componentes atmosféricos.

Tabela 04: Vantagens e desvantagens dos métodos para amostragem / monitoramento atmosférico

<i>Métodos</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Amostradores Passivos	Custo muito baixo; Muito simples; Sem ruído Útil para estudo em grandes áreas/ rede de monitoramento.	Não é adequado para material particulado. Em geral só fornecem no mínimo médias semanais. Requerem análises de laboratório
Amostradores Ativos (Descontínuo)	Baixo custo; Fácil de operar; Confiáveis em: operação e funcionamento;	Fornecem concentrações de pico ou de alerta quando capazes é possível uso a janela de certo tempo. Trabalho intensivo. Requerem análises de laboratório.
Amostradores Ativos (Contínuos)	Auto funcionamento; Dados horários ou em menor tempo Informação on line	Complexo. Requerem técnicos qualificados. Altos custos periódicos de operação e manutenção.
Sensores Remotos	Proporcionam padrões de resolução de dados; Úteis perto de fontes e para medições verticais na atmosfera; medições de multicomponentes.	Muito complexo e de altíssimo custo. Difíceis de operar, calibrar e validar. Nem sempre são comparáveis com os analisadores convencionais. Apresenta graves interferências químicas.
Bioindicadores	Baratos; Úteis para identificar a presença de alguns contaminantes.	Problemas com a padronização de suas metodologias e outros inerentes aos procedimentos. Alguns requerem análises de Laboratório. Apenas resultados qualitativos.

Fonte: Adaptado de Porfírio (2008)

Uma vez que os métodos de amostragem passiva e ativa são mais comumente aplicados ao monitoramento dos óxidos de nitrogênio na atmosfera, não serão enfocados neste trabalho sensores remotos e bioindicadores.

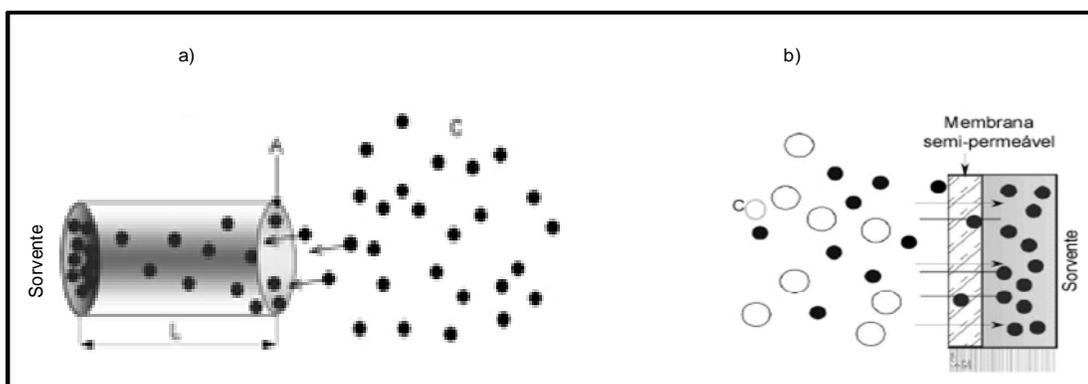
3.6.1 Amostragem Passiva.

Amostradores passivos, de fácil utilização e eficiente funcionalidade, tem sido amplamente utilizados para o monitoramento de poluentes ambientais, como por exemplo, SO_2 , NO_2 , NH_3 , O_3 , entre outros.

3.6.1.1 Princípio de funcionamento do amostrador passivo.

Muitos trabalhos estão sendo divulgados para o monitoramento de poluentes atmosféricos utilizando amostradores passivos, com diferentes *designers* e *meios de coleta*, porém em todos estes, o fluxo das moléculas do meio externo para o amostrador é baseado em um dos seguintes mecanismos de transporte: difusão através de uma camada estática de ar contida em uma abertura bem definida, ou permeação através de uma membrana (figura 05). Em ambos os casos, a força motriz para o transporte é o gradiente de concentração do analito entre o ar circundante e a superfície de coleta (SEETHAPATHY *et al.* 2008; GÓRECKI , NAMIEŚNIK, 2002).

Figura 05: Representação do funcionamento de amostradores passivos: a) amostrador difusivo; b) amostrador por permeação



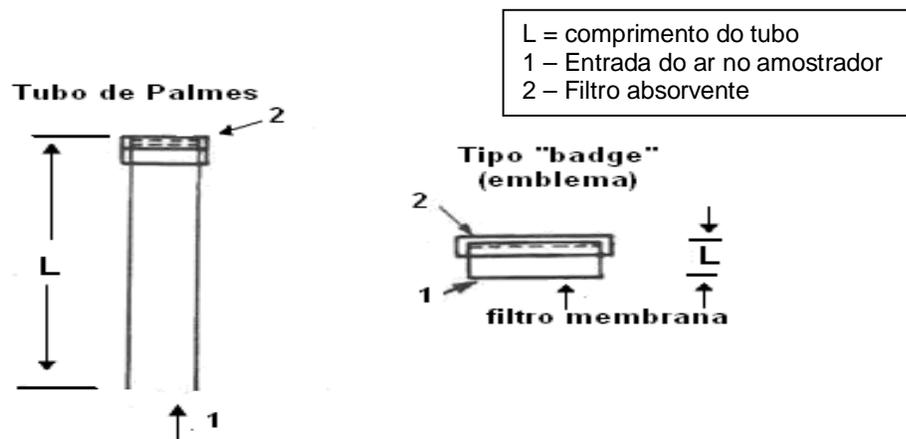
Fonte: Górecki; Namieśnik, 2002.

O princípio de coleta com amostradores passivos difusivos baseia-se na capacidade de difusão das espécies gasosas presentes na atmosfera, ou seja, no transporte de massa por meio do espaço livre ou de uma barreira, de forma aleatória, através da reação que ocorre com os meios absorventes adequados. A difusão é também conhecida como a tendência das moléculas migrarem de uma região de concentração elevada para outra região de baixa concentração,

uma consequência direta do movimento aleatório, chamado de movimento browniano. A concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo. O fenômeno da difusão é baseado na primeira Lei de Fick, a qual afirma que a densidade de corrente de moléculas é proporcional ao gradiente de concentração (BUCCO, 2010).

Esse princípio foi utilizado pela primeira vez por Palmes e Gunnison (1973) em amostradores passivos tipo tubo (figura 06).

Figura 06- Tubo de Palmes para coleta de gases baseada na 1ª Lei de Fick



Fonte: CETESB, 1998.

Como os amostradores passivos se baseiam no movimento das moléculas através de um gradiente de concentração em equilíbrio dinâmico, a taxa de transferência de massa definida pela primeira lei de Fick pode ser determinada por (equação 13) (PALMES; LINDENBOOM, 1979):

$$J = -D \cdot A \cdot \frac{dC}{dL} \quad (\text{eq. 13})$$

onde:

J = taxa de transferência de massa ($\mu\text{g h}^{-1}$)

A = área da seção transversal do percurso de difusão (m^2)

D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)

dC/dL = coeficiente instantâneo de mudança na concentração ao longo do percurso ($\mu\text{g m}^{-3}$)

O sinal negativo indica que a concentração do analito decresce na direção da difusão. Se a lei de Fick for escrita em função da massa amostrada e do tempo de amostragem e integrada sobre o comprimento do caminho de difusão, a equação (13) torna-se (equação 14):

$$\frac{m}{t} = D.A. \frac{(C - C_o)}{L} \quad (\text{eq. 14})$$

onde:

m = massa total coletada (μg)

t = tempo de amostragem (h)

C = concentração externa (ambiente) do poluente ($\mu\text{g m}^{-3}$)

C_o = concentração do poluente na superfície de coleta ($\mu\text{g m}^{-3}$)

L = comprimento do percurso de difusão (m)

A = área da seção transversal do percurso de difusão (m^2)

D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)

A massa do analito (m) transportada por difusão é calculada pela integração da primeira lei de difusão de Fick (equação 15):

$$m = D.A. \frac{(C - C_o)}{L} . t \quad (\text{eq. 15})$$

Onde:

D = coeficiente de difusão do analito ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)

A = área da seção transversal do percurso de difusão (m^2)

C = concentração do analito no meio externo ($\mu\text{g m}^{-3}$)

C_o = concentração do analito na superfície de coleta (considerada como zero, se o meio de coleta for 100% eficiente)

t = tempo de amostragem (h)

L = comprimento total do percurso de difusão (m).

Se considerarmos C_o igual a zero, pode-se calcular a concentração média do gás ou vapor, integrada sobre o tempo de exposição da amostragem (equação 16):

$$C = \frac{m . L}{D . A . t} \quad (\text{eq. 16})$$

Os fatores que afetam a amostragem passiva que resulta na medida da concentração de gases ou vapores no ar são cinco, como mostra a equação (12), sendo que a área da seção transversal do percurso de difusão (A) e o comprimento do percurso de difusão (L) são parâmetros físicos relacionados apenas com a geometria do amostrador, não dependendo do analito a ser determinado. Já o coeficiente de difusão do analito (D) é uma propriedade individual de cada gás ou vapor e depende da pressão atmosférica e da temperatura ambiente em Kelvin (equação 17) (LIMA 2011 ,ROSE & PERKIN, 1982).

$$D = (0,0043 \cdot T^{1,5} \cdot a) / P \cdot b / 10000 \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} \quad \text{(eq. 17)}$$

Onde: $a^2 = 1/MMA + 1/MMB$

$$b = (VA^{1/3} + VB^{1/3})$$

Sendo:

MMA = massa molar do gás

MMB = massa molar do ar

VA= volume molar do gás

Vb= volume molar do ar

Sendo assim, um amostrador passivo pode ser validado em laboratório ou através de comparação com um método ativo de referência, determinando a precisão, exatidão, taxa de amostragem e o limite de saturação em diferentes condições (CAMPOS *et al*, 2010).

3.6.1.2 Fatores que afetam o desempenho do amostrador passivo.

Os principais fatores que afetam diretamente o desempenho dos amostradores passivos são:

a) Velocidade facial.

Velocidade facial (velocidade do ar na superfície externa do amostrador) e a orientação do ar podem afetar o desempenho de um amostrador difusivo porque influenciam o comprimento efetivo do caminho de difusão. A taxa de amostragem é função do comprimento do percurso de difusão (L) e da área da

seção transversal (A) do amostrador. Como a velocidade do ar pode influenciar o comprimento efetivo do caminho de difusão, que geralmente é diferente do comprimento nominal (definido pela geometria do amostrador), o comprimento efetivo (L), não é necessariamente igual ao comprimento nominal, e pode ser maior ou menor, dependendo da situação (Brown, 2000 *apud* Cruz, 2007).

Quando a velocidade do ar na superfície externa do amostrador é muito baixa, o comprimento efetivo do percurso de difusão pode ser aumentado, diminuindo a taxa de amostragem e gerando erros negativos. Esse efeito, também denominado de efeito de inanição, ocorre devido à existência de uma resistência adicional à transferência de massa criada por uma camada limite que se forma entre a atmosfera externa e aquela estagnada dentro do amostrador, contribuindo para o aumento do comprimento de difusão (Feigley *et al*, 1994; Underhill; Feigley, 1991 *apud* Cruz, 2007).

Segundo Hori e Tanaka (1996), no monitoramento ambiental com o amostrador colocado em uma posição fixa, a ocorrência de estagnação do ar é crítica (em particular quando a amostragem é realizada no interior de construções). Segundo Brown (1995 *apud* Santos, 2000), se a velocidade do ar na face do amostrador for mantida acima de $0,1 \text{ m s}^{-1}$, os efeitos de inanição são muito pequenos.

Sob condições de altas velocidades faciais, o comprimento do percurso de difusão efetivo pode ser diminuído e os resultados para taxa de amostragem podem ser mais altos do que os esperados. Isto ocorre porque o ar turbulento perturba a camada de ar estática dentro do amostrador, reduzindo o percurso de difusão e aumentando a taxa de amostragem (Brown, 2000 *apud* Cruz, 2007).

b) Temperatura.

Para um amostrador difusivo, a dependência da taxa de amostragem com a temperatura é governada pelo coeficiente de difusão do gás/vapor amostrado. A teoria cinética dos gases determina que coeficiente de difusão (D) é uma função da temperatura absoluta (T) e pressão atmosférica (P) (equação 18):

$$D = f\left(\frac{T^{3/2}}{P}\right) \quad (\text{eq. 18})$$

De acordo com a equação (15), item 3.6.1.1, a massa coletada passivamente de um determinado gás, é uma função da sua concentração na atmosfera (C), e do seu coeficiente de difusão; isto pode ser representado pela (equação 19):

$$m = f(C, D) \quad (\text{eq. 19})$$

Para um gás ideal, C pode ser calculada por:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (\text{eq.20})$$

Assim, a equação (15) pode ser expressa como a equação (21); mostrando a dependência da temperatura no processo de amostragem passiva.

$$m = f\left(\frac{P}{T}, \frac{T^{3/2}}{P}\right) = f(T^{1/2}) \quad (\text{eq.21})$$

A taxa de amostragem (SR) (equação 22), que tem a mesma unidade ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$) da vazão de ar em amostradores dinâmicos, é definida como a quantidade do analito coletada pelo amostrador por unidade de tempo a uma dada concentração. Podendo ser calculada teoricamente a partir do coeficiente de difusão do analito e da geometria do amostrador (D.A/L). Logo, para um dado amostrador passivo com geometria definida e a uma determinada temperatura, a taxa de amostragem deve ser constante para um dado analito.

Entretanto, os valores teóricos geralmente diferem dos valores medidos devido à interferência de alguns parâmetros, como velocidade do vento, umidade relativa e temperatura, que podem alterar esta taxa (BROWN *et al*, 1984; CAO; HEWITT, 1991; CRUZ; CAMPOS, 2002 *apud* CRUZ, 2007).

$$SR = \frac{m}{C.t} \quad (\text{eq. 22})$$

Sendo assim a taxa de amostragem será também uma função de $T^{1/2}$, e conseqüentemente, para amostradores difusivos a taxa de amostragem aumenta

com o aumento da temperatura. Segundo Górecki ; Namieśnik, (2002), dentro de uma faixa de temperatura de 5 - 35 °C, o coeficiente de difusão e a taxa de amostragem deve teoricamente aumentar em torno de 16%. Sendo assim faz-se necessário determinar a temperatura média durante o período de amostragem para aplicar corretamente a equação (16), item 3.6.1.1, para determinar a concentração do gás de interesse.

c) Tempo de exposição e concentração dos poluentes.

Segundo Lewis et al (1985) a amostragem deve ser realizada por um tempo que seja longo o suficiente para capturar uma quantidade de amostra que possa ser quantificada na análise química, sem ultrapassar a capacidade do meio de coleta.

Cruz (2007) avaliou o efeito do tempo da exposição dos AP para NO₂ realizando amostragens com exposição de duas e quatro semanas, verificando que a medida com amostradores expostos por 4 semanas, produzia médias 18% mais baixas que aquelas obtidas com os amostradores expostos por duas semanas.

d) Transporte e armazenamento.

O transporte dos amostradores passivos e o armazenamento dos mesmos são fatores muito importantes para manter a integridade da amostra, por isso deve-se fechar hermeticamente o amostrador antes e depois da amostragem para assegurar a exatidão do tempo de amostragem. Outro cuidado que deve ser tomado é manter os amostradores longe de fontes de contaminação durante o transporte e a estocagem. Para garantir a integridade dos mesmos, deve ser vedados e guardados em caixas térmicas refrigeradas durante o transporte, evitando assim a contaminação e a decomposição ou evaporação dos analitos por altas temperaturas. No laboratório deve ser mantidos em geladeira até a análise. Recomenda-se também a realização de brancos de campo e de laboratório para detectar alguma contaminação no preparo das amostras assim como no transporte e no armazenamento.

Krochmal e Kalina (1997) verificaram que os brancos de APs estocados durante períodos longos, de aproximadamente 6 semanas, apresentaram valores mais altos de branco do que os estocados durante um menor tempo. Os

autores utilizaram para NO₂ um amostrador passivo tipo emblema, onde o NO₂ era coletado em um filtro de papel Whatman impregnado com uma solução absorvedora de TEA a 20%. Para minimizar os altos valores de brancos, os quais foram atribuídos à permeação do NO₂ do ar através das partes do amostrador; foi sugerido que os mesmos fossem estocados antes e depois do período de exposição em recipientes fechados hermeticamente possibilitando o armazenamento dos mesmos durante um maior período de tempo.

3.6.1.3 Aplicações da amostragem passiva aos óxidos de nitrogênio.

O primeiro amostrador passivo para óxidos de nitrogênio foi proposto por Palmes et al. 1976, depois que este autor principal tinha desenvolvido um amostrador passivo para SO₂. Segundo, Palmes e Gunnison (1973) o dispositivo desenvolvido designado por “tubo de Palmes” consistia de um tubo de acrílico simples, com 7,1 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro interno, contendo três telas de aço inoxidável impregnadas com trietanolamina (TEA) para coletar NO₂.

Alguns trabalhos também têm sido realizados com o uso de amostradores passivos para monitorar os níveis de NO₂ em áreas urbanas, principalmente em cidades européias preocupadas em seguir as diretrizes estabelecidas pela Comunidade Européia para qualidade do ar. Hewitt (1991) estudou a distribuição espacial do NO₂ sobre a cidade de Lancaster, Inglaterra, utilizando amostradores passivos. Nos pontos de amostragem situados nas ruas principais de maior intensidade de tráfego, a concentração anual média de NO₂ foi de 63 µg m³ (12-222 µg m³); nas ruas adjacentes às principais, a média encontrada foi de 58 µg m³ (5-107 µg m³). Uma variabilidade menor foi encontrada nas ruas principais e residenciais do subúrbio (38 e 30 µg m³, respectivamente).

Outro estudo foi feito por Bower *et al.* (1991), que apresentou pela primeira vez uma visão geral dos níveis urbanos de NO₂ em todo o Reino Unido, utilizando amostradores passivos em estações já existentes de monitoramento de SO₂ e fumaça. Os pontos de amostragem foram divididos em três grupos: nos pontos próximos às ruas principais, obteve-se uma média mensal de 41 µg m³, nos locais intermediários, a menos de 50 m das ruas principais, obteve-se uma média de 36 µg m³ e nos locais afastados, a mais de 50 m das ruas

principais, $30 \mu\text{g m}^{-3}$. A média mensal obtida para todos os pontos foi de $36 \mu\text{g m}^{-3}$.

Três anos mais tarde, num estudo similar conduzido por Campbell *et al.* (1994) nos mesmos locais, observou-se que os níveis de concentração de NO_2 eram 34% mais altos que os encontrados no estudo de 1987, e que esse aumento se deu por toda a região e não só em determinadas áreas particulares. As concentrações urbanas médias do período de jul.-dez./91 ficaram na faixa de $19 \mu\text{g m}^{-3}$ (10 ppb) nos pontos de amostragem afastados da rua principal e cerca de $94 \mu\text{g m}^{-3}$ (50 ppb) em locais próximos às ruas principais em Londres. Danish e Madany (1992) foram responsáveis pelo primeiro estudo de avaliação da qualidade do ar em relação ao NO_2 no Estado de Brahain, Arábia Saudita. Foram utilizados amostradores passivos, e as médias semanais de NO_2 variaram de $76 \mu\text{g m}^{-3}$ ao norte a $13 \mu\text{g m}^{-3}$ ao sul.

