



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MAXWELL LIMA MAIA

**ESTIMATIVA DA VARIABILIDADE NOS NÍVEIS DE NO₂ UTILIZANDO
AMOSTRAGEM PASSIVA EM VIAS COMERCIAIS DE FORTALEZA – CE,
CONSIDERANDO EFEITOS DA SAZONALIDADE TEMPORAL**

FORTALEZA

2020

MAXWELL LIMA MAIA

ESTIMATIVA DA VARIABILIDADE NOS NÍVEIS DE NO₂ UTILIZANDO
AMOSTRAGEM PASSIVA EM VIAS COMERCIAIS DE FORTALEZA – CE,
CONSIDERANDO EFEITOS DA SAZONALIDADE TEMPORAL

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção parcial do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Wagner de Souza

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M187e Maia, Maxwell Lima.
Estimativa da variabilidade nos níveis de NO₂ utilizando amostragem passiva em vias comerciais de Fortaleza-CE considerando os efeitos da sazonalidade / Maxwell Lima Maia. – 2020.
73 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Wagner de Souza.
1. Amostragem Passiva. 2. Níveis de NO₂. 3. Sazonalidade. 4. Vias comerciais. 5. Análise de componentes principais. I. Título.

CDD 540

MAXWELL LIMA MAIA

ESTIMATIVA DA VARIABILIDADE NOS NÍVEIS DE NO₂ UTILIZANDO
AMOSTRAGEM PASSIVA EM VIAS COMERCIAIS DE FORTALEZA – CE,
CONSIDERANDO EFEITOS DA SAZONALIDADE TEMPORAL

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção parcial do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a Dr. Elisane Longhinotti
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Bruno Vieira Bertoncini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Sebastian Diez
Universidad Tecnológica Nacional (UTN)

Francisco Wagner de Sousa
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

AGRADECIMENTOS

À Deus, sempre presente, que sempre coloca no meu caminho pessoas especiais e me concedendo forças para vencer os obstáculos da vida.

Ao meu pai, Erismar Maia, verdadeiramente o maior exemplo de minha vida e que sempre acreditou em mim.

À Rejane, meu irmão Samuel, minhas irmãs Samya, Luiza e Eduarda

À minha esposa Jessica, por estar sempre me dando muito amor, me dando motivação para estudar e também por ter muita paciência.

Ao professor Ronaldo Nascimento, por ter aceitado mais uma vez o desafio de ser meu orientador

Ao professor Wagner de Sousa, por ter me ajudado no andamento e na orientação da pesquisa e também por compartilhar seu conhecimento. Sempre com muita paciência exigindo o meu melhor para que fosse produzido um trabalho bem estruturado. E que manhã, tarde, noite ou até nas madrugadas ficávamos construindo ideias e soluções para o trabalho.

À Wendy e Cassiano, por suas amizades incríveis, pelas jornadas das manhãs de domingo que fazendo chuva ou sol estávamos todos lá no Centro e no Montese, pendurado no poste instalando e coletando os amostradores e na semana fazíamos as leituras das dezenas de amostras.

Aos professores Bruno Bertoncini e Jefferson Pereira que contribuíram com seu conhecimento e que também deram uma grande ajuda no início das etapas de amostragem.

À Cleidiane Oliveira, uma grande amiga, que nas etapas finais da pesquisa foi uma pessoa fundamental para o andamento do trabalho, sempre atenta e contribuído com ideias para o estudo.

À todos meus amigos que sempre estiveram torcendo por mim.

À todos do Laboratório de Química do IFCE Caucaia que forneceram equipamento e que também contribuíram com seus conhecimentos.

E à todas as outras pessoas que direta ou indiretamente contribuíram com o sucesso deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O aumento da frota de veículos automotores que circulam em centros urbanos são um dos principais geradores de poluentes gasosos nocivos ao meio ambiente. Estes provocam a redução da atividade respiratória humana, ocasionando a deterioração de monumentos, patrimônios civis e aumento da morbidade e mortalidade de pessoas por doenças respiratórias. O monitoramento de tais poluentes pode ser realizado de maneira econômica e eficaz através da metodologia de amostragem passiva. Nesse sentido, o presente estudo tem como objetivo estimar os níveis de NO₂ utilizando o método de amostragem passiva em ruas comerciais de Fortaleza/CE. Para isso, foram selecionadas ruas com mesmas características em diferentes regiões comerciais da cidade, onde um conjunto de amostradores do tipo tubo contendo um filtro de papel dopado com solução absorvedora de NO₂ foram fixados em postes localizados as margens dessas ruas. O período de amostragem foi realizado em 12 campanhas, de 21 dias cada, abrangendo o período chuvoso (março-junho) e o período seco (julho-novembro) da cidade de Fortaleza totalizando 360 amostras de NO₂. Simultaneamente, foram realizadas estimativa da quantificação de veículos, as medidas de altura das construções e largura das vias e o acompanhamento meteorológico da cidade. Os resultados obtidos mostram que os níveis de NO₂ estavam abaixo dos padrões estabelecidos pela resolução CONAMA nº 491 e por órgão ambientais internacionais, a EPA, a EEA e a WHO. Estes apresentaram valores entre 1,5 a 55,7 µg.m⁻³, sendo que as vias localizadas no bairro Montese foram as que mais influenciaram para estes valores. As médias sazonais de NO₂ obtida durante o período chuvoso foram superiores ao período seco, onde a via Almirante Rubim apresentou maior diferença nas médias, de 26,6 µg.m⁻³ na estação chuvosa e 19,3 µg.m⁻³ na estação seca. As demais vias obtiveram médias no período chuvoso e seco, respectivamente, de 26,6 µg.m⁻³ e 25,5 µg.m⁻³ na Antônio Fiúza; 20,0 µg.m⁻³ e 18,5 µg.m⁻³ na 24 de maio; e 25,3 µg.m⁻³ e 23,6 µg.m⁻³ na General Sampaio. A matriz de correlação de Pearson dos resultados mostrou que a umidade relativa e a precipitação obtiveram correlação positiva com a concentração de NO₂ em todas as vias analisadas, com o coeficiente de correlação $r > 0,7$ na Almirante Rubim. Entretanto, temperatura e velocidade do vento apresentaram correlação de Pearson negativa com a concentração de NO₂ em todas as vias. A análise de componentes principais aplicada nas médias de concentração de NO₂ no período chuvoso, no período seco, no tráfego de veículos e razão H/W indicou que as componentes CP1, CP2 e CP3 explicam 94,4% dos casos estudados e que cada ponto da via possuem uma característica diferente, mesmo quando se compara pontos de mesmo setor ou na mesma faixa de circulação. Portanto, não houve separação dos pontos por via quando aplicada

a CP1 e CP2, embora estes apresentem uma nítida variação quando aplicadas a CP1 e CP3. Sendo assim, o presente trabalho demonstrou de forma satisfatória que o uso de amostradores passivos podem auxiliar na estimativa dos níveis de NO₂ de forma simultânea em vias comerciais na cidade de Fortaleza/CE, como um método alternativo de baixo custo, fácil manuseio de instalação e coleta e abrangência espacial.

Palavras-chaves: Amostragem Passiva. Níveis de NO₂. Vias comerciais. Sazonalidade. Análise de Componentes Principais.

ABSTRACT

The increase of the motor vehicles fleet which circulate through urban areas are one of the main causes of harmful polluting gases on the environment. These gases provoke the reduction of the human breathing activity, causing the deterioration of monuments, civil patrimony and the increase of the morbidity and mortality of people by respiratory diseases. The monitoring of these polluting gases can be done economically and efficiently through a passive sampling methodology. By these means, this present study aims to estimate the levels of NO₂ using the passive sample method around the commercial area in *Fortaleza – Ceará*. To do so, some streets with the same characteristics in different commercial regions of the city were selected, where a set of tube samplers containing a filter paper soaked in an NO₂ absorber solution were attached on lampposts located on these streets. This process was held in 12 campaigns, 21 days each, covering the rainy season (March-June) and the dry season (July-November) of the city of *Fortaleza*. Total of 360 samples of NO₂. Simultaneously, an estimate of the quantification of vehicles was performed, the measurement of the constructions height, the width of the roads and the tracking of the meteorological situation of the city. The results obtained show that the levels of NO₂ were below the patterns established by the resolution *CONAMA n° 491* and by the international environment entities, *EPA*, *EEA* and *WHO*. They present a rate between 1,5 to 55,7 µg.m⁻³, the areas around *Montese* were the ones which presented high levels to this rate. The seasonal measures of NO₂ obtained during the rainy season were superior to the dry season, where *Almirante Rubim* street presented the biggest rate difference, of 26,6 µg.m⁻³ on the rainy season and 19,3 µg.m⁻³ on the dry season. The other streets obtained a rate on the rainy and dry season respectively of 26,6 µg.m⁻³ and 25,5 µg.m⁻³ on *Antônio Fiúza*; 20,0 µg.m⁻³ and 18,5 µg.m⁻³ on *24 de maio*; and 25,3 µg.m⁻³ and 23,6 µg.m⁻³ on *General Sampaio*. Pearson's correlation matrix of the results showed that the relative humidity and precipitation obtained a positive correlation with NO₂ concentration in all analyzed subjects, the correlation coefficient $r > 0,7$ on *Almirante Rubim*, temperature and speed of the wind presented a negative Pearson's correlation with a concentration of NO₂ in all streets. The analysis of the main components applied to the rates of NO₂ concentration on the rainy season, dry season, at the traffic of the vehicles and *H/W* has pointed that the components *CP1*, *CP2* and *CP3* explain 94,4% of the cases studied and that each point of the streets have a unique characteristic, even when compared to another points of the same sector on the same circulation track. Therefore, there was no separation of the points when *CP1* and *CP2* were applied, although they have presented a clear variation when applied to *CP1* and *CP3*. In conclusion, this present study demonstrated

in a satisfying way that the use of passive samplers can assist on the estimation of the NO₂ levels in a simultaneous matter in commercial areas in *Fortaleza – Ceará*, as an alternative low cost method , easy handling of instalation and gathering, and spacial covering.

