

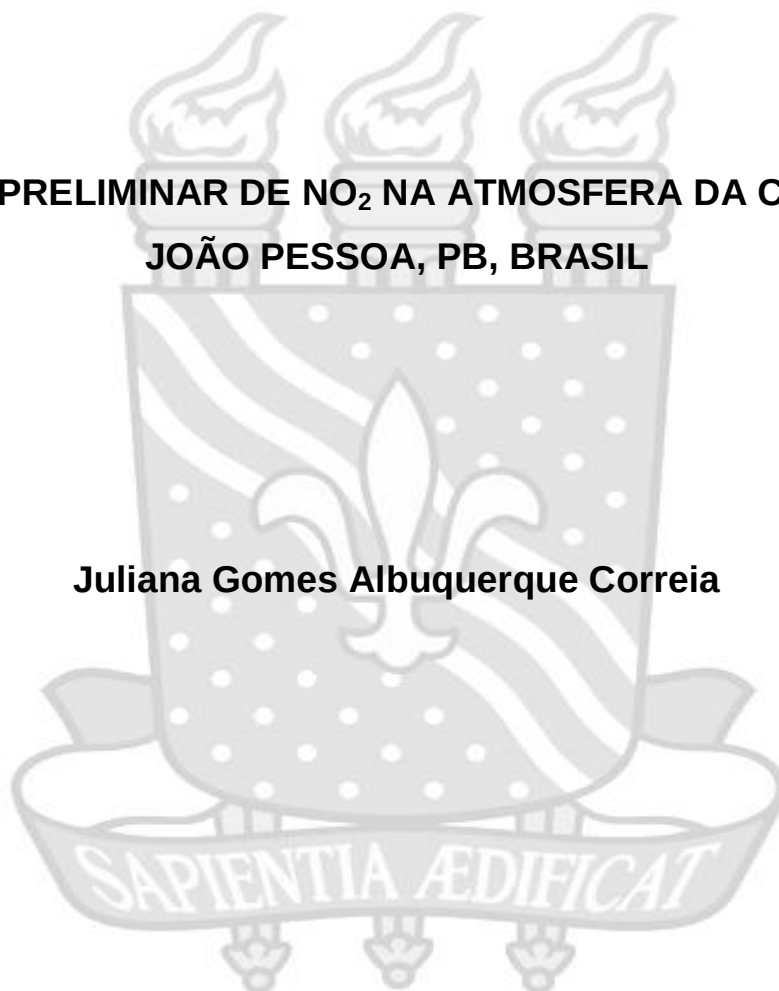


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO PRELIMINAR DE NO₂ NA ATMOSFERA DA CIDADE DE
JOÃO PESSOA, PB, BRASIL**

Juliana Gomes Albuquerque Correia



***João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro/2011***



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO PRELIMINAR DE NO₂ NA ATMOSFERA DA CIDADE DE
JOÃO PESSOA, PB, BRASIL**

Juliana Gomes Albuquerque Correia*

**Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título
de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.**

Orientadora: Ilda Antonieta Salata Toscano

***Bolsista (CNPq)**

**João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro/2011**

C824e Correia, Juliana Gomes Albuquerque.
 Estudo preliminar de NO₂ na atmosfera da cidade de João
 Pessoa, PB, Brasil. / Juliana Gomes Albuquerque Correia. -
 João Pessoa, 2011.
 52f.: il.
 Orientadora: Ilda Antonieta Salata Toscano .
 Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN/PPGQ
 1.Meio Ambiente Atmosférico. 2.Qualidade do ar.
 3.Química atmosférica. 4.NO₂. 5. Dióxido de nitrogênio.

UFPB/BC

CDU:504.3(043)

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química

Aprovada pela banca examinadora:

Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Departamento de Química/CCEN/UFPB
(Orientadora)

Profa. Dra. Márcia Helena Pontieri
Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas – ICTE/UFTM
(2ª Orientadora)

Prof. Dr. Antonio Cícero de Sousa
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba/IFPB
(Membro Titular Externo)

Profa. Dra. Teresa Cristina Bezerra Saldanha
Departamento de Química/CCEN/UFPB
(Membro Titular Interno)

AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso Pai, por nos conceder a vida, a inspiração e a capacidade de superar os desafios.

Aos meus familiares, pelo apoio, palavras de incentivo e por sempre demonstrarem confiança em mim.

Ao meu marido, pelo amor e dedicação que demonstra e por me ajudar na formatação deste trabalho.

À aluna Aline, do Laboratório de Estudos em Química Ambiental – LEQA, pela ajuda com os gráficos e por dividir momentos de preocupação.

À professora Tereza Cristina Bezerra Saldanha pela disponibilidade em me ajudar e oferecer materiais de apoio.

À professora Márcia Helena Pontieri pela sugestão do tema deste trabalho, cuja a importância é imensurável. Também por toda energia que desprende ao vir em João Pessoa me ajudar.

À minha orientadora Ilda Antonieta Salata Toscano pela bondade e paciência em me orientar.

Aos coordenadores da Pós-graduação de química da UFPB, pelo respeito e colaboração.

Ao CNPq, pela oportunidade e bolsa concedida.

RESUMO

O NO_2 é um gás encontrado em quantidades traço na atmosfera. Sua principal fonte de emissão natural é a rápida oxidação do NO pelo O_3 na alta troposfera. O NO é produzido através de fenômenos naturais ou antrópicos que demandam alta energia. Tais fenômenos consistem nos raios, relâmpagos, processos de combustão como as queimadas, as combustões industriais e as veiculares. O NO_2 é precursor de outros oxidantes fortes como o ozônio troposférico, o ácido nítrico e o nitrato de peroxiacetila (PAN), e por isto pode ser indicador de uma mistura de poluentes. Este trabalho tem o objetivo de avaliar a concentração de NO_2 na cidade de João Pessoa, obter o perfil horário de suas concentrações e identificar picos de poluição. O método utilizado foi o de Griess-Saltzman modificado, com amostragem ativa e pré-concentração da amostra em cartucho SPE, de sílica C-18. As amostras foram coletadas em dois locais, no centro da cidade, durante janeiro e fevereiro de 2011 e nas dependências da UFPB, entre abril e maio de 2011. Os resultados mostram o comportamento esperado para o NO_2 , com máximas no período da manhã, decaindo por das 12h e aumentando no final do dia. Devido ao tráfego intenso de veículos automotores, as amostras coletadas no centro da cidade apresentaram as maiores concentrações de NO_2 , com pico de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no horário da noite (após as 17 horas), e mínima de $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, no período das 12 às 14 horas. Já nas amostras coletadas na UFPB, a maior concentração de NO_2 foi de $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no horário da noite, e a menor de $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, no período das 12 às 14 horas. Após o tratamento dos dados, a PCA mostrou que das variáveis climáticas, a umidade influencia a concentração no turno da manhã e as outras variáveis climáticas (radiação, temperatura) influenciam no turno da tarde.

Palavras-chave: Dióxido de nitrogênio, qualidade do ar, química atmosférica

ABSTRACT

NO₂ is a gas found in trace amounts in the atmosphere. Its main natural source of emissions is the rapid oxidation of NO by O₃ in the upper troposphere. For this reaction to occur, first it is necessary for stable N₂ molecule to be broken by natural or man-made phenomena that requires high energy. These phenomena consist of rays, lightning, combustion processes such as fires, the industrial combustions and those by vehicles. In metropolitan areas it has been observed an increase in the concentrations of NO₂ relating them to diseases of the respiratory and cardiovascular causes of death. NO₂ is a precursor to other strong oxidants such as tropospheric ozone, nitric acid and peroxyacetyl nitrate (PAN) therefore it is an indicator of a mixture of pollutants. This work aims to analyze the NO₂ in the city of João Pessoa, get the time profile of their concentration and to identify pollution peaks. The method used was modified Griess-Saltzman with active sampling and pre-concentration of the sample in SPE cartridge, silica C-18. The determination of NO₂ was made by molecular absorption spectrophotometer, UV-Vis. There were two sampling sites in the two seasons, in downtown during summer (January and February 2011) and in UFPB during autumn (April and May 2011). From the results, the samples from downtown had the highest concentrations of NO₂, as 15 µg/m³, after 17h and 8 µg/m³, between 12/14 h, probably due to heavy traffic of diesel vehicles. The air collected in the UFPB showed lowest concentrations, ranged from 7 µg/m³ (at night) to 0.9 µg/m³, at 12 to 14 h. The data from PCA showed that the moisture influences the NO₂ concentration in the morning while solar radiation and the radiation and the temperature affect NO₂ concentrations in the afternoon.

Keywords: Nitrogen dioxide, air quality, atmospheric chemistry

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. Camadas da atmosfera, principais gases e radiações eletromagnéticas. MANAHAN, 2010.....	10
FIGURA 2. Abundância dos poluentes atmosféricos das 6 às 18hs. LENZI e FAVERO, 2009	14
FIGURA 3. Emissões relativas por tipo de fonte, na Região Metropolitana de São Paulo. CETESB, 2011.....	17
FIGURA 4. Emissões de NO _x por categoria de veículos (MMA, 2011)	18
FIGURA 5. Sistema de amostragem ativa – TGA-ANSA	23
FIGURA 6. Reação de Griess-Saltzman do método de determinação de NO ₂ atmosférico	24
FIGURA 7. Local de amostragem, Colégio Liceu Paraibano, Centro de João Pessoa	29
FIGURA 8. Vista do local de amostragem, Colégio Liceu Paraibano, Centro de João Pessoa	29
FIGURA 9. Localização do Colégio Liceu Paraibano	30
FIGURA 10. Localização da portaria da UFPB, BR-230 e Jardim Botânico.....	30
FIGURA 11. Foto do amostrador ativo de NO ₂ . A) cartucho de sílica, C-18; B) frasco com sílica; C) fluxômetro; D) medidor de gás; E) bomba de sucção.....	31
FIGURA 12. Esquema do procedimento analítico de análise do NO ₂ no ar ambiente.....	33
FIGURA 13. Curva analítica para determinação das concentrações de NO ₂ no ar	33
FIGURA 14. Perfil diário das concentrações de NO ₂ no Centro de João Pessoa, na estação do verão.....	36
FIGURA 15. Perfil diário das concentrações de NO ₂ na UFPB, na estação do outono.....	37
FIGURA 16. Média das concentrações de NO ₂ atmosférico no Centro e na UFPB.....	38

FIGURA 17. Valores de concentração de NO ₂ atmosférico nas cidades de João Pessoa – PB, Ribeirão Preto – SP e Araraquara – SP (CETESB, 2011; UGUCIONE, 2002).....	39
FIGURA 18. Gráfico <i>biplot</i> dos escores da PC1 versus PC2, dos dados coletadas no Centro da cidade e UFPB, no período do verão e outono, empregando todas as amostras.....	40
FIGURA 19. Gráfico <i>biplot</i> de PC1 versus PC2 considerando apenas os dados coletadas no Centro da cidade.....	41
FIGURA 20. Gráfico <i>biplot</i> de PC1 versus PC2 considerando apenas os dados coletados na UFPB.....	42

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Consumo final energético por fonte, ano 2010	17
TABELA 2. Padrões de qualidade do ar nacional e internacional para o NO ₂	20
TABELA 3. Frota de João Pessoa por tipo de veículos.....	25
TABELA 4. Concentrações de NO ₂ e média das variáveis climáticas nos horários de amostragem, no verão e outono de 2011.....	36
TABELA 5. Concentrações de NO ₂ máximas e mínimas no outono, assim como os valores das variáveis climáticas em estudo	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 A Atmosfera	10
1.2 Óxidos de Nitrogênio	14
1.3 Emissões de NO ₂	16
1.4 Padrões nacionais e internacionais de NO ₂ atmosférico	19
1.5 Danos à saúde causados pelo NO ₂	20
1.6 Métodos de análise de NO ₂	22
1.7 A cidade de João Pessoa	24
2. JUSTIFICATIVA	26
3. OBJETIVOS	28
3.1 Geral	28
3.2 Específicos	28
4. PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1 Área de estudo	29
4.2 Método de análise de NO ₂	31
4.3 Procedimento analítico	32
4.4 Tratamento dos dados	34
5. RESULTADOS	35
5.1 Montagem do amostrador ativo	35
5.2 Análise Univariada	35
5.2.1. Influência das condições climáticas	35
5.2.2. As Concentrações de NO ₂ e o local de amostragem	38
5.4 Análise multivariada	39
6. CONCLUSÃO	47
7. REFERÊNCIAS	48
APÊNDICE	52

1. INTRODUÇÃO

1.1 A Atmosfera

A atmosfera é uma mistura gasosa composta de material sólido, porção líquida e microrganismos suspensos. Situa-se em torno da Terra e tem a função de proteger a vida no planeta, contra as radiações muito energéticas do espaço cósmico (MOZETO, 2001). Também auxilia na manutenção da vida, por ser um aporte de matéria prima, depósito de síntese orgânica e um reservatório aquático (ROCHA, et al., 2009).

Ela é dividida em camadas de acordo com a altitude, composição química e temperatura como mostra a Figura 1.