Krochmal e Kalina (1997) descreveram um método de amostragem passiva para a determinação simultânea de SO_2 e NO_2 na atmosfera. O amostrador, tipo emblema, possuía um corpo de polietileno pintado de preto para proteger o enchimento absorvente da luz solar. SO_2 e NO_2 eram coletados em filtro de papel Whatman impregnado com solução de trietanolamina 20% (v/v). Alternativamente, duas telas de aço inoxidável poderiam ser usadas em lugar do filtro de papel. Períodos de amostragem variaram entre 24 h e 1 mês. O limite de detecção para a exposição mensal foi determinado como 0,5 e 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para NO_2 e SO_2 , respectivamente. Os autores publicaram posteriormente um trabalho usando este amostrador para exposições mensais em 147 pontos em centros de cidades, áreas residenciais, industriais e rurais durante um ano. Os dados permitiram comparação dos níveis de poluição do ar em diferentes cidades e a produção de mapas de distribuição espacial de NO_2 e SO_2 em áreas rurais da Polônia.

No Brasil, para avaliar os níveis de exposição ocupacional ao NO_2 , policiais de trânsito que trabalham em 11 cruzamentos de importantes vias de tráfego na zona urbana da cidade do Rio de Janeiro foram monitorados durante sua jornada de trabalho, por três dias consecutivos, no período entre 16 a 18/08/94. Para este fim foram utilizados amostradores passivos tipo emblema contendo uma solução de TEA 20% impregnada em papel de filtro de celulose como meio absorvente, e posterior análise utilizando espectrofotometria

molecular UV-Vis ($\lambda = 545 \text{ nm}$). Os resultados obtidos situaram-se na faixa de 13,3 a 193,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Kuriyama *et al.*, 1997).

Em 2000, Kupra *et al.*, estudou através da amostragem passiva poluentes atmosféricos gasosos no ar, a partir de uma perspectiva ecológica. Nesse estudo foi realizado um resumo sobre poluentes atmosféricos, seus sistemas de amostragem passiva e seus métodos analíticos, e dentre esses poluentes encontravam-se NO_x e NO_2 . Para NO_2 foi citado 3 soluções como meio absorvedor; TEA, Sep-Pakc18 impregnado com TEA e NaOH e uma solução de iodeto de sódio e hidróxido de sódio; para NO_x , solução de PTIO (2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido-1-óxido)

Em 2004 Lan *et al.*, utilizaram a amostragem passiva para medir as concentrações de poluentes atmosféricos na região Sul do Vietnã, no período de julho de 2001 até setembro de 2002. Entre os poluentes medidos encontravam-se os óxidos de nitrogênio (NO e NO_2). Para captura de NO_2 foi utilizado uma solução de impregnação de 10% TEA em acetona e para NO_x 10% TEA + 3% PTIO ambos utilizaram 70 μL de solução para a impregnação do filtro de celulose como meio absorvedor. Através dos resultados obtidos pode-se verificar que as concentrações dos poluentes variaram amplamente, dependendo dos locais de teste e os períodos de amostragem. Para o NO_2 as concentrações encontradas variaram de 5,4 – 12,8 ppb (10,16 – 24,1 $\mu\text{g m}^{-3}$), para o NO as concentrações variaram de 0,38 - 2,4 ppb (0,47 – 2,94 $\mu\text{g m}^{-3}$).

Roosbroeck *et al.*, em 2007 mediram a exposição pessoal a poluentes relacionados ao tráfego, visando crianças de 10 a 12 anos, em escolas. A exposição pessoal a, NO_x e NO_2 foi medida durante quatro períodos de 48 horas e repetido 4 vezes durante 9 meses. O estudo envolveu 54 crianças atendidas em quatro escolas diferentes, duas das quais estavam localizadas dentro de 100 metros de uma estrada principal e as outras duas escolas estavam localizadas em ambientes urbanos na cidade de Utrecht, Holanda. O monitoramento ao ar livre foi realizado em todos os locais escolares, durante as medições pessoais. Para NO_x a concentração ao ar livre era 52% mais elevada na escola da auto-estrada comparada à escola em ambiente urbano. A concentração de NO_x foi 37% maior para as crianças que freqüentam a escola da auto-estrada. As diferenças foram menores e insignificantes para NO_2 . Os autores concluíram que em crianças a proximidade da escola com uma auto - estrada pode ser utilizada

como uma estimativa válida da exposição em estudos epidemiológicos sobre os efeitos dos poluentes atmosféricos relacionados ao tráfego.

Dois anos mais tarde em 2009, Vardoulakis et al., realizaram uma campanha de amostragem passiva, utilizando tubos de difusão durante um ano em 3 estações em áreas urbanas do Reino Unido, paralelamente a monitores contínuos de quimioluminescência. Para NO_2 utilizaram como solução de impregnação TEA em água e para NO_x TEA + 0,5 g de um oxidante (alumínio com cromato de potássio e cromo V). Como resultados obtiveram para NO_2 17 – 25 ppb e para NO_x 20 – 38 ppb.

Ainda em 2009, Hattkenscheid et al., usando amostradores difusivos para a monitorização de NO_2 no ar ambiente na União Européia estudou tipos de amostradores e entre eles estava o amostrador da Ogawa, um amostrador tipo crachá, que pode ser montado com filtros em ambos os lados do corpo do amostrador, ambos os filtros de celulose revestidos de TEA. A presença do segundo filtro permite a coleta simultânea de NO_2 e NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), neste caso o segundo filtro é revestido com TEA + PTIO coletando ambas as espécies como NO_2 .

Adon et al. (2010) utilizaram amostradores passivos para monitorar a longo prazo poluentes inorgânicos, entre eles o NO_2 , em sete áreas remotas localizadas na África Ocidental e Central. Os dados permitiram a comparação dos níveis de poluição do ar em diferentes tipos de savanas utilizando um amostrador baseado no trabalho de Martin Ferm (1991,1994). Os resultados mostram que a concentração média anual de NO_2 , NH_3 , HNO_3 medido em savanas secas são mais elevados do que aqueles medido em savanas úmidas e florestas. Onde as concentrações de NO_2 variam de $0,9 \pm 0,2$ ppb em florestas para $2,4 \pm 0,4$ ppb nas savanas secas.

Gustafsson et al. (2010) utilizou um amostrador passivo da Ogawa, que consiste em um cilindro de duas extremidades de 2 cm de diâmetro e 3 cm de comprimento com duas câmaras cada uma equipada com um filtro de coleta, revestido entre duas telas de aço protegidas por uma tampa de teflon com 2 mm de diâmetro, para medir NO_2 e NO_x simultaneamente em uma cidade do Norte da Suécia. Para NO_2 os filtros de celulose, adquiridos diretamente do fabricante, estavam revestidos com TEA e para NO_x uma mistura oxidante de 2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-óxido-3-óxido.

Macedo et al. (2015) estudaram os níveis de concentração de NO_2 , utilizando como meio absorvedor uma solução de TEA 11% v/v, em quatro pontos ao longo do trecho médio da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos, sendo três pontos caracterizados como áreas urbanas e um ponto caracterizado como área semiurbana, o qual apresentou menor concentração de dióxido de nitrogênio do que nas outras áreas urbanas.

3.6.2 Amostragem Ativa

A amostragem ativa consiste na sucção do ar amostrado para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba a vácuo, sendo necessário a utilização de medidores de fluxo de ar para determinação do volume de ar ou da taxa de amostragem. É uma técnica de fácil operação apesar de utilizar bombas que representa dificuldade de logística, devido à necessidade de uma linha de energia elétrica ou baterias. Por possibilitar o monitoramento em tempo real a amostragem ativa tem sido amplamente utilizada para determinação da concentração atmosférica de diversos poluentes.

3.6.2.1 Amostragem Ativa Contínua.

A técnica de amostragem contínua baseia-se na combinação adequada e automatizada dos sistemas de amostragem e análise, na forma de um instrumento designado por monitor, analisador ou amostrador contínuo, colocado no local de amostragem por um período adequado para as medidas desejadas. A etapa de análise ocorre em janela de tempo muito pequena, regulada pelo sistema de automatização (BOUBEL et al., 1994).

O monitor contínuo para NO_x comercialmente disponível, baseia-se no princípio da quimioluminescência, que consiste no fenômeno caracterizado pela emissão de radiação quando uma molécula ou átomo no seu estado excitado decai para seu estado fundamental, onde a energia de excitação é proporcionada por uma reação química, sendo a emissão de radiação observada na região do UV- visível (VAZ, 2013).

3.6.2.2 Amostragem Ativa descontínua.

A amostragem descontínua é mais utilizada que a contínua, principalmente porque nem todos os métodos de amostragem são passíveis de automatização, e nem sempre podem ser acoplados a um sistema de análise. As amostras são coletadas por um tempo estabelecido, sendo depois transportadas para posterior análise em laboratório. Os resultados obtidos representam uma integração das concentrações na atmosfera local, em um determinado intervalo de tempo. Alguns desses métodos são muito trabalhosos e em comparação com os métodos de amostragem contínuos têm a desvantagem da necessidade de posterior análise em laboratório. No entanto, são normalmente de custo mais baixo e de execução mais fácil (CRUZ e CAMPOS, 2008).

3.6.2.2.1 Amostragem Ativa descontínua sem pré-concentração.

A amostragem descontínua aplica métodos descontínuos sem pré-concentração (amostragens instantâneas), que envolvem a coleta de amostras em um intervalo de tempo pequeno utilizando recipientes evacuados, como ampolas de vidro, botijões de aço inoxidável ou alumínio, conhecidos como canisters, ou bolsas plásticas. (CRUZ e CAMPOS, 2008).

3.6.2.2.2 Amostragem ativa descontínua com pré-concentração.

A pré-concentração em uma amostragem é o processo no qual é aumentada a relação entre microcomponentes, onde estão incluídos traços das espécies químicas de interesse, e macrocomponentes da matriz, influenciando no limite de detecção analítico, reduzindo o efeito de matriz e podendo melhorar a exatidão dos resultados (IUPAC, 1997).

Em função das baixas concentrações dos compostos de interesse no ar, sua coleta exige normalmente a etapa de pré-concentração. Para isso, as principais técnicas que podem ser utilizadas são: absorção em solução, adsorção em sólidos ou metais, e captura criogênica (CRUZ e CAMPOS, 2008).

Absorção em soluções ou filtros impregnados.

Neste método, gases ou vapores são absorvidos física ou quimicamente em um líquido ou em uma solução recobrimdo um suporte sólido poroso, fixando-se aí ou gerando um novo composto estável. A eficiência do processo de absorção depende principalmente dos seguintes fatores: quantidade do analito, volume do líquido absorvente e volatilidade do analito coletado. Assim, pode se aumentar a eficiência deste tipo de coleta pela diminuição da temperatura da solução absorvedora, o que reduz perdas do analito por volatilidade, ou pelo aumento do volume de solução absorvedora usando-se dispositivos de coleta em série. Quando a coleta é feita em borbulhadores, a eficiência é inversamente proporcional ao tamanho das bolhas de ar produzidas, além de depender da interação do analito com as moléculas da solução absorvedora, do tempo de reação e do volume de solução (ALVES e ALCIOLE, 2012).

Adsorção em sólidos ou metais.

Adsorção é um fenômeno de superfície, onde as moléculas são ligadas a um sólido por interações intermoleculares. A força de adsorção depende do tamanho e forma dos poros e da natureza da superfície adsorvente (NASCIMENTO, 2014).

Um adsorvente ideal deve ter as seguintes características: inércia química e estabilidade térmica; capacidade de adsorver quantitativamente e dessorver os compostos de interesse: muito voláteis e semivoláteis, polares e apolares; estabilidade durante a estocagem; habilidade para adsorver espécies químicas em concentrações muito baixas; fornecer baixos valores de branco e, capacidade de adsorção sem influência da umidade do ar (SUNESSON et al., 1995).

Captura criogênica.

Também conhecida como crio amostragem; nesse método a amostra é succionada, condensada e, em seguida, congelada no interior de um tubo vazio ou empacotado com material adequado, imerso em um fluido refrigerante (CRUZ e CAMPOS, 2008).

É uma técnica utilizada para amostragem de muitos compostos na atmosfera, como por exemplo, para compostos reduzidos de enxofre em fase

gasosa tendo como vantagens a possibilidade de purificação da amostra por retenção seletiva, a fixação de todos os compostos (inclusive os muito voláteis e reativos), elevado fator de pré-concentração e disponibilidade imediata da amostra para análise após simples descongelamento (NAMIESNIK, J.; TALANTA 1988).

3.7 MÉTODOS DE ANÁLISE PARA NO₂ e NO.

Segundo o CONAMA 1990 o método de referência de análise para NO₂ é método de quimiluminescência ou método equivalente.

O Brasil segue a Agência Ambiental dos Estados Unidos (EPA) para análise de NO₂, com um método equivalente ao método de referência, que adota um método de amostragem ativa com pré-concentração. A tabela 04 mostra a metodologia e a análise dos métodos equivalentes.

Tabela 04: Metodologia de amostradores ativos para NO₂.

<i>Contaminante</i>	<i>Metodologia</i>	<i>Análise</i>	<i>Comentários</i>
NO ₂	Método de Griess-Saltzman.	Espectrofotométrica ou colorimétrica	Não é recomendável para períodos de amostragem ativa igual ou maior a 24h.
	Método do arsenito de sódio	Extração com uma base diluída e determinação fotométrica da concentração	Solução de borbulhamento mais estável que a do método de Saltzman.
	Método TGS – ANSA*	Espectrofotometria	Método onde a solução absorvente (borbulhamento) é mais estável que os dois anteriores. Para uma concentração de 0,05 ppm (0,09 µg/m ³ não sofre interferências (NH ₃ , CO, H ₂ CO, NO, O ₃ e SO ₂)

* TGS: trietanolamina, 0-metoxifenol (guaiacol) e metabisulfeto de sódio;
ANSA: ácido 8-anilino-1-naftalenesulfônico.

Fonte: Adaptado de Porfírio (2008)

3.7.1 Princípio dos métodos para análise de NO_2 .

3.7.1.1 Método TGS-ANSA

Consiste em borbulhar o ar em uma solução contendo TEA, o-metoxifenol (guaiacol) e metabisulfato de sódio. A concentração de íons nitritos produzidos durante a amostragem é determinado colorimetricamente pela reação com sulfanilamida e ácido 8-anilino-1-naftaleno sulfônico, no comprimento de onda de 550 nm (CORREIA 2011).

3.7.1.2 Método do Arsenito de Sódio

O dióxido de nitrogênio (NO_2) ambiente é coletado borbulhando-se ar através de uma solução de hidróxido de sódio e arsenito de sódio, durante a amostragem é determinado colorimetricamente pela reação de íon nitrito com ácido fosfórico, sulfanilamida e diidrocloreto N-(1-naftil)-etilenodiamina, medindo-se a absorção do corante azo altamente colorido a 540 nm. O método é aplicado em amostragem integrada de NO_2 por 24 horas no ar ambiente (US EPA – EQN-1277-026). Não é recomendável a aplicação desse método em locais próximos a rodovias ou com alto tráfego veicular, uma vez que a presença de gases como o dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de carbono (CO_2), e óxido nítrico (NO) apresentam interferências aos resultados desse método. O SO_2 pode ser eliminado pela conversão em sulfato com peróxido de hidrogênio durante a análise. Gases como NO tem interferência positiva e o CO_2 tem interferência negativa. O erro médio resultante de concentrações em ambientes normais de NO e CO_2 é pequeno para a maioria das situações monitoradas e não requer a aplicação de correção para medidas obtidas com o método (SILVA, 2013).

3.7.1.3 Método de Griess-Saltzman

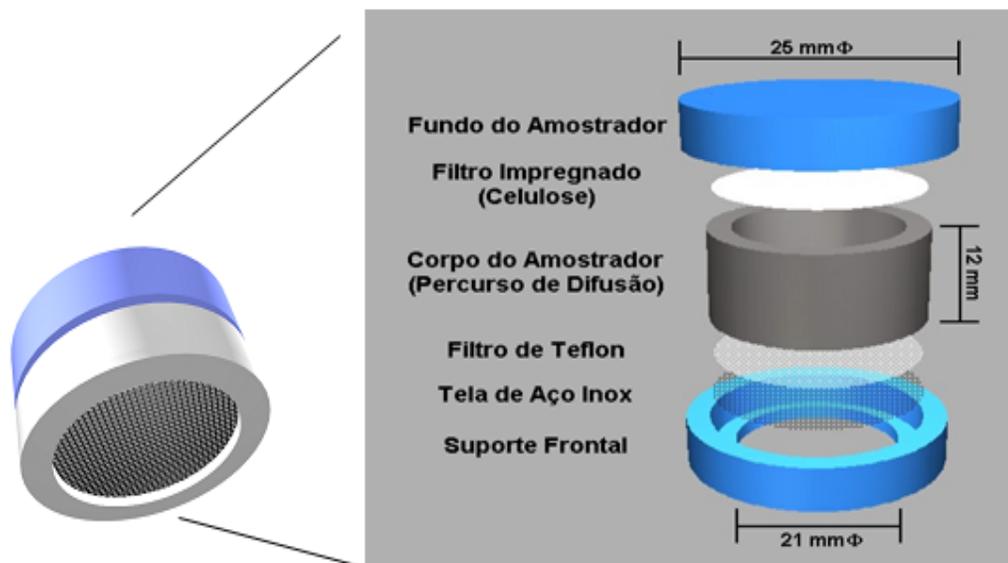
O íon nitrito em condições ácidas causa a diazotização da Sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida) e o produto é acoplado com o dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina, medindo-se a absorção do produto vermelho violeta em 540 nm.

4 METODOLOGIA APLICADA AO ESTUDO

4.1 DESCRIÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO.

O modelo do amostrador passivo (AP) utilizado nesse trabalho foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do LAQUAM (figura 07) e já vem sendo utilizado para outros tipos de poluentes. Baseia-se no princípio da difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar e é composto de um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo, contendo na entrada de ar uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 μm e poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) que é protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm). Após o espaço de difusão encontra-se um filtro de celulose (Whatman 40) impregnado com o reagente específico para fixar o gás que se difunde através do amostrador.

Figura 07: Esquema do amostrador passivo utilizado nesse trabalho.



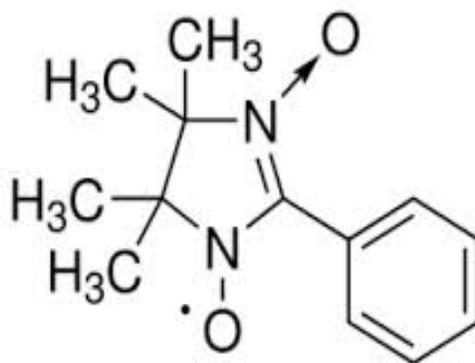
4.2 ESCOLHA DO REAGENTE ADEQUADO PARA FIXAÇÃO DE NO_x NO AMOSTRADOR PASSIVO.