Keywords: Passive Sampling. NO₂ levels. Commercial routes. Seasonality. Principal component Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Amostrador tipo tubular (a) e tipo emblema (b)	30
Figura 2 – Influência da morfologia da via na dispersão dos poluentes	33
Figura 3 – Gráfico 3d dos dados apresentando 3 componentes principais	34
Figura 4 – Pontos de amostragem no bairro centro e Montese	39
Figura 5 – Esquema da localização dos pontos de amostragem – Via f, Via R, Via M e Via S	41
Figura 6 – Detalhes do amostrador passivo (a) e foto do amostrador passivo (b)	42
Figura 7 – Etapas de preparo dos filtros de amostragem	46
Figura 8 – Mecanismo de reação de método de Griess	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da atmosfera seca	19
Tabela 2 – Diretrizes e padrões de qualidade do ar para o NO ₂ estabelecida por órgãos internacionais	24
Tabela 3 – Padrões de qualidade do ar para NO ₂ estabelecidos pelo CONAMA n° 491/2018	26
Tabela 4 – Níveis de risco da concentração de NO ₂ estabelecidos pelo CONAMA n° 491/2018	26
Tabela 5 – Vantagens e desvantagens de cada tipo de amostragem	28
Tabela 6 – Nomenclatura e localização dos pontos de amostragem	40
Tabela 7 – Período de amostragem	43
Tabela 8 – Quantidade de solução padrão para o preparo da curva de calibração	48
Tabela 9 – Valores médios sazonais (µg.m ⁻³), concentração mínima e máxima (µg.m ⁻³) de NO ₂ por via	52
Tabela 10 – Valores médios em µg.m ⁻³ , concentração mínima e máxima em µg.m ⁻³ e desvio padrão de NO ₂ nos períodos chuvoso, seco e anual dos pontos da via F	54
Tabela 11 – Valores médios em µg.m ⁻³ , concentração mínima e máxima em µg.m ⁻³ e desvio padrão de NO ₂ nos períodos chuvoso, seco e anual dos pontos da via F	55
Tabela 12 – Valores médios em µg.m ⁻³ , concentração mínima e máxima em µg.m ⁻³ e desvio padrão de NO ₂ nos períodos chuvoso, seco e anual dos pontos da via F	57
Tabela 13 – Valores médios em µg.m ⁻³ , concentração mínima e máxima em µg.m ⁻³ e desvio padrão de NO ₂ nos períodos chuvoso, seco e anual dos pontos da via F	58

Tabela 14 – Valores médios da umidade em % velocidade do vento em km/h durante as 12 campanhas	59
Tabela 15 – Matriz de correlação de Pearson entre a umidade (U), velocidade do vento (VV), precipitação (PP) e temperatura (T) com as concentrações média de NO2 das vias estudadas	60
Tabela 16 – Estudos realizados para medições de NO2 utilizando a amostragem passiva e a concentração média de NO2 encontrada pela estação telemétrica de monitoramento da qualidade do ar em Fortaleza/CE	66

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Níveis de NO ₂ em µg.m ⁻³ durante as 12 campanhas dos pontos localizados na via F	53
Gráfico 2 – Níveis de NO ₂ em µg.m ⁻³ durante as 12 campanhas dos pontos localizados na via R	55
Gráfico 3 – Níveis de NO ₂ em µg.m ⁻³ durante as 12 campanhas dos pontos localizados na via M	56
Gráfico 4 – Níveis de NO ₂ em µg.m ⁻³ durante as 12 campanhas dos pontos localizados na via S	58
Gráfico 5 – PCA com as componentes principais CP1 e CP2	62
Gráfico 6 – PCA com as componentes principais CP1 e CP3	63
Gráfico 7 – PCA com as componentes principais CP2 e CP3	64

LISTA DE SIGLA E ABREVIACÕES

ANP	Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Componente Principal
DATASUS	Departamento de Informática do Sistema nico de Saúde do Brasil
EEA	European Environment Agency
EPA	Environmental Protection Agency
FUNCEME	Fundao Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
OMS	Organizao Mundial da Saúde
PCA	Principal Components Analysis
PI	Padrão Intermediário
PF	Padrão Final
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente
SEUMA	Secretaria Municipal de Urbanismo e Meio Ambiente
UECE	Universidade Estadual do Ceará
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Composição atmosférica	18
1.2	Poluentes atmosféricos	20
1.3	Dióxido de nitrogênio (NO₂)	22
1.4	Legislação da qualidade do ar	23
1.4.1	<i>Legislações internacionais</i>	24
1.4.2	<i>Legislação nacional</i>	25
1.5	Técnicas de amostragem de poluentes atmosféricos	26
1.6	Amostragem passiva	28
1.6.1	<i>Amostrador passivo tipo tubular</i>	30
1.6.2	<i>Amostrador passivo tipo emblema</i>	31
1.7	Razão h/w da via	32
1.8	Análise das componentes principais	33
2	JUSTIFICATIVA	36
3	OBJETIVOS	38
3.1	Objetivo geral	38
3.2	Objetivos específicos	38
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.1	Área de estudo	39
4.2	Parâmetros meteorológicos	41
4.3	Amostrador passivo e filtro de amostragem	42
4.4	Período de amostragem	44
4.5	Metodologia de análise	44
4.5.1	<i>Preparo da solução absorvedora de NO₂</i>	45
4.5.2	<i>Impregnação dos filtros para amostragem de NO₂</i>	45
4.5.3	<i>Preparo da solução reagente (Reagente de GriessSaltzman)</i>	47
4.5.4	<i>Preparo da solução estoque e da curva de calibração</i>	47
4.5.5	<i>Leitura das amostras de NO₂ no UV-Vis</i>	48
4.5.6	<i>Aplicação da PCA</i>	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1	Avaliação geral de NO₂	50
5.2	Variação sazonal de NO₂ por vias	53

5.2.1	<i>Via F</i>	53
5.2.2	<i>Via R</i>	54
5.2.3	<i>Via M</i>	56
5.2.4	<i>Via S</i>	57
5.3	Influência dos dados meteorológicos e razão h/w	59
5.4	Análise das componentes principais	61
5.5	Comparação com a literatura	65
6	CONCLUSÃO	68
7	PERSPECTIVAS DO TRABALHO	69
	REFERENCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

A amostragem passiva de poluentes atmosféricos, apesar das suas limitações, é considerada uma metodologia alternativa devido a suas várias vantagens como, o baixo custo e a fácil operação em relação a amostragem ativa (LISBOA, 2007; CAMPOS, 2006). Atualmente existem diversos modelos de amostradores passivos que foram elaborados a partir do modelo de Palmes (CRUZ, 2001) e que foram validados em diferentes estudos através do monitoramento dos poluentes atmosféricos (TANG, 2001). Grande parte desses estudos foram realizados em zonas urbanas e industriais devido ao impacto negativo que estas regiões ocasionam na qualidade do ar (ARBEX, 2012).

Assim como em outras cidades, devido ao crescimento econômico, Fortaleza/CE teve um forte movimento de expansão territorial desordenada favorecendo o surgimento de bairros que desenvolveram suas próprias áreas comerciais acarretando na descentralização da atividade econômica da cidade. Com isso houve um aumento de circulação de veículos em vias que foram projetadas para circulação local (SILVA, 2012). A luz de tais fatos, de 2010 a 2018, houve um aumento de 52,8% no número de veículos registrados em Fortaleza atingindo mais de 1,09 milhões de veículos (DENATRAN, 2019).

Sabe-se que os veículos automotores influenciam nos níveis da poluição atmosférica devido seus motores de combustão interna liberar substâncias nocivas proveniente da queima de combustíveis fósseis (SALDIVA, 2011; CARVALHO, 2011). Conseqüentemente a liberação de tais poluentes corrobora com o aumento do número de casos de doenças relacionada ao sistema respiratório em pessoas, deterioração de monumentos e construções civis e prejudicam o equilíbrio de funcionamento do meio ambiente (LENZI, 2014).

Os tópicos seguintes explicarão de forma resumida a composição atmosférica e seus poluentes; os padrões de qualidade do ar definidos por legislações internacionais e nacional; os tipos de amostragem de poluentes com ênfase na amostragem passiva; parâmetros que influenciam nos níveis de poluentes e a definição da análise de componentes principais.

1.1 Composição Atmosférica

A atmosfera terrestre é estratificada devido a variação de temperatura ocasionada pela incidência de radiação solar. Essa radiação possui vários comprimentos de ondas (raios X, Ultravioleta, Visível, infravermelho, micro-ondas e etc.). Uma parte dessa radiação não atinge

a superfície terrestre, pois são impedidas graças a interação dessas radiações com as inúmeras espécies químicas existentes na atmosfera, funcionando assim como um filtro de radiação. As principais interações da radiação com as espécies químicas são as de dissociação de espécies químicas, ionização, formação de radicais e excitação eletrônica (LENZI, 2014).

Na literatura, alguns autores dividem a atmosfera terrestre em quatro camadas (Troposfera, Estratosfera, Mesosfera e Ionosfera) e outros dividem em cinco (Troposfera, Estratosfera, Mesosfera, Termosfera e Exosfera), porém a Troposfera e a Estratosfera se destacam, no ponto de vista ambiental (BRAGA, 2005). Na Troposfera, camada mais próxima da superfície terrestre, se desenvolvem os processos climáticos que regem a vida terrestre e onde ocorrem a maioria dos fenômenos relacionados a poluição do ar. A temperatura nessa camada diminui conforme a altitude aumenta. Na Estratosfera, camada acima da Troposfera, ocorrem reações importantes para o desenvolvimento e sobrevivência das espécies vivas, em razão da camada de Ozônio (O_3) formada a partir da reação de fotólise do Oxigênio (O_2). Devido a presença do Ozônio, a temperatura da Estratosfera aumenta à medida em que a altitude aumenta (LENZI, 2014).

A atmosfera é composta por gases e por particulados (sólidos e líquidos) (LATORRE, 2002). Aproximadamente 99,9% do ar seco é composto pelos gases Nitrogênio (N_2), Oxigênio (O_2) e Argônio (Ar) (Tabela 1). Os outros 0,1% são o Hidrogênio (H_2), os gases nobres (Neônio (Ne), o hélio (He), Criptônio (Kr) e Xenônio (Xe)), Hidrogênio (H_2), Ozônio (O_3), Dióxido de carbono (CO_2), etc. (BARRY, 2013).