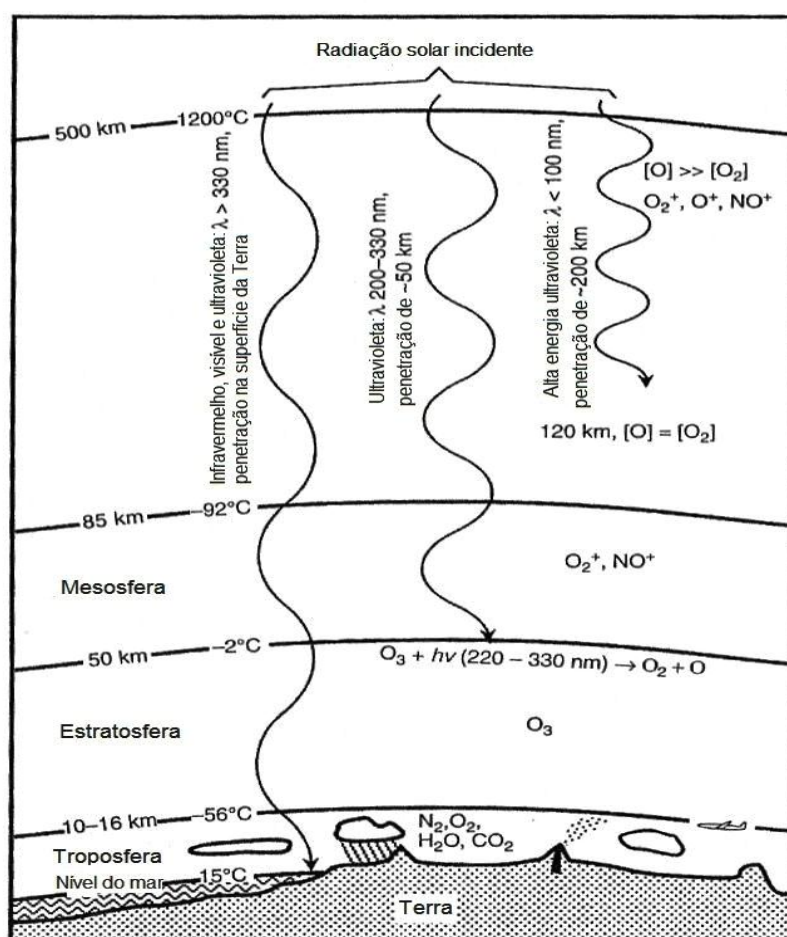


FIGURA 1. Camadas da atmosfera, principais gases e radiações eletromagnéticas. Fonte: MANAHAN, 2010.

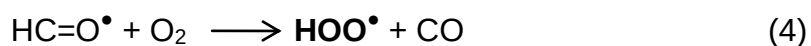
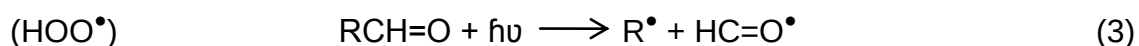
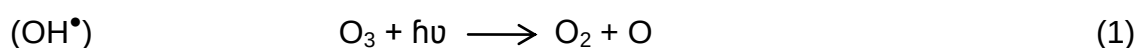
As camadas de maior interesse de estudo são a troposfera e a estratosfera, por possuírem aproximadamente 99% da massa da atmosfera, provenientes de síntese orgânica, vulcões e oceanos. Esta região abrange os primeiros 30 Km de altitude (LENZI e FAVERO, 2009; BAIRD, 2011).

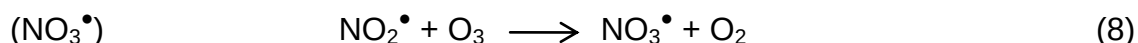
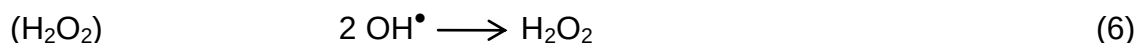
Estudos mostram o papel fundamental dos organismos vivos em sua composição química. Antes da presença da vida, ela apresentava-se bastante redutora, rica em hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e amônia (NH₃). Com o aparecimento dos organismos fotossintetizantes, passa de redutora a altamente oxidante, com os atuais 21% de oxigênio (O₂). Há aproximadamente 400 mil anos sua composição química é formada de 78,08% nitrogênio (N₂), 20,95% oxigênio (O₂), 0,934% de argônio (Ar) e 0,036% de CH₄, os demais gases encontram-se em quantidades traço (MANAHAN, 2010).

Os compostos oxidantes na atmosfera são importantes na geração de moléculas mais solúveis em água, que podem ser carregadas pela deposição úmida, promovendo a limpeza do ar. Porém, em atmosferas poluídas, eles podem ser formados em concentrações que causam riscos à saúde. É o caso do NO₂, HNO₃, O₃ e nitratos orgânicos (MANAHAN, 2010).

Os principais oxidantes da estratosfera são o O₂, O₃ e o oxigênio atômico. Eles promovem a oxidação de moléculas bastante estáveis que alcançam a estratosfera, como o metano, o óxido nitroso (N₂O), cloretos e brometos de metila (CH₃Cl; CH₃Br), a água (H₂O) etc. (BAIRD, 2011). Eles também absorvem quase totalmente a radiação ultravioleta (UV) nesta região, fazendo com que a radiação visível e infravermelha (IR) sejam as mais incidentes na troposfera. Como o O₂ não absorve a radiação IR, ele é bastante estável na troposfera.

Sendo assim, estudos apontam como principais oxidantes da troposfera o O₃, peróxido de hidrogênio (H₂O₂), radical hidróxido (OH[•]), o radical hidroxilperóxido (HOO[•]) e o radical nitrato (NO₃[•]). Algumas das reações de formação destes oxidantes são (ROCHA, et al., 2009):





Os oxidantes O_3 e o $OH^\bullet$ se destacam na química da troposfera, sendo que o O_3 dá início a todas as cadeias de oxidação primária e o $OH^\bullet$ reage com a maioria dos gases emitidos por fontes naturais, sendo o principal responsável por iniciar a oxidação dos hidrocarbonetos (RH) no ar (ROCHA, et al., 2009).

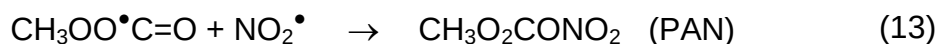
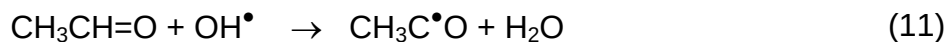
No ar limpo, o O_3 não se forma abaixo da estratosfera devido à ausência de luz UV-C. Contudo alguma fração de O_3 alcança a alta troposfera, servindo como reagente para a produção de radical $OH^\bullet$.

Em atmosferas poluídas o O_3 troposférico é formado quando o dióxido de nitrogênio (NO_2) sofre fotólise, liberando o oxigênio atômico, necessário para a produção de ozônio troposférico. O ozônio troposférico é ofensivo aos organismos vivos, por ser um forte oxidante. A fotólise do NO_2 é a principal fonte de oxigênio atômico na troposfera (BAIRD, 2011).



O $OH^\bullet$ é encontrado em baixas concentrações e tem tempo de vida de 1 segundo. Ele existe apenas no período diurno, conferindo ao radical $NO_3^\bullet$ o papel de realizar a oxidação dos RH à noite. Os oxidantes $HOO^\bullet$ e H_2O_2 , ajudam o $OH^\bullet$ na oxidação de compostos como HCl e alguns RH, na qual, sem eles não seria possível (BAIRD, 2011).

Na atmosfera poluída, a oxidação de um hidrocarboneto não metânico (RHNM), iniciada pelo $OH^\bullet$, produz um radical peróxido que, no final da tarde, reage com $NO_2^\bullet$ para formar nitratos orgânicos altamente tóxicos. Um exemplo é a oxidação do aldeído pelo $OH^\bullet$, produzindo o nitrato de peroxiacetila (PAN) (MANAHAN, 2010).



Sob certas condições geográficas e climáticas, a presença destes oxidantes tóxicos pode ser agravada, produzindo episódios de poluição como o *smog* fotoquímico. Este se caracteriza pelo aprisionamento de uma nuvem tóxica de poluentes causada por, dias quentes e ensolarados, emissões veiculares, pouca ventilação, relevo com presença de montanhas e inversão térmica (CARVALHO e LOCAVA, 2003).

Os dias quentes e ensolarados favorecem as reações fotoquímicas, responsáveis pela ativação das reações. As emissões veiculares promovem liberação dos RH e óxidos de nitrogênio, precursores de compostos nitrogenados tóxicos. A pouca ventilação, as regiões de vales e montanhas, e a inversão térmica, são responsáveis por manter os poluentes estagnados. A inversão térmica é um fenômeno no qual uma camada de ar próximo ao solo, encontra uma camada de ar mais aquecida em maiores altitudes, o inverso das condições comuns. Quando ocorrem emissões de poluentes nestes dias, eles ficam aprisionados, impedidos de dispersar verticalmente a maiores altitudes. Este tipo de dispersão é a mais eficiente, já que a dispersão horizontal só desloca o poluente. A inversão térmica é favorecida pelas condições meteorológicas e pelo relevo (SPIRO e STIGLIANI, 2008).

Com isto, é possível entender a importância do NO_2 na troposfera poluída, tanto na formação do O_3 troposférico, como na formação de outros oxidantes nitrogenados tóxicos aos organismos. Um resumo do comportamento das concentrações dos poluentes, durante o dia, pode ser visto na Figura 2.

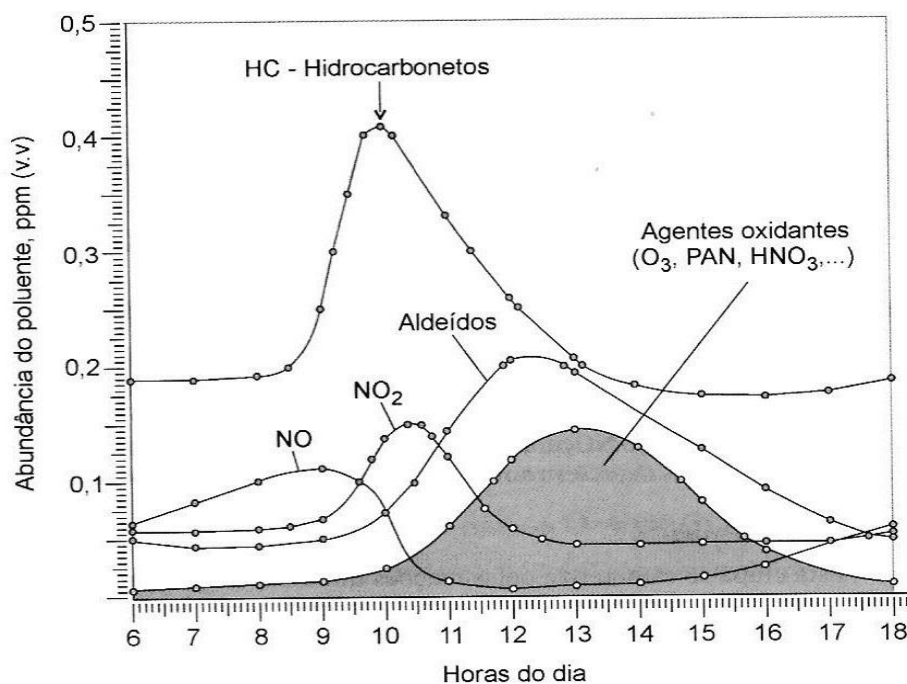


FIGURA 2. Abundância dos poluentes atmosféricos das 6 às 18hs.
Fonte: LENZI e FAVERO, 2009.

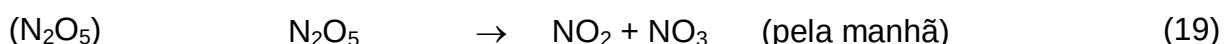
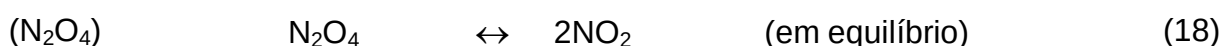
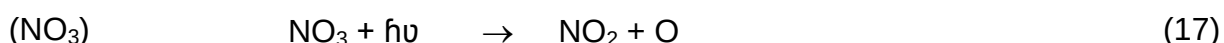
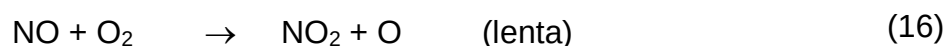
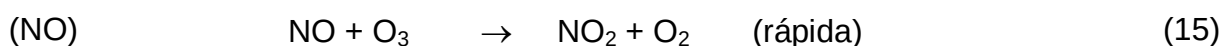
A Figura 2 mostra o comportamento dos principais poluentes atmosféricos ao longo do dia, onde nota-se um rápido aumento de hidrocarbonetos a partir das 8h30 até as 10h00 e o NO com um máximo entre 08h00 e 09h00. Esta faixa de horário coincide com o pico de tráfego de automóveis que são os responsáveis pela liberação destes compostos para a atmosfera. Com a intensificação da radiação solar, após as 09h00, há uma aceleração do processo de formação de *smog* fotoquímico, que pode ser visto na Figura 2, pelo aumento na concentração de NO₂, aldeídos e espécies oxidantes como O₃, PAN, HNO₃, etc. (LENZI e FAVERO, 2009).