A partir das pesquisas bibliográficas e testes em campo com diferentes concentrações de reagentes, (Lan et al., 2004; Vardoulakes et al., 2009; Hattkenscheid et al., 2009; Roosbroeck et al., 2007; Kupra, 2000; Gustafsson et al., 2010 e Fujita et al., 2010) decidiu-se utilizar para a amostragem de NO_x filtros impregnados com uma solução de Trietanolamina (TEA) com 2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-oxido-1oxyl (PTIO) (figura 07).

A partir da escolha do reagente de impregnação foi preparada uma solução estoque de PTIO ($1,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e a partir dela foram feitas duas soluções testes variando a concentração da solução impregnadora (PTIO +TEA), visando adequá-la aos níveis atmosféricos de NO_x.

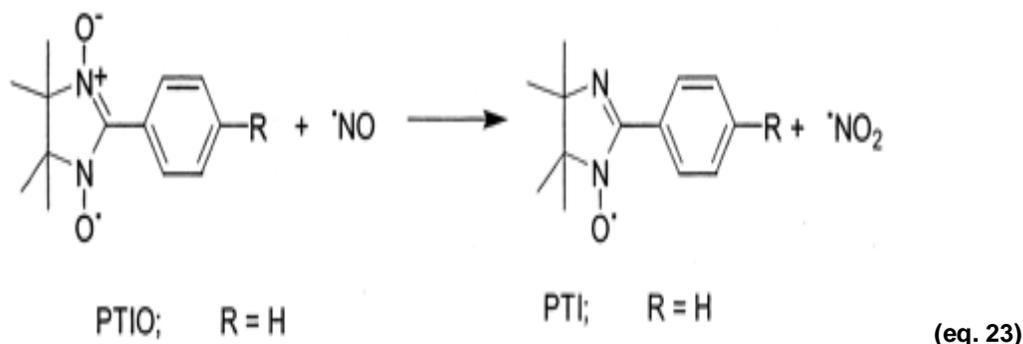
Na captação do NO_x no AP estudado, o NO₂ é captado pelo TEA e o NO convertido em NO₂ e também aí absorvido pelo PTIO, um agente oxidante que transforma NO atmosférico que entra no amostrador passivo a NO₂.

Figura 08: Fórmula estrutural do PTIO.



O segundo reagente utilizado para capturar NO_x encontrado na literatura foi alumínio granular com cromato de potássio (Vardoulakes et al., 2009). No entanto, embora esse reagente tenha apresentado resultados satisfatórios para amostragem passiva em áreas urbanas e rurais, optou-se por não usá-lo em função da sua toxicidade por provocar irritações das vias respiratórias, reações alérgicas a pele e irritação ocular.

O PTIO é um reagente utilizado como sequestrador de monóxido de nitrogênio em vários estudos. A reação do NO com o PTIO forma carboxi-PTI e dióxido de nitrogênio como mostra a equação (23):



Como o NO da atmosfera vai ser oxidado a NO_2 no filtro impregnado do AP devido a presença do agente oxidante (PTIO), temos que a concentração determinada no AP é de NO_x , sendo o NO atmosférico determinado pela diferença entre este amostrador e o AP para NO_2 , desenvolvido anteriormente no LAQUAM (CAMPOS et.al., 2006, GODOI et.al., 2009, CAMPOS et.al., 2010 CAMPOS et.al., 2013), utilizando uma solução impregnadora de $\text{KI } 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} + \text{KOH } 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol. Para o amostrador passivo de NO_2 utilizado nesse trabalho utilizou-se filtro impregnado com Trietanolamina (TEA, que é um líquido amarelo pálido, higroscópico, com um ponto de fusão de $21,6^\circ\text{C}$).

4.3 PREPARO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS

O fundo do amostrador, o corpo, a tela de aço inox, o suporte frontal e os recipientes de polietileno utilizados foram lavados três vezes com uma solução de Extran neutro 2% em ultrassom durante 15 minutos, enxaguados com água desionizada e colocados para secar em estufa à temperatura de aproximadamente 40°C . Os filtros de celulose foram previamente cortados no diâmetro de 25 mm ou adquiridos comercialmente nesta dimensão, para adaptação no fundo do amostrador passivo, foram lavados 3 vezes com água desionizada em ultrassom durante 15 minutos, sendo em seguida colocados em um becker contendo uma proporção de 1:3 de álcool etílico e água desionizada

durante 15 minutos e secos em estufa com temperatura aproximadamente 50 °C. Todo manuseio foi realizado com luvas de látex sem talco para evitar a contaminação. Os filtros utilizados na amostragem foram impregnados da seguinte forma: foram colocados em uma pequena estante, que se encontrava dentro de um dessecador, contendo sílica gel, em seguida impregnados com 200 µL para NO₂ (10% de TEA) e 100 µL para NO_x (PTIO + 10% de TEA) de cada solução absorvedora com o auxílio de uma micropipeta, permanecendo aí por 48 horas. Após a secagem foram transferidos para recipientes de polietileno, descontaminados previamente com uma solução de EXTRAN 2%, tampados e lacrados com parafilme para evitar contaminação. Após esse procedimento os amostradores foram montados da seguinte maneira: com auxílio de uma pinça descontaminada, colocam-se o filtro de celulose impregnado no fundo do amostrador, e na parte frontal uma tela de aço inox seguido por e um filtro de teflon, encaixando-se em seguida o corpo do amostrador entre estas duas extremidades. Após este procedimento, os amostradores foram lacrados com parafilme, colocados em recipientes de polietileno, vedados e guardados em sacos plásticos devidamente identificados para serem utilizados em campo. A figura (09) apresenta os amostradores passivos para NO₂ e NO_x prontos para serem expostos nas estações de monitoramento.

Figura 09: Amostradores passivos prontos para exposição.



4.4 ESTRATÉGIA PARA VALIDAÇÃO DO AP E ESTRATÉGIA DE AMOSTRAGEM APLICADA AO ESTUDO.

O amostrador passivo desenvolvido para o monitoramento de NO_x exposto ao lado do AP para NO₂ possibilita também a determinação da concentração de NO atmosférico considerando-se a diferença entre as concentrações determinadas nos dois APs. Os experimentos para a avaliação do desempenho do AP_{NO_x} foram feitos em campo: usando amostragem ativa

descontínua e ativa contínua . Nesta última utilizou-se dados de monitores contínuos de NO_x fornecidos pela CETREL, nos locais de amostragem para este trabalho na cidade de Salvador.

4.4.1 Amostragem ativa descontínua

Uma amostragem ativa descontínua foi realizada experimentalmente em paralelo com amostragem passiva, no bairro de Brotas, utilizando filtros impregnados com a mesma solução absorvedora usada no AP (TEA + PTIO para NO_x e TEA para NO_2). A amostragem ativa era composta por dois filtros em paralelo conectados a uma bomba com fluxo médio de 65 L h^{-1} , cada um deles durante período de amostragem de 3, 5, 7 e 10 dias, em janelas de tempo de duas horas, trocando os filtros nestes intervalos.

4.4.2 Amostragem ativa contínua.

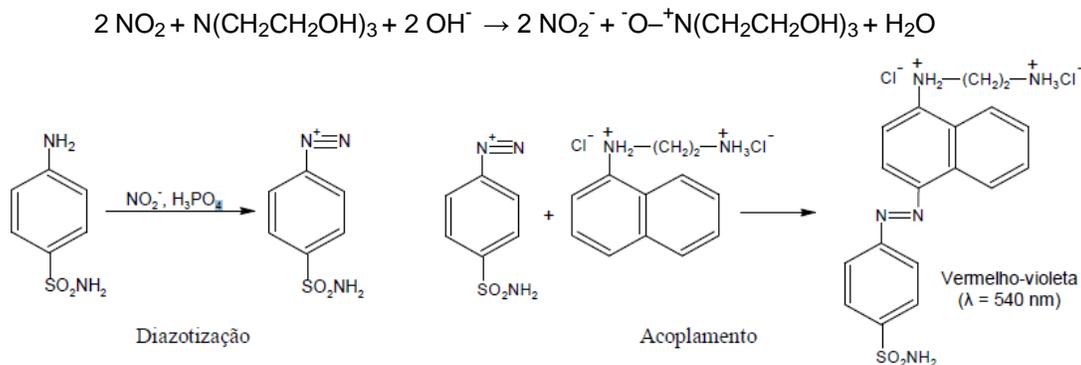
Os dados contínuos das concentrações atmosféricas de NO_x foram fornecidos pela CETREL que utiliza analisadores Environnement.

A calibração dos amostradores contínuos da Rede de monitoramento do AR da CETREL é realizada mensalmente de acordo com o plano de calibração para as estações da região metropolitana (Informação pessoal). O analisador de NO_x é calibrado através de curva de calibração multipontos utilizando uma mistura padrão certificada (NO_x - 405 ppb; NO - 400 ppb ($491 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e NO_2 - 5 ppb ($9,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Utiliza-se ar sintético, vazão $1700 \text{ cc}/\text{min}$ para diluição da mistura para obtenção dos pontos necessários para a curva de calibração.

4.5 METODOLOGIA ANALÍTICA

O NO_2 fixado nos amostradores passivos foi extraído com 1,5 mL de água ultrapura em microtubo Eppendorf, seguido de centrifugação por 5 minutos (13.500 rpm) em microcentrifuga, e determinado como NO_2 por espectrofotometria molecular UV/VIS pelo método de Griess-Saltzman. O íon nitrito em condições ácidas causa a diazotização da Sulfanilamida (4-

aminobenzenossulfonamida) e o produto é acoplado com o dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina equação (24).



(eq. 24)

A absorvância do produto vermelho violeta foi medida 540 nm de comprimento de onda, após 15 min, utilizando um espectrofotômetro Varian (Varian Cary 50 UV-Vis), com cubetas de 1 cm, de volume reduzido. Os cálculos foram feitos através da regressão linear da curva de calibração, como descrito abaixo equações (25 e 26).

$$y = ax + b$$

\downarrow \downarrow
 A C

(eq. 25)

$$C = \frac{A-b}{a}, \text{ onde:}$$

(eq. 26)

C = Concentração em μg at N/L
 A = Absorvância lida
 b = Coeficiente linear da reta
 a = Coeficiente angular da reta

4.6 REAGENTES E VIDRARIAS PARA ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA.

As vidrarias para análise foram devidamente descontaminadas com Extran neutro 2% e lavadas várias vezes com água desionizada. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultra pura, obtida a partir de um purificador (Mili-Q).

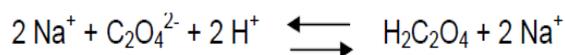
4.7 PREPARO DAS SOLUÇÕES

4.7.1 Solução de Permanganato de Potássio 0,02 mol L⁻¹.

Pesar aproximadamente 3,2 g de KMNO₄ num vidro de relógio, transferir para um béquer de 1500 mL, acrescentar 1 L de água, cobrir o béquer com um vidro de relógio, aquecer a solução até fervura, ferver suavemente durante 15 a 30 min e deixar a solução resfriar até a temperatura ambiente. Filtrar a solução utilizando um funil de vidro sinterizado. O filtrado deve ser estocado num frasco limpo, com rolha de vidro, mantido no escuro.

4.7.2 Padronização da solução de Permanganato de Potássio 0,02 mol L⁻¹.

Secar uma quantidade de oxalato de sódio (Na₂C₂O₄) a 105-110°C, durante de 2 h, e deixar resfriar num dessecador. Pesar, com exatidão, cerca de 0,3g de oxalato de sódio seco e transferir para um erlenmeyer de 500mL. Acrescentar 250mL de ácido sulfúrico 1mol L⁻¹ (56 mL de H₂SO₄ concentrado para 1 litro) e agitar até que o oxalato dissolva, se necessário aquecer para completar a dissolução. Adicionar 90-95% da quantidade necessário de solução de permanganato utilizando uma bureta de 50 mL, mantendo a agitação lenta. Aquecer a 55-60°C (monitorar a temperatura com o uso de um termômetro) e completar a titulação pela adição de solução de permanganato até que uma leve cor rosa persista durante 30seg.



(eq. 27 e 28)

Concentração da solução de KMnO_4 (mol L^{-1}) = $2/5$ (moxalato)/(MMoxalato x $V_{\text{permanganato}}$).

onde, moxalato = massa do oxalato de sódio pesada (g)

MMoxalato = massa molar do oxalato de sódio (g mol^{-1})

$V_{\text{permanganato}}$ = volume da solução de permanganato gasto na titulação (L)

4.7.3 Solução de Nitrito 0,05 mol L⁻¹.

Pesar 0,9 g de nitrito de sódio, dissolver em água e diluir para 250 mL em balão volumétrico.

4.7.4 Padronização da solução de nitrito 0,05 mol L⁻¹.

Transferir 25,0 mL da solução de permanganato de potássio padrão 0,02 mol L⁻¹ padronizada para um erlenmeyer de 500 mL, adicionar 225 mL de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e aquecer a 40°C. Titular lentamente com a solução de nitrito, até que a solução de permanganato esteja descorada. Próximo do ponto final a reação é lenta, de modo que a solução de nitrito deve ser adicionada muito lentamente.



Concentração da solução de NO_2^- (mol L^{-1}) = $5/2$ ($V_{\text{permanganato}}$ x $C_{\text{permanganato}}$)/(V_{nitrito})

$V_{\text{permanganato}}$ = volume da solução de permanganato de potássio (mL)

$C_{\text{permanganato}}$ = concentração da solução de permanganato de potássio (mol L^{-1})

V_{nitrito} = volume da solução de nitrito gasto na titulação (mL).

4.7.5 Solução de nitrito 5 µg mL⁻¹ para a curva analítica de calibração.

Preparar uma solução intermediária pela diluição de 5 mL da solução estoque de nitrito 0,05 mol L⁻¹, previamente padronizada, em balão volumétrico

de 100 mL, com água desionizada. Transferir uma alíquota conhecida desta solução para um microtubo Eppendorf (capacidade 1500 μL) e completar o volume com água desionizada.

4.7.6 Solução de sulfanilamida 2 % em ácido fosfórico 6%

Pesar 5 g de sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida), e adicionar 15 mL de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4). Transferir o conteúdo para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água desionizada.

4.7.7 Solução de NEDA 0,14 %

Pesar 0,07 g de dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina (NEDA), dissolver em água deionizada e diluir para 50 mL em balão volumétrico.

4.7.8 Solução para impregnação dos filtros

Para NO_2 solução de TEA 10% e para NO_x solução de PTIO $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + 10% TEA 10%.

4.8 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE NO_2^-

Para quantificação dos analitos foram construídas curvas analíticas de calibração. A tabela 05 apresenta os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição dos mesmos, sendo a análise dimensionada para microtubos Eppendorf (capacidade 1500 μL).

A curva analítica composta de 10 pontos e os dados ajustados pelo método dos mínimos quadrados, que fornece os coeficiente de regressão (equação 30) que são os coeficientes linear e angular, para um certo número de amostras utilizadas como padrão (RIBEIRO et al., 2008).

$$Y = a + bx \quad (\text{eq. 30})$$

Onde, Y = resposta obtida;

x = concentração;

a = interseção com eixo Y, quando x=0 (coeficiente angular);

b = inclinação da curva (coeficiente linear).

Para verificar se existe uma relação linear entre duas variáveis usa-se o coeficiente de relação de Pearson, "r". O valor de r deve estar entre -1 e +1 e quanto mais próximo de 1, maior é a probabilidade de que exista uma relação

linear entre as variáveis X e Y. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003) recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2010) um valor acima de 0,90.

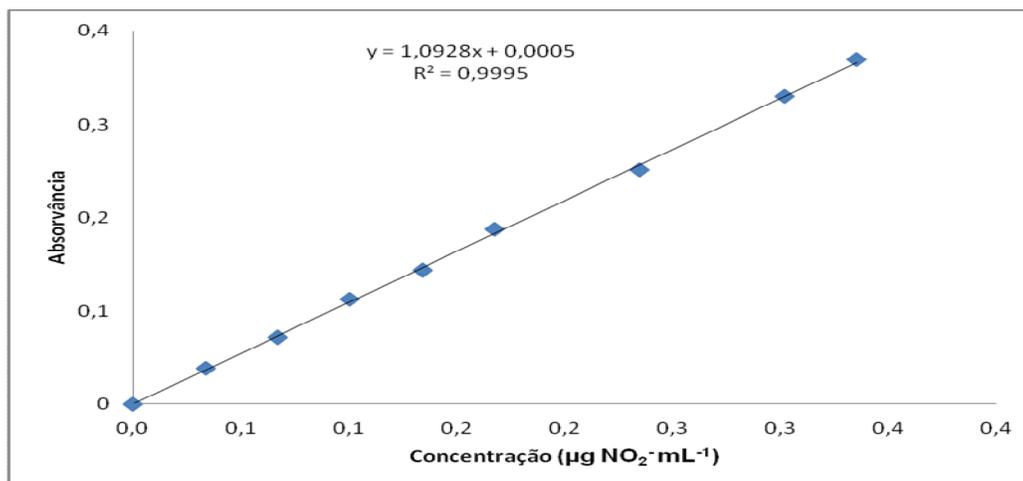
TABELA 05 - Volumes dos reagentes utilizados no preparo de padrões para a curva de calibração em microtubo Eppendorf para a determinação de NO_2^- por espectrofotometria molecular ($\lambda = 540 \text{ nm}$)

Volume em μL				
Pontos da curva	Solução $5 \mu\text{g mL}^{-1} \text{NO}_2^-$	Sulfanilamida 2% + H_3PO_4 6%	NEDA 0,14%	H_2O deionizada
Branco	-	700	100	700
P-1	10			690
P-2	20			680
P-3	30			670
P-4	40			660
P-5	50			650
P-6	70			630
P-7	90			610
P-8	100			600
P-9	110			590
P-10	120			580

P = padrão.

Uma curva de calibração típica utilizada na análise dióxido de nitrogênio é apresentada na figura 10.

Figura 10 – Curva analítica de calibração típica para análise de NO_2^- por espectrofotometria molecular UV-Vis.



4.9 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DO GÁS AMOSTRADO NO AP.

A concentração média de um gás durante um tempo determinado de exposição do AP pode ser determinada utilizando-se a equação 16 apresentada anteriormente (item 3.6.1.1).

$$C = \frac{m \cdot L}{D \cdot A \cdot t}$$

Os coeficientes de difusão dos compostos pode ser calculado utilizando-se a equação 17 apresentada anteriormente, considerando os valores médios de pressão atmosférica, medida em atm, e da temperatura , medida em Kelvin (K), durante o período amostral.

$$D = (0,0043 \cdot T^{1,5} \cdot a) / P \cdot b / 10000 \text{ (m}^2 \text{ S}^{-1}) \quad \text{(eq. 17)}$$

A tabela 06 apresenta os valores do coeficiente de difusão dos óxidos de nitrogênio.

Tabela 06: Parâmetros para a determinação do coeficiente de difusão dos óxidos de nitrogênio.