Outros gases e espécies químicas também estão presentes na atmosfera gasosa limpa, como os óxidos inorgânicos (Dióxido de Carbono (CO_2), Dióxido de Nitrogênio (NO_2), Dióxido de Enxofre (SO_2)); os gases oxidantes (ozônio (O_3), Peroxido de Hidrogênio (H_2O_2)); os gases redutores (sulfeto de hidrogênio (H_2S)) e compostos orgânicos voláteis (Hidrocarbonetos, Aldeídos, Carbonilas, arilas, etc.) (SCHIRMER, 2008).

Tabela 1: Composição da atmosfera seca

Constituinte	Porcentagem (%)	Constituinte	Porcentagem (%)
Nitrogênio (N_2)	78,1	Dióxido de Carbono (CO_2)	0,04
Oxigênio (O_2)	20,9	Gases Nobres	0,015
Argônio (Ar)	0,93	Outros gases	0,015

Fonte: Adaptado de Barry (2013).

As outras espécies gasosas são formadas principalmente pelos gases do efeito estufa e por espécies reativas (BARRY, 2013). A temperatura da Troposfera natural é constante e benéfica para os seres vivos devido aos gases do efeito estufa (CO_2 (dióxido de carbono, CH_4 (metano), N_2O (óxido nitroso) e O_3 (ozônio)). Mesmo em concentrações escassas, esses gases conseguem aprisionar parte da radiação recebida pela terra mantendo a atmosfera termodinamicamente favorável a sobrevivência das espécies, em virtude da capacidade dessas moléculas absorverem radiações infravermelhas, capacidade que o O_2 e N_2 não possuem (SPIRO, 2009). Já as espécies reativas são produzidas pelos principais ciclos biogeoquímicos e são responsáveis pela formação de chuvas ácidas. As espécies reativas podem ser nitrogenadas (NO (monóxido de nitrogênio), NO_2 (dióxido de nitrogênio) e NH_3 (amônia)), sulfuradas (SO_2 (dióxido de enxofre) e H_2S (sulfeto de hidrogênio)) e o (OH Hidroxilo) (BARRY, 2013).

Já os particulados da atmosfera são compostos por aerossóis, vapores e gotículas de água, cristais de gelo, poeiras, metais, etc., e todos esses componentes, em uma atmosfera limpa, possuem concentrações desprezíveis e variáveis em relação aos compostos gasosos, porque dependem das condições climáticas (LATORRE, 2002). As principais fontes naturais de particulados são o ciclo hidrológico provocando a condensação e evaporação da água, a ação vulcânica produzindo vapores de água e fumaça, os lugares desertos desprendendo partículas arenosas e os materiais de origem biológica, como bactérias, fungos, polens de flores e etc. (LENZI, 2014).

A dinâmica dos particulados atmosférico ocorre por meio da difusão desses particulados através das correntes de ar, alcançando até grandes distâncias. Os mesmos podem interagir entre si formando um coágulo de massa e volume maior devido a ao fenômeno de sorção entre as espécies. Os particulados coagulados podem sofrer condensação e precipitação. Toda essa dinâmica dos particulados acarreta no espalhamento da luz, na qual distorcem e reduzem a visibilidade do observador (LENZI, 2014).

Quando existem substâncias sozinhas ou combinadas com outros gases e particulados com concentrações que causem danos a curtos ou a longos prazos aos seres humanos, a fauna, a flora, aos corpos d'água, aos solos e a monumentos e construções civis, ou mesmo que causem apenas variação na composição atmosférica, há poluição atmosférica (ZANETTI, 2013).

1.2 Poluentes Atmosféricos

Spiro 2009 indicam que os poluentes atmosféricos podem estar na forma sólida, como é o caso dos materiais particulados, podem estar na forma líquida, como é o caso das chuvas ácidas e podem estar na forma gasosa, como são os casos dos óxidos de enxofre (SO_x), dos óxidos de nitrogênio (NO_x), dos compostos de enxofre (H₂S, COS (sulfeto de carbonila), CS₂ (dissulfeto de carbono)), do O₃ e dos hidrocarbonetos (CH).

Segundo Arbex 2012, a poluição do ar compreende os materiais particulados e gases oriundos de processos e atividades antrópicas, principalmente os gases emitidos através da combustão de combustíveis fósseis. Os poluentes podem ser classificados em primários (poluentes liberados diretamente na atmosfera) e em secundários (poluentes obtidos a partir de reações químicas entre os poluentes primários).

Zanetti, 1992, define que a poluição do ar são todas as emissões de compostos para a atmosfera causadas pela atividade antrópica, por atividades geogênicas (vulcões, maresia e por outras espécies não vivas) e por atividades biogênicas (por espécies vivas, exceto a humana). Porém, essas duas últimas podem ser potencializadas devido a degradação e desgastes de ambientes e recursos naturais.

Os principais poluentes primários são os hidrocarbonetos, os Compostos Orgânicos Voláteis (COV), NO, dióxido de enxofre (SO₂), materiais particulados e NH₃. Os principais poluentes secundários são o O₃, ácido nítrico, ácido sulfúrico, aldeídos e outros (BAIRD, 2011).

O rápido crescimento econômico de alguns países, principalmente de países emergentes está favorecendo, cada vez mais, para essas regiões, um aumento populacional, de urbanização de áreas verdes, do aumento no número de indústrias e de consumo energético, induzindo a um aumento considerável da poluição atmosférica nessas regiões afetando significativamente a dinâmica do ecossistema e a saúde humana (GUO, 2019).

As pessoas estão em constante contato com a poluição atmosférica, devido a diversas fontes de produção de poluentes tanto em ambientes internos, que afetam os moradores ou transeuntes locais, como por exemplo a queima de combustíveis usados para a culinária ou para o aquecimento, como em ambientes externos, que afetam um grande número de pessoas, como é o caso da queima de combustíveis em veículos e indústrias (VALLERO, 2019). Embora a poluição afete pessoas de todas as regiões, grupos sociais e idades, as que são mais sujeitas a poluição atmosférica são as pessoas de baixo poder aquisitivo, as que moram próximo as zonas industriais e as que moram próximos a vias de grande densidade de tráfego de carros (SCHRAUFNAGE, 2019).

Os veículos que funcionam com combustíveis fósseis (diesel, gasolina ou gás natural veicular (GNV)) são as maiores fontes antrópicas poluidoras do ar, sendo eles os responsáveis por cerca de 20% da emissão de poluentes atmosféricos (TAKESHITA, 2012). A gasolina é composta por uma mistura de hidrocarbonetos naftênicos, parafínicos e aromáticos de 4 a 12 carbonos com teor máximo de 50 mg de enxofre para cada quilo de gasolina. O diesel é composto também por uma mistura de hidrocarbonetos naftênicos, parafínicos e aromáticos, mas com cadeia contendo de 8 a 40 carbonos, além disso possui compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. O teor máximo permitido de enxofre para que veículos a diesel trafeguem em zonas urbanas é de 10 ppm (ANP, 2018).

A combustão do diesel e da gasolina libera gases como CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, vapor de água e materiais particulados como a fumaça e a fuligem, mesmo com o uso de catalisadores veiculares, devido ao ataque do enxofre aos poros do conversor catalítico (FERREIRA, 2008).

A poluição atmosférica tem induzido o aumento do número de internações por doenças relacionadas ao sistema neurológico, circulatório e respiratório. Estudos documentam que a poluição atmosférica também está relacionada com nascimento prematuro, com recém-nascido com baixo peso e até mesmo a um mal desenvolvimento fetal, acarretando em futuras deficiência do recém-nascido (GUO, 2019). Os sintomas sentidos pela população também podem ser irritação respiratória alta a graves distúrbios cardíacos respiratórios crônicos, do agravamento das condições cardíacas e pulmonares preexistentes e da redução da expectativa de vida (KATOTO, 2019).

Os principais efeitos da poluição sentidos pelo meio ambiente são a inversão térmica, a destruição da camada de ozônio, deterioração do solo, acidificação de corpos aquáticos, deterioração de florestas e de plantações (LENZI, 2014). Outra consequência da poluição atmosférica é o fenômeno da chuva ácida.

A chuva naturalmente possui um pH ácido, em torno de 5, devido ao CO₂ natural dissolvido na atmosfera que reagem com a água formando ácido carbônico (H₂CO₃), um ácido fraco, que se ioniza reduzindo o pH da chuva. Porém, o ácido nítrico (HNO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) produzidos a partir do NO₂ e SO₂, respectivamente, presentes na atmosfera deixam o pH da chuva abaixo de 5, causando o fenômeno da chuva ácida. A precipitação da chuva ácida pode tornar o solo ácido alterando a biota de uma região devido substituição de cátions nutrientes das plantas pelo íon H⁺ e também pode ser capaz de acidificar lagos (BAIRD, 2011).

1.3 Dióxido de Nitrogênio (NO₂)

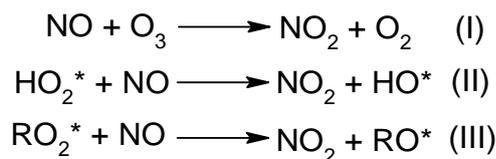
O Dióxido de Nitrogênio (NO₂) é um óxido inorgânico de massa molecular de 46,0055 g.mol⁻¹ e juntamente com o Monóxido de Nitrogênio (NO) formam os compostos NO_x que podem ser gerados de forma natural através da descarga elétrica na atmosfera na presença da mistura de N₂ e O₂ ou por fontes antrópicas, como a combustão de motores de automóveis, por usinas termelétricas e indústrias, em ambientes outdoor, e em pequenas quantidades são gerados por fogão a gás, em ambientes indoors (CANÇADO, 2006).

As concentrações de NO₂ em ambientes internos facilmente ultrapassa os valores de NO₂ existente no ambiente externo devido ao aquecimento gerado por fogões e sistemas de aquecimento utilizados nas residências, tudo isso somado ao ambiente ser fechado que são capazes de favorecer a reação entre o Nitrogênio e o Oxigênio (BAIRD, 2011).