1.2 Óxidos de Nitrogênio

O nitrogênio é um importante nutriente e constituinte dos organismos vivos. Encontra-se em maior abundância na atmosfera como gás N₂, muito estável. Por isto é necessário promover sua fixação em moléculas mais acessíveis aos organismos. Esta fixação pode ser através de microrganismos, de fenômenos que demandem alta energia como raios e relâmpagos ou por processos antrópicos, como a combustão (MARTINS, et al., 2003). O nitrogênio possui estados de oxidação de +5

a -3 por isto é capaz de formar muitos compostos. Com o oxigênio possui oxidação positiva, formando os óxidos: NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₄, N₂O₅.

Com exceção do N₂O que é bastante estável na troposfera, os demais favorecem a formação do NO₂ no período da manhã. O NO é rapidamente oxidado a NO₂ pelo O₃; NO₃ é instável de manhã e por fotólise produz NO₂; o N₂O₄ só é estável na forma líquida, quando gasoso, dissocia em NO₂; o N₂O₅ no período da manhã sofre fotólise produzindo as moléculas NO₂ e NO₃. Por isto o NO₂ encontra-se em maiores concentrações que os outros óxidos no período diurno, possuindo importância de estudo (LENZI e FAVERO, 2009).



O NO₂ é um gás tóxico a altas concentrações, absorve na região do visível, por isto possui coloração castanho-avermelhada. Sua presença na baixa troposfera é indicadora de uma mistura de poluentes gasosos (WHO, 2005). Atribui-se a notação NO_x, ao NO e NO₂, por presumir-se que onde um estiver o outro também estará. Outras notações também são válidas: NO_y (NO_x, N₂O₅, NO₃, HNO₃, nitratos orgânicos, PAN) e NO_z (NO_y – NO_x) (LENZI e FAVERO, 2009).

A reatividade dos óxidos de nitrogênio pode ser verificada pela estrutura eletrônica. Os NO_x e NO₃ são diamagnéticos, possuindo elétrons desemparelhados, sendo os mais reativos. Por isto, estudos apontam que os óxidos de nitrogênio são responsáveis pela velocidade das reações de oxidação dos RH (LENZI e FAVERO, 2009). Isto justifica o êxito dos catalisadores de automóveis, quando sua aplicação direcionou-se aos óxidos de nitrogênio, ao invés de somente RH.

Além dos catalisadores, algumas reações podem representar a eliminação do NO₂ da atmosfera (BAIRD, 2011):



O ácido nítrico (HNO_3) e o nitroso (HNO_2), juntamente com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e sulfuroso (H_2SO_3), conferem acidez à deposição úmida, fenômeno popularmente conhecido como chuva ácida causando oxidação de metais e carbonatos de edificações, acidifica lagos e córregos, danifica árvores em altitudes elevadas e solos florestais sensíveis (US EPA, 2011).

1.3 Emissões de NO_2

As fontes de emissão antrópica de poluentes atmosféricos estão divididas em fontes fixas e móveis. A Resolução CONAMA N° 328/2006, define as fontes fixas como: “qualquer instalação, equipamento ou processo, situado em local fixo, que libere ou emita matéria para a atmosfera, por emissão pontual ou fugitiva”. Neste caso, as indústrias, usinas termelétricas e mineradoras são exemplos significativos destas fontes. Os limites máximos de emissão são estabelecidos por poluente e tipologia da fonte.

Em 2010, na Região Metropolitana de São Paulo, as fontes móveis e fixas foram responsáveis pela emissão para a atmosfera de cerca de 160 mil t/ano de monóxido de carbono, 35 mil t/ano de hidrocarbonetos, 84 mil t/ano de óxidos de nitrogênio, 5 mil t/ano de material particulado e 9 mil t/ano de óxidos de enxofre. Desses totais, os veículos são responsáveis por 97% das emissões de CO, 77% de HC, 82% de NOx, 36% de SOx e 40% de MP. Os automóveis a gasolina foram os maiores emissores de CO (47%) e destacam-se também as emissões de NOx dos veículos pesados, equivalente a 67% do total. O NOx é precursor do ozônio, poluente que vem apresentando os piores índices de qualidade do ar nos últimos anos na Região Metropolitana de São Paulo. As fontes móveis são as que mais contribuem para as emissões de poluentes no ar, representadas pelo setor de transporte aéreo, marítimo e terrestre, destacando-se este último, como mostra a Figura 3 (CETESB, 2011).

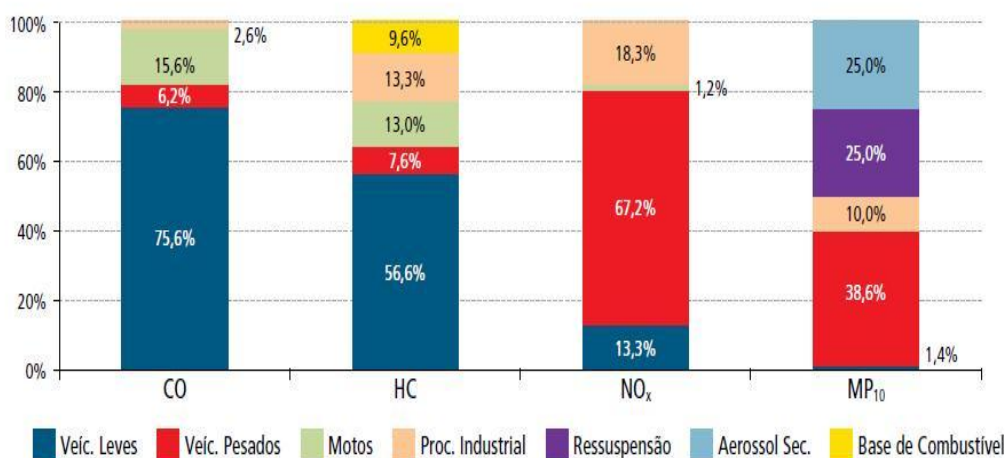


FIGURA 3. Emissões relativas de poluentes por tipo de fonte, na Região Metropolitana de São Paulo. Fonte: CETESB, 2011.

A Tabela 1 mostra que o diesel é o combustível derivado de petróleo mais usado para geração de energia e, seu uso mais intenso destaca-se no setor de transportes.

TABELA 1. Consumo final energético por fonte, ano 2010.

FONTES	10 ³ tep*	FLUXO**	10 ³ tep*
Eletricidade	39.187	Óleo diesel	41.134
Gás natural	16.532	Óleo combustível	4.939
Lenha	17.032	Gasolina	17.578
Bagaço de cana	30.991	GLP	7.701
Álcool etílico	12.033	Outros	15.005
Derivados de petróleo	86.357		

Fonte: Balanço energético nacional. MME, 2011.

*Tep: tonelada equivalente de petróleo; **fluxo: produção, consumo, transformação, etc.

A popularidade do diesel justifica-se pelo fato dos motores a diesel serem mais potentes e duráveis, também pela sua eficiência como combustível e por fim, ao baixo preço em relação aos outros combustíveis. Segundo o Ministério de Minas

e Energia, “Motores a diesel tem ajudado a movimentar a economia mundial por mais de um século” (CONPET, 2006).

Devido à expressiva contribuição do setor de transporte para as emissões de poluentes gasosos, existem resoluções do CONAMA específicas para este tipo de fonte. O PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores), criado pela Resolução CONAMA Nº 18/1986, estabelece limites máximos de emissão por tipo de veículo e por tipo de poluente, fixando prazos para melhorias nos automóveis e nos combustíveis.

O 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários mostra que, em relação à frota de carros, 46% das emissões de NO_x emitidas no Brasil em 2009, foram através do uso de caminhões pesados (Figura 4).

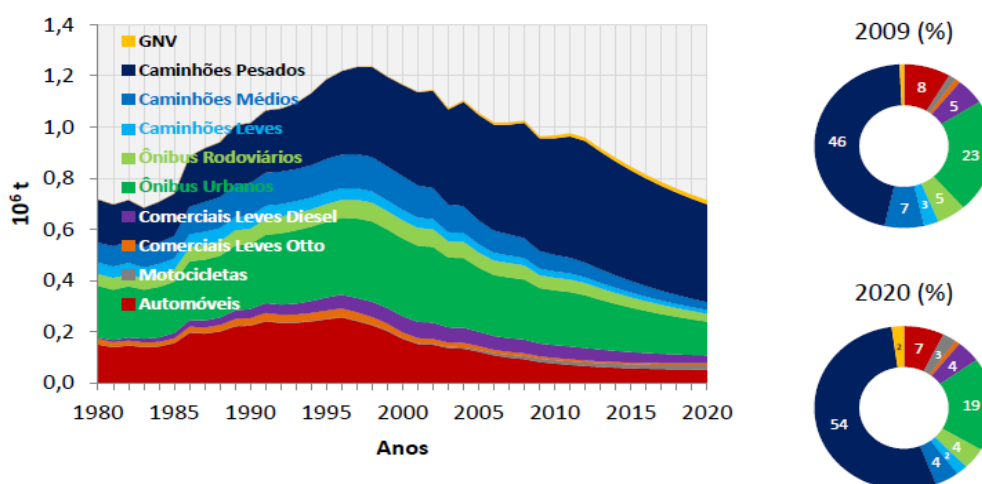


FIGURA 4. Emissões de NO_x por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2011.

Apesar das melhorias alcançadas pelo PROCONVE, o Inventário Nacional de Emissões por Veículos Automotivos Rodoviários mostra que as emissões continuarão crescendo, devido ao aumento da população e da frota (MMA, 2011).

As principais metas para diminuição de emissões incluem rodízio de carros; combustíveis alternativos como o etanol, o biodiesel e o GNV; o uso de catalisadores e a diminuição de veículos particulares.

1.4 Padrões nacionais e internacionais de NO₂ atmosférico

As atenções para as relações da poluição do ar com a saúde aumentaram no período em que a revolução industrial se intensificava (CANÇADO, 2003). Entidades como a WHO, a US EPA, entre outros, utilizam dados de pesquisas científicas para fixar limites de concentração de poluentes prejudiciais à saúde. Muitas são as dificuldades de se estipular tais limites, já que os poluentes encontram-se misturados e em diversas concentrações no ambiente. Outra dificuldade está relacionada com a exposição de poluentes a longo e curto prazo.

A longo prazo, os estudos são feitos a baixas concentrações, relacionando o aumento nas concentrações de poluentes com aumento de patologias. Exposições a curto prazo são feitas a altas concentrações, o que dificulta ser realizada em ambiente aberto e com seres humanos. São exposições no período médio de 1 hora a dois dias (WHO, 2005).

A exposição à poluição atmosférica se agrava em crianças com até 05 anos de idade, idosos a partir de 65 anos, pessoas que já possuem doenças respiratórias, se destacando, entre elas, os asmáticos. Outro caso é o número de pessoas que residem próximo às estradas, usinas de energia e grandes fontes estacionárias (WHO, 2000; GOUVEIA et al., 2003; MOLINA E MOLINA, 2004; FERNANDES et al., 2010).

Estas observações revelam uma flexibilidade quanto aos limites estabelecidos da exposição aos poluentes, podendo ser modificados de acordo com o perfil regional. Como estes estudos são estipulações baseados em revisão bibliográfica, tais limites são aceitos até que surjam resultados atualizados sobre o assunto (CONAMA, 1990; WHO, 2000).

Apesar de o Brasil adotar as diretrizes da *US EPA* para estabelecer seus padrões, a legislação brasileira estabeleceu o seu padrão primário de qualidade do ar. Estes indicam que, dadas concentrações de poluentes, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Os padrões secundários indicam que, abaixo destas concentrações, se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, fauna, flora, materiais e meio ambiente em geral (Tabela 2).

TABELA 2. Padrões de qualidade do ar nacional e internacional para NO₂

LOCAL	Tempo de amostragem	Padrão Primário	Padrão secundário
BRASIL	1 hora ^(a)	320 (µg/m ³)	190 (µg/m ³)
	MAA	100 (µg/m ³)	100 (µg/m ³)
EUA	1 hora ^(a)	100 ppb (190 µg/m ³) ^(b)	Mesmo que primário
	MAA	53 ppb (100 µg/m ³) ^(b)	
EUROPA	1 hora ^(a)	200 µg/m ³ ^(c)	-
	MAA	40 µg/m ³ ^(c)	
HONG KONG	1 hora ^(a)	300 µg/m ³	-
	24h	150 µg/m ³	
	MAA	80 µg/m ³	
WHO	1 hora ^(a)	200 µg/m ³	-
	MAA	40 µg/m ³	

Fonte: CONAMA N°18/1990; US EPA, 1990; EUROPEAN COMMISSION ENVIRONMENT, 2010; HONG KONG, 1994; WHO, 2005.

*Média Aritmética Anual

(a) Não deve ser excedida mais que uma vez ao ano

(b) Os padrões oficiais são apresentados em ppb. A concentração em µg/m³ foi colocada para comparação.

(c) Valor limite entrou em vigor 01/01/2010

Os valores fornecidos pela TABELA 2 mostram que o Brasil possui os valores menos restritivos para estes padrões.

A Resol. CONAMA N° 03/1990, também estabeleceu critérios para elaboração de plano de emergência para episódios agudos (em curto prazo) de poluição do ar. As concentrações de NO₂ para os episódios agudos são: 1.130 µg/m³ para nível de atenção, 2.260 µg/m³ para alerta e 3.000 µg/m³ para emergência.