Gás	Volume Molar (cm ³ g ⁻¹ mol ⁻¹)	a	b
NO	23,9	0,2606	35,81
NO ₂	32,2	0,2374	39,50

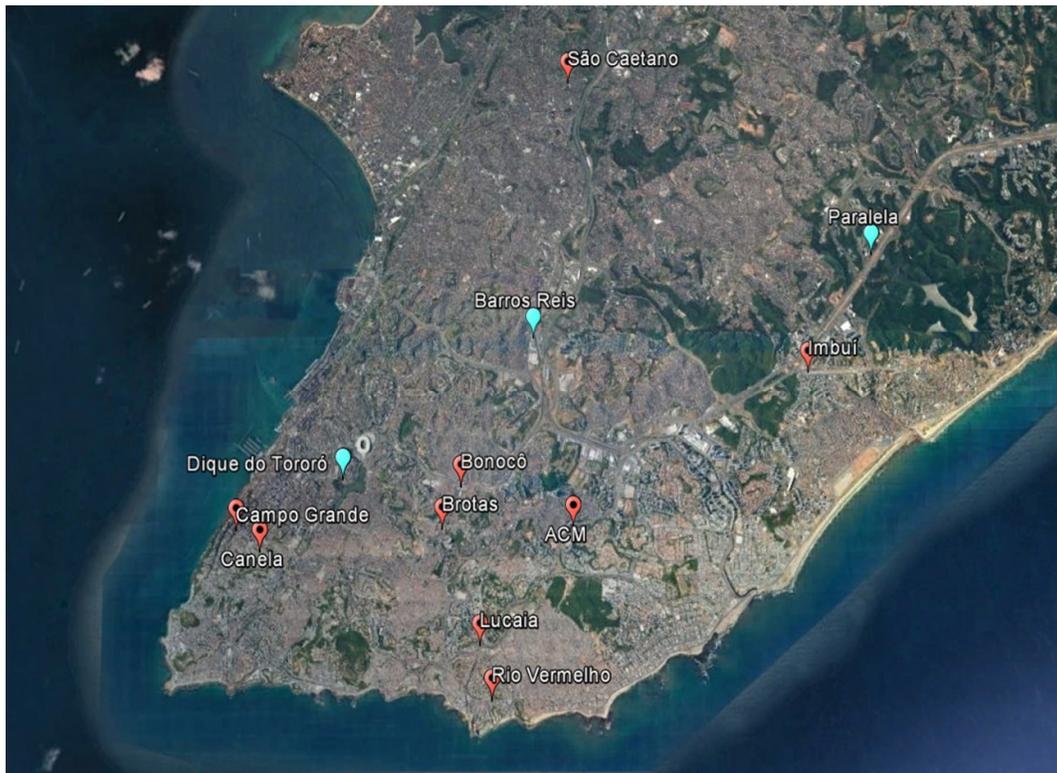
4.10- CAPACIDADE AMOSTRAL DO AMOSTRADOR PASSIVO

A capacidade de saturação para o amostrador passivo de NO_x foi calculado com base na quantidade de reagente (TEA+PTIO) utilizado para impregnação do filtro, meio de coleta e na estequiometria da sua reação com NO_x, a qual determina a sua maior massa que pode ser quantificada na atmosfera, quando se aplica a equação (16) item 3.6.1.1 Este cálculo leva a uma capacidade para o amostrador passivo de 800 µg m⁻³ NO₂ e 130 µg m⁻³ NO.

4.11 LOCAIS DE COLETA

As coletas foram realizadas nos seguintes locais na cidade do Salvador (figura 11).

Figura 11: Pontos de Amostragem



-  Locais com amostragem passiva em comparação com monitoramento ativo contínuo.
-  Locais apenas com amostragem passiva (Resultados no Anexo A).

4.11.1 Descrição dos locais onde Amostragens Passiva e Ativa foram realizadas simultaneamente.

Ponto amostral no Dique do Tororó (12° 58' 59,8" S; 38° 30' 25,7" N).

O bairro do Tororó tem sua história marcada por uma lagoa natural e secular que chegou a ter seis quilômetros de extensão: Dique do Tororó.

O Dique do Tororó é o único manancial natural da cidade de Salvador, tombado pelo Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional. A lagoa tem 110 mil metros cúbicos de água. É delimitada, atualmente, pelo bairro do Tororó em sua margem esquerda; pelo bairro do Engenho Velho de Brotas em sua margem direita; ao norte, pelo estádio Itaipava Arena Fonte Nova e, ao Sul, pelo bairro do Garcia.

Por ligar algumas das avenidas mais importantes de Salvador o fluxo de veículos costuma ser intenso principalmente em horários de pico como início da manhã e final da tarde onde o trânsito costuma ficar lento e congestionado. A figura 12 localiza o referido ponto de amostragem.

Figura 12: Ponto amostral no Dique do Tororó



Ponto amostral na Avenida Barros Reis (12°57'51,4" S; 38°28'44,6" N)

A Avenida Barros Reis é uma avenida de vale que liga a Rótula do Abacaxi a BR 324 passando entre os bairros do Cabula e Pau Miúdo.

Em razão de suas estreitas vias e sua ligação com a BR 324 o tráfego de veículos é intenso tanto por carros de passeio, transporte coletivo e carga pesada.

Foi uma das primeiras avenidas de vale da cidade do Salvador e atualmente compõe parte da Via expressa. A figura 13 localiza o referido ponto de amostragem.

Figura 13: Ponto amostral na Avenida Barros Reis.



Ponto Amostral da Avenida Luiz Viana Filho (Paralela) (12°57'12,9" S; 38°25'42,5" N).

A Avenida Luís Viana Filho mais conhecida como Avenida Paralela é uma importante via pública da cidade de Salvador.

Com pouco mais de treze quilômetros de extensão, é a maior e mais movimentada avenida da cidade. Começa na Avenida Tancredo Neves (Terminal Rodoviário de Salvador / Shopping da Bahia) e termina no Complexo Viário 2 de Julho (Aeroporto Internacional / BA-099 - Estrada do Coco - Lauro de Freitas)

Ao longo da avenida encontram-se importantes pólos atraidores de fluxo, como o Parque Tecnológico da Bahia, o Estádio de Pituacu, o Centro Administrativo da Bahia (CAB), campus universitários e diversos condomínios residenciais, até *Shoppings Centers*.

As margens da avenida Paralela encontra-se uma vasta área ambiental que é uma das mais importantes da cidade, por isso a avenida é considerada uma das áreas de expansão urbana, o que possibilita que a mata seja suprimida para dar lugar a novos empreendimentos imobiliários, tornando-a o maior eixo de desenvolvimento de Salvador. A figura 14 localiza o referido ponto amostral.

Figura 14: Ponto amostral na Paralela



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 TESTE DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ABSORVEDORA DE NO_x.

A base para a escolha da concentração da solução, TEA + PTIO, absorvedora de NO_x no AP, foi o nível de concentração de NO e NO₂ reportado na literatura, visando garantir ao AP desenvolvido a capacidade de medir em qualquer tipo de área, sem atingir a saturação.

Para determinação da concentração adequada da solução estoque de PTIO foram feitos os seguintes cálculos:

Calculando-se o coeficiente de difusão de NO pela equação 17 (item 3.6.1.1) encontra um valor de $0,161 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, a 25° C.

Sendo a área do AP $A = 34,62 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, aplicando-se a equação 10 (item 3.6.1.1) para uma concentração média de $150 \mu\text{g m}^{-3}$ de NO na atmosfera, que pode representar a concentração máxima de NO encontrada na literatura para áreas urbanas, seria necessária uma massa de PTIO cerca de 327 μg

Desta forma as soluções - teste usadas foram preparadas a partir de 1 mL da solução estoque de PTIO ($1,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) para balão de 100 mL + 10 mL TEA (solução A) e 6 mL da solução estoque para balão de 50 mL + 5 mL de TEA (solução B), resultando em solução de $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $360 \mu\text{g mL}^{-1}$ em PTIO respectivamente, sendo portanto a solução B cerca de 10 vezes mais concentrada neste reagente. A tabela 07 apresenta uma forma resumida as soluções testadas. A tabela 08 apresenta os valores obtidos do teste com as soluções A e B, como absorvedora de NO_x no AP, em tempos de exposição variados e a figura 15 representa este resultado graficamente, incluindo NO₂, cujo AP desenvolvido anteriormente é usado em paralelo para servir de base para cálculo da concentração de NO.

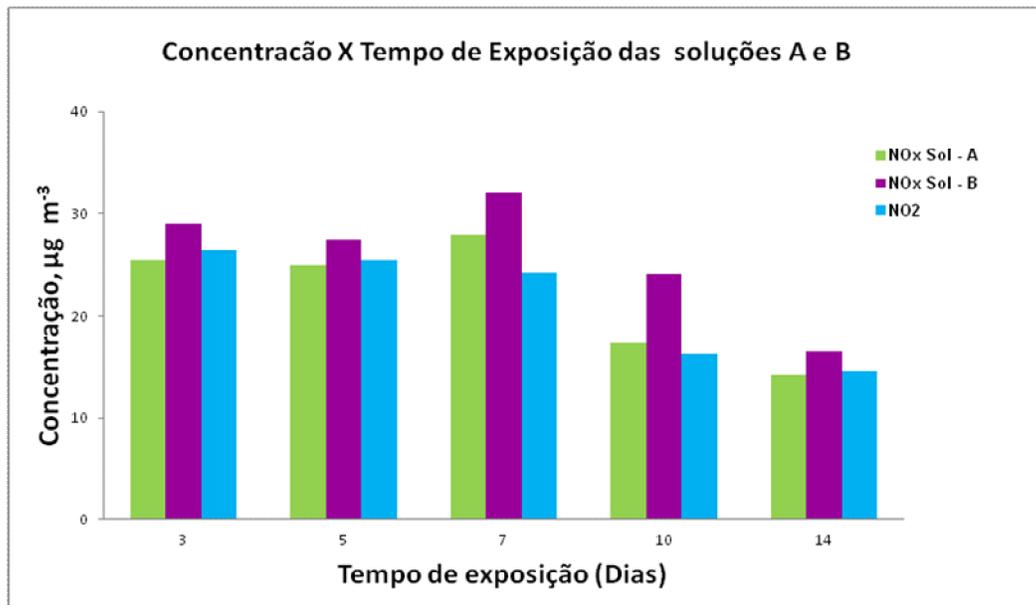
Tabela 07: Soluções A e B a serem testadas, para impregnação de filtros do AP_{NOX}

Concentração	Concentração das soluções teste	
Solução estoque de PTIO $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	solução A = 1 mL da solução estoque para balão de 100 mL + 10 mL de TEA	solução B = 6 mL da solução estoque para balão de 50 mL + 5 mL de TEA

Tabela 08- Concentração de óxido de nitrogênio atmosférico, usando o AP_{NOx} em função da concentração da solução absorvedora, variando o tempo de exposição.

05-08/05/2014 Tempo de exposição 3 DIAS					
µg/m³					
	NOx		NO₂	NO	
	Sol A	Sol B		Sol A	Sol B
AP 1	25,9	28,8	26,6	-	2,14
AP2	24,9	29,4	26,5	-	2,88
AP3	25,5	28,8	26,2	-	2,62
Média	25,4 ± 0,53	29,0 ± 0,35	26,4 ± 0,20	ND	2,55
05-10/05/2014 Tempo de exposição 5 DIAS					
AP 1	24,5	27,6	24,7	-	2,93
AP2	24,5	27,3	25,5	-	1,82
AP3	25,84	27,4	26,2	-	1,28
Média	24,9 ± 0,78	27,5 ± 0,14	25,5 ± 0,74	ND	2,01
05-12/05/2014 Tempo de exposição 7 DIAS					
AP 1	28,7	32,0	23,8	4,96	8,29
AP2	27,2	32,0	23,8	3,45	8,26
AP3	27,7	32,2	24,5	3,19	7,68
AP4	27,4	32,0	23,7	3,73	8,27
AP5	27,9	31,9	24,4	3,56	7,54
AP6	28,5	32,6	25,0	3,48	7,61
Média	27,9 ± 0,57	32,1 ± 0,25	24,2 ± 0,53	3,73	7,94
05-15/05/2014 Tempo de exposição 10 DIAS					
AP 1	17,0	23,6	16,0	1,01	7,60
AP2	16,9	24,2	16,3	0,54	7,83
AP3	17,9	24,6	16,3	1,66	8,31
Média	17,3 ± 0,59	24,1 ± 0,51	16,2 ± 0,19	1,07	7,91
05-29/05/2014 Tempo de exposição 14 DIAS					
AP 1	14,1	16,0	14,6	-	1,47
AP2	13,8	16,8	14,6	-	2,24
AP3	14,6	16,5	14,5	0,17	2,07
Média	14,2 ± 0,42	16,5 ± 0,39	14,6 ± 0,07	ND	1,93

Figura 15: Representação gráfica do teste para seleção da concentração do reagente (Soluções A e B) para o AP_{NO_x} em função do tempo de exposição.



A tabela 08 e a figura 15 mostram que o filtro impregnado com a solução B fixou maiores quantidades de óxido de nitrogênio do que a solução A, ou seja, usando-se a solução A no filtro de NO_x impregnado do AP, independente do período de exposição, os resultados captados foram mais baixos do que quando foi usada a solução B, sendo esta solução escolhida como fixadora dos óxidos de nitrogênio no amostrador passivo.

5.2 TESTE DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO DO AP.

5.2.1- Comparação da Amostragem Passiva com a Amostragem Ativa Contínua.

Após a escolha da concentração do reagente de fixação foram realizadas com tempos de exposição variado de 3, 5, 7, 10 e 14 dias, para verificar o melhor tempo de exposição do AP. Isso foi feito em paralelo ao monitoramento contínuo de NO_x no ar realizado pela CETREL, com analisador calibrado, em uma das suas estações de monitoramento da qualidade do ar em Salvador. Os dados estão representados na tabela 09.

Tabela 09- Concentração de óxidos de nitrogênio usando o AP_{NO_x} em função do tempo de exposição em comparação com o método ativo contínuo (Salvador, Dique do Tororó 14-28/07/2014).

	NO _x	NO ₂	NO	Diferença entre medidas ativa e passiva para NO _x
	μg/m ³			Δ%
Tempo de exposição: 3 dias				
AP1	12,7	12,2	0,50	63
AP2	13,6	13,3	0,30	
AP3	13,1	12,1	1,00	
Média APs	13,1 ± 0,47	12,5 ± 0,68	0,60	
Monitores contínuos	35,6	24,5	11,05	
Tempo de exposição: 5 dias				
AP1	29,9	20,0	9,90	17
AP2	29,2	19,9	9,30	
AP3	30,3	19,5	10,8	
Média APs	29,8 ± 0,57	19,8 ± 0,30	10,0	
Monitores contínuos	35,8	24,6	11,2	
Tempo de exposição: 7 dias				
AP1	29,6	20,5	9,10	2,6
AP2	30,5	21,7	8,80	
AP3	31,3	21,5	9,80	
Média APs	30,5 ± 0,85	21,2 ± 0,65	9,23	
Monitores contínuos	32,4	22,00	10,4	
Tempo de exposição: 10 dias				
AP1	26,6	18,0	8,59	17
AP2	27,1	19,5	7,60	
AP3	27,0	18,3	8,70	
Média APs	26,9 ± 0,25	18,6 ± 0,77	8,30	
Monitores contínuos	32,3	22,2	10,2	
Tempo de exposição: 14 dias				
AP1	0,21	10,4	-	99
AP2	0,09	11,1	-	
AP3	<0,07	10,7	-	
Média APs	0,11 ± 0,09	10,7 ± 0,38	-	
Monitores contínuos	29,6	14,2	15,4	

A tabela 09 mostra com base na diferença entre as medidas ativa e passiva que em períodos de exposição de 3 e 14 dias o AP_{NO_x} não funcionou adequadamente. Observa-se que é possível expor o AP em tempos de exposição 5, 7 e 10 dias (EUA, 2008) sendo o ideal a exposição por 7 dias.

5.2.2 Comparação da amostragem passiva com a amostragem ativa descontínua.

Visando a comparação da amostragem passiva de NO_x com outro método ativo, desta vez não contínuo, foram realizadas exposições de APs em paralelo com amostragem ativa descontínua, em janela de tempo de duas horas, usando filtros impregnados com a mesma solução absorvedora usada no AP (TEA + PTIO para NO_x e TEA para NO₂) a um fluxo de 65 L h⁻¹. Este experimento foi feito em local específico residencial, no bairro de Brotas, principalmente por sua característica de tráfego veicular intenso, além da facilidade de logística. O tempo de exposição dos APs variou de 3, 5, 7 e 10 dias, sendo os resultados encontrados apresentados como médias na tabela 10 e na figura 16. Estes se mostraram dentro do limite de desvio de 25%, recomendado pela União Européia (EU, 2008), para os períodos de exposição de 7 e 10 dias. Os resultados individuais encontram-se nos anexos B e C.

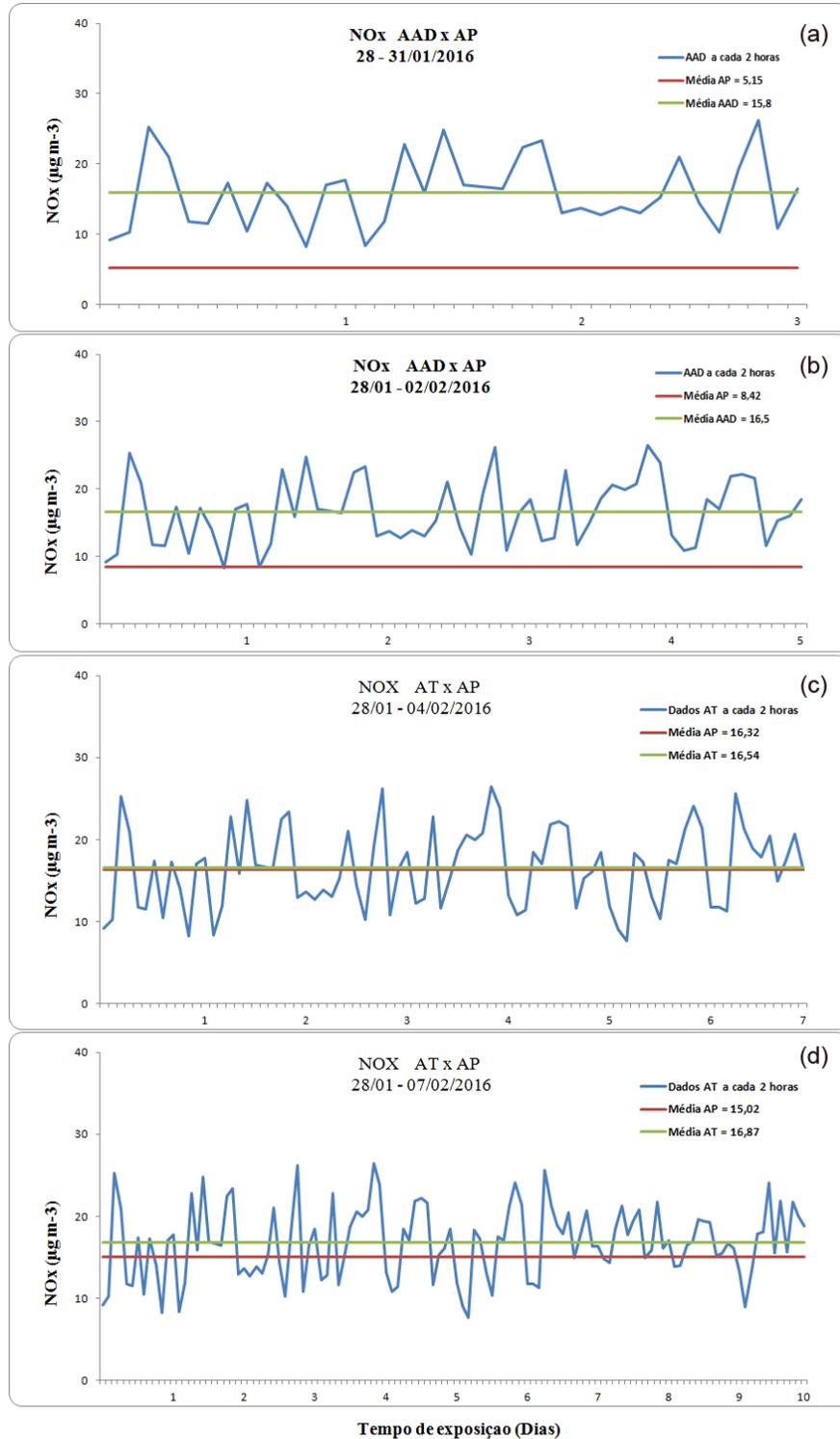
Tabela 10- Média dos resultados da comparação entre a amostragem passiva e a amostragem ativa descontínua, usando em ambas o mesmo reagente fixador do AP para óxidos de nitrogênio (28/01 – 07/02/2016).