Quando inalado, o NO₂ favorece a instalação de infecções respiratórias, causado pela alteração da imunidade local (NEGRISOLI, 2013; RUSSO, 2014; GHOZILAKI, 2016), além de aumentar a susceptibilidade de agentes bronquiocstritores e infecções respiratórias por bactérias, principalmente em crianças (UGUCIONE, 2002; SHIRAIWA, 2012). Alguns estudos citam que a relação entre poluição por NO₂ causa positivamente mortalidade humana por doenças cardiovasculares e respiratórias, acarretando um aumento no número de consultas médicas, de atendimentos na emergência e de internações (MARTINS, 2001; NASCIMENTO, 2006; ARBEX, 2012; HATZOPOULOU, 2013; DUAN, 2019).

Em atmosferas de baixas altitudes, o NO₂ faz parte do smog fotoquímico que provoca oxidação de qualquer material que está em contato e em altas altitudes causa o desgaste da camada de ozônio (LENZI, 2014). As plantas ao absorver NO₂ pelos seus estômatos das folhas podem oxidar esse poluente a nitrato por meio de reações fotoquímicas favorecendo que os espaços internos da folha fiquem ácidos danificando assim as mesmas (FREEDMAN, 1995).

O NO₂ é formado, também, na própria atmosfera a partir de reações do NO com compostos fotoquímicos como o O₃ (Reação I), regulando na produção do Smog fotoquímico, e de reações do NO com compostos orgânicos voláteis como os radicais hidropoxila (HOO*) (Reação II) e o radical peroxil (ROO*) (Reação III). O NO₂ pode afetar diretamente na vegetação, com a deposição de compostos de nitrogênio no solo e na água pode afetar a sua acidez ou a sua composição natural, na limitação do crescimento de plantas em diversos ecossistemas e na mudança de coberturas vegetais (UGUCIONE, 2002; SOUZA, 2017).



1.4 Legislação da Qualidade do Ar

Considerado pela Organização Mundial da saúde (OMS) como um requisito básico para a saúde e bem-estar humana, o ar atmosférico limpo é um padrão que deve possuir quantidades de substâncias no ar urbano ou em ambientes internos de modo que não causem doenças. A OMS elaborou diretrizes de qualidade do ar destinadas ao uso mundial, mas que foram desenvolvidas para oferecerem orientação para a redução dos impactos da poluição do ar na saúde humana e ambiental (WHO, 2005).

Os padrões de qualidade são elaborados por cada país que variam de acordo com a abordagem adotada para equilibrar os riscos à saúde, viabilidade tecnológica, desenvolvimento econômico e fatores políticos e sociais, e dependem da capacidade de gerenciar a qualidade do ar (WHO, 2005).

1.4.1 Legislações Internacionais

A Tabela 2 mostra as diretrizes estabelecidas para o NO₂ pela WHO (World Health Organization) e os padrões de qualidade do ar para o NO₂ estabelecidas pela EPA (Environmental Protection Agency) e pela EEA (European Environment Agency).

Tabela 2: Diretrizes e Padrões de Qualidade do ar para o NO₂ estabelecidas por órgãos internacionais

WHO Air Quality Guidelines		
Concentração	Período	Observação
40 µg.m ⁻³	Média Anual	
200 µg.m ⁻³	Média em 1 hora	
EPA National Ambient Air Quality Standards		
Concentração	Período	Observação
53 ppb (µg.m ⁻³)	Média Anual	Primário e secundário
100 ppb (µg.m ⁻³)	Média em 1 hora	Primário
EEA Air Quality Directive		
Concentração	Período	Observação
40 µg.m ⁻³	Média Anual	
200 µg.m ⁻³	Média em 1 hora	Não deve ser excedido em mais de 18 vezes por ano civil.

Fonte: WHO, 2005; EPA, 2008 e EEA 2010 (adaptado).

A EPA, Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), estabelece padrões de qualidade do ar que são periodicamente revisados. Eles dividiram esses padrões de qualidade em padrões primários, que fornecem proteção à saúde pública, incluindo a proteção da saúde de populações "sensíveis", como asmáticos, crianças e idosos, e padrões secundários, que fornecem proteção ao bem-estar público, incluindo proteção contra a diminuição da visibilidade e danos a animais, plantações, vegetação e construções (EPA, 2008). A EPA exige que os estados monitorem periodicamente a qualidade do ar, apresentando inventários detalhados explicitando a fonte e as taxas de emissões.

Já a União Europeia, com a EEA, European Environment Agency (Agência Europeia Ambiental), desde os anos 70 teve uma preocupação política a respeito da poluição atmosférica visando desenvolver e implementar instrumentos adequados para melhorar a qualidade do ar. A legislação europeia sobre a qualidade do ar estabelece que os estados-membros dividam seus territórios em zonas para proceder as avaliações dos níveis de poluentes atmosféricos utilizando técnicas empíricas e enviando os dados para a comissão europeia da qualidade do ar para verificar se os níveis estão dentro dos valores estabelecidos pela comissão (EEA, 2010).

1.4.2 Legislação Nacional

No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), considerando que os padrões da qualidade do ar como parte estratégica do Programa Qualidade do Ar, PRONAR, e tendo como base os valores estabelecidos pela OMS elaborou uma resolução que estabelece os padrões nacional da qualidade do ar e juntamente com os órgãos ambientais estaduais e distritais após a publicação da Resolução CONAMA N° 491/2018, com o objetivo de elaborar os planos de controle de emissão atmosférica, os relatórios anuais de avaliação de qualidade do ar, os guias técnicos contendo os métodos de referência adotados, os critérios para utilização de métodos equivalentes, a localização dos amostradores, a representatividade temporal dos dados e a sistematização do cálculo do índice de qualidade do ar.

Os valores de padrões nacionais de qualidade do ar para o NO₂ (Tabela 3) são divididos em duas categorias: Os padrões intermediários de qualidade do ar (PI), padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas; e os padrões finais de

qualidade do ar (PF), valores guia definidos pela Organização Mundial da Saúde - OMS em 2005.

Tabela 3: Padrões de qualidade do ar para o NO₂ estabelecidos pelo CONAMA n° 491/2018

Período	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4
1 hora	260 µg.m ⁻³	240 µg.m ⁻³	220 µg.m ⁻³	200 µg.m ⁻³
Anual	60 µg.m ⁻³	50 µg.m ⁻³	45 µg.m ⁻³	40 µg.m ⁻³

Fonte: CONAMA, 2018 (adaptado).

O CONAMA também define as concentrações consideradas como nível de atenção, nível de alerta e nível de emergência (Tabela 4).

Tabela 4: Níveis de risco da concentração de NO₂ estabelecidos pelo CONAMA 491/2018

Nível de risco	Atenção	Alerta	Emergência
NO₂ (Média em 1h)	1130 µg.m ⁻³	2260 µg.m ⁻³	3000 µg.m ⁻³

Fonte: COMANA 2018

1.5 Técnicas de Amostragem de poluentes atmosféricos

O monitoramento da qualidade do ar requer a medida do poluente nas escalas de período e de ambiente. Visto que os poluentes a serem analisados foram escolhidos, os amostradores devem garantir que os dados gerados atendam os objetivos do monitoramento e que sejam comparados com os padrões de qualidade do ar. Com a implementação de programas de qualidade do ar, foram desenvolvidos diferentes metodologias e tipos de amostradores capazes de avaliar a qualidade do ar, quantificando os níveis de poluentes. Os amostradores por ser classificados em cinco tipos de monitoramentos que são separados de acordo com a metodologia empregada: O amostrador automático, os sensores remotos, o amostrador ativo, o amostrador passivo, (WHO, 1991) e os biomonitores (LACAVA, 2002).

A amostragem automática utiliza o princípios eletro-ópticos (fluorescência, quimiluminescência, absorção de radiação ultravioleta ou por absorção de radiação infravermelho) que fornecem medidas com alta resolução temporal (LISBOA, 2007). Essa amostragem pode gerar um grande número de dados, necessitando de um sistema de telemetria e computadores capazes de receber as informações (LACAVA, 2002). Os sensores remotos utilizam o princípio da espectroscopia para monitorar gases poluentes e materiais particulados em alvo ou ambiente localizado remotamente do equipamento (QUEIßER, 2019) usando fontes como a radiação ultravioleta e/ou radiação infravermelha capazes de quantificar os níveis dos

poluentes (BREUER, 2019). A amostragem automática e o sensoriamento remoto, devido ao seu alto custo, baixo alcance espacial e seus sistemas serem complexo são usados quando se requer uma análise que exija uma alta resolução e um longo período de amostragem (LACAVA, 2002).

Os biomonitores consiste em analisar a qualidade do ar através do efeito da poluição sobre espécies específicas de plantas, como as bromélias e líquens, por serem sensíveis a poluição (LISBOA, 2007). Essas plantas funcionam como um receptor de poluentes devido a capacidade de acumular ou metabolizar os poluentes em seus tecidos avaliando a informação genética ou a aparência visual da planta e posteriormente a mesma deve ser coletada e analisada em laboratório. A principal limitação dessa amostragem é a característica climática que pode influenciar no andamento das medidas (LACAVA, 2002).

Os dispositivos de amostragem ativa usam uma bomba para sugar o ar forçando a sua passagem por um meio coletor físico ou químico, coletando os poluentes por meio dos fenômenos de absorção, adsorção, difusão, filtração ou a combinação entre eles. Os amostradores ativos são aplicados para avaliar os níveis de Materiais Particulados (MP), e gases poluentes. A aplicação desse tipo de amostragem é pouco efetiva, pois esses dispositivos são de alto custo inicial, necessitam de energia elétrica para o funcionamento da bomba de sucção e de pessoal capacitado para a operação desse equipamento além de ser de difícil manuseio (CRUZ, 2001). A taxa de absorção é um parâmetro crucial no cálculo da concentração para o método de amostragem ativa e confiável em termos de precisão, mas só pode fornecer concentrações integradas em um curto período de tempo. Além disso, outros fatores também podem afetar a precisão de toda a detecção, especialmente a eficiência de sorção dos materiais sorventes em amostragem ativa.

Os dispositivos de amostragem passiva usam a permeação através da membrana ou a difusão molecular do gás através de uma câmara estática para fixar o material por meio de reações dos poluentes com a superfície absorvedora do amostrador passivo (MELCHERET, 2006). O desenvolvimento desse método de amostragem é importante pois esses dispositivos não necessitam energia elétrica, tem alcance espacial pois os mesmos não têm uma bomba de sucção para realizar as amostragens, são de baixo custo inicial, de fácil manuseio e estão sendo bastante utilizados no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho, e estão cada vez mais substituindo o método de amostragem ativa (CRUZ, 2001).