1.5 Danos à saúde causados pelo NO₂

O NO₂ encontra-se presente em ambientes poluídos e seu monitoramento é muitas vezes usado como substituto de uma mistura de poluentes, por apresentar-se como precursor destes. Manter as concentrações de NO₂ dentro dos padrões estabelecidos pela lei, pode trazer benefícios para saúde pública (WHO, 2000; 2005).

Um estudo com 15 cidades italianas concluiu que teriam sido evitadas 900 mortes causadas por material particulado (PM_{10} – diâmetro $< 10 \mu m$) e 1.400 mortes por exposição ao NO_2 no período de 1996 a 2002, se as diretrizes da União Europeia para 2010 tivessem sido obedecidas (BIGGERI, et al., 2004).

Em relação a estudos feitos com exposição do NO_2 , em longo prazo, se constatarem efeitos sobre doenças respiratórias em crianças nas concentrações médias anuais de $50-75 \mu g/m^3$ ou superior (WHO, 2000).

Um estudo na China para examinar a associação entre os compostos PM_{10} , SO_2 e NO_2 e a mortalidade, constatou que um aumento nas médias anuais ($80 \mu g/m^3$) de $10 \mu g/m^3$ de NO_2 provoca um aumento na mortalidade cardiovascular e cérebro vascular (ZHANG, et al., 2011). Outros estudos também relacionaram mortalidade atribuída ao NO_2 pelos mesmos motivos (NEUBERGER, et al., 2007; BRUNEKREEF, et al., 2009).

Em duas cidades no norte da Itália muito industrializadas e densamente povoadas, exposições em longo prazo de NO_2 causaram mortalidades por todas as causas, por doenças cardiopulmonares e cancro do pulmão no período de um ano (FATTORE, et al., 2011).

Sobre a exposição ao NO_2 em curto prazo (1h), a concentração de $400 \mu g/m^3$, mostra evidências de possíveis efeitos na função pulmonar de asmáticos. Já a $100 \mu g/m^3$ não houve estudos que apontassem efeitos agudos. Foi, portanto, estipulado o valor de $200 \mu g/m^3$ de NO_2 para exposição de 1 hora (WHO, 2005).

Um estudo na Alemanha sugeriu que concentrações de $100 \mu g/m^3$ de NO_2 por 1 hora e um valor médio de $50 \mu g/m^3$ por 24hs, protegem a saúde pública (KRAFT, et al. 2005) Contudo, uma revisão bibliográfica realizada no mesmo país nos anos de 2002 à 2006, revela que as evidências de efeitos adversos à saúde são limitadas para concentrações médias à baixo de $200 \mu g/m^3$ NO_2 por hora (LATZA, et al. 2009).

Ainda segundo a WHO (2000), há muita polêmica sobre as diretrizes em relação ao NO_x devido às dificuldades apresentadas pelas incertezas das dose-respostas, tanto em relação à exposição a curto como a longo prazo.

1.6 Métodos de Análise de NO₂

As técnicas para a análise de NO₂ no ar são as manuais, automáticas e os sensores. Este último possui altos custos e apresenta dificuldades com a calibração, requerendo esforço especializado para produzir dados confiáveis (PORFÍRIO, 2008). Na análise automática, o poluente vai direto para o detector.

Nos sistemas manuais a coleta da amostra e a medida do poluente são feitas separadamente. Se o ar é aspirado mecanicamente por uma bomba de sucção, a coleta é chamada de amostragem ativa. Se a amostra é coletada pela difusão do ar no amostrador, é chamada de amostragem passiva (ROCHA, et al., 2009).

O amostrador manual pode conter um meio líquido ou sólido onde a amostra ficará retida ou pré-concentrada. Também existe a possibilidade de coletar a amostra em recipientes chamados *canisters*, usando bomba de sucção (ROCHA, et al., 2009).

A amostragem ativa se distingue da passiva por ser mais sensível devido à maior quantidade de ar amostrado. Ambas possuem baixo custo, contudo a amostragem ativa requer o uso de energia elétrica e a presença de um técnico junto ao sistema de amostragem. Ela aplica-se a pesquisas que desejem realizar um estudo ambiental detalhado, num período curto de tempo. Já a passiva busca informar as concentrações médias semanais ou mensais, tendo aplicação no mapeamento de grandes áreas, sem se preocupar com picos de concentrações (PORFÍRIO, 2008).

O método de referência para análise do NO₂ segundo o CONAMA, 1990, é o automático por quimiluminescência baseada na reação do O₃ com o NO, formando NO₂. Também é aceito um método equivalente, ou seja, quaisquer métodos que tenham relação consistente com o método de referência.

O Brasil segue a *US EPA*, adotando o método equivalente de amostragem ativa, com pré-concentração da amostra em *impinger*, chamado TGS-ANSA. Dois outros métodos ativos similares ao do TSA-ANSA são amplamente discutidos na literatura, o Griess-Saltzman e o Arsenito de sódio (GOYAL, 2003; GOYAL e GAVANE, 2005).

O princípio do método TGS-ANSA consiste em borbulhar o ar em uma solução contendo trietanolamina, o-metoxifenol (guaiacol) e metabisulfito de sódio. O

íon nitrito produzido durante a amostragem é determinado colorimetricamente pela reação com sulfanilamida e ácido 8-anilino-1-naftalenesulfônico, no comprimento de onda de 550 nm. A Figura 5 mostra o sistema ativo de amostragem, com duração de 24 horas para cada amostra (LODGE, 1989).

Já no método do Arsenito de Sódio o ar é borbulhado numa solução de hidróxido de sódio e arsenito de sódio. O íon nitrito produzido, durante a amostragem, é determinado colorimetricamente pela reação com o ácido fosfórico, sulfanilamida e dicloreto N-(1-naftil)-etilenodiamina, no comprimento de onda de 540 nm. A amostragem tem duração de 24 horas (US EPA, 1977).

Para o sistema de amostragem de ambos os métodos, é necessária uma bomba de sucção adequada, isenta de óleo, capaz de produzir um vácuo mínimo de 0,6 atmosferas (450 torr). Este valor de pressão negativa é atribuído caso o dispositivo medidor de vazão seja um agulha hipodérmica de calibre 27 e comprimento de 10 mm. Isto produzirá uma vazão de 2 L/min. Ainda assim é necessário um fluxômetro para calibrar o fluxo medido desta forma. Para proteger os aparelhos de fluxo de ar e a amostra, da umidade e material particulado, usam-se um frasco de sílica gel ou lã de vidro e filtros de papel.

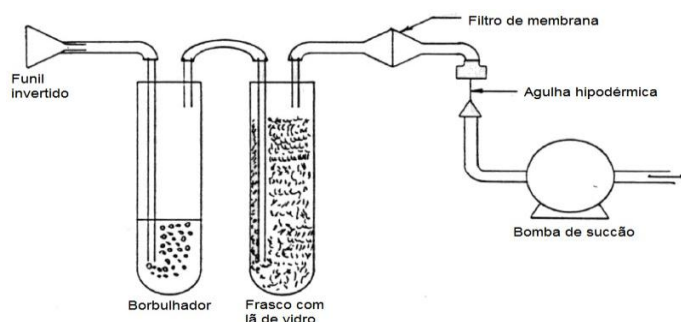


FIGURA 5. Sistema de amostragem ativa- TGA-ANSA

Fonte: Lodge, 1989

O princípio do método Griess-Saltzman consiste em borbulhar o ar em uma solução reagente (Griess-Saltzman) contendo ácido sulfanílico anidro, ácido acético glacial, dicloreto N-(1-naftil)-etilenodiamina e acetona. A reação ocorre pela diazotação da sulfanilamida pelo NO_2 em condições ácidas, como mostra a Figura 6. O sal de diazônio formado reage com N-(1-naftil) etilenodiamina, formando-se um composto de coloração avermelhada, estável, produzida num espaço de 15 minutos, cuja intensidade é lida a 540 nm, em espectrofotômetro de absorção molecular. O

método tem alta sensibilidade e seletividade, atribuindo a etapa de amostragem, a maior ocorrência de erros (SALTZMAN, 1954).

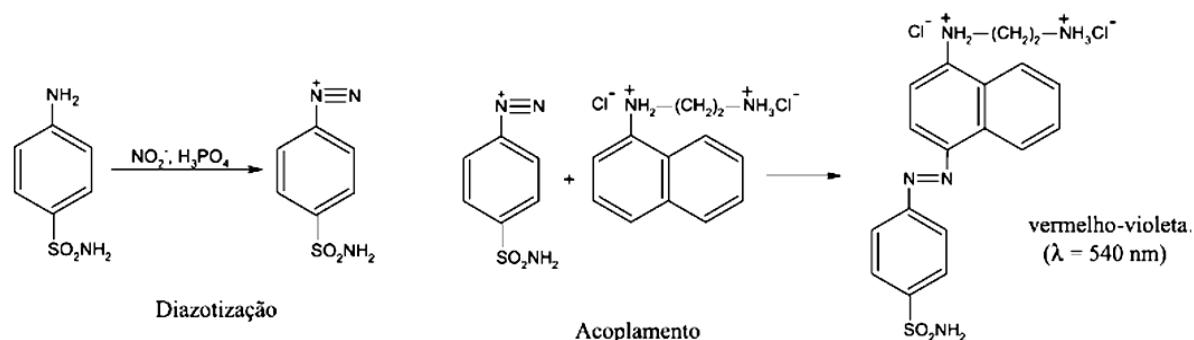


FIGURA 6. Reação de Gries-Saltzman do método de determinação de NO_2 atmosférico.

O sistema de amostragem do método Griess-Saltzman assemelha-se aos outros dois métodos ativos, contudo é sugerido como coletor da amostra, um o frasco borbulhador de vidro com difusor sinterizado, com diâmetro máximo do poro de 60 μm (ASTM, 1975).

Um estudo comparativo dos métodos TGS-ANSA e Arsenito de Sódio (AS) concluiu que a eficiência de absorção do método AS foi de 64%, contra o valor de referência de 82%, e a eficiência de absorção do ANSA foi de 1,0, contra o valor de referência de 0,93 (GOYAL, 2003). Outro estudo realizado em três países, comparando os três métodos manuais para NO_2 , encontrou desvio significativo de até 36%. Uma correlação entre os métodos só foi encontrada após ser estipulado um fator de correção entre eles (GOYAL e GAVANE, 2005).

1.7 A Cidade de João Pessoa

João Pessoa é a capital da Paraíba, um dos menores estados do Brasil. Em 1992 foi considerada a 2º capital mais verde do mundo, pela Conferência das Nações Unidas (ONU) pelo Meio Ambiente (ECO-92). Possui 723.515 “habitantes e está localizada no extremo leste do país a $-34^\circ 51'47''$, de longitude, e $-07^\circ 06'54''$, de latitude norte. A cidade tem área territorial de 211,474 Km^2 , 23,89 Km de orla

marítima, sendo o município mais desenvolvido e populoso, dos 223 pertencentes à Paraíba (IBGE, 2011).

João Pessoa tem um dos maiores remanescentes de Mata Atlântica em área urbana do Brasil, a Mata do Buraquinho, hoje Jardim Botânico, com 329,39 ha. Possui ainda outras unidades de conservação de mata atlântica como a Mata do Jacarapé com 380 ha, e a mata do Aratu com 341 ha (SUDEMA, 2011). O relevo da cidade é formado de planícies e planaltos costeiros que possuem em média uma altitude de 47,4 m (IBGE, 2010). A cidade de João Pessoa está localizada próxima a linha do Equador, por isso possui clima tropical úmido, com poucas variações climáticas de uma estação para a outra.

No verão, final de dezembro a final de março, os dias são mais longos que as noites e a temperatura mínima chega a 21°C, e a máxima a 31,8°C. É considerada a estação da pré-estação das chuvas, com totais de precipitação que vão de 100,0 mm a 200,0 mm. O outono, de abril a julho, é considerado como a estação mais chuvosa, com totais mensais de 138,1 mm a 161,1 mm. O inverno, de julho a setembro, tem totais de precipitação que vão de 161,1mm a 81,0mm. A temperatura mínima é de 17°C e a máxima de 31°C (no território paraibano). A primavera, de setembro a novembro, é um período de estiagem, com o início dos dias mais longos que as noites (AESAs, 2011).

O Departamento Nacional de Trânsito – DENATRAN/ PB, divulgou que o número estimado de veículos da frota de João Pessoa é de 297.428 automóveis para fevereiro de 2011. Uma descrição da frota de veículos dada pelo IBGE no ano de 2010 é mostrada na Tabela 3.

TABELA 3. Frota de João Pessoa por tipo de veículos

Tipo de veículo	Quantidade	Tipo de veículo	Quantidade
Automóvel	140.792	Motocicletas	54.778
Caminhões	4.631	Motonetas	3.264
Caminhões trator	315	Ônibus	1.312
Caminhonetes	14.918	Utilitários	2.132
Camionetas	5.997	Outros tipos de veículos	1.885
Microônibus	779		
TOTAL			230.820

Fonte: IBGE, 2011.