Período de Amostragem dias			NO _x		NO ₂		NO ^a		Δ NO _x %
	N° de dados		μg m ⁻³						
			Tipo de amostragem						
	Ativa	Passiva	Ativa	Passiva	Ativa	Passiva	Ativa	Passiva	
3	36	3	15,8 ± 5,0	5,15 ± 0,07	12,2 ± 4,3	4,86 ± 0,11	3,66	0,29	68
5	96		16,5 ± 4,8	8,42 ± 0,20	12,9 ± 4,2	7,40 ± 0,29	3,60	1,02	49
7	180		16,5 ± 4,8	16,3 ± 0,07	12,9 ± 3,9	13,2 ± 0,33	3,64	3,11	1,3
10	300		16,9 ± 4,4	15,0 ± 0,11	13,2 ± 3,5	12,1 ± 0,25	3,55	2,94	11

a = Calculado pela diferença entre NO_x e NO₂

Δ = Diferença entre medidas ativa e passiva

Figura 16: Concentração média de NO_x de medidas a cada duas horas com amostragem ativa descontínua (AAD) comparada à amostragem passiva (AP) em período de exposição variado: (a) 3 dias, (b) 5 dias, (c) 7 dias e (d) 10 dias.



5.3 – FIGURAS DE MÉRITO X DESEMPENHO DO AP_{NOX}

Validação é um ato documentado que atesta que qualquer procedimento, processo, equipamento, material, atividade ou sistema realmente e consistentemente leva aos resultados esperados. (RDC nº 17/2010)

A validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (ANVISA, 2003).

5.3.1 – Linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado.

Segundo a ANVISA a linearidade deve ser determinada pela análise de, no mínimo, 5 concentrações diferentes, para construção da curva analítica. Sendo assim a linearidade pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito por regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados.

A linearidade pode ser avaliada através do coeficiente de correlação R que permite uma estimativa da qualidade da curva analítica obtida e quanto mais próximo o valor de 1, menor é a dispersão de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003) recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2010) um valor acima de 0,90. A tabela 11 apresenta as equações e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e de correlação (R) para o analito.

Tabela 11: Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para a análise de óxidos de nitrogênio, como nitrito, por espectrofotometria (540 nm).

CURVA ANALITICA			
Analito/Método analítico		R	R²
NO _x Espectrofotometria	1,0928x + 0,0005	0,99974	0,9995
	1,1509x - 0,0053	0,99956	0,9991
	1,2368x - 0,0019	0,99977	0,9995
	1,0426x + 0,0014	0,99828	0,9966
	1,0955x - 0,0014	0,99900	0,9980
	0,9901x - 0,008	0,99902	0,9980
	1,1989x + 0,0015	0,99881	0,9976
	1,0806x - 0,0014	0,99981	0,9973
	1,0847x + 0,0017	0,99881	0,9977
	1,2147x - 0,0009	0,99908	0,9982

A partir dos dados da tabela 11 percebe-se que os resultados mostraram coeficientes de correlação acima de 0,99, indicando que o método proposto apresenta linearidade adequada para determinação de óxidos de nitrogênio, como nitrito, por espectrofotometria (540 nm).

5.3.2- Limite de Detecção e de Quantificação do método

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (INMETRO, 2010).

O limite de detecção do método foi calculado com base nos parâmetros da curva analítica, através da equação:

$$LD = k \cdot s_b / B \quad (\text{eq.31})$$

Onde,

s_b : é a estimativa do desvio padrão da resposta (estimativa do desvio padrão da resposta aos brancos, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear).

B: é o coeficiente angular da curva analítica.

A IUPAC recomenda que a constante k seja igual a 3, para um nível de confiança de 95%, então:

$$LD = 3 \cdot s_b / B \quad (\text{eq. 32})$$

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (ANVISA, 2003)

O limite de detecção do método foi calculado com base nos parâmetros da curva analítica, através da equação:

$$LD = 10 \cdot s_b / B \quad (\text{eq. 33})$$

Os dados dos LD e LQ encontram-se na tabela 08.

Limite de Quantificação de Detecção do Método ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
Analito	LQ	LD
NO _x	0,0017	0,0057

5.3.3. Limite de Quantificação (LQ) do amostrador passivo.

Utilizando-se os brancos de campo do AP, foi possível calcular o LQ do amostrador passivo desenvolvido.

Considerando-se todas as medidas feitas com o AP para NO_x, seu LQ variou de 0,070 – 0,196 $\mu\text{g m}^{-3}$, a depender do tempo de exposição (5,7 e 10 dias).

5.4 CAMPANHAS DE CAMPO.

Foram feitos muitos experimentos em campo visando principalmente validar o AP. Os resultados de todas as medidas feitas encontram-se no Anexo A.

O desempenho geral do AP foi validado em campo por comparação com metodologia de referência, usada anteriormente na definição do tempo de exposição, realizando-se 4 campanhas de amostragem em paralelo com o monitoramento contínuo do ar realizado pela CETREL. Duas em período úmido e duas em período seco, considerando a exposição por 7 dias, de acordo com a otimização do AP mostrada no item 5.2.

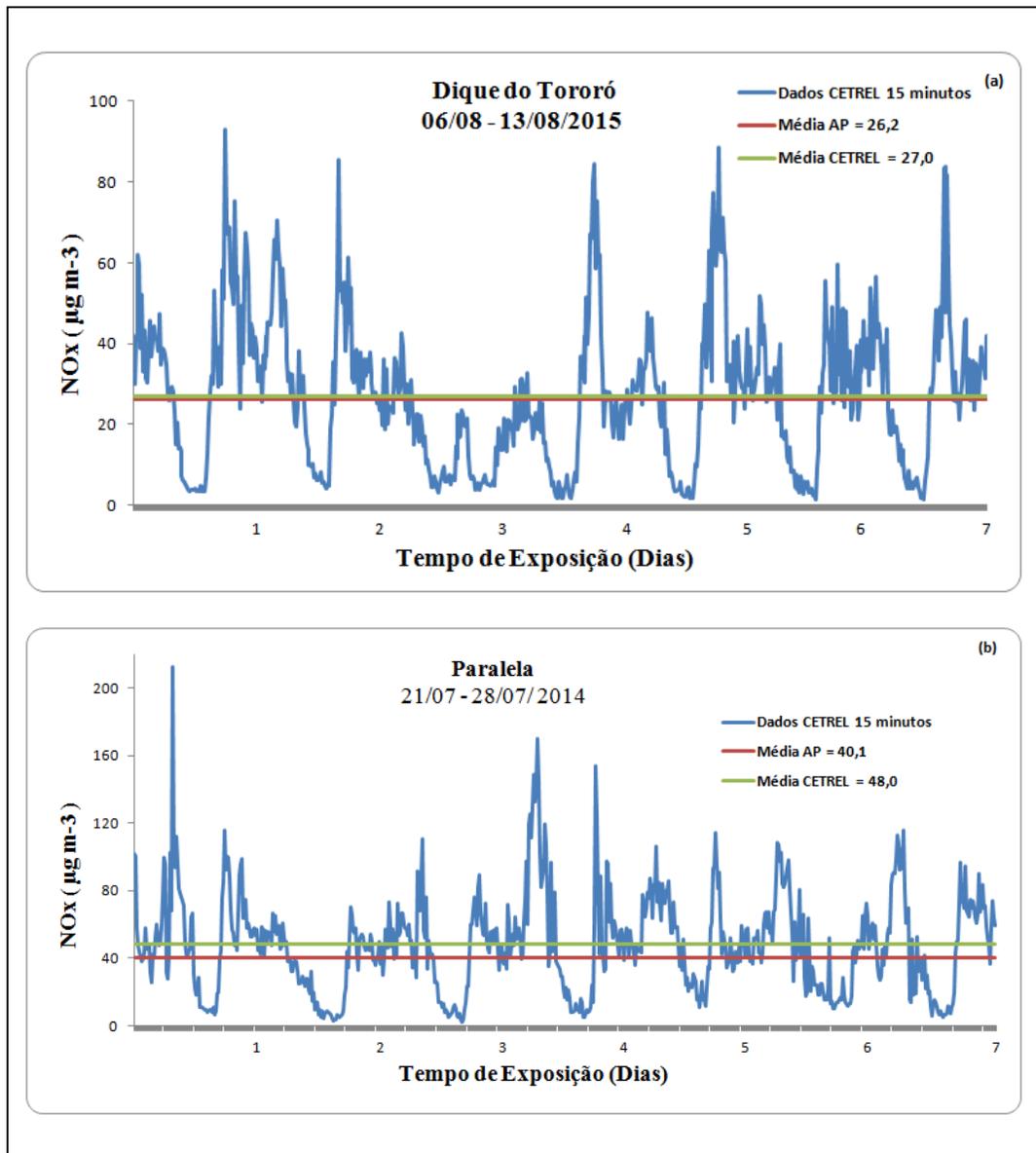
5.4.1 Campanhas em período úmido.

Foram realizadas duas campanhas no período úmido, em paralelo com o monitoramento contínuo realizado pela CETREL, de 21-28/07/2014 no ponto amostral Paralela e de 06-16/08/2015 no ponto amostral Dique do Tororó. Os dados encontrados, assim como a estimativa da exatidão do amostrador em relação ao método contínuo ativo, estão representados na tabela 12. A figura 17 apresenta o gráfico contínuo e comparação das médias.

Tabela 12: Concentração de NO_x, NO₂ e NO atmosférico em µg m⁻³ no período úmido

	NO _x	NO ₂	NO	Diferença entre medidas ativa e passiva para NO _x
µg/m ³				Δ NO _x %
Paralela 21 - 28/07/2014				
AP1	40,4	13,7	26,7	16
AP2	40,8	13,3	27,5	
AP3	39,2	13,4	25,8	
Média APs	40,1 ± 0,90	13,4 ± 0,18	26,7	
Monitores contínuos	48,0	18,1	29,9	
Dique do Tororó 06 - 13/08/2015				
AP1	26,2	14,5	11,7	3,2
AP2	25,8	15,6	10,2	
AP3	26,4	15,5	10,9	
Média APs	26,2 ± 0,32	15,2 ± 0,62	10,9	
Monitores contínuos	27,0	15,0	12,0	

Figura 17: Comparação entre medidas contínuas de NOx e medidas passivas usando o AP_{NOx}. (a) Estação Dique do Tororó e (b) Paralela, em período úmido, no tempo de exposição de 7 dias.



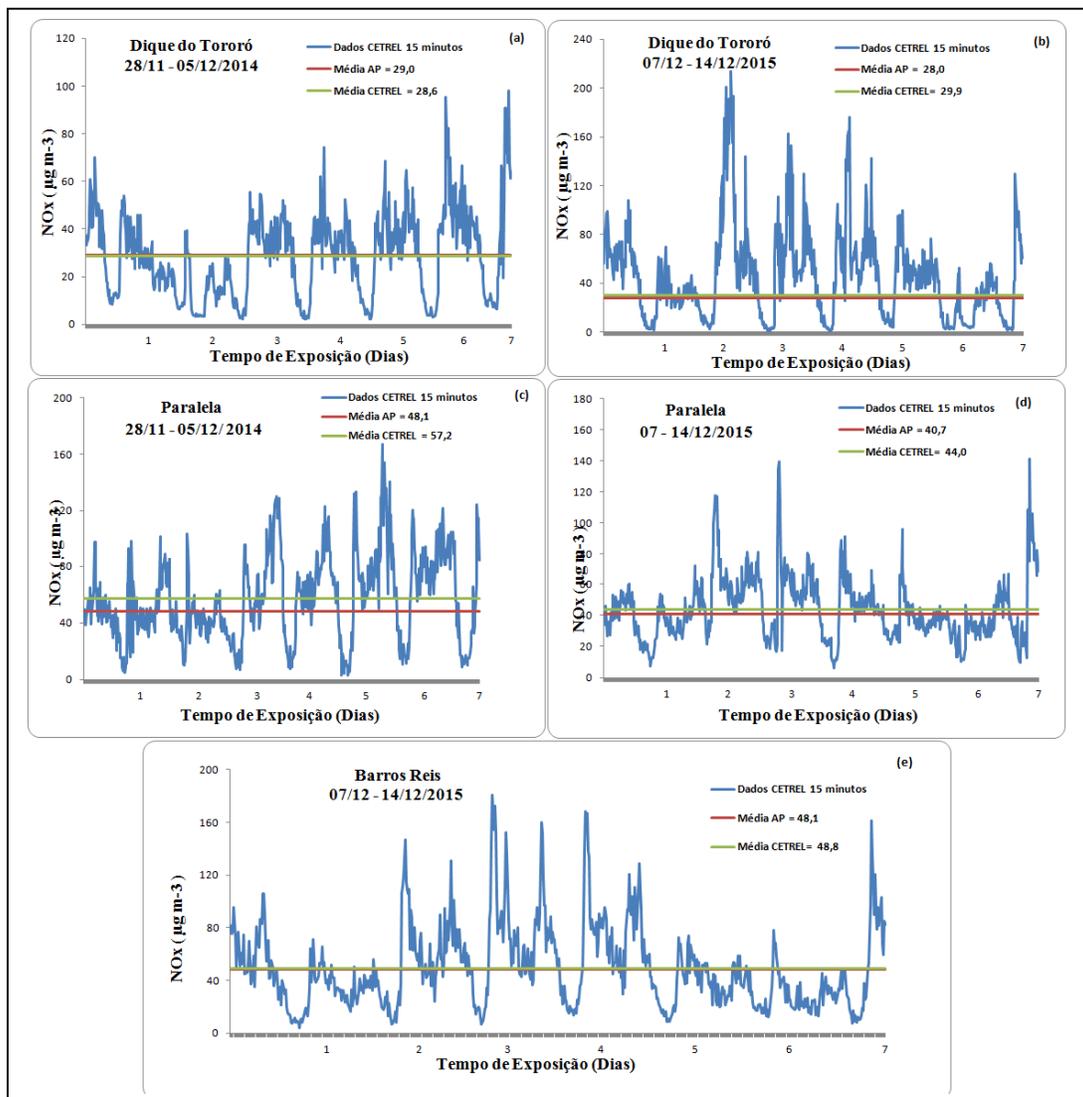
5.4.2 Campanhas em período seco

Foram realizadas duas campanhas no período seco, em paralelo com o monitoramento contínuo realizado pela CETREL, de 28/11-05/12/2014 nos pontos amostrais Dique do Tororó e Paralela, e de 07-14/12/2015 nos pontos amostrais Barros Reis, Dique do Tororó e Paralela. Os dados encontrados, assim como a estimativa da exatidão do amostrador em relação ao método ativo contínuo, estão representados na tabela 13. A figura 18 apresenta o gráfico contínuo e comparação das médias.

Tabela 13: Concentração de NO_x, NO₂ e NO atmosférico em µg m⁻³ no período seco, exposição por 7 dias: (a) e (b) Dique do Tororó (2014 e 2015); (c) e (d) Paralela (2014 e 2015); (e) Barros Reis (2015).

	NO _x	NO ₂	NO	Diferença entre medidas ativa e passiva para NO _x
µg/m ³				Δ NO _x %
Dique do Tororó 28/11 – 05/12/2014				
AP1	29,0	14,6	14,4	1,4
AP2	28,3	14,0	14,3	
AP3	29,6	14,7	15,0	
Média APs	29,0 ± 0,67	14,4 ± 0,34	14,6	
Monitoramento contínuo	28,6	14,1	14,5	
Paralela 28/11 – 05/12/2014				
AP1	48,8	20,8	28,1	16
AP2	47,8	21,3	26,6	
AP3	47,5	20,8	26,8	
Média APs	48,1 ± 0,69	20,9 ± 0,29	27,2	
Monitoramento contínuo	57,2	23,0	34,2	
Barros Reis 07/12 – 14/12/2015				
AP1	48,0	15,2	32,8	1,5
AP2	47,5	14,5	33,0	
AP3	48,8	15,8	33,0	
Média APs	48,1 ± 0,63	15,1 ± 0,66	33,0	
Monitoramento contínuo	48,8	16,7	32,1	
Dique do Tororó 07/12 – 14/12/2015				
AP1	28,2	15,4	12,7	6,3
AP2	28,7	14,3	14,3	
AP3	27,1	14,2	12,9	
Média APs	28,0 ± 0,79	14,6 ± 0,67	13,4	
Monitoramento contínuo	29,9	14,1	15,8	
Paralela 07/12 – 14/12/2015				
AP1	41,0	14,5	26,5	7,5
AP2	40,7	13,5	27,2	
AP3	40,3	14,2	26,1	
Média APs	40,7 ± 0,34	14,1 ± 0,34	26,6	
Monitoramento contínuo	43,9	15,8	28,1	

Figura 18: Comparação entre medidas contínuas de NO_x e medidas passivas usando o AP desenvolvido. (a) e (b) Dique do Tororó (2014 e 2015); (c) e (d) Paralela (2014 e 2015); (e) Barros Reis (2015).