A Tabela 5 mostra o resumo das principais vantagens e desvantagens de cada tipo de amostragem de gases atmosféricos. De acordo com a Tabela a amostragem ativa e passiva já satisfaz muitos objetivos que se requer em uma análise atmosférica.

Tabela 5: Vantagens e desvantagens de cada tipo de amostragem

Tipo de amostrador	Vantagens	Desvantagens
Ativo	Volume de amostra conhecido	Alto custo inicial
	Dados confiáveis	Requer profissional qualificado
	Histórico de dados	Requer fonte de energia
Passivo	Não requer fonte de energia	Analise de gases e materiais particulados
	Baixo custo inicial	Depende da movimentação do ar
	Não requer profissional qualificado	Não possui histórico de dados
Automático	Analisa vários poluentes	Analisa apenas gases
	Dados enviados on-line	Sistemas complexos
		Alto custo de manutenção
Sensor Remoto	Dados integrados espacialmente	Requer profissional qualificado
	Analisa vários poluentes	Resultados indiretos
Biomonitores	Baixo custo	Complexos
		Depende de fatores climáticos

Fonte: Lacava, 2002, Lisboa, 2007

1.6 Amostragem Passiva

Como apresentando anteriormente, os amostradores passivos analisam os poluentes através da difusão molecular por um tempo definido. Os parâmetros que afetam o desempenho dos amostradores passivos tipo emblema e tubular são a velocidade, direção do ar, o tempo de exposição do amostrador, a temperatura do ar, a umidade relativa, o transporte e armazenamento do amostrador após a coleta (PLAIANCE, 2004; ZHANG, 2011).

A velocidade do ar e a direção afetam a medida do amostrador, pois a taxa de amostragem está em função do comprimento do caminho de difusão do gás (L) gerando alterações nas concentrações dos gases amostrado. Para reduzir esse efeito são colocadas tela protetoras na terminação aberta do amostrador (CAMPOS, 2006).

O tempo de exposição do amostrador no ambiente deve ser suficiente de modo que a coleta de poluentes tenha quantidade mínima para ser realizada a medição nas análises química e também não pode exceder a capacidade máxima da superfície absorvedora do

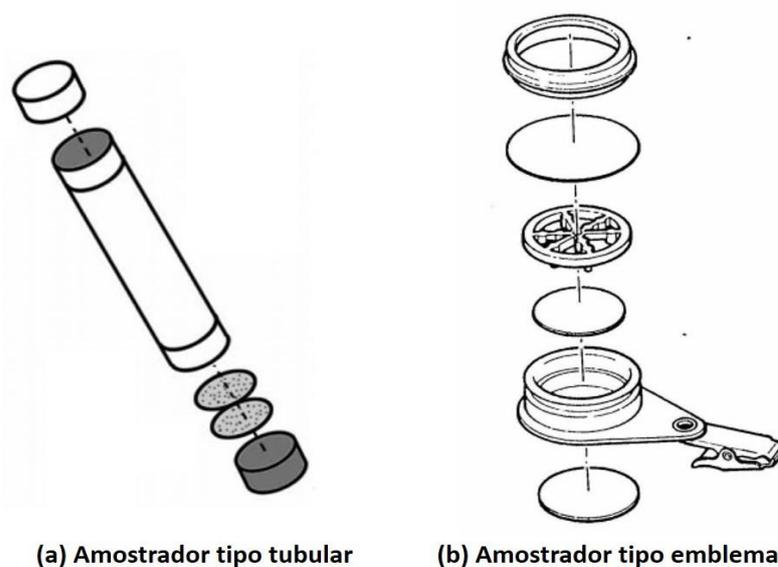
amostrador. A estabilidade do meio absorvente contido no amostrador também influencia no tempo de amostragem, dado que o meio absorvente líquido não altera a velocidade de amostragem com o aumento da concentração de poluente, pois a concentração do absorvente se mantém constante. Já o meio absorvente sólido há uma redução na velocidade de amostragem com o aumento da concentração de poluentes, pois a reação é reversível no processo de absorção (CRUZ, 2002; MELCHERET, 2006).

A variação de temperatura influencia na taxa de amostragem pois afeta o coeficiente de difusão dos gases. Aumentando a temperatura, aumenta o coeficiente de difusão. A umidade influencia na amostragem dependendo se a superfície absorvedora do amostrador é hidrofóbica, não diminui o desempenho da amostragem com a presença de umidade, ou é hidrofílica, diminui o tempo de amostragem com o aumento da umidade. O transporte e o armazenamento devem ser mais criteriosos possíveis para não haver contaminação e alteração na concentração de poluentes no amostrador (CRUZ, 2001).

Os principais amostradores utilizados são os do tipo emblema e tubulares com filtros absorventes ou sólidos absorventes. Os amostradores passivos do tipo biomonitores mais utilizados são os musgos, os líquens, bioacumuladores, e as bromélias, não bioacumuladora, para monitorar compostos de enxofre, de nitrogênio e ozônio (WOLTERBEEK, 2002).

Os amostradores do tipo emblema e do tipo tubular são os mais comuns (Figuras 1a e 1b). O funcionamento desses dispositivos ocorre com a entrada das moléculas por difusão na terminação aberta do amostrador que percorrem o interior do amostrador até chegar na superfície absorvedora em meio líquido ou sólido, que fica na terminação fechada do amostrador. Para encontrar a concentração de poluentes coletados nesses tipos de dispositivos, usam-se a primeira lei de difusão de Fick (Equação 1).

Figura 1: Amostrador tipo tubular (a) e tipo emblema (b)



(a) Amostrador tipo tubular

(b) Amostrador tipo emblema

Fonte: CRUZ, 2002.

$$N = \frac{-D_x (C_0 - C_x) A x t}{Z} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

N = n° de mols de analíto (mol).

 D_x = coeficiente de difusão molecular do gás X ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). $C_{0,x}$ = concentração de gás X na superfície absorvente ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$). C_x = concentração de gás X no ambiente ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) $A = \pi r^2$ = área da secção transversal do tubo amostrador (cm^2)

t = tempo de amostragem (s)

Z = comprimento do caminho de difusão do gás (cm).

1.6.1 Amostrador Passivo Tipo Tubular

Cruz e Campos, 2002 citam que os amostradores tipo tubo são frequentemente usados para ambientes externos, pois a baixa taxa de amostragem deste tipo de dispositivo é compensada por longos períodos de exposição. Estes amostradores possuem uma baixa razão entre a área da seção transversal e o percurso de difusão, não sendo geralmente afetados por baixas velocidades de ar.

Em 1973, Palmes e Gunnison desenvolveram um amostrador denominado de tubo de Palmes com 7,1 cm e 1,1 cm de diâmetro interno para coleta NO_2 do ar. Esse dispositivo

possuía em sua composição três telas de aço inox impregnadas com Trietanolamina (CRUZ, 2002).

Masey et al., (2017), define que os amostradores do tipo tubo, incluindo o amostrador de Palmes, possuem caminhos de difusão relativamente longos e baixas taxas de captação, e são tipicamente usados para medir concentrações em períodos de 1 e 5 semanas.

Vardoulakis et al, (2009), define os amostradores tipo tubo como dispositivos com taxas baixas de absorção devido à trajetória de difusão axial mais longa e menor área de secção transversal, que as tornam adequadas para avaliar níveis de qualidade do ar ambiente a longo prazo (por exemplo, média mensal).

1.6.2 Amostrador Passivo Tipo Emblema

Devido à alta razão entre a área de secção transversal e o comprimento do caminho de difusão, esse tipo de amostrador possibilita menores tempos de exposição amostragens, resultando em altas taxas de amostragens (CRUZ, 2002).

Masey, et al., (2017) definem o amostrador do tipo emblema, incluindo os desenvolvidos por Ogawa and Company USA, como um dispositivo que possui distâncias relativamente curtas e taxas de absorção maiores, facilitando a medição de concentrações relativamente baixas de NO₂ e exposições em intervalos mais curtos.

Vardoulakis et al. (2009), comparando os tipos de amostradores passivos, cita que os amostradores tipo emblema têm tipicamente taxas de captação mais altas devido à trajetória de difusão mais curta e maior área de difusão, o que os torna adequados para avaliar a exposição pessoal/ocupacional relativa à curto prazo (por exemplo, média diária).

Para determinação dos níveis de amônia ambiente, Ayers et al. (1998), modificaram o tubo original de Palmes para o desenvolvimento que visou proporcionar maior sensibilidade, isto é, maior taxa de amostragem, reduzindo o comprimento do tubo de 71 para 10 mm e diminuindo a resposta ao transporte turbulento atmosférico tapando o tubo com uma membrana porosa para assegurar um comprimento de diáfise interna bem definido (estagnado) livre da intrusão por redemoinhos turbulentos. Uma fina malha de aço inoxidável também foi adicionada para fornecer proteção mecânica para a membrana.

Arnoldsson et al. (2015), sugere que um amostrador passivo tipo emblema com grande área de superfície transversal e caminho de difusão curto seria preferível para compostos

alvo como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e HPAs oxigenados (OPAHs), ou seja, compostos com altos pesos moleculares, baixas pressões de vapor e coeficientes de difusão baixos.

Hauser et al. (2015), utilizou em seus estudos um dispositivo de amostragem passiva tipo emblema e forma cilíndrica (2x3 cm) para coletar NO_x e O₃ que contêm duas câmaras separadas com tratamento prévio filtros colocados entre duas telas cobertas por uma tampa final. Os filtros de NO_x são pré-tratados com 2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxilo-3-óxido (PTIO) e Trietanolamina para a coleta de NO e NO₂, respectivamente. O PTIO oxida o NO a NO₂ e o Trietanolamina reage com o NO₂ para formar o Nitrosodietanolamina. Os filtros O₃ são pré-tratados com nitrito, que se converte em nitrato após exposição ao O₃.

Yanagisawa e Nishimura, (1982), desenvolveram um amostrador tipo emblema pequeno e leve para avaliar os níveis de NO₂ que uma pessoa está exposta. Ao dispositivo foi colocado uma superfície absorvedora contendo Trietanolamina que absorve o NO₂ do ar. E após amostragem, a superfície absorvedora é levada ao laboratório para fazer a extração no NO₂ com uma solução contendo ácido sulfanílico e 1-naftil-etilenodiamina-dihidrocloro.