2. JUSTIFICATIVA

No Brasil, a atenção para a importância da qualidade do ar consolidou-se na década de 70, com o aquecimento econômico e industrial. A primeira legislação mais efetiva foi a Portaria do Ministério do Interior N^o 231/1976, que visava estabelecer padrões nacionais de qualidade do ar para material particulado, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio (IBGE, 2011).

Com a Resolução CONAMA N^o 18/1986 estabeleceu-se o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), com metas e prazos para melhorias nos veículos e combustíveis, a fim de diminuir as emissões de poluentes. Contudo, foi só com a Resolução CONAMA N^o 05/1989 que a Política Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR) foi constituída, enquadrando limites e padrões tanto para poluentes, como para fontes fixas e móveis de emissões poluidoras.

Para a execução de seus objetivos, o PRONAR utiliza-se dos seguintes instrumentos:

- Limites máximos de emissão (CONAMA N^o 382/ 2006);
- Padrões de Qualidade do Ar (CONAMA N^o 03/1990);
- PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, criado pela Resolução CONAMA N^o 18/1986;
- PRONACOP – Programa Nacional de Controle da Poluição Industrial;
- Programa Nacional de Avaliação da Qualidade do Ar;
- Programa Nacional de Inventário de Fontes Poluidoras do Ar;
- Programas Estaduais de Controle da Poluição do Ar;

Com a finalidade de auxiliar os órgãos estaduais e municipais do meio ambiente o CONAMA N^o 418/2009 dispõe sobre critérios para a elaboração do Programa de Controle de Poluição Veicular (PCPV) e para a Implantação de Programas de Inspeção e Manutenção (I/M) de veículos em uso, estabelecendo prazos que foram alterados pelas Resoluções CONAMA N^o 426/2010 e N^o 435/2011.

Os programas I/M só serão instalados se o PCPV, através do inventário de emissões estaduais, julgar necessário. O último prazo teve a data de 30 de junho de

2011 e deveria ser cumprido pelos estados com frota maior que três milhões de automóveis.

O citado prazo foi estendido devido ao inventário nacional ter sido publicado apenas em 2010. No entanto, 17 estados brasileiros como Pará, Amazonas, Maranhão, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Ceará, Alagoas, Sergipe, Bahia, Minas Gerais, Espírito Santo, Goiás, Distrito Federal, Santa Catarina, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, receberam capacitação laboratorial, assinando o termo de cessão de uso dos equipamentos e se comprometendo a enviar os relatórios de qualidade do ar. Tal compromisso não foi cumprido, impedindo a criação de uma rede nacional de monitoramento da qualidade do ar (IBGE, 2011). O Estado da Paraíba é um dos que ainda não conseguiu implantar o PCPV, apesar de existir um trabalho conjunto do SENAI e do DETRAN a fim de atender os prazos para 2011.

Diante da importância dos altos teores de NO_2 no ambiente, como precursor de oxidantes fortes prejudiciais à saúde e como agente causador de doenças do trato respiratório, cardiovascular e causas de mortes, o presente trabalho procurou avaliar o teor de NO_2 em dois pontos da cidade de João Pessoa, PB.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Estudar as concentrações de NO₂ na atmosfera de João Pessoa, em dois pontos da cidade.

3.2 Específicos

- Montar um amostrador ativo para NO₂;
- Conhecer os horários de pico do NO₂;
- Conhecer as concentrações máximas e mínimas de NO₂, em dois pontos da cidade;
- Encontrar correlação entre as amostras coletadas nos pontos de amostragem considerados;
- Buscar correlação da concentração de NO₂ com variáveis meteorológicas como: velocidade dos ventos, umidade, temperatura e radiação.
- Tratar as variáveis em estudo utilizando análise do componente principal (PCAs – *Principal Component Analysis*).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Área de Estudo

Foram escolhidos dois locais de estudo em João Pessoa, um no Centro da cidade (Colégio Liceu Paraibano), no verão e em uma das portarias de acesso de veículos na UFPB, no outono.

A primeira etapa de coleta das amostras ocorreu nas dependências do Colégio Liceu Paraibano, no Centro da cidade, região com intenso tráfego de veículos automotores, próximo à parada de ônibus. O Colégio está situado na Av. Pres. Getúlio Vargas com a Av. Princesa Isabel, cruzamento com tráfego intenso (Figuras 7 e 8), a 50 metros de distância de uma parada de ônibus, conforme ilustrado na Figura 9. O período de amostragem foi de 26 de janeiro a 07 de fevereiro de 2011, num total de 32 amostras.



FIGURA 7. Local de amostragem, Colégio Liceu Paraibano, Centro de João Pessoa.



FIGURA 8. Vista do local de amostragem, Colégio Liceu Paraibano, Centro de João Pessoa.

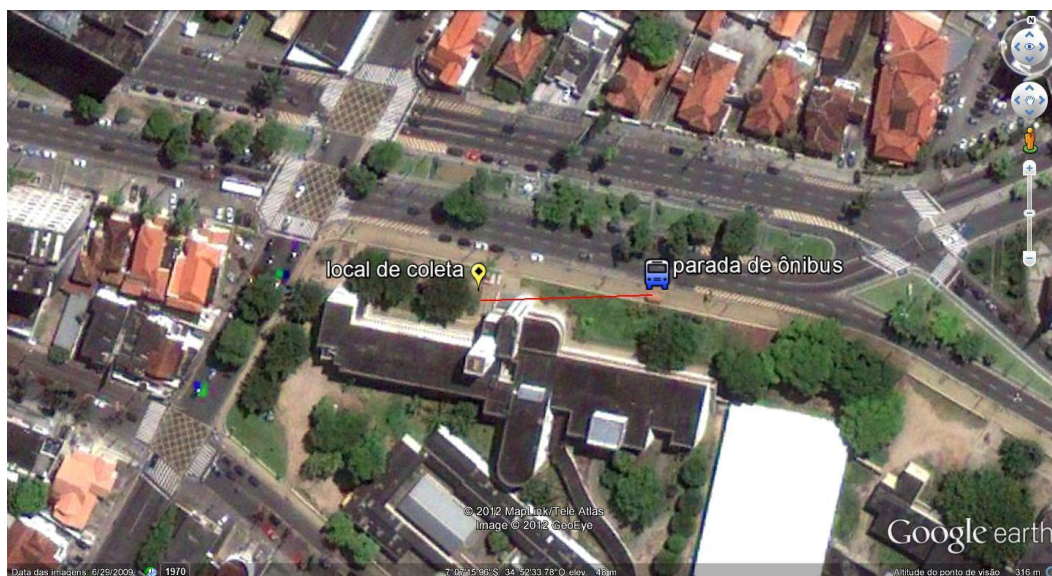


FIGURA 9. Localização do Colégio Liceu Paraibano.

A segunda etapa de coleta das amostras ocorreu na portaria principal do Campus I da UFPB (Figura 10), no outono, no período de 26 de abril a 25 de maio de 2011. A UFPB situa-se no bairro do Castelo Branco, próxima à BR-230 e ao Jardim Botânico, reserva florestal urbana. O amostrador ativo ficou próximo à entrada principal da UFPB, onde existe a circulação de veículos automotivos leves movidos a gasolina ou álcool. O local escolhido foi aproximadamente a 50 metros da guarita principal.

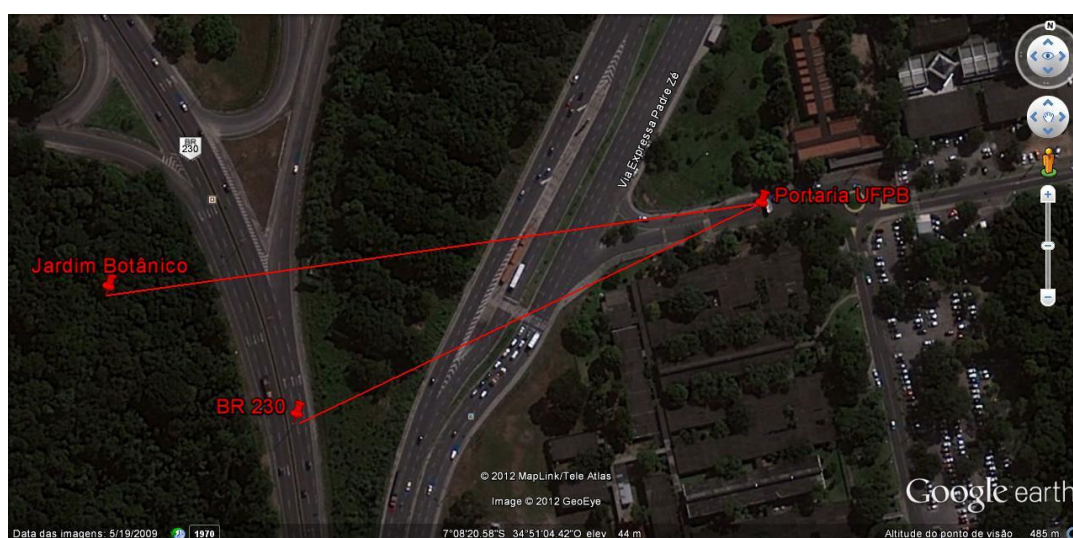


FIGURA 10. Localização da portaria da UFPB, BR-230 e Jardim Botânico.

4.2 Método de análise de NO₂

Para amostragem e determinação da concentração de NO₂ na atmosfera foi utilizado o método de Gries-Saltzman com amostragem ativa adaptado por Ugucione (2002).

O sistema de amostragem utiliza um cartucho SPE, de sílica C-18 impregnado com solução de trietanolamina acoplado a um fluxômetro, um medidor de gás e uma bomba sucção conforme ilustrado pela Figura 11. Ao final de cada amostragem o cartucho é desconectado e armazenado para posterior análise.

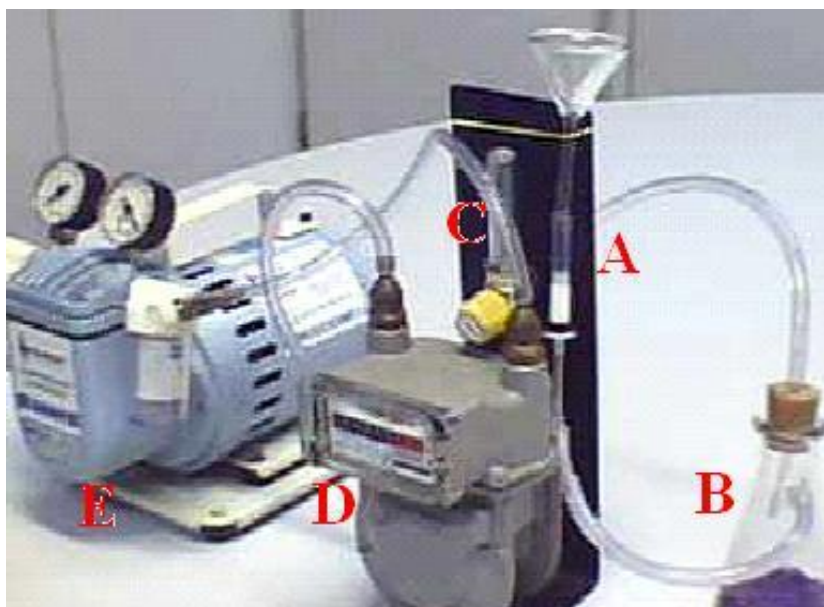
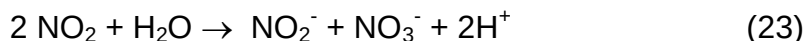


FIGURA 11. Foto do amostrador ativo de NO₂. A) cartucho de sílica, C-18; B) frasco com sílica; C) fluxômetro; D) medidor de gás; E) bomba de sucção.

As condições de amostragem foram:

- Vazão do ar amostrado: 0,5 L/min
- Tempo de coleta por amostra: 2 horas
- Altura: ~3 metros (Colégio Liceu); ~50 cm (UFPB)
- Período diário de amostragem: das 07 às 19 horas
- Número de amostras por dia: 05
- Total de amostras/dias no Centro da cidade: 32 amostras em 07 dias
- Total de amostras/dias na UFPB: 84 amostras em 18 dias
- Total de amostras do trabalho: 116 amostras em 25 dias

O método de Griess-Saltzman foi adaptado do método de Griess-Lory, para determinação de nitrito em água (NEW ZEALAND, 2011), onde a maior dificuldade encontrada, pelos autores, foi a conversão do NO₂ gasoso para íon nitrito, de acordo com a reação:



Observações empíricas mostraram que na padronização do NO₂ através de solução de nitrito de sódio, deve-se considerar que 0,72 mols de nitrito de sódio produzem a mesma coloração que 1 mol de NO₂ (PETROBRAS, 1976). Esta correlação é chamada de fator de Saltzman.

Os principais interferentes do método são o ozônio e o dióxido de enxofre (SO₂). A interferência de oxidantes fortes como o ozônio pode ser minimizada fazendo-se a leitura colorimétrica até 1 hora depois de iniciada a reação. Já a interferência causada pelo SO₂ pode ser minimizada ao adicionar 1% de acetona ao reagente ou fazendo-se a leitura até 45 minutos do início da reação (PETROBRÁS, 1976).