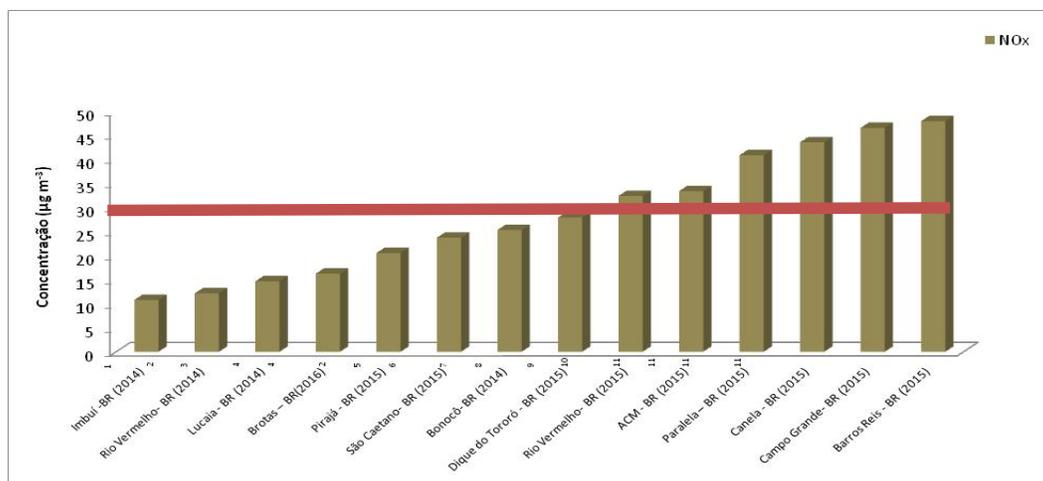
Os resultados apresentados dessas medidas nas figuras 17 e 18, mostram mais uma vez o desempenho adequado do AP_{NO_x} no período de exposição de 7 dias. Não foi encontrada justificativa para as diferenças mais altas ocorridas entre as medidas ativa e passiva (Paralela, 21-28/07/2014, 16,4% e 28/11- 05/12/2014, 16,0%), embora ainda dentro do limite de 25%, como determina a União Europeia (EU, 2008), uma vez que elas ocorreram em ambos os períodos (úmido e seco) para que fosse possível justificá-las em função de parâmetros meteorológicos e considerando que em todas as estações os amostradores

contínuos foram igualmente calibrados. As tabelas 12 e 13 mostram que na atmosfera de Salvador, tanto no período úmido quanto no período seco, NO contribui em maior parcela para a concentração de NO_x , o que era esperado como resultado da intensa fotodissociação local do NO_2 produzindo mais NO, durante o dia.

5.4.3 Outras aplicações do AP_{NO_x}

No Anexo A encontram-se medidas feitas com o AP_{NO_x} em outros bairros de Salvador, onde se observa, concentrações de NO_x mais altas do que o valor máximo recomendado pela União Europeia (EU, 2008), a saber: no período úmido na Av. Antonio Carlos Magalhães, com exposição de 7 dias e no Campo Grande com exposição de 7 e 10 dias; no período seco no Canela em exposição de 7 dias e nas AVs. Barros Reis e Paralela em exposição de 10 dias, alguns valores encontrados estão representados na figura 19.

Figura 19: Concentração de NO_x em $\mu\text{g m}^{-3}$ na atmosfera de Salvador.



— Valor máximo recomendado pela União Europeia (EU, 2008).

A figura 19 apresenta os resultados encontrados para NO_x na atmosfera de Salvador (este trabalho, dados de 2014- 2016). Observa-se que em alguns bairros de Salvador, concentrações de NO_x determinadas na atmosfera, apresentam níveis mais altos do que o recomendado pela União Europeia e Organização Mundial da Saúde em bairros com intenso tráfego veicular (Paralela, Barros Reis, Campo Grande e Canela).

5.5. DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA DE SALVADOR.

Visando conhecer a distribuição dos óxidos de nitrogênio na atmosfera de Salvador foram montados gráficos com os dados contínuos fornecidos pela CETREL, em período úmido e seco (figura 20 e 21), onde se observa picos de concentração entre 06:00 e 09:00 da manhã, devido a maior concentração de NO durante o dia, como já foi discutido anteriormente. Durante a noite aparecem picos mais altos de concentração de NO_x entre 18:00 e 20:00 h, provavelmente refletindo reação de NO com ozônio e radicais orgânicos, aumentando a concentração de NO_2 . Praticamente não se observa diferenças entre os perfis de distribuição dos óxidos de nitrogênio em relação aos diferentes períodos de amostragem: úmido e seco. Isso se justifica pelas diferenças muito pequenas de irradiação solar do local, nesses dois períodos.

Figura 20: Distribuição da concentração de NO_x , NO_2 e NO atmosférico em $\mu\text{g m}^{-3}$ no período úmido em função do horário: (a) Dique do Tororó (2015), (b) Paralela (2014).

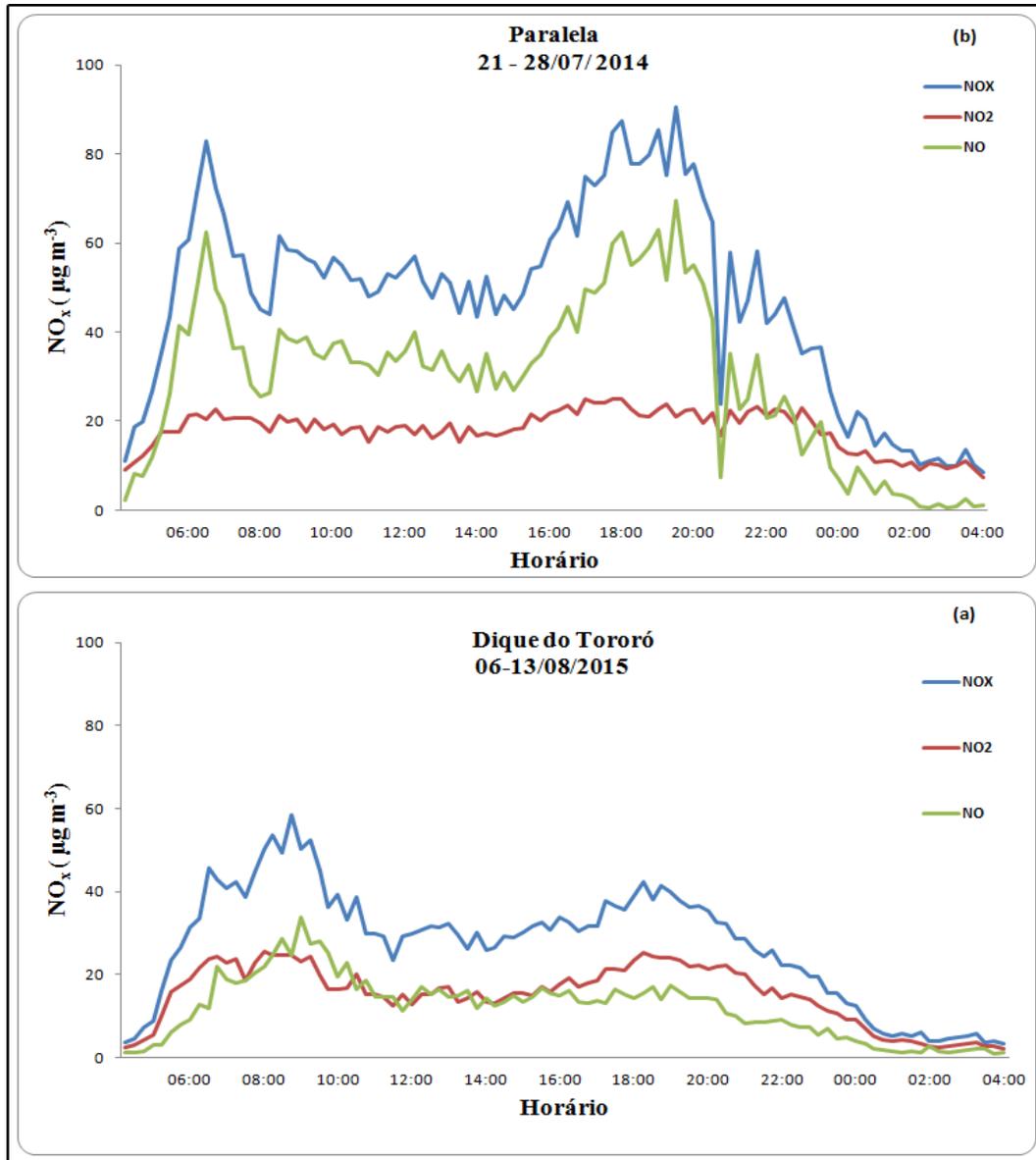
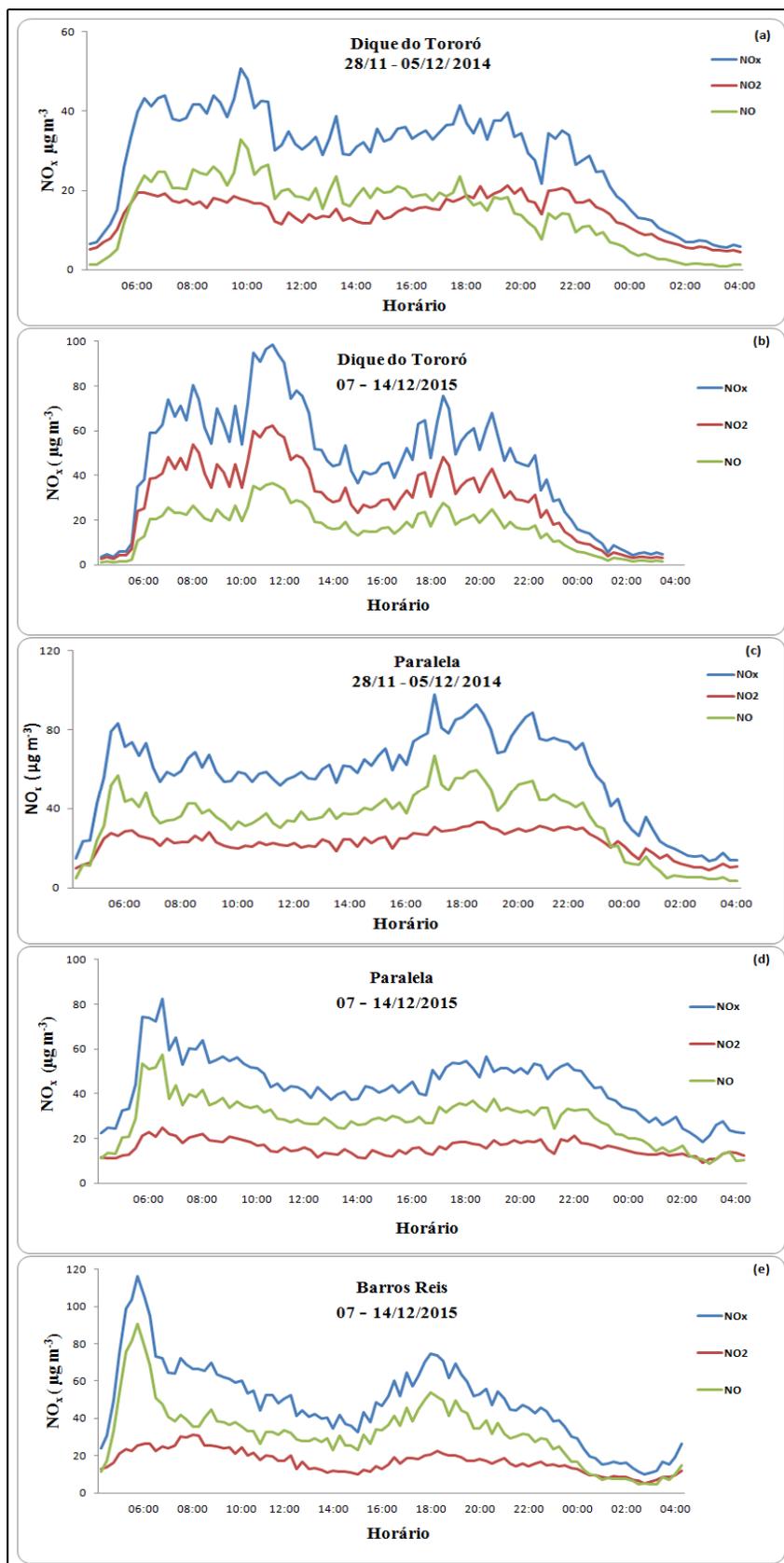


Figura 21: Distribuição da concentração de NO_x , NO_2 e NO atmosférico em $\mu\text{g m}^{-3}$ no período seco em função do horário: (a) e (b) Dique do Tororó (2014 e 2015; (c) e (d) Paralela (2014 e 2015); (e) Barros Reis (2015).



6 CONCLUSÃO

O Amostrador Passivo (AP) se mostrou adequado para medidas de NO_x atmosférico em áreas urbanas, principalmente no período de exposição de 7 dias, quando a média das medidas passivas difere muito pouco das medidas ativas contínuas no mesmo período (7,5%).

Com base na quantidade de reagente usada para impregnação do filtro fixador de NO_x , calcula-se que o AP_{NO_x} tem capacidade para medir em atmosfera contendo até $800 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_2$ e $130 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}$.

O Limite de Quantificação do AP_{NO_x} mostra que é possível utilizá-lo também em áreas remotas, com concentração $\geq 0,07 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_x$.

A aplicação do AP_{NO_x} desenvolvido possibilitou conhecer a faixa de concentração de NO_x na atmosfera da cidade de Salvador ($11- 48 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_x$), considerando os bairros de tráfego veicular mais intenso. Estes resultados mostram médias em alguns locais e períodos ultrapassando o limite de $30 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_x$, determinado pela União Européia e Organização Mundial da Saúde.

O padrão típico da distribuição dos óxidos de nitrogênio ao longo do dia na atmosfera da cidade de Salvador, determinado com dados contínuos, mostrou que o perfil dos óxidos de nitrogênio é resultado da combinação das emissões veiculares e da química atmosférica, praticamente com o mesmo padrão para os dois períodos: úmido e seco.

ANEXO

Anexo A: Concentração de NO_x, NO₂ e NO atmosférico encontrada na amostragem passiva em tempo de exposição variado no período úmido (a) e seco (b).

(a) 5 Dias	NO _x	NO ₂	M,njx
µg/m³			
Lucaia 12-17/05/2014			
AP1	14,5	10,3	4,20
AP2	13,7	10,9	2,80
AP3	13,3	10,0	3,30
Média	13,7 ± 0,65	10,4 ± 0,45	3,43
Pirajá 19-24/05/2014			
AP1	19,5	12,7	6,8
AP2	20,2	11,6	8,6
AP3	21,0	12,6	8,7
Média	20,3 ± 0,73	12,3 ± 0,64	8,03
Campo Grande 09-14/06/2014			
AP1	20,7	19,5	1,20
AP2	20,8	19,7	1,10
AP3	21,4	19,4	2,00
Média	21,0 ± 0,40	19,5 ± 0,13	1,43
Avenida Antônio Carlos Magalhães 30/07 – 04/08/2015			
AP1	22,4	16,7	5,7
AP2	21,5	16,1	5,4
AP3	21,6	16,0	5,6
Média	21,8 ± 0,47	16,3 ± 0,41	5,5
Campo Grande 30/07-04/08/2015			
AP1	22,6	16,5	6,10
AP2	23,8	15,8	8,00
AP3	23,1	17,5	5,60
Média	23,2 ± 0,61	16,6 ± 0,83	6,60
Rio Vermelho 30/07-04/08/2015			
AP1	14,7	11,9	2,80
AP2	14,4	13,0	1,40
AP3	14,6	11,8	2,80
Média	14,6 ± 0,18	12,2 ± 0,67	2,33
São Caetano 30/07-04/08/2015			
AP1	15,3	13,0	2,30
AP2	15,9	13,1	2,80
AP3	15,2	12,3	2,90
Média	15,5 ± 0,40	12,8 ± 0,40	2,7
Dique do Tororó 30/07- 04/08/2015			
AP1	18,4	12,3	6,10
AP2	19,0	11,2	7,80
AP3	17,6	12,4	5,20
Média	18,3 ± 0,65	12,0 ± 0,68	6,30
Dique do Tororó 06-11/08/2015			
AP1	21,0	12,0	9,0
AP2	22,1	11,8	10,3
AP3	21,2	10,8	10,4
Média	21,4 ± 0,58	11,6 ± 0,64	9,8

(a) 7 dias	NO _x	NO ₂	NO
µg/m ³			
Avenida Antônio Carlos Magalhães 30/07 – 06/08/2015			
AP1	33,6	19,2	14,4
AP2	33,4	20,1	13,3
AP3	33,6	19,9	13,7
Média	33,5 ± 0,13	19,7 ± 0,46	13,8
Lucaia 12-19/05/2014			
AP1	15,5	7,95	7,55
AP2	13,9	9,23	4,67
AP3	14,8	8,41	6,39
Média	14,7 ± 0,84	8,53 ± 0,65	6,17
Paralela 21 - 28/07/2014			
AP1	40,4	13,7	26,7
AP2	40,8	13,3	27,5
AP3	39,2	13,4	25,8
Média	40,1 ± 0,90	13,4 ± 0,18	26,7
Pirajá 19-26/05/2014			
AP1	20,1	11,6	8,50
AP2	20,9	10,7	10,2
AP3	20,8	11,3	9,50
Média	20,6 ± 0,45	11,1 ± 0,35	9,50
Campo Grande 09-16/06/2014			
AP1	26,2	20,1	6,1
AP2	24,8	21,0	3,8
AP3	25,8	20,7	5,1
Média	25,6 ± 0,72	20,6 ± 0,46	5,0
Campo Grande 30/07-06/08/2015			
AP1	45,9	19,1	26,8
AP2	47,1	18,6	28,5
AP3	47,1	19,5	27,6
Média	46,7 ± 0,66	19,1 ± 0,48	27,6
Dique do Tororó 06 – 13/08/2015			
AP1	26,2	14,5	11,7
AP2	25,8	15,6	10,2
AP3	26,4	15,5	10,9
Média	26,2 ± 0,32	15,2 ± 0,62	10,9
Rio Vermelho 30/07-06/08/2015			
AP1	32,4	14,8	17,6
AP2	32,5	13,6	18,9
AP3	32,6	15,1	17,5
Média	32,5 ± 0,08	14,5 ± 0,76	18,0
São Caetano 30/07-06/08/2015			
AP1	23,5	17,00	6,50
AP2	24,1	16,4	7,70
AP3	23,9	17,7	6,20
Média	23,8 ± 0,30	17,1 ± 0,62	6,70
(a) 10 dias	NO _x	NO ₂	NO
µg/m ³			
Lucaia 12-22/05/2014			
AP1	8,11	6,84	1,27
AP2	8,20	6,40	1,80
AP3	8,21	7,17	1,04
Média	8,17 ± 0,05	6,80 ± 0,39	1,37