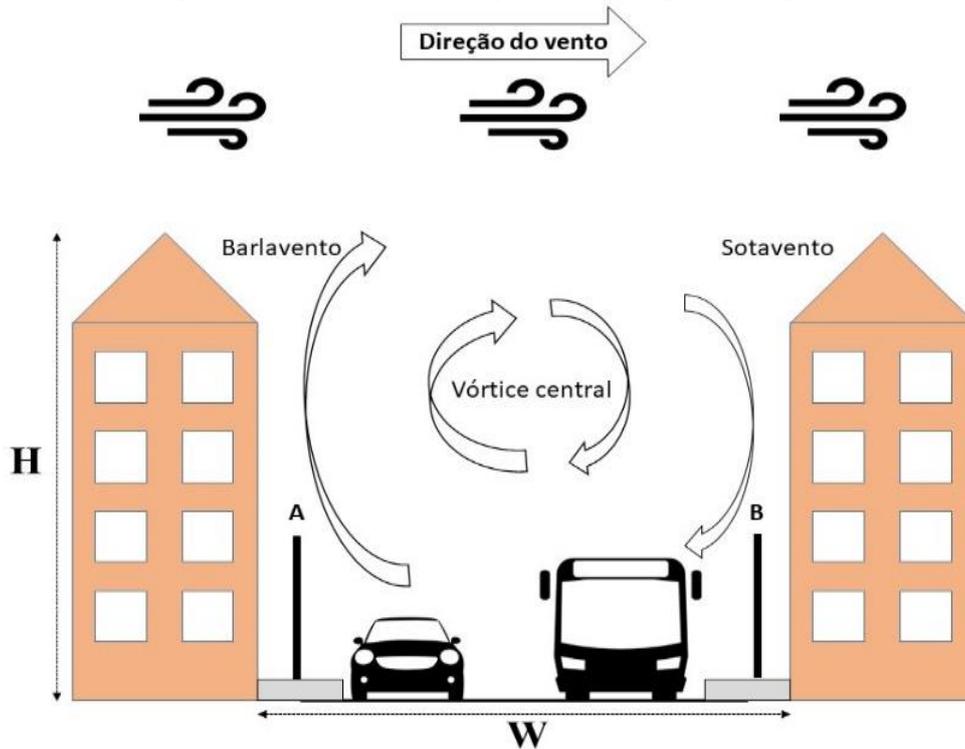
Helaleh et al (2002). utilizam o método de amostragem passiva usando o amostrador tipo emblema para aplicar a análise da exposição ao ozônio como poluentes do ar interno e externo. O amostrador passivo usado neste experimento consiste em filtro de fibra de vidro revestido com 100 µL de solução absorvedora contendo 0,1% de Nitrito de Sódio (NaNO₂), 0,2% de Carbonato de Sódio (Na₂CO₃) e 1% de Etilenoglicol, e filtro de difusão para remover os efeitos do vento e vários efeitos espaçadores. O íon nitrito (NO₂⁻) contido na solução absorvedora irá reagir com o O₃ do ambiente transformando o íon Nitrito em íon Nitrato (NO₃⁻), liberando O₂. Logo após a amostragem o material é levado para análise.

1.7 Razão H/W da via

Um dos parâmetros que influenciam na concentração dos níveis de poluentes é a morfologia urbana que, juntamente com a direção e a velocidade do vento em uma via, contribui para a dispersão dos poluentes. O cálculo da morfologia de uma via é obtido através da razão entre a altura da via (H) e largura (W) – distância entre as edificações (Figura 2). Tal cálculo é usado para verificar o comportamento do fluxo de ar, os efeitos térmicos, o acesso solar que a via possui e analisar a topografia urbana na qualidade do ar (BENDER, 2014; NAKATA-OZAKI, 2016; AGUIAR, 2017; MUNIZ-GÄAL, 2018). Os valores de H e W podem ser

medidos manualmente a partir da distância entre as construções e para a altura da via, considera que cada andar de construção possui 3 m de altura.

Figura 2: Influencia da morfologia da via na dispersão dos poluentes



Fonte: Autor

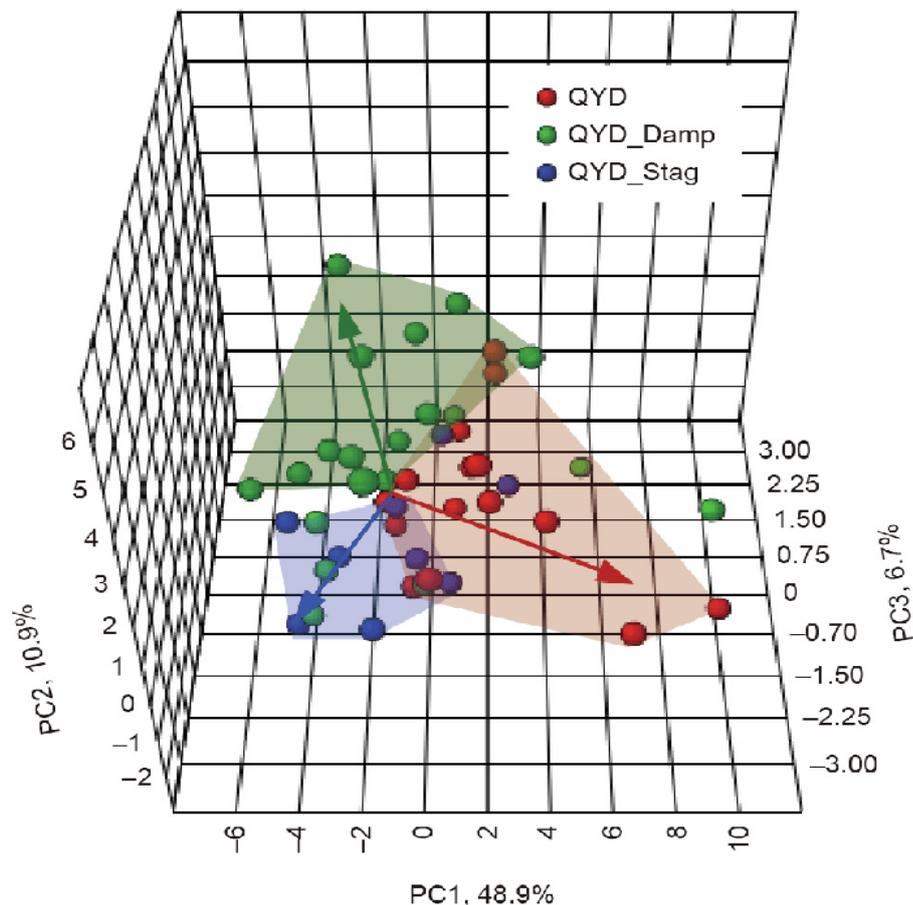
De acordo com a literatura, a direção do vento influencia na dinâmica da concentração de poluentes na via. Na Figura 2 estão ilustrados amostradores nos postes A e B. A concentração de poluentes em ambos postes apresentam níveis semelhantes se a direção do vento for paralela a direção da via e são iguais se a velocidade do vento, nesta direção for menor que 2 m/s; mas, se o vento soprar na direção perpendicular à via, um vórtice central é formado e o amostrador em A (região barlavento) terá concentração duas ou três vezes superior ao amostrador em B (VARDOULAKIS, 2003; BENDER, 2014).

1.8 Análise das Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis – PCA*) é um método matemático introduzido por Karl Pearson em 1901 e desenvolvido independentemente por Hortelling em 1933, é considerada como base para diversos métodos de reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada aplicada em diversas áreas do conhecimento (JOLLIFFE, 2002; SOUZA, 2012; FERREIRA, 2015).

A PCA permite que sejam visualizados a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas (*outliers*) e também reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados através de uma transformação ortogonal com o uso do desvio padrão, covariância e autovetores, sem perda das relações entre as amostras, em um novo sistema de eixos, em variáveis hipotéticas denominadas de componentes principais (CP), permitindo a visualização da natureza multivariada dos dados em poucas dimensões, extraindo informações necessárias para seu entendimento. Pode-se também supor que os componentes mais importantes estão correlacionados com outras variáveis subjacentes. (DAVIS 1986; HARPER 1999; MATOS, 2003; LOPES, 2010; ILIN, 2010; SOUZA, 2012, FERREIRA, 2015).

Figura 3: Gráfico 3d dos dados apresentando 3 componentes principais



Fonte: He, 2019

A operação da PCA consiste em decompor uma matriz de dados A formando uma matriz de escores B , que indica a relação entre amostras, uma matriz de pesos C transposta, que indica a relação entre as variáveis e uma matriz de resíduos R , como mostrado na equação 1 (LYRA, 2010; FERREIRA, 2015).

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{C}^T + \mathbf{E} \text{ (Equação 1)}$$

As componentes principais, CPs, são representadas por:

$$\mathbf{CP}_a = \mathbf{b}_a \cdot \mathbf{c}_a^T \text{ (Equação 2)}$$

Onde \mathbf{CP}_a é componente principal a-ésima, \mathbf{b}_a é o vetor da a-ésima coluna da matriz de score e \mathbf{c}_a^T é a a-ésima coluna da matriz de pesos (LYRA, 2010; FERREIRA, 2015).

A finalidade dessas operações é interpretar a covariância ou a correlação de um determinado vetor, composto de n-variáveis aleatórias, por meio de combinações lineares das variáveis originais (MATOS, 2003; LYRA, 2010; GUEDES, 2010; KARAMIZADEH, 2013; FERREIRA, 2015; HONGYU, 2016). Antes de aplicar os dados obtidos no software, os mesmos sofreram o pré-tratamento de autoescalamiento para minimizar a influência da variável dominante (MAIA, 2019).

2 JUSTIFICATIVA

O NO₂ é um gás tóxico vermelho-acastanhado com um odor muito desagradável e irritante. Juntamente com o NO formam a classe dos NO_x. Geralmente a grande quantidade de NO₂ em áreas urbanas são oriundos de fontes antrópicas como indústrias e emissões veiculares a partir da queima de combustíveis fósseis (ARÁNGUEZ, 1999; CAMPOS, 2006; LENZI, 2014). Em níveis elevados ou a frequente exposição pode causar irritação nos olhos, inflamação do tecido pulmonar, enfisema, influenciando assim na redução da qualidade do ar que pode levar ao aumento do número de casos de internações e de mortalidade de pessoas (MARTINS, 2002; ARBEX, 2012; PESTANA, 2015).