4.3 Procedimento Analítico

A primeira etapa do procedimento analítico é o tratamento dos cartuchos. Os cartuchos C18 foram limpos com 5mL de metanol 5%, injetados com uma seringa comum. O excesso do líquido foi retirado injetando ar puro. Em seguida foram injetados 5 mL de solução 11% de trietanolamina. Esta solução é responsável pela absorção NO₂.

Para cada amostragem um O cartucho tratado foi conectado ao amostrador e, após o período de amostragem foi guardado em recipiente limpo e lacrado, para posterior análise. A eluição do analito foi feita com 5 mL de metanol 5%, recolhido em balão de 10 mL. O volume foi completado com solução de Griess-Saltzman para a formação do diazo composto que, na presença de cloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina, forma um corante vermelho violeta, absorvendo em comprimento de onda de 540 nm. Após 15 minutos de reação e fez-se a leitura em 540 nm (Figura 12).

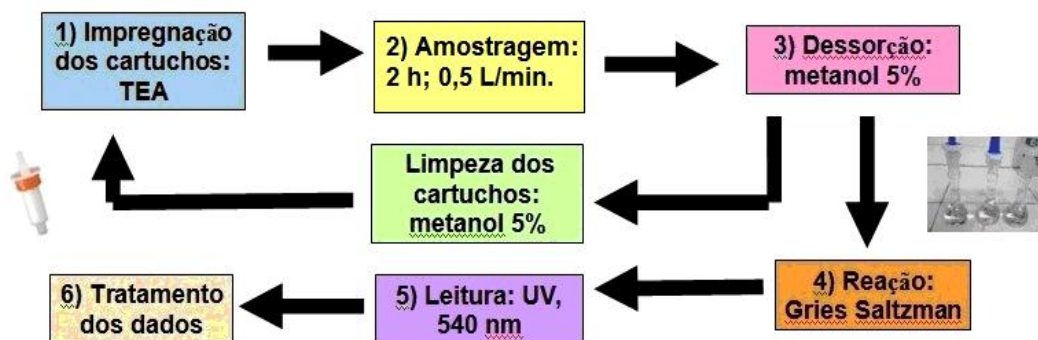


FIGURA 12. Esquema do procedimento analítico de análise do NO_2 no ar ambiente.

Para a determinação da concentração de NO_2 na amostra, fez-se uma curva analítica utilizando a solução diluída 15 mg/L de NaNO_2 (Figura 13). Desta solução foram retirados 0,02; 0,06; 0,1; 0,14; 0,18 mL e colocados em balões de 25 mL, aferidos com solução Griess-Saltzman. As concentrações de NO_2 , considerando a relação de 0,72mol NaNO_2 correspondem a 1 mol NO_2 , são 11; 33,3; 55,5; 77,7 e 99,9 $\mu\text{g/L}$.

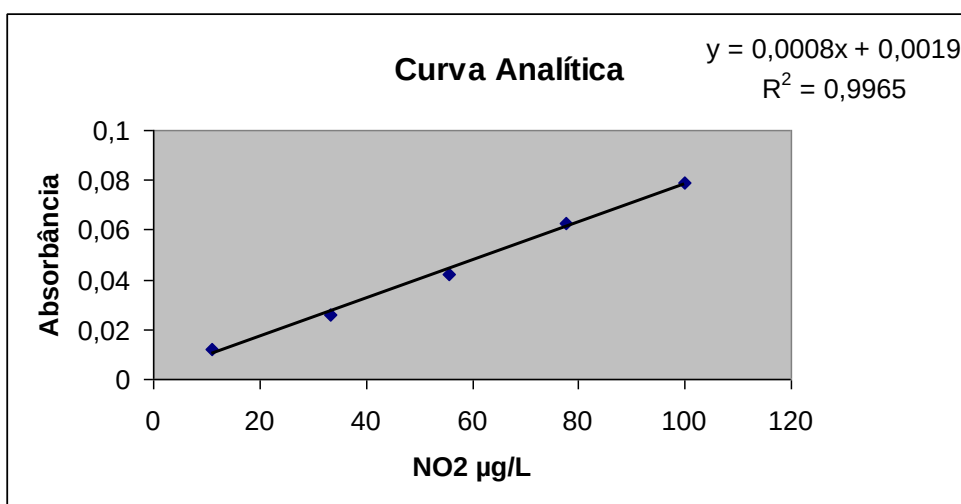


FIGURA 13. Curva analítica para determinação das concentrações de NO_2 no ar.

Para a determinação da concentração de NO_2 no ar, foram feitas adaptações dos cálculos sugeridos por Lodge (1989).

Para obter a concentração de NO_2 no ar em $\mu\text{g/m}^3$, faz-se o cálculo usando a expressão:

$$\mu gNO_2/m^3 = \frac{W \times V_{sol}}{V_{ar}}$$

Onde,

W = Concentração da amostra obtida da curva analítica,

V_{sol} = Volume da amostra dessorvida mais reagente Griess-Saltzman (10mL)

V_{ar} = Volume de ar amostrado, m³.

4.4 Tratamento dos dados

Neste trabalho foram utilizados dados climáticos fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), que dispõe informações da estação automática de João Pessoa, situada na UFPB (INMET, 2010). A preferência por esta estação meteorológica foi devido à oferta de dados que são medidos de hora em hora, ao contrário da estação convencional, cujas medidas são feitas em três horários do dia. No site no INMET, os valores numéricos das variáveis climáticas estão dispostos em dados instantâneos, máximos e mínimos por horário. Foram escolhidos os dados instantâneos e feita a média das duas horas, correspondendo ao tempo de coleta de cada amostra.

Inicialmente os dados foram tratados de forma univariada para observar o perfil de variação da concentração de NO₂ na atmosfera com o horário e com o local de amostragem.

Em seguida, uma análise multivariada dos dados foi realizada para investigar as correlações entre as variáveis climáticas (temperatura, radiação, velocidade do vento e umidade) e a concentração de NO₂ na atmosfera. Para essa análise foi empregado o método de análise de componentes principais (PCA na sigla em inglês – *Principal Component Analysis*), que é um conhecido método de análise exploratória, amplamente discutido na literatura (BEEBE et al., 1998).

Para a PCA os dados foram autoescalonados e o pacote quimiométrico utilizado foi o UNSCRAMBLER versão 9.7.

5 – RESULTADOS

5.1 Montagem do amostrador ativo

Neste trabalho foi feita a opção de amostragem ativa por apresentar a vantagem de ter baixos custos, ser descontínua (permite coleta por hora ou por dia) e possibilitar uma análise detalhada do comportamento do poluente frente a fatores climáticos, geográficos, biológicos, urbanísticos e etc. Também possui a vantagem de amostrar um volume maior de ar, permitindo a pré-concentração do analito. A desvantagem está na necessidade de utilização de energia elétrica e da presença de um analista no local de amostragem para troca do cartucho de adsorção. A principal dificuldade encontrada foi monitorar o fluxo de ar, a fim de se padronizar as amostragens. Após esta fase, o equipamento mostrou-se adequado para as coletas.

5.2 Análise Univariada

5.2.1. Influência das condições climáticas

Os valores médios das concentrações de NO_2 e das variáveis climáticas, temperatura, radiação, velocidade do vento e umidade, referentes à estação do verão e do outono, no período de análise, são mostrados na TABELA 4.

Tais dados são apresentados com o intuito de averiguar em que condições climáticas foram obtidas os valores máximos e mínimos das concentrações de NO_2 .

Através da TABELA 4 pode-se perceber que a temperatura, a radiação e a velocidade do vento possuem estreita relação uma vez que, seus valores aumentam e diminuem nos mesmos horários. A umidade tem valores que respondem inversamente às demais variáveis.

TABELA 4 - Concentrações de NO₂ e média das variáveis climáticas nos horários de amostragem, no verão e outono de 2011.

VERÃO/ 2011					
Horário (horas)	NO ₂ (µg/m ³)	Temp. (°C)	Rad.* (Kj/m ²)	V.Vento* (m/s)	Umid.* (%)
07 à 09	13,1	25,3	3,39	1,8	80,3
09 às 11	12,9	25,4	61,05	1,6	81,8
11 às 13	11,3	28,8	2177	3,15	66
13 às 15*	11,9	29,6	2959,2	3,31	62,8
17 às 19	12,62	29,4	2416,0	3,12	64,3
OUTONO/ 2011					
Horário (horas)	NO ₂ (µg/m ³)	Temp. (°C)	Rad.* (Kj/m ²)	V.Vento* (m/s)	Umid.* (%)
07 à 09	3,15	23,7	3,37	1,8	90,8
09 às 11	2,26	25,6	864,27	1,9	84,3
11 às 13	1,78	27,9	2685,8	2,96	73,6
13 às 15*	2,78	28,6	3476,6	3,38	71,1
17 às 19	4,22	28,5	2326	3,52	69,5

*INMET, 2011.

A TABELA 4 ainda informa que o clima nos períodos de seca (verão) e chuva (outono) mantém valores similares, exceto para a umidade, que no outono é mais alta, principalmente nos primeiros horários de amostragem do ar.

Analisando a média das concentrações de NO₂ no verão, a FIGURA 14 mostra menores concentrações das 12 às 14 horas, com ligeiro aumento no final do dia. Nota-se também que nas primeiras horas da manhã, as concentrações também são um pouco mais elevadas, confirmando o acúmulo do NO₂ na ausência de luz solar.

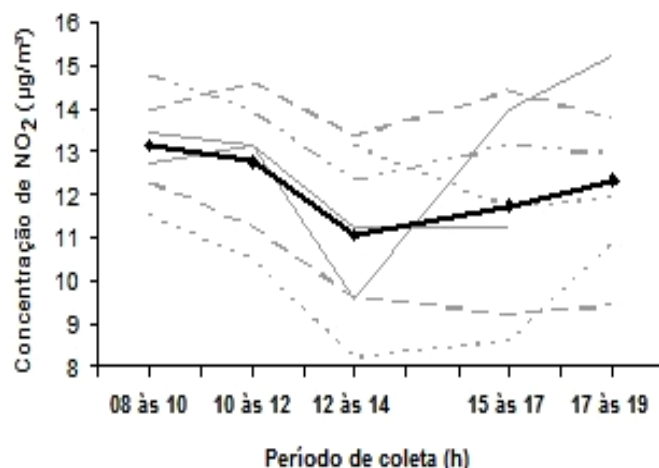


FIGURA 14. Perfil diário das concentrações de NO_2 no Centro de João Pessoa, na estação do verão

Este resultado está de acordo com a literatura, indicando que nos horários de maior incidência de luz, o NO_2 participa ativamente de reações fotoquímicas para formar novos compostos (TEIXEIRA, et. al., 2009; MAZZEO, et. al., 2005; MATOS e PIO, 2011).

A TABELA 5 apresenta as condições de maior e menor concentração de NO_2 no verão e outono.

TABELA 5 – Concentrações de NO_2 máximas e mínimas no verão e no outono, assim como os valores das variáveis climáticas em estudo.

VERÃO						
NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Horário	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Radiação (Kj/m^2)	Vento (m/s)	Umidade (%)
Máxima	15,2	Noite	27,4	1796	4,2	73,3
Mínima	7,9	Tarde	29,4	2769	2,9	61,0
OUTONO						
NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Horário	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Radiação (Kj/m^2)	Vento (m/s)	Umidade (%)
Máxima	7,1	Manhã	23,9	88,2	2,5	93,2
Mínima	0,2	Tarde	29,1	3777	3,5	67,5

A FIGURA 15 mostra que as concentrações de NO_2 , no outono, também são menores das 12 às 14 horas e tendem para maiores concentrações, no horário da noite, mostrando o mesmo perfil que no verão.

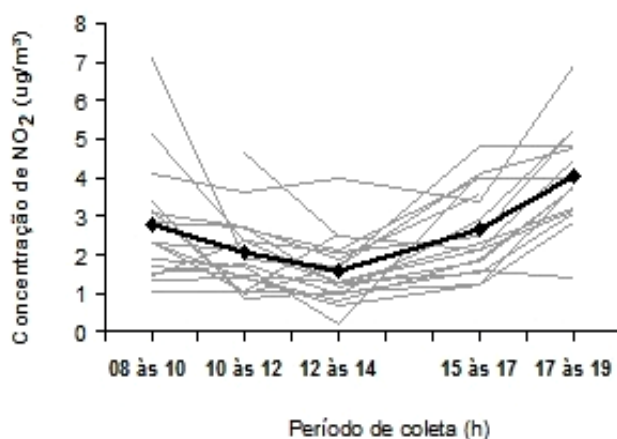


FIGURA 15. Perfil diário das concentrações de NO_2 na UFPB, na estação do outono.

5.2.2 As Concentrações de NO_2 e o local de amostragem

A FIGURA 16 permite visualizar os diferentes níveis de NO_2 nos dois pontos de coleta. Uma possível explicação é o intenso tráfego no centro da cidade (Liceu Paraibano) em relação ao da UFPB. Outro fato a considerar são os tipos de veículos que circulam nas proximidades dos dois pontos de coleta. No Centro há predominância de veículos pesados movidos a diesel, enquanto que no Campus o tráfego é de veículos leves, como automóveis de passeio.