Pirajá 19-24/05/2014			
AP1	12,2	8,60	3,60
AP2	13,1	8,41	4,69
AP3	14,2	8,91	5,29
Média	13,2 ± 0,97	8,64 ± 0,26	4,56
Campo Grande 09-19/06/2014			
AP1	20,4	11,5	8,9
AP2	21,3	10,9	10,4
AP3	19,5	12,4	7,1
Média	20,4 ± 0,89	11,6 ± 0,78	8,8
Avenida Antônio Carlos Magalhães 30/07 – 09/08/2015			
AP1	27,99	13,5	14,49
AP2	28,6	14,6	14,0
AP3	28,4	15,1	13,3
Média	28,3 ± 0,32	14,4 ± 0,83	13,9
Campo Grande 30/07-09/08/2015			
AP1	40,3	16,1	24,2
AP2	41,1	15,7	25,4
AP3	40,1	16,5	23,6
Média	40,5 ± 0,50	16,1 ± 0,4	24,4
Dique do Tororó 30/07- 09/08/2015			
AP1	23,3	12,2	11,1
AP2	22,6	12,9	9,7
AP3	22,8	12,3	10,5
Média	22,9 ± 0,38	12,5 ± 0,36	10,4
São Caetano 30/07-09/08/2015			
AP1	17,4	15,5	1,9
AP2	17,7	15,1	2,6
AP3	17,4	16,3	1,1
Média	17,5 ± 0,19	15,6 ± 0,63	1,9
Dique do Tororó 06-16/08/2015			
AP1	22,3	11,6	10,7
AP2	21,5	12,9	8,6
AP3	22,6	12,6	10,0
Média	22,2 ± 0,59	12,4 ± 0,68	9,8

(b) 3 Dias	NO_x	NO₂	NO
µg/m³			
Dique 28/11- 01/12/2014			
AP1	8,22	6,52	1,70
AP2	8,83	6,92	1,91
AP3	8,84	6,60	2,24
Média	8,63 ± 0,36	6,68 ± 0,21	1,95
Barros Reis 07-10/12/2015			
AP1	15,3	13,0	2,30
AP2	15,4	13,1	2,30
AP3	15,0	13,2	1,80
Média	15,2 ± 0,24	13,1 ± 0,12	2,10
Canela 07-10/12/2015			
AP1	12,3	11,1	1,20
AP2	13,3	11,4	1,90
AP3	12,8	10,4	2,40
Média	12,8 ± 0,53	11,0 ± 0,50	1,80
Dique do Tororó 07-10/12/2015			
AP1	11,2	8,07	3,13
AP2	11,9	8,03	3,87
AP3	10,6	7,36	3,24
Média	11,2 ± 0,65	7,82 ± 0,40	3,38
Paralela 07-10/12/2015			
AP1	17,3	20,4	-
AP2	17,9	20,4	-
AP3	16,5	19,5	-
Média	17,2 ± 0,67	20,1 ± 0,48	-
(b) 5 Dias	NO_x	NO₂	NO
µg/m³			
Dique 28/11- 03/12/2014			
AP1	20,9	15,3	5,60
AP2	21,5	15,5	6,00
AP3	21,2	14,2	7,00
Média	21,2 ± 0,32	15,0 ± 0,74	6,20
Canela 07-12/12/2015			
AP1	16,8	13,1	3,70
AP2	17,0	13,5	3,50
AP3	16,0	13,2	2,80
Média	16,6 ± 0,50	13,3 ± 0,20	3,33
Dique do Tororó 07-12/12/2015			
AP1	12,5	10,5	2,00
AP2	12,4	10,7	1,70
AP3	12,5	10,5	2,00
Média	12,5 ± 0,08	10,6 ± 0,08	1,90
Paralela 07-12/12/2015			
AP1	20,6	18,3	2,30
AP2	20,8	18,6	2,20
AP3	21,4	17,9	3,50
Média	20,9 ± 0,44	18,3 ± 0,38	2,67
Barros Reis 10-15/12/2015			
AP1	20,3	15,1	5,20
AP2	19,9	15,3	4,60
AP3	21,1	15,1	6,00
Média	20,4 ± 0,64	15,1 ± 0,11	5,30

(b) 7 Dias	NO _x	NO ₂	NO
$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Antônio Carlos Magalhães 28/11 – 05/12/2014			
AP1	17,7	14,1	3,60
AP2	17,4	12,9	4,50
AP3	17,0	14,0	3,00
Média	17,4 ± 0,34	13,7 ± 0,68	3,70
Avenida Mário Leal Ferreira 28/11-05/12/2014			
AP1	25,5	20,4	5,1
AP2	24,8	20,5	4,3
AP3	25,9	21,2	4,7
Média	25,4 ± 0,57	20,7 ± 0,49	4,7
Dique do Tororó 28/11 – 05/12/2014			
AP1	29,0	14,6	14,4
AP2	28,3	14,0	14,3
AP3	29,6	14,7	15,0
Média	29,0 ± 0,67	14,4 ± 0,34	14,6
Imbuí 28/11-05/12/2014			
AP1	10,9	10,0	0,90
AP2	11,1	9,61	1,49
AP3	10,4	10,1	0,30
Média	10,8 ± 0,35	9,93 ± 0,28	0,87
Paralela 28/11 – 05/12/2014			
AP1	48,8	20,8	28,1
AP2	47,8	21,3	26,6
AP3	47,5	20,8	26,8
Média	48,1 ± 0,69	20,9 ± 0,29	27,2
Rio Vermelho 28/11-05/12/2014			
AP1	12,9	9,80	3,10
AP2	12,1	10,1	2,00
AP3	11,7	10,3	1,40
Média	12,2 ± 0,60	10,0 ± 0,23	2,20
Barros Reis 07/12 – 14/12/2015			
AP1	48,0	15,2	32,8
AP2	47,5	14,5	33,0
AP3	48,8	15,8	33,0
Média	48,1 ± 0,63	15,1 ± 0,66	33,0
Canela 07-14/12/2015			
AP1	43,3	16,0	27,3
AP2	42,6	16,7	25,9
AP3	43,7	16,5	27,2
Média	43,2 ± 0,60	16,4 ± 0,39	26,8
Dique do Tororó 07/12 – 14/12/2015			
AP1	28,2	15,4	12,7
AP2	28,7	14,3	14,3
AP3	27,1	14,2	12,9
Média	28,0 ± 0,79	14,6 ± 0,67	13,4
Paralela 07/12 – 14/12/2015			
AP1	41,0	14,5	26,5
AP2	40,7	13,5	27,2
AP3	40,3	14,2	26,1
Média	40,7 ± 0,34	14,1 ± 0,34	26,6

(b)10 dias	NO _x	NO ₂	NO
$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Antônio Carlos Magalhães 28/11 – 08/12/2014			
AP1	14,3	10,2	4,10
AP2	14,1	9,88	4,22
AP3	14,6	10,7	3,90
Média	14,3 ± 0,28	10,2 ± 0,41	4,07
Avenida Mário Leal Ferreira 28/11-08/12/2014			
AP1	18,9	13,5	5,4
AP2	19,1	14,4	4,7
AP3	19,4	14,6	4,8
Média	19,2 ± 0,25	14,2 ± 0,54	5,0
Dique 28/11- 08/12/2014			
AP1	18,4	13,0	5,40
AP2	18,4	11,8	6,60
AP3	19,6	12,4	7,20
Média	18,8 ± 0,71	12,4 ± 0,58	6,4
Imbuí 28/11-08/12/2014			
AP1	7,90	6,80	1,10
AP2	8,37	7,30	1,07
AP3	8,35	8,00	0,35
Média	8,21 ± 0,26	7,37 ± 0,64	0,84
Rio Vermelho 28/11-08/12/2014			
AP1	10,1	8,02	2,08
AP2	10,1	8,76	1,34
AP3	10,5	7,65	2,85
Média	10,2 ± 0,23	8,14 ± 0,57	2,06
Barros Reis 07-17/12/2015			
AP1	34,1	14,1	20,0
AP2	33,9	14,0	19,9
AP3	32,9	13,8	19,1
Média	33,6 ± 0,64	13,9 ± 0,17	19,7
Canela 07-17/12/2015			
AP1	25,6	13,6	12,0
AP2	25,5	14,4	11,1
AP3	26,1	14,6	11,5
Média	25,7 ± 0,36	14,2 ± 0,50	11,5
Dique do Tororó 07-17/12/2015			
AP1	26,9	12,6	14,3
AP2	27,1	11,6	15,5
AP3	27,2	11,6	15,6
Média	27,1 ± 0,16	11,9 ± 0,55	15,2
Paralela 07-17/12/2015			
AP1	32,7	13,9	18,8
AP2	32,3	14,6	17,7
AP3	31,5	14,4	17,1
Média	32,1 ± 0,60	14,3 ± 0,36	17,8

(b) 14 Dias	NO _x	NO ₂	NO
$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Antônio Carlos Magalhães 28/11 – 12/12/2014			
AP1	0,16	11,2	-
AP2	0,17	10,6	-
AP3	0,20	11,0	-
Média	0,17 ± 0,02	10,9 ± 0,27	-
Avenida Mário Leal Ferreira 28/11-12/12/2014			
AP1	0,11	13,7	-
AP2	0,12	12,9	-
AP3	0,23	13,5	-
Média	0,16 ± 0,07	13,4 ± 0,42	-
Dique 28/11- 12/12/2014			
AP1	0,21	10,4	-
AP2	0,09	11,1	-
AP3	0,04	10,7	-
Média	0,11 ± 0,09	10,7 ± 0,38	-
Imbuí 28/11-12/12/2014			
AP1	0,26	6,86	-
AP2	0,10	6,75	-
AP3	0,22	7,27	-
Média	0,19 ± 0,08	6,96 ± 0,27	-
Praia do Flamengo 28/11- 12/12/2014			
AP1	0,05	2,99	-
AP2	0,03	2,54	-
AP3	0,03	2,66	-
Média	0,04 ± 0,01	2,73 ± 0,08	-
Rio Vermelho 28/11-12/12/2014			
AP1	0,18	5,07	-
AP2	0,08	6,01	-
AP3	0,23	5,38	-
Média	0,16 ± 0,07	5,49 ± 0,48	-

Anexo B: Concentração de NO_x, NO₂ e NO atmosférico encontrada na amostragem ativa descontinua em tempo de exposição variado.

Horário	NO _x	NO ₂	NO
$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Brotas 28/01 até 31/01/2016 (3 dias)			
23:00	9,17	5,48	3,69
01:00	10,26	9,73	0,53
03:00	25,31	11,03	14,29
05:00	20,96	13,68	7,28
07:00	11,76	10,48	1,28
09:00	11,52	8,17	3,34
11:00	17,36	13,21	4,15
13:00	10,43	10,20	0,23
15:00	17,23	10,27	6,96
17:00	13,95	12,57	1,38
19:00	8,26	7,11	1,15
21:00	17,00	5,60	11,40
23:00	17,71	7,29	10,42
01:00	8,38	6,61	1,77
03:00	11,85	10,95	0,90
05:00	22,84	12,09	10,74
07:00	15,87	10,86	5,01
09:00	24,81	13,81	11,00
11:00	16,98	13,48	3,50
13:00	16,69	16,05	0,64
15:00	16,42	15,26	1,16
17:00	22,44	21,85	0,58
19:00	23,38	18,11	5,27
21:00	12,97	12,93	0,04
23:00	13,66	10,12	3,54
01:00	12,70	12,41	0,29
03:00	13,90	13,83	0,07
05:00	13,01	12,95	0,06
07:00	15,26	15,14	0,12
09:00	21,06	10,14	10,92
11:00	14,38	13,23	1,14
13:00	10,26	10,12	0,13
15:00	19,18	19,11	0,07
17:00	26,22	25,69	0,53
19:00	10,84	10,76	0,07
21:00	16,44	8,32	8,12
Média	15,85 ± 4,98	12,18 ± 4,28	3,66

Brotas 28/01 até 02/02/2016 (5 dias)			
23:00	9,17	5,48	3,69
01:00	10,26	9,73	0,53
03:00	25,31	11,03	14,29
05:00	20,96	13,68	7,28
07:00	11,76	10,48	1,28
09:00	11,52	8,17	3,34
11:00	17,36	13,21	4,15
13:00	10,43	10,20	0,23
15:00	17,23	10,27	6,96
17:00	13,95	12,57	1,38
19:00	8,26	7,11	1,15
21:00	17,00	5,60	11,40
23:00	17,71	7,29	10,42
01:00	8,38	6,61	1,77
03:00	11,85	10,95	0,90
05:00	22,84	12,09	10,74
07:00	15,87	10,86	5,01
09:00	24,81	13,81	11,00
11:00	16,98	13,48	3,50
13:00	16,69	16,05	0,64
15:00	16,42	15,26	1,16
17:00	22,44	21,85	0,58
19:00	23,38	18,11	5,27
21:00	12,97	12,93	0,04
23:00	13,66	10,12	3,54
01:00	12,70	12,41	0,29
03:00	13,90	13,83	0,07
05:00	13,01	12,95	0,06
07:00	15,26	15,14	0,12
09:00	21,06	10,14	10,92
11:00	14,38	13,23	1,14
13:00	10,26	10,12	0,13
15:00	19,18	19,11	0,07
17:00	26,22	25,69	0,53
19:00	10,84	10,76	0,07
21:00	16,44	8,32	8,12
23:00	18,43	11,71	6,72
01:00	12,28	11,79	0,49
03:00	12,80	12,44	0,36
05:00	22,83	18,32	4,50
07:00	11,68	11,41	0,28
09:00	15,02	14,34	0,68
11:00	18,65	18,22	0,44
13:00	20,62	16,94	3,68
15:00	19,96	16,68	3,28
17:00	20,75	17,71	3,04
19:00	26,49	19,30	7,19

21:00	23,91	23,32	0,58
23:00	13,20	11,89	1,31
01:00	10,81	10,14	0,67
03:00	11,36	8,19	3,17
05:00	18,45	11,15	7,30
07:00	17,04	15,30	1,74
09:00	21,87	13,69	8,18
11:00	22,24	13,88	8,37
13:00	21,63	19,28	2,35
15:00	11,62	9,08	2,54
17:00	15,30	11,41	3,88
19:00	16,09	13,42	2,67
21:00	18,42	7,50	10,92
Média	16,53 ± 4,84	12,93 ± 4,23	3,60
Brotas 28/01 até 04/02/2016 (7 dias)			
23:00	9,17	5,48	3,69
01:00	10,26	9,73	0,53
03:00	25,31	11,03	14,29
05:00	20,96	13,68	7,28
07:00	11,76	10,48	1,28
09:00	11,52	8,17	3,34
11:00	17,36	13,21	4,15
13:00	10,43	10,20	0,23
15:00	17,23	10,27	6,96
17:00	13,95	12,57	1,38
19:00	8,26	7,11	1,15
21:00	17,00	5,60	11,40
23:00	17,71	7,29	10,42
01:00	8,38	6,61	1,77
03:00	11,85	10,95	0,90
05:00	22,84	12,09	10,74
07:00	15,87	10,86	5,01
09:00	24,81	13,81	11,00
11:00	16,98	13,48	3,50
13:00	16,69	16,05	0,64
15:00	16,42	15,26	1,16
17:00	22,44	21,85	0,58
19:00	23,38	18,11	5,27
21:00	12,97	12,93	0,04
23:00	13,66	10,12	3,54
01:00	12,70	12,41	0,29
03:00	13,90	13,83	0,07
05:00	13,01	12,95	0,06
07:00	15,26	15,14	0,12
09:00	21,06	10,14	10,92
11:00	14,38	13,23	1,14

13:00	10,26	10,12	0,13
15:00	19,18	19,11	0,07
17:00	26,22	25,69	0,53
19:00	10,84	10,76	0,07
21:00	16,44	8,32	8,12
23:00	18,43	11,71	6,72
01:00	12,28	11,79	0,49
03:00	12,80	12,44	0,36
05:00	22,83	18,32	4,50
07:00	11,68	11,41	0,28
09:00	15,02	14,34	0,68
11:00	18,65	18,22	0,44
13:00	20,62	16,94	3,68
15:00	19,96	16,68	3,28
17:00	20,75	17,71	3,04
19:00	26,49	19,30	7,19
21:00	23,91	23,32	0,58
23:00	13,20	11,89	1,31
01:00	10,81	10,14	0,67
03:00	11,36	8,19	3,17
05:00	18,45	11,15	7,30
07:00	17,04	15,30	1,74
09:00	21,87	13,69	8,18
11:00	22,24	13,88	8,37
13:00	21,63	19,28	2,35
15:00	11,62	9,08	2,54
17:00	15,30	11,41	3,88
19:00	16,09	13,42	2,67
21:00	18,42	7,50	10,92
23:00	11,87	11,08	0,79
01:00	9,03	7,57	1,46
03:00	7,63	7,58	0,05
05:00	18,33	17,77	0,56
07:00	17,33	17,26	0,07
09:00	13,10	11,19	1,90
11:00	10,36	9,68	0,68
13:00	17,55	13,77	3,78
15:00	17,08	11,58	5,49
17:00	21,29	13,22	8,08
19:00	24,07	13,91	10,16
21:00	21,44	14,35	7,09
23:00	11,74	9,71	2,04
01:00	11,73	10,16	1,57
03:00	11,33	10,26	1,06
05:00	25,64	14,18	11,46
07:00	21,33	10,80	10,53
09:00	18,92	11,98	6,94
11:00	17,82	14,50	3,33

13:00	20,48	13,61	6,86
15:00	14,96	14,66	0,30
17:00	17,50	15,12	2,38
19:00	20,74	19,59	1,15
21:00	16,40	14,57	1,83
Média	16,54 ± 4,81	12,90 ± 3,91	3,64
Brotas 28/01 até 07/02/2016 (10 dias)			
23:00	9,17	5,48	3,69
01:00	10,26	9,73	0,53
03:00	25,31	11,03	14,29
05:00	20,96	13,68	7,28
07:00	11,76	10,48	1,28
09:00	11,52	8,17	3,34
11:00	17,36	13,21	4,15
13:00	10,43	10,20	0,23
15:00	17,23	10,27	6,96
17:00	13,95	12,57	1,38
19:00	8,26	7,11	1,15
21:00	17,00	5,60	11,40
23:00	17,71	7,29	10,42
01:00	8,38	6,61	1,77
03:00	11,85	10,95	0,90
05:00	22,84	12,09	10,74
07:00	15,87	10,86	5,01
09:00	24,81	13,81	11,00
11:00	16,98	13,48	3,50
13:00	16,69	16,05	0,64
15:00	16,42	15,26	1,16
17:00	22,44	21,85	0,58
19:00	23,38	18,11	5,27
21:00	12,97	12,93	0,04
23:00	13,66	10,12	3,54
01:00	12,70	12,41	0,29
03:00	13,90	13,83	0,07
05:00	13,01	12,95	0,06
07:00	15,26	15,14	0,12
09:00	21,06	10,14	10,92
11:00	14,38	13,23	1,14
13:00	10,26	10,12	0,13
15:00	19,18	19,11	0,07
17:00	26,22	25,69	0,53
19:00	10,84	10,76	0,07
21:00	16,44	8,32	8,12
23:00	18,43	11,71	6,72
01:00	12,28	11,79	0,49
03:00	12,80	12,44	0,36