As emissões de poluentes atmosféricos produzidas por fontes móveis que queimam combustíveis são difíceis de controlar, conduzindo assim muitas pesquisas a estudos que verificam a redução das emissões de automóveis por meio do uso de conversor catalítico (GIRARD, 2013). Em Fortaleza, até dezembro de 2018, cerca de 1,1 milhões de veículos foram registrados, sendo que mais de 50% desta frota são automóveis particulares e mais de 13% são veículos a diesel (IBGE, 2019).

A luz de tais fatos, o aumento da frota veicular na cidade de Fortaleza desponta como um problema seríssimo, uma vez que, inexistente um monitoramento anual dos níveis de todos os compostos inorgânicos legislados (SO₂, Particulados Totais Suspensos, CO, O₃, PM 2,5, PM 10 e inclusive o NO₂) em vias de grande tráfego que reflitam a real qualidade do ar na cidade. Os poucos trabalhos que a literatura registra são realizados em praças ou em pontos que não refletem a real qualidade do ar da cidade. Oliveira et. al. 2019 entre agosto e outubro de 2015 realizou medidas de NO₂ através de amostradores de pequenos volumes em algumas praças públicas em diferentes regiões de Fortaleza obtendo uma média de 8,5 µg.m⁻³. SEUMA, (2020) utilizando amostragem automática no bairro Cajazeiras a 9 Km do centro da cidade encontrou de janeiro a fevereiro de 2020 níveis médios de NO₂ abaixo 28 µg.m⁻³.

A ausência de mais trabalhos de monitoramento da qualidade do ar recai na falta de incentivos financeiros por parte do governo, falta de recursos humanos capacitados e treinados e pelos elevados custos de materiais e equipamentos. Uma alternativa viável e eficiente que corrobora com uma boa rede de monitoramento da qualidade do ar em grandes cidades é a amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Este método traz diversas vantagens devido ao seu fácil manuseio e entendimento, baixo custo de manutenção, abrangência espacial, não

necessidade de energia elétrica e facilidade de logística laboral (CRUZ, 2002; LACAVA, 2002; LISBOA, 2007).

Apesar das recentes instalações de uma estação de monitoramento da qualidade do ar pela SEUMA (Secretária urbanismo e meio ambiente de fortaleza) (Cajazeiras) e outra da SEMACE (Superintendência Estadual do Meio Ambiente) (Alto Alegre), estas não possuem representatividade de dados uma vez que estão em fase de implantação e suas quantidades e localização não refletem a realidade da qualidade do ar da cidade.

Assim, essa ausência de informação desponta como um problema seríssimo que dificulta a ação de órgãos de fiscalização e vigilância da saúde no tocante ao estabelecimento de mecanismo de prevenção e controle da poluição atmosférica, revelando assim, o caráter inovador e a importância do presente trabalho para estimativa e criação de um banco de dados e de uma metodologia que corrobore com métodos automáticos de monitoramento da qualidade do ar em vias da cidade de Fortaleza.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Estimar os níveis de NO₂ utilizando amostragem passiva em vias comerciais de Fortaleza/CE.

3.2 Objetivos Específicos

Analisar a variabilidade espacial da concentração dos compostos estudados;

Analisar o comportamento sazonal dos níveis de NO₂;

Avaliar a influência das condições meteorológicas nos níveis e na distribuição dos compostos estudados;

Verificar a influência morfológica das vias na quantificação dos níveis de NO₂;

Analisar o comportamento sazonal dos níveis de NO₂ utilizando amostradores passivos em ruas de Fortaleza com características comerciais;

Verificar a influência morfológica das vias na quantificação dos níveis de NO₂;

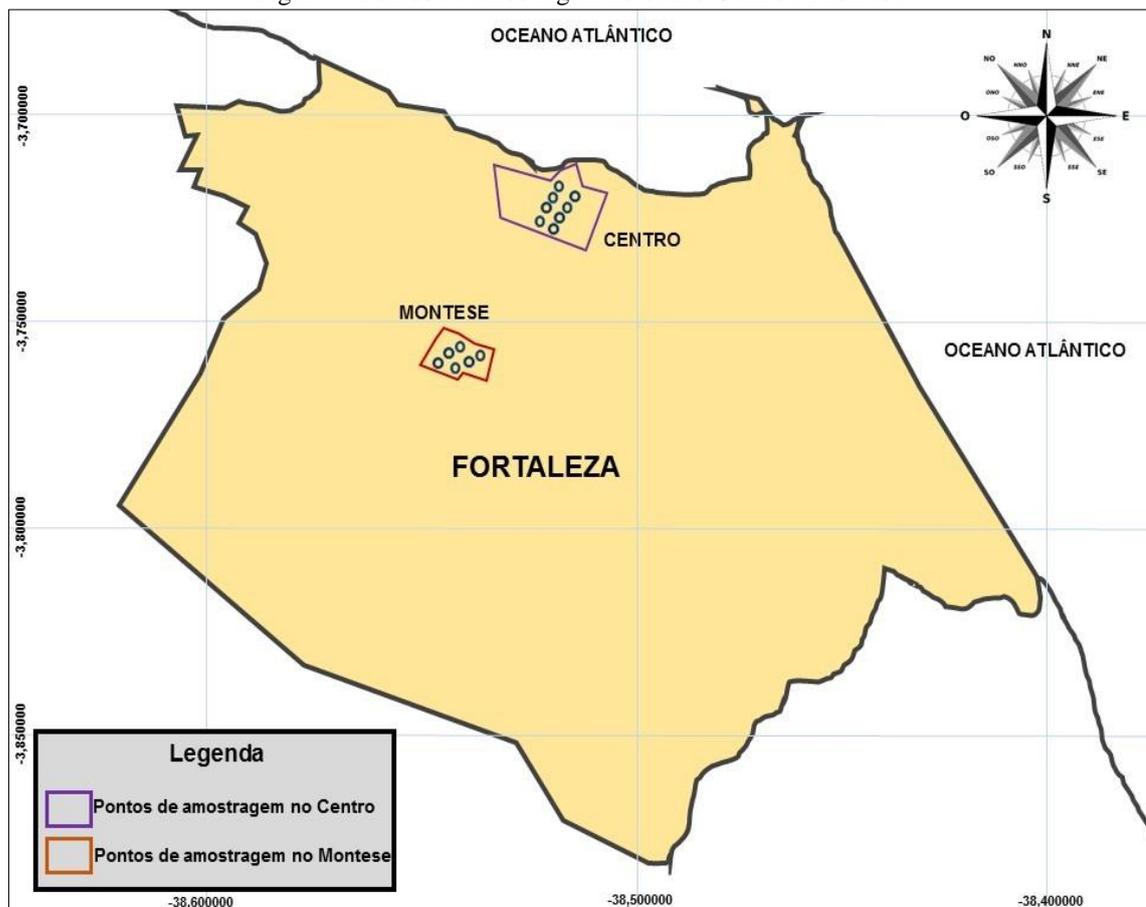
Aplicar a análise de componentes principais dos resultados obtidos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Área de Estudo

A cidade de Fortaleza, capital do estado do Ceará, está localizada na Região Metropolitana (Figura 5), possui 2.473.614 habitantes (IBGE 2018) e uma área total de 313,8 km² (CENSO 2018). A cidade possui clima com classificação Aw' da escala Koppen-Geiger, significando que o clima é tropical chuvoso, quente e úmido correspondendo ao macroclima da faixa costeira. A temperatura média anual é de 26,5°C, com velocidade de vento média de 12,7 km/h, com ocorrência das chuvas no período de fevereiro, março, abril e maio caracterizando o período chuvoso da cidade e com média anual pluviométrica de até 1600 mm (MOURA, 2008; ZANELLA, 2016).

Figura 4: Pontos de amostragem no bairro Centro e Montese



Fonte: Autor.

A etapa inicial desse trabalho foi definir as vias em que seriam amostrados os níveis de poluentes atmosféricos. Os critérios para as escolhas foram: as características da rua como o fluxo de veículos por hora, igual número de faixas de circulação e ter sentido único. A partir

desses parâmetros foram selecionadas as ruas Almirante Rubim e a Antônio Fiúza, ambas no bairro Montese, e as ruas General Sampaio e a Vinte e Quatro de Maio, ambas no bairro Centro.

Por conseguinte, todas as vias selecionadas possuem duas faixas de circulação e também sentido único. Cada foi dividida em setores e cada setor possui dois pontos de amostragem, um em cada lado da via. A nomenclatura escolhida e a localização georreferenciada dos pontos de amostragem foram dadas como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6: Nomenclatura e localização dos pontos de amostragem

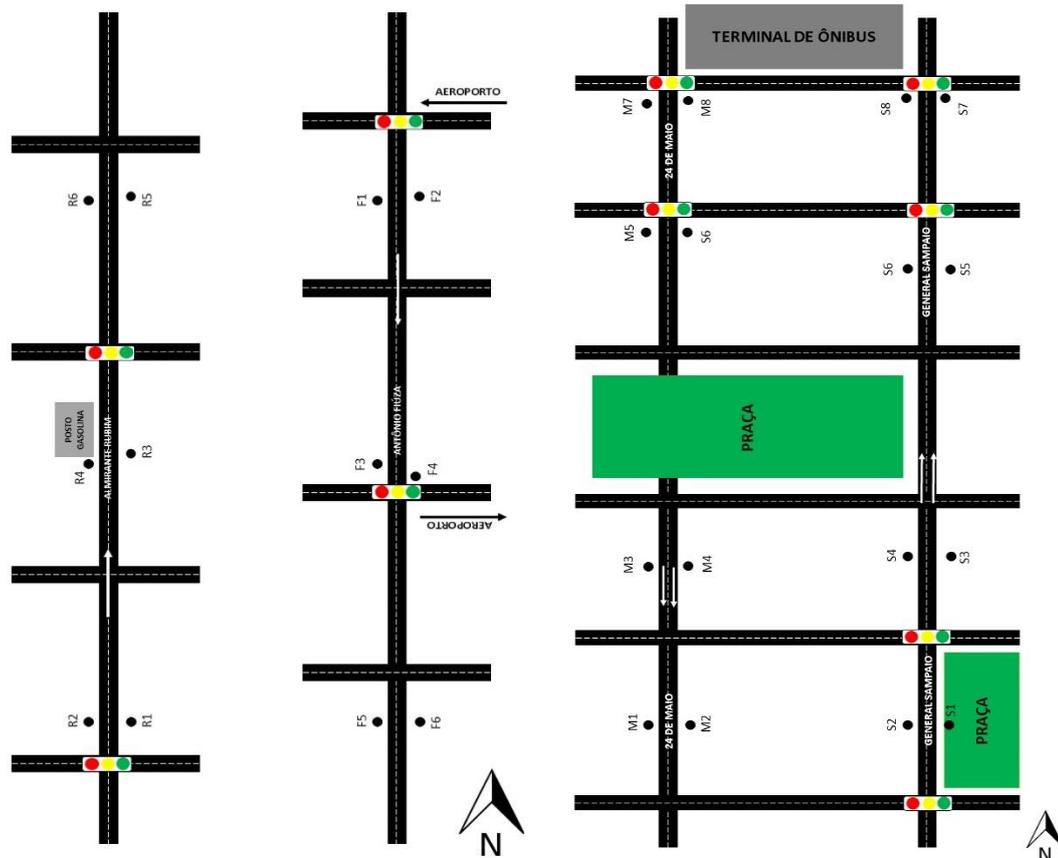
Via	Ponto	Lat.	Long.	Via	Ponto	Lat.	Long.
Via F	F1	3°46'07.7"S	38°33'06.3"W	Via M	M3	3°43'44.1"S	38°31'57.7"W
	F2	3°46'07.7"S	38°33'06.0"W		M4	3°43'44.1"S	38°31'57.4"W
	F3	3°46'12.3"S	38°33'08.2"W		M5	3°43'26.8"S	38°31'52.2"W
	F4	3°46'12.7"S	38°33'07.8"W		M6	3°43'26.3"S	38°31'51.6"W
	F5	3°46'17.8"S	38°33'10.0"W		M7	3°43'22.3"S	38°31'50.6"W
	F6	3°46'17.8"S	38°33'09.8"W		M8	3°43'22.3"S	38°31'50.3"W
Via R	R1	3°46'22.5"S	38°33'26.3"W	Via S	S1	3°43'57.5"S	38°31'56.7"W
	R2	3°46'22.5"S	38°33'26.8"W		S2	3°43'57.2"S	38°31'57.1"W
	R3	3°46'19.1"S	38°33'25.1"W		S3	3°43'47.1"S	38°31'53.6"W
	R4	3°46'18.4"S	38°33'25.4"W		S4	3°43'46.3"S	38°31'53.9"W
	R5	3°46'13.0"S	38°33'22.9"W		S5	3°43'29.4"S	38°31'48.6"W
	R6	3°46'12.7"S	38°33'23.3"W		S6	3°43'29.4"S	38°31'48.8"W
Via M	M1	3°43'56.4"S	38°32'01.7"W	S7	3°43'23.6"S	38°31'46.6"W	
M	M2	3°43'56.4"S	38°32'01.4"W	S8	3°43'23.4"S	38°31'47.1"W	

Fonte: Autor

Os pontos F são pertencentes a via Antônio Fiúza (via F), os pontos R pertencem a Almirante Rubim, os pontos M a 24 de maio e os pontos S pertencem a General Sampaio.

Os pontos localizados na rua Antônio Fiúza, são denominados de F1 a F6. Os pontos F3 e F4, estão próximos a esquina da rua Antônio Fiúza com a rua 15 de novembro, via de acesso ao aeroporto de Fortaleza. Os pontos localizados na rua Almirante Rubim, são denominados de R1 a R6. Os pontos de amostragem na 24 de maio, são denominados de M1 a M8 e os pontos da rua General Sampaio são denominados de S1 a S8. Os pontos M7, M8, da 24 de maio e os pontos S7 e S8, da general Sampaio, então fixados na esquina com a rua Castro e Silva. Nesse quarteirão fica localizado o terminal de ônibus da Praça da Estação. Em todas 4 vias, os pontos de números ímpares estão localizados nos postes do lado direito da rua e os pontos pares estão nos postes do lado esquerdo, como ilustrado na Figura 6.

Figura 5: Esquema da localização dos pontos de amostragem – Via F, Via R, Via M e Via S.



Fonte: Autor.

4.2 Parâmetros Meteorológicos

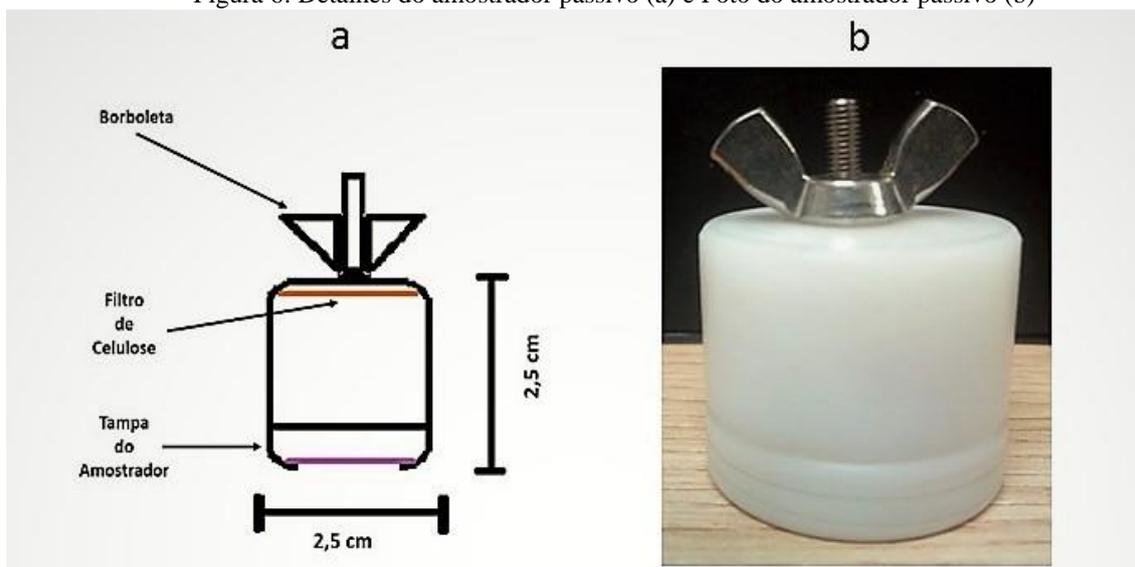
O Acompanhamento meteorológico de cada campanha foi realizado através dos dados coletados pela estação meteorológica automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), localizada no bairro Passaré, em Fortaleza. Esses dados são encontrados no site institucional do INMET e da estação meteorológica da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME), instalada na Universidade Estadual do Ceará (UECE). Os parâmetros meteorológicos coletados foram a temperatura, pressão atmosférica, velocidade do vento, umidade relativa do ar, precipitação, radiação solar. A partir dos dados coletados, foram feitas as médias de cada parâmetro pelo período de cada campanha.

4.3 Amostrador Passivo e Filtro Absorvedor

Os amostradores que foram dispostos nos pontos de amostragem são do tipo tubo, cada um com dimensões de 25 mm de diâmetro externo, 25 mm de altura externa, 13 mm de

altura interna e 21 mm de diâmetro interno (Figura 7a) que ficam encaixados num suporte de acrílico. Amostradores possuem uma tampa com abertura centralizada de 18 mm de diâmetro e nela está uma tela de aço inox que evita a entrada de partículas de poeiras ou detritos que possam contaminar ou interferir no filtro. Para fixar os cassetes nos suportes, são usadas roscas de aço no formato de borboleta, como mostrado na Figura 7b.

Figura 6: Detalhes do amostrador passivo (a) e Foto do amostrador passivo (b)



Fonte: Autor

Antes de impregnar com as respectivas soluções absorvedoras, os filtros são cortados com diâmetros de 21 mm a partir de uma folha de papel filtro quantitativo da marca Prolab, e em seguida, os filtros cortados são lavados com água deionizada em um ultrassom por 15 minutos e depois em Metanol por 15 minutos em um ultrassom. Essa lavagem é necessária, pois ela faz com que os poros dos filtros fiquem de tamanhos uniformes para o recebimento da solução absorvedora. Após o procedimento de lavagem, os filtros são deixados em um dessecador com ausência de ar (sob vácuo) para secagem total por um período mínimo de 48 horas.

A quantificação de poluentes em cada cassete é dada pela equação derivada da lei de Fick (equação 2):

$$C = \frac{m \times L}{D \times A \times t} \text{ (Equação 2)}$$

Em que:

C = concentração de analíto ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

m = Massa do analíto (μg).

L = comprimento do caminho de difusão do gás (m).

D = coeficiente de difusão molecular do gás X ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$).

A = Área transversal do amostrador (m^2)

t = tempo de amostragem (h)

O comprimento do caminho de difusão foi considerado o mesmo do valor da altura interna do cassete. Para o encontrar o valor da área transversal, foi usado o valor do diâmetro interno do cassete. O valor de massa do analíto é encontrado a partir dos resultados obtidos no Cromatografo de íons ou do espectrofotômetro UV/Vis.

O coeficiente de difusão molecular do gás, D, é determinado através da equação da difusividade cinética de Arnold 1930 e Gilliland 1934 (equação 3).

$$D = \frac{0,0043 \times \sqrt{T^3} \times \sqrt{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}}}{P \times (V_a^{\frac{1}{3}} + V_b^{\frac{1}{3}})^2} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

D = Coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

T = Temperatura em Kelvin (K)

Ma = Massa Molar do gás ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Mb = Massa Molar do ar ($28,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Va = Volume molecular do gás ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Vb = Volume molecular do ar ($29,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

P = Pressão Atmosférica (atm)

Segundo Nelson 1992, o volume molecular do NO_2 , é de $32,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ao encontrar o valor de D, é necessário a conversão de $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, para ser aplicado na equação 2. A temperatura e a pressão usada nessa equação são, respectivamente, a temperatura média e a pressão atmosférica média durante o período da amostragem.

4.4 Período de Amostragem

O período de amostragem foi realizado no período de 10 de março de 2019 a 10 de dezembro de