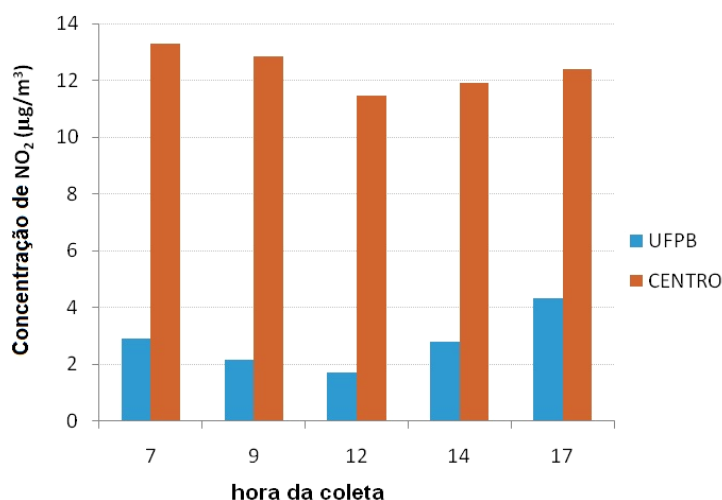


FIGURA 16. Média das concentrações de NO_2 atmosférico no Centro e na UFPB na cidade de João Pessoa.

As concentrações de NO_2 em João Pessoa são baixas em relação aos padrões de qualidade do ar estabelecidos pelo CONAMA N° 3/1999, que estipula o limite de $190 \mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 para 1 hora, não devendo ser excedido mais que uma vez ao ano. A alta incidência de luz e a localização da cidade em região litorânea justificam as baixas concentrações, possuindo condições favoráveis à dispersão dos poluentes.

Observando os dados mostrados na FIGURA 17, que compara os resultados obtidos com os de outras cidades, com condições meteorológicas bastante parecidas com João Pessoa (alta incidência de radiação solar e temperaturas elevadas), se percebe semelhanças no comportamento do poluente. Isto é um indicativo que o método empregado neste trabalho, mostra a possibilidade de monitoramento das concentrações de NO_2 utilizando o amostrador ativo.

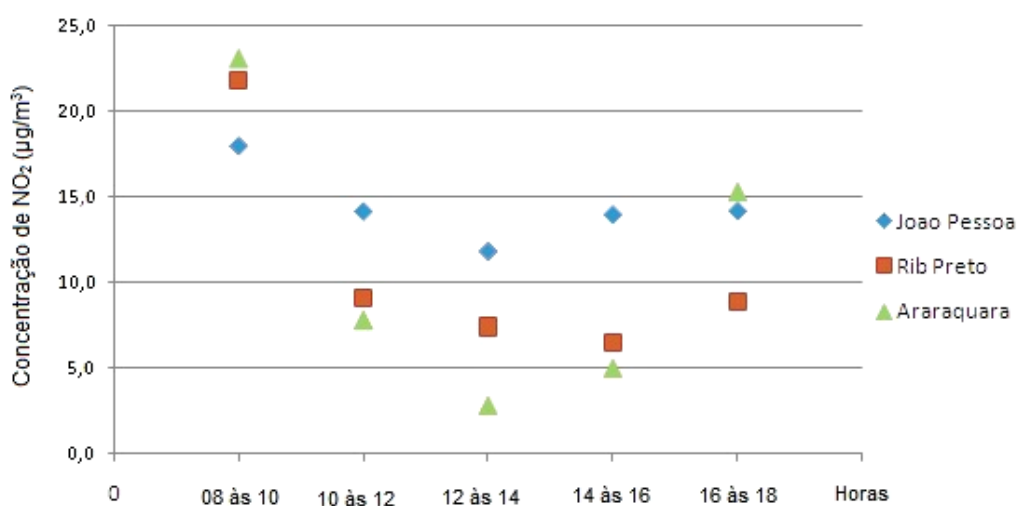


FIGURA 17. Valores de concentração de NO_2 atmosférico nas cidades de João Pessoa – PB, Ribeirão Preto – SP e Araraquara – SP (CETESB, 2011; UGUCIONE, 2002).

5.3 Análise Multivariada

O resultado da PCA é apresentado na figura 18, que mostra o gráfico *biplot* (escores e pesos) do modelo de componentes principais, com as amostras coletadas na UFPB e no colégio Liceu Paraibano (Centro), no período de verão e outono. As amostras foram rotuladas segundo a notação xUy e xLy, onde x

representa o dia da análise, U e L representam o local de amostragem e y o horário da amostra.

A Figura 18 mostra que a segunda componente principal (PC2) separa as amostras de acordo com o ponto de coleta, estando as amostras do centro (Liceu) na parte superior do gráfico e as da UFPB na parte inferior, confirmando que os ambientes escolhidos para a análise possuem características distintas.

Pode-se verificar também na Figura 18 que a concentração de NO_2 , é responsável pela aparente separação entre os pontos de estudo, onde as amostras do centro da cidade apresentaram maior teor de NO_2 . Outro ponto a salientar é a confirmação da estreita relação das variáveis temperatura, radiação e velocidade do vento, que é indicada pela proximidade com que aparecem no gráfico da PCA (Figura 18).

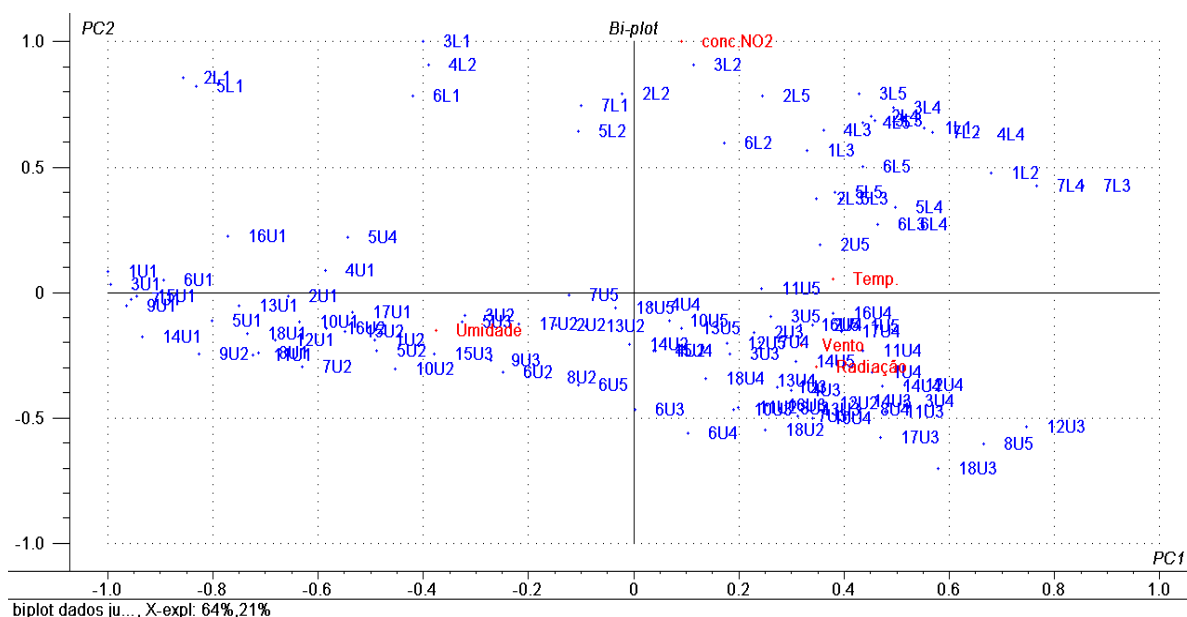


FIGURA 18. Gráfico *biplot* (escores e pesos) da PC1 versus PC2, dos dados coletadas no Centro da cidade e UFPB, no período do verão e outono, empregando todas as amostras.

Ainda observando a figura 18, verificam-se algumas amostras da UFPB acima da PC1, o que pode ser assim justificado: o ponto 16U1 é o que possui a maior concentração, entre as amostras da UFPB; os pontos 1U1 e 16U1 apresentam os maiores valores de umidade, 94% e 93% e altas concentrações, 5,1 e 7,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 , respectivamente. Os pontos 2U1 (4,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 ; 86%) e 4U1 (4,63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 ; 86%) possuem valores similares de umidade e de NO_2 , representando as primeiras amostragens do dia. O ponto 5U4 (6,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 ; 87%) apesar de ser

uma amostra do último horário, está próximo da 2U1 e 4U1 pois apresenta valor alto de NO_2 e umidade, em relação as demais amostras do outono. Todos os valores de concentração podem ser encontrados no apêndice.

Fazendo-se novas PCA's com os dados separados por turno nos dois pontos de coleta, foram obtidos os resultados mostrados nas figuras 19 e 20. Nota-se, na figura 19, que as amostras da manhã são influenciadas pela umidade e as amostras da tarde sofrem influência das demais variáveis climáticas. Desta forma as amostras se agrupam de forma a ficarem divididas pelos horários de análise. Um outro fator é a dispersão das amostras matutinas, do Centro da cidade (lado esquerdo da PC2).

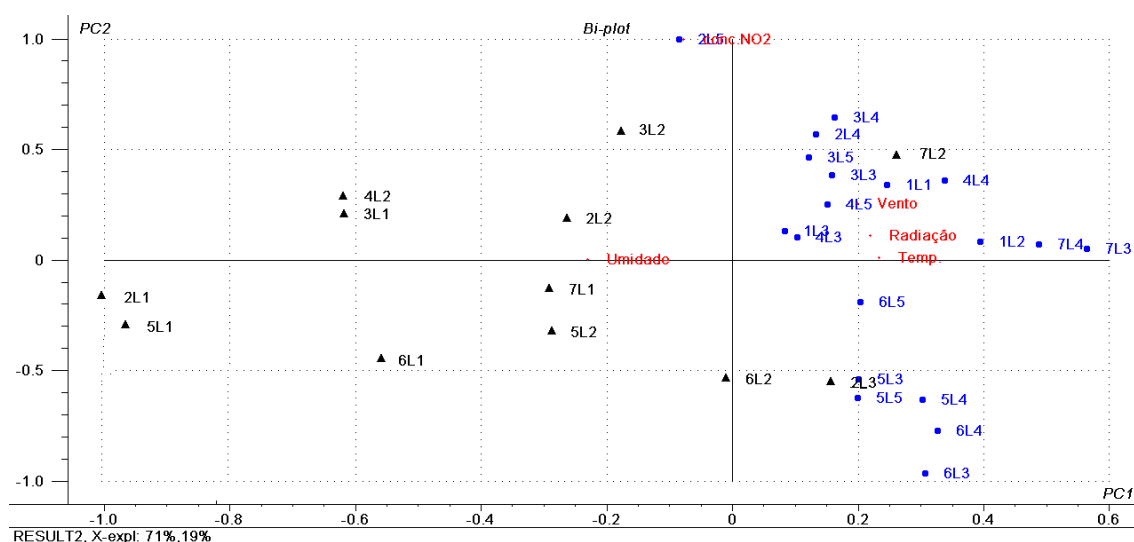


FIGURA 19. Gráfico *biplot* (escores e pesos) de PC1 versus PC2 considerando apenas os dados coletados no Centro da cidade.

A PC1 divide as amostras de forma que, as coletas da manhã sofrem mais influência da umidade e as da tarde sofrem maior influência das demais variáveis climáticas. As amostras da manhã encontram-se mais dispersas, sugerindo que, além da umidade, existam outros fatores influenciando este comportamento. Como, possivelmente, o caso das emissões veiculares existentes nestes horários de intenso tráfego de veículos automotores. As emissões compostas de COVs e NO_x favorecem uma diversidade de reações fotoquímicas envolvendo o NO_2 .

6 – CONCLUSÕES

Os resultados indicam que o amostrador foi eficiente para a coleta, pois foi possível concentrar a amostra possibilitando a detecção do NO_2 em níveis de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

A concentração de NO_2 foi menor nos períodos do dia de maior intensidade solar (das 11 às 14h), nas imediações do colégio Liceu Paraibano, local de tráfego intenso. O perfil das concentrações de NO_2 se mostrou de acordo com a literatura, com acentuada atividade fotoquímica no período da tarde, com maior incidência de luz.

A análise de agrupamento mostrou que as variáveis umidade e pressão se agrupam separadamente, não apresentando similaridade importante com as demais variáveis como radiação solar, velocidade do vento e temperatura. Na análise de componentes principais, a PC1 teve como contribuintes importantes as variáveis climáticas temperatura, radiação solar e vento, respectivamente. Para a PC2, a única contribuição importante corresponde a concentração de NO_2 . As duas primeiras PCs descreveram juntas 85,6% da variância dos dados.

Percebe-se claramente dois grupos separados por influência dos valores dos escores da PC2, devido à significativa diferença de concentração de NO_2 entre os dois pontos de amostragem: as amostras coletadas na região central, com concentrações mais elevadas de NO_2 e amostras coletadas no Campus I da UFPB, com concentrações menores de NO_2 .

Os resultados decorrentes deste trabalho mostraram a possibilidade de usar a forma de coleta ativa e análise por espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS para o acompanhamento das variações das concentrações de NO_2 atmosférico.

A PCA mostrou-se uma técnica complementar para este trabalho, indicando os pontos de características similares, assim como possíveis explicações.

Apesar dos valores de NO_2 na atmosfera de João Pessoa ainda serem bastante baixos, provavelmente devido as variáveis climáticas favoráveis à dispersão de poluentes gasosos, é importante que haja um monitoramento a fim de se tomar medidas necessárias para a mitigação do problema, no caso de serem detectados teores indesejáveis deste poluente.

7 - REFERÊNCIAS

AGÊNCIA EXECUTIVA DE GESTÃO DAS ÁGUAS DO ESTADO DA PARAÍBA – AESA. Disponível em: <http://www.aesa.pb.gov.br/relatorios/previsao/>. Acesso em: 12/01/2011.

BAIRD, C; CANN, M. **Química Ambiental**. 4^o ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BEEBE, PELL & SEASHOLTZ BEEBE, K.R.; PELL, R. J. & SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics – A Practical Guide**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

BIGGERI, U.; BELLINI, P.; TERRACINI, B. **Meta-analysis of the Italian studies on short-term effects of air pollution- MISA 1996- 2002**. Epidemiology Prev. Jul., 2004.

BRUNEKREEF, B.; BEELEN, R.; HOEK, G.; SCHOUTEN, L.; BAUSCH-GOLDBOHN, S.; FISCHER, P.; ARMSTRONG, B.; HUGHES, E.; JERRETT, M.; BRANDT, V. D. P. **Effects of long-term exposure to traffic-related air pollution on respiratory and cardiovascular mortality in the Netherlands: the NLCS-AIR study**. Research Report. Health Effects Institute. n°.139, p.5-71, março, 2009.

BUCCO, M. V. S. **Construção e testes de validação de amostradores passivos para dióxido de nitrogênio e ozônio**. 113f. Dissertação (Mestrado em meio ambiente urbano e industrial – UFPR, SENAI-PR, Universität Stuttgart Alemanha)- Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010.

CANÇADO, J. E. D. **A poluição atmosférica e sua relação com a saúde humana na região canavieira de Piracicaba – SP**. 201f. Dissertação (Mestrado em Medicina). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003.

CARVALHO, A. J. J.; LACAVA, P. T. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo: UNESP, 2003.

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO). **Qualidade do ar, rede automática, dados horários.** Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/ar/ar_dados_horarios_resultado.asp>. Acesso em: 26/01/2011.

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO). **Qualidade do ar no Estado de São Paulo.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. Acesso em 26/01/2011.

CONPET. **A saúde da população e a poluição atmosférica.** Ministério de Minas e energia, Brasil, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. 1986. **Resolução Nº 18.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>. Acesso em: 12/04/2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 1989. **Resolução Nº 5.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>>. Acesso em: 12/04/2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. 1990. **Resolução Conama Nº 3.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>>. Acesso em: 12/04/2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. 2006. **Resolução Conama Nº 328.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>> Acesso em: 12/04/2010.

DANTAS, H. V. Triagem da qualidade de amostras de GNV e GLP usando espectrometria *NIR* e quimiometria. 83 f. Dissertação (Mestrado em química- UFPB)- Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO – DENATRAN/ PB. **Evolução da frota, novembro de 2011.** Disponível em: <<http://www.detran.pb.gov.br/index.php/estatisticas.html>>. Acesso em: 05/12/2011.

EUROPEAN COMMISSION ON ENVIRONMENT. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>>. Acesso em: 04/11/2010.

FATTORE, E.; PAIANO, V.; BORGINI, A.; TITTARELLI, A.; BERTOLDI, M.; CROSIGNANI, P.; FANELLI, R. **Human health risk in relation to air quality in two municipalities in an industrialized area of Northern Italy.** Vol. 111, p. 1321- 1327, nov., 2011.

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

FERNANDES, J. S.; CARVALHO, A. M.; CAMPOS, J. F.; COSTA, L. O.; FILHO, G. B. **Poluição atmosférica e efeitos respiratórios, cardiovasculares e reprodutivos na saúde humana.** Revista de Medicina de Minas Gerais, vol. 20, n. 1, p. 92-101, 2010.

FERREIRA, A. G.; MELLO, N. G. S. **Principais sistemas atmosféricos atuantes sobre a região nordeste do Brasil e a influência dos oceanos Pacíficos e Atlântico no clima da Região.** Revista Brasileira de Climatologia, vol. 1, n°1, dez., 2005.

GOYAL, S. K. **Comparison of two manual methods of nitrogen dioxide determination in ambient air.** Environmental Monitoring and Assessment, vol. 89, n° 3, p. 305-14, dez. 2003.

GOYAL, S. K.; GAVANE A. G. **Effect of analytical techniques on measured ambient NO₂ concentrations.** Environmental Monitoring and Assessment, vol. 105, n° 1-3, p. 1-9, 2005.

GOUVEIA, N.; MENDONÇA, G. A. S.; CORREIA, J. E. M.; JUNGER, W. L.; FREITAS, C. U.; DAUMAS, R. P.; MARTINS, L. C.; GIUSSEPE, L.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; MANERICH, A.; CRUZ, J. C. **Poluição do ar e efeitos na saúde nas populações de duas grandes metrópoles brasileiras.** Epidemiologia e Serviços de Saúde, vol. 12, n.1, p. 29-40, 2003.

HONG KONG GOVERNMENT GAZETTE. **Technical memorandum for specifying air quality objectives for Hong Kong.** Sup. To Gazette, N^o. 25, vol. CXXXVI, 1994. Disponível em: <http://www.epd.gov.hk/epd/english/envir_standards/statutory/esg_stat.html>. Acesso em: 04/11/2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Anuário estatístico do Brasil.** Vol. 70, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=250750>>. Acesso em: 05/02/2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE.** Disponível em: < http://ambientes.ambientebrasil.com.br/urbano/programas_e_projetos/pronar_-_programa_nacional_de_controle_de_qualidade_do_ar.html>. Acesso em: 15/02/2011

INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Dados meteorológicos da estação automática de João Pessoa.** Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/sonabra/dspDadosCodigo.php?QTMwMQ>>. Acesso em: 27/01/2010.

JARDIM, W. **A evolução da atmosfera terrestre.** Cadernos temáticos de Química Nova na Escola, n. 1, 2001.

KRAFT, M.; EIKMANN, T.; KAPPOS, A.; KÜNZLI, N.; RAPP, R.; SCHNEIDER, K.; SEITZ, H.; VOSS, J-U.; WICHMANN, E.; **The German view: Effects of nitrogen**

dioxide on human health – derivation of health-related short-term and long-term values. Vol. 208, N^o 4 , p. 305- 318, Jul., 2005.

LATZA, U.; GERDES, S.; BAUR, X. **Effects of nitrogen dioxide on human health: Systematic review of experimental and epidemiological studies conducted between 2002 and 2006.** Volume 212, p. 271- 287, maio, 2009.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à Química da Atmosfera – Ciência, vida e sobrevivência.** Rio de Janeiro: LTC, 2009.

LODGE, J. P. **Methods of Sampling and Analysis of Air.** 3^a ed. Lewis Publishers, Inc.: 1989.

MANAHAN, S. **Fundamentals of Environmental Chemistry.** Third ed. CRC Press, 2010.

MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. **Ciclos globais do carbono, nitrogênio e enxofre: a importância da química da atmosfera.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. n. 5, 2003.

MATOS, J. S.; PIO, C. A. **Variação diária e sazonal dos compostos orgânicos voláteis C₂-C₈ na atmosfera de Lisboa.** Center for Environmental and Marine Studies. Disponível em: <<http://www.cesam.ua.pt/files/Matos%20CNA99.pdf>> Acesso em: 12/06/2011.

MAZZEO, N. S. A.; VENEGASA, L. E.; CHORENC, H. **Analysis of NO, NO₂, O₃ and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime.** Atmospheric Environment, vol. 39, p. 3055–3068, 2005.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanço energético nacional.** MME, Brasil, 2011. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2011.pdf> Acesso em: 20/06/2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **1º Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários**. MMA, Brasil, 2011
Disponível em: <www.antt.gov.br/html/objects/_downloadblob.php?cod_blob=540>
Acesso em: 10/02/2011.

MOLINA, M. J.; MOLINA, L. T. **Megacities and Atmospheric Pollution**. Journal of the Air & Waste Management Association, vol.54, p. 644-680, 2004.

MOZETTO, A. A. **Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças**. Cadernos temáticos de química nova na escola. nº1, 2001.

NASH, T. **An efficient absorbing reagent for nitrogen dioxide**. Atmospheric Environment, vol. 4, p. 661-665, 1970.

NEUBERGER, M.; RABCZENKO D. B.; MOSHAMMER H. **Extended effects of air pollution on cardiopulmonary mortality in Vienna**. Atmospheric Environment. Vol. 41, p. 8549- 8556, dez., 2007.

NEW ZEALAND INSTITUTE OF CHEMISTRY WEBSITE. **Air pollution monitoring**. Disponível em: <<http://nzic.org.nz/ChemProcesses/environment/14A.pdf>> Acesso em: 20/05/2011.

PEREIRA, N. **Perfil do trânsito vai mudar em João Pessoa**. Depoimento [31/07/2011] Paraíba: Jornal Correio da Paraíba. Entrevista concedida ao Correio. Disponível em: <<http://www.portalcorreio.com.br/noticias/matler.asp?newsId=190688>>
Acesso em: 10/08/2011.

PETROBRAS. **Determinação do teor de dióxido de nitrogênio na atmosfera (método Griess- Saltzman)**. Norma 1214, 1976. Disponível em: <<http://dc150.4shared.com/doc/DHTj8RK9/preview.html>> Acesso em: 17/01/2011.

POPPI, R. J. **Quantificação de picos cromatográficos supostos por métodos de calibração multivariada**. 107f. Dissertação (Mestrado em química)- Instituto de química, Universidade estadual de Campinas, Campinas. 1989.

PORFÍRIO, M. **Proposta metodológica para o monitoramento de gases poluentes derivados de veículos automotores em centros urbanos**. 133 f. Dissertação (Mestrado em transporte) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília. 2008.

QIAN, Z.; ELE, Q.; LIN, H. M.; KONG, L.; LIAO, D.; YANG, N.; BENTLEY, C. M.; XU, S. **Short-term effects of gaseous pollutants on cause-specific mortality in Wuhan, China**. Journal Air Waste Management Association. Vol. 57 (7), p. 785- 93, jul., 2007.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SALTZMAN, B. E. **Colorimetric microdetermination of nitrogendioxide in the atmosphere**. Analytical Chemistry, vol. 26, nº 12, p.1949-1955, 1954.

SPIRO, G. T. STIGLIANI, M. W. **Química ambiental**. 2º ed. Prentice Hall Brasil, 2008.

SUPERINTENDÊNCIA DE ADMINISTRAÇÃO DO MEIO AMBIENTE – SUDEMA. Disponível em: <<http://www.sudema.pb.gov.br/>> Acesso em: 12/01/2011.

TEIXEIRA, E. C.; SANTANA, E. R.; WIEGAND, F.; FACHEL, J. **Measurement of surface ozone and its precursors in an urban area in South Brazil**. Atmospheric Environment, vol. 43, p. 2213–2220, 2009.

UGUCIONE, C. **Estudos sobre métodos analíticos de pré-concentração e determinação de NO₂**. 141f. Dissertação (Mestrado em química)- Instituto de química, Universidade estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara. 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - US EPA. **Sodium arsenite method for the determination of nitrogen in the atmosphere.** Designated Environmental Monitoring Systems Laboratory. North Carolina, 1977.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - US EPA. **National Ambient Air Quality Standards (NAAQS).** Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/criteria.html>> Acesso em: 04/07/2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION: **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide.** Summary of risk assessment. WHO, 2005.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for Europe.** 2° ed., n° 91, Copenhagen, 2000.

ZHANG, P.; DONG, G.; SUN, B.; ZHANG, L.; CHEN, X.; MA, N.; YU, F.; GUO, H.; HUANG, H.; LEE, Y. L.; TANG, N.; CHEN, J. **Long-Term Exposure to Ambient Air Pollution and Mortality Due to Cardiovascular Disease and Cerebrovascular Disease in Shenyang, China.** Ambient-Air Pollution and Mortality, Vol. 6, P. 1-8, Jun., 2011.

APÊNDICE

Preparo dos reagentes

Preparo do reagente Griess – Saltzman

- Di-hidrocloreto de N-(1-naftil) etilenodiamina - Solução 0,1%:
Dissolveu-se 0,1g desse reagente em 100 mL de água deionizada. Guardou-se a solução em frasco âmbar no refrigerador.
- Dissolveu-se 5g de ácido sulfanílico em aproximadamente um litro de água deionizada contendo 140 mL de ácido acético glacial. À mistura adicionou-se 20 mL de solução de N-(1-naftil)-etilenodiamina 0,1% e diluiu-se para 1L. Guardou-se esta solução em frasco âmbar no refrigerador.

Solução de nitrito de sódio: Dissolveu-se 1,5 g de NaNO_2 em 1L de água deionizada. Pode ser estocada por longo tempo quando mantida no refrigerador.

Solução de trietanolamina (TEA): Foi adicionada 11 mL de TEA, com proveta, a um balão volumétrico de 100 mL contendo 3,6 mL de etileno glicol. À mistura adicionou-se 25 mL de acetona e completou-se o volume com água deionizada.

Solução de metanol 5%: Transferiu-se 50 mL de metanol para frasco volumétrico de 1 L e adiciona-se água deionizada para completar o volume.