05:00	22,83	18,32	4,50
07:00	11,68	11,41	0,28
09:00	15,02	14,34	0,68
11:00	18,65	18,22	0,44
13:00	20,62	16,94	3,68
15:00	19,96	16,68	3,28
17:00	20,75	17,71	3,04
19:00	26,49	19,30	7,19
21:00	23,91	23,32	0,58
23:00	13,20	11,89	1,31
01:00	10,81	10,14	0,67
03:00	11,36	8,19	3,17
05:00	18,45	11,15	7,30
07:00	17,04	15,30	1,74
09:00	21,87	13,69	8,18
11:00	22,24	13,88	8,37
13:00	21,63	19,28	2,35
15:00	11,62	9,08	2,54
17:00	15,30	11,41	3,88
19:00	16,09	13,42	2,67
21:00	18,42	7,50	10,92
23:00	11,87	11,08	0,79
01:00	9,03	7,57	1,46
03:00	7,63	7,58	0,05
05:00	18,33	17,77	0,56
07:00	17,33	17,26	0,07
09:00	13,10	11,19	1,90
11:00	10,36	9,68	0,68
13:00	17,55	13,77	3,78
15:00	17,08	11,58	5,49
17:00	21,29	13,22	8,08
19:00	24,07	13,91	10,16
21:00	21,44	14,35	7,09
23:00	11,74	9,71	2,04
01:00	11,73	10,16	1,57
03:00	11,33	10,26	1,06
05:00	25,64	14,18	11,46
07:00	21,33	10,80	10,53
09:00	18,92	11,98	6,94
11:00	17,82	14,50	3,33
13:00	20,48	13,61	6,86
15:00	14,96	14,66	0,30
17:00	17,50	15,12	2,38
19:00	20,74	19,59	1,15
21:00	16,40	14,57	1,83
23:00	16,37	13,19	3,18
01:00	14,78	13,19	1,60
03:00	14,41	14,41	0,00

05:00	18,45	15,87	2,57
07:00	21,23	13,44	7,79
09:00	17,78	15,32	2,45
11:00	19,57	11,83	7,75
13:00	20,84	13,80	7,04
15:00	14,95	13,93	1,02
17:00	15,87	12,81	3,06
19:00	21,71	14,32	7,40
21:00	16,06	15,66	0,40
23:00	17,07	13,58	3,48
01:00	13,94	12,26	1,68
03:00	13,98	12,73	1,25
05:00	16,42	16,26	0,16
07:00	16,91	8,95	7,96
09:00	19,63	15,47	4,16
11:00	19,36	14,19	5,17
13:00	19,28	17,72	1,56
15:00	15,21	15,17	0,04
17:00	15,56	12,32	3,24
19:00	16,66	14,37	2,29
21:00	16,10	15,71	0,39
23:00	13,28	11,55	1,73
01:00	8,98	8,30	0,68
03:00	13,44	12,36	1,08
05:00	17,92	13,51	4,41
07:00	18,06	14,65	3,41
09:00	24,11	17,72	6,39
11:00	15,56	11,81	3,75
13:00	21,88	15,21	6,66
15:00	15,69	15,28	0,41
17:00	21,80	14,12	7,68
19:00	19,95	15,48	4,47
21:00	18,86	14,82	4,03
Média	16,87 ± 4,36	13,21 ± 3,47	3,55

Anexo c: Concentração de NO_x, NO₂ e NO encontrada no AP em tempo de exposição variado no bairro de Brotas.

	NO _x	NO ₂	NO
µg/m³			
28-31/01/2016 (3 dias)			
AP1	5,21	4,99	0,22
AP2	5,08	4,82	0,26
AP3	5,17	4,77	0,40
Média	5,15 ± 0,07	4,86 ± 0,11	0,29
28/01 - 02/02/2016 (5 dias)			
AP1	8,63	7,72	0,91
AP2	8,24	7,18	1,06
AP3	8,37	7,29	1,08
Média	8,42 ± 0,20	7,40 ± 0,29	1,02
28/01 - 04/02/2016 (7 dias)			
AP1	16,4	13,4	3,02
AP2	16,2	13,4	2,82
AP3	16,3	12,8	3,51
Média	16,3 ± 0,07	13,2 ± 0,33	3,11
28/01 - 07/02/2016 (10 dias)			
AP1	15,0	12,2	2,76
AP2	15,1	11,8	3,36
AP3	15,0	12,2	2,70
Média	15,0 ± 0,11	12,1 ± 0,26	2,94
LQ	0,113	0,090	-

Referências.

- ADON, M. et al. Long term measurements of sulfur dioxide , nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive samplers. Atmospheric Chemistry and physics, Vol 10, ago 2010.
- ALVES, C. A.; ACIOLE, S. D. G.. Formaldeído em escolas: uma revisão. Química Nova, v. 35, n. 10, p. 2025-2039, 2012.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003. Guia para a Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos.
- BAIRD, Colin. Química Ambiental. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D. B.; STERN, A. C.; Fundamentals of Air Pollution, 3rd ed., Academic Press: USA, 1994.
- BOWER, J. S; LAMPERT, J. E; STEVENSON, K. J.; ATKINS, D. H. F.; LAW, D. V. A diffusion tube survey of NO₂ levels in urban areas of the U.K. Atmospheric Environment, v. 25B, n. 2, p. 255-265, 1991.
- BRANCO, S.M.&MURGEL, E. 1997. Poluição do ar São Paulo: Moderna p87.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, jun. 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>.
- BROWN, R. H.; HARVEY, R. P.; PURNELL, C. J.; SAUNDERS, K. J. A diffusive sampler evaluation protocol. American Industrial Hygiene Association Journal, v. 45, n. 2, p. 67-75, 1984.
- BUCCO, Magali V. S. **Construção e Testes de Validação de Amostradores Passivos para Dióxido de Nitrogênio e Ozônio.** Dissertação (Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná (em parceria com o SENAI-PR e a Universität Stuttgart, Alemanha), Curitiba, 2010.
- CAMPBELL, G. W.; STEDMAN, J. R.; STEVENSON, K. A survey of nitrogen dioxide concentrations in the United Kingdom using diffusion tubes, July-December 1991. Atmospheric Environment, v. 28, n. 3, p. 477-486, 1994.
- CAMPOS, Vânia P. ; Cruz, Lícia P. S.; Alves, Eagles M. ; Santos, Tatiane de S. ; Silva, Adriano D. ;Santos, Ana C. C. dos ; Lima, Angelo M. V. ; Paixão, Carine S. ; Santos, Daniele C. M. B. ; Brandão, Denise S. ;Andrade, Elisângela J. S. ; Moreira Jr., José I. ; Conceição, Karla C. S. ; Ramos, Márcia de S. ; Pontes, Maria C. G. ; Amaral, Misael F. do ; Mattos, Rosiene R. 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 (Impresso) , Brasil, v. 29, n.No00, p. 872-875, 2006.

CAMPOS, Vania P. ; Cruz, Lícia P. S.; Godoi, Ricardo H.M. ; Godoi, Ana Flávia L. ; Tavares, Tania M. ; Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas. *Microchemical Journal (Print)* , v. 96, p. 132-138, 2010.

CAMPOS, Vania P. ; Tavares, Tania M.; EVANGELISTA, HEITOR ; VAN GRIEKEN, RENE ; GODOI, ANA F.L. . Indoor air quality of a museum in a subtropical climate: The Oscar Niemeyer museum in Curitiba, Brazil. *Science of the Total Environment* , v. 452-453, p. 314-320, 2013.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório do material particulado inalável fino (MP 2,5) e grosso (MP_{2,5-10}) na atmosfera da região metropolitana de São Paulo (2000-2006). São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 29 p, 2008.

CORREIA J. G. A., Estudo preliminar de NO₂ na atmosfera da cidade de João Pessoa, PB, Brasil. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. João Pessoa – 2011.

COSTA, M.A.G. & COSTA, E. C. 2004. *Poluição Ambiental: Herança para gerações futuras*. Santa Maria. Orium p 254.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO₂. *Química Nova*, v. 25, n.3, p. 406-411, 2002.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. *Química Nova*, v. 31, p.1180-1189, 2008.

CRUZ, L. P. dos S. Desenvolvimento e validação de amostradores passivos para o monitoramento de poluentes atmosféricos. Tese de Doutorado, Química Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

FUJITA E. M. AND CAMPBELL D. E., west oakland monitoring study, setembro 2010.

GODOI, R. H. M. ; D Avilo Jr ; CAMPOS, V. P. ; TAVARES, T. M. ; MARCHI, M. R. R. ; VANGRIEKEN, R. ; Godoi, Ana Flávia Locatelli . INDOOR AIR QUALITY ASSESSEMENT OF ELEMENTARY SCHOOLS IN CURITIBA, BRA. *Water, Air, & Soil Pollution. Focus*, v. 9, p. 171-177, 2009.

GÓRECKI, T.; NAMIEŚNIK, J. Passive sampling. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 276-291, 2002.

HAGENBJORK-GUSTAFSSON, ANNIKA. et al. Field validation of the ogawa diffusive sampler for NO₂ and Nox in cold climate. *Journal of environmental monitoring*, Vol 12, p 1315-1324.

HEWITT, C. N. Spatial variations in nitrogen dioxide concentrations in an urban area. *Atmospheric Environment*, v. 25B, p. 429-434, 1991.

HORI, H.; TANAKA, I. Effect of face velocity on performance of diffusive samplers. *Annals of Occupational Hygiene*, v. 40, n. 4, p. 467-476, 1996.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2010.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ, IAP. Relatório da qualidade do ar de 2010. Disponível em: http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/Rel_anual_2010_v3.pdf.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ, IAP. Relatório da qualidade do ar de 2011. Disponível em: www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/Rel_Anual_2011_Qualidade_Ar_V7_IAP.pdf.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ, IAP. **Relatório da qualidade do ar de 2013**. Disponível em : www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Relatorios_qualidade_do_ar/RELATORIO_AR_2013_final.pdf

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ, IAP. Relatório da qualidade do ar de 2013. Disponível em : www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Relatorios_qualidade_do_ar/RELATORIO_AR_2013_final.pdf.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology, compiled by McNaught, A. D.; Wilkinson, A., 2^a ed., Blackwell Science: UK, 1997.

KNORST, M. M. 2000. Poluição Atmosférica e Saúde Humana. In Zurita, M.L.L. e Toldo A.M (ED). *A Qualidade do Ar em Porto Alegre*. SMAM 103 p.

KROCHMAL, D.; KALINA, A. Measurements of nitrogen dioxide and sulphur dioxide concentrations in urban and rural areas of Poland using a passive sampling method. *Environmental Pollution*, v. 96, n. 3, p. 401-407, 1997b.

KRUPA, S. V.; LEGGE, A. H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 31-45, 2000.

KURIYAMA, G. S.; MOREIRA, J. C.; SILVA, C. R. G.; Exposição ocupacional ao dióxido de nitrogênio (NO₂) em policiais de trânsito na cidade do Rio de Janeiro. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 13(4):677-683, out-dez, 1997.

LAN T. T. N., NISHIMURA R., TSUJINO Y., IMAMURA K., WARASHINA M., HOANG N. T., AND MAEDO Y.. Atmospheric concentrations of sulfur dioxide, nitrogen oxides, ammonia, hydrogen chloride, nitric acid, formic and acetic acids in the south of Vietnam measured by the passive sampling method. *Analytical Sciences* January 2004, vol 20.

LARCHER, W. 2000. *Ecofisiologia Vegetal*. São Carlos: RiMa p531.

LEWIS, R. G.; MULIK, J. D.; COUTANT, R. W.; WOOTEN, G. W.; MCMILLIN, C. R. Thermally desorbable passive sampling device for volatile organic chemicals in ambient air. *Analytical Chemistry*, v. 57, p. 214-219, 1985.

LIMA M. A.O., Desenvolvimento de amostrador passivo para amônia na atmosfera. Dissertação (mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil 2011.

LUMBRERAS, JULIO; SOLAZZO, EFISIO ; VARDOULAKIS, Satiris. Comparative evaluation of nitrogen oxides and exposure studies. *Atmospheric Environment*, vol 43, ev 2009.

MACEDO, T.H; OSORIO, M.M.D; ALVES,D.D; BACKES, M. P. E. Níveis de concentração de dióxido de nitrogênio ao longo do trecho médio da bacia hidrográfica do rio dos sinos. VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Porto Alegre/RS – 23 a 26/11/2015.

MANAHAN, S. E. "Environmental Science, Technology, and Chemistry " *Environmental Chemistry*. Boca Raton: CRC Press LLC.

MARINHO N. S., Mapeamento da distribuição de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Amazonas, Manaus 2007.

McKEE, D. J. & RODRIGUEZ, R. M., 1993. Health effects associated with ozone and nitrogen dioxide exposure. *Water Air and Soil Pollution*, 67:11-35.

MOTA, S. **Introdução a engenharia ambiental**. 4 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2008.

MOZETO, A. A. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 1, p. 41-48, 2001

MÜLLER, C. C.; DIVAN JÚNIOR, A. M.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; Efeito do NO₂ atmosférico em *Phaseolus vulgaris* (Fabaceae/Papilionoideae) no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Biociências*, Porto Alegre, v. 5, n. 2-3, p. 45-51, abr./set. 2007.

NASCIMENTO, R. F. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014

Namiesnik, J.; *Talanta* **1988**, 35, 567..

NAMIEŚNIK, J.; GÓRECKI, T.; KOZDRON, B. Determination of selected organic pollutants in indoor air using permeation passive samplers. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 37, p. 139-147, 1989

OBSERVATÓRIO NACIONAL edição 2011 Nº 3, Ministério da Ciência tecnologia e Inovação.

O'Neill, P. *Environmental chemistry*. Germany: Thomson Science, 1998.

PALMES, E. D.; Gunnison, A. F.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1973**, *34*, 78.

PALMES, E. D.; LINDENBOOM, R. H. Ohm's law, Fick's law and diffusion samplers for gases. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 14, p. 2400-2401, 1979.

PORFÍRIO, M. Proposta metodológica para o monitoramento de gases poluentes derivados de veículos automotores em centros urbanos. Dissertação (Mestrado em transporte) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília 2000.

PRIMO, K.R. Formação, controle e dispersão atmosférica dos óxidos de nitrogênio decorrentes da queima de bagaço em caldeiras industriais – MG, 2005. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia da Energia- Universidade Federal de Itajubá).

ROSE, V. E.; PERKINS, J. L. Passive dosimetry - state of the art review. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 43, n. 8, p. 605-621, 1982.

RAYA-RODRIGUES, M. T. 2000. O uso de bioindicadores para a Avaliação da Qualidade do ar em Porto Alegre. TN: ZURITA, M. L. L. & TOLDO, A. M.(ED). A Qualidade do Ar em Porto Alegre: SMAM p 103.

RIBEIRO, Fabiana Alves de lima Ferreira, M. M. C., Morano, S. C., da Silva, L. R., & Schneider, R. P. . Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Quim. Nova*, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

ROOSBROECK S. V., JACOBS J., JANSSEN. N. A. H., OLDENWENING M., HOEK G., BERT B., Long – term personal exposure to PM 2.5, soot and NOx in children at ten ding schools located near busy roads, a validation study. *Atmospheric Environment* 2007; 41: 3381 – 3394.

RUBSTEIN, I.; REISS, T. F.; BIGBY, B. G.; STITES, D. P. & BOUSHEY, H. A., 1991. Effects of 0,60 ppm nitrogen dioxide on circulating and bronchoalveolar lavage lymphocyte phenotypes in health subjects. *Environmental Research*, 55:18-30.

SALTZMAN, B. E Colorimetric micro determination of nitrogen dioxide in the atmosphere. *Analytical Chemist*, Vol 26 nº 12, p. 1949-1955, 1954.

SAMET, J. M., 1991. Nitrogen dioxide. In: *Indoor Air Pollution: A Health Perspective* (J. M. Samet & J. D. Spengler, eds.), pp.170-186, Maryland: The John Hopkins Press.

SANTANA, E; Cunha, K. B; FERREIRA, A. L; ZAMBONI, A; Padrões de Qualidade do Ar. Experiências Comparando Brasil, EUA e União Europeia. Instituto de Energia e Meio Ambiente - São Paulo, 2012.

SANTOS, L. P.; Desenvolvimento de um amostrador passivo para monitoramento ambiental de SO₂. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2000.

SCHELSINGER, R. B.; DRISCOLL, K. E.; GUNNISON, A. F. & ZELIKOFF, J. T., 1990. Pulmonary arachidonic acid metabolism following acute exposure to ozone and nitrogen dioxide. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 31:275-290.

SEETHAPATHY, S.; GÓRECKI, T.; LI, X. Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, n°.1184, p. 234-253, 2008.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, 2012.

SIEGWOL F, R. T. W., MATYSSEK, R., SAURER, M., MAURER, S., GUNTARDT-GOEG, M. S., SCHMUTZ, P. & BUCHER, J.D. 2001. Stable isotope analysis reveals differential effects of soil nitrogen and nitrogen dioxide on the water use efficiency in hybrid poplar leaves. *New Phytologist*, 149: 233-246.

SILVA, A. P. F., Medida de dióxido de nitrogênio (NO₂) na atmosfera das cidades de Curitiba de Araucária utilizando amostragem ativa. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química tecnológica). Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brasil 2013

SUNESSON, Anna-Lena; NILSSON, Carl-Axel; ANDERSSON, Barbro. Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 699, n. 1, p. 203-214, 1995.

STULEN, I., EREZ-SOBA, M., DEKOK, L. J & VAN DER FERDEN, L. 1998. Impact of gaseous nitrogen deposition on plant functioning. *New Phytologist*, 139: 61-70.

T. Hafkenschied, A. Fromage-Mariette, E. Goelen, M. Hangartner, U. Pfeffer, H. Plaisance, F. de Santis, K. Saunders, W. Swaans, Y.S. Tang, J. Targa, C. van Hoek and M. Gerboles. Review of the application of diffusive samplers in the European Union for the monitoring of nitrogen dioxide in ambient air. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability- 2009.

TRESMONDI, A. C. C. L. **Qualidade do ar na Área de Influência do Pólo Industrial de Paulínia – SP: 2000-2002.** Campinas – SP, 2003. Tese de doutorado(Doutorado em Processos Químicos – Universidade Estadual de Campinas).

UGUCIONE, C.; GOMES NETO, J. A.; CARDOSO, A. A. Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna de C-18 ; *Quim. Nova* 2002, 25, 353.

UNIÃO EUROPEIA (EU). Air Quality Directive 2008/50/EC,2008.

US EPA - United States Environmental Protection Agency. NOx - How nitrogen oxides affect the way we live and breathe, 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/airnow>.

VARDOULAKIS, S.; LUMBRERAS, J.; SOLAZZO, E.; Comparative evaluation of nitrogen oxides and ozone passive diffusion tubes for exposure studies. *Atmospheric Environment*, 43, p. 2509–2517 2009.

VARSHNEY, C.K.; ABHAI PRATAP SING. Passive Sampler for NOx Monitoring. A critical Review. *The Environmental* , new Delhi, V 28, p.127-136, 2003.

VAZ M. M. O. L. L., A quimioluminescência na quantificação da penetração de componentes antioxidantes do extrato de açaí na pele. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, Brasil 2013

WHO - World Health Organisation. Air quality guidelines for Europe, WHO European Series No. 23, Copenhagen, Denmark. 1987.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air quality guidelines for Europe 2^o ed. nº 91 Copenhagen 2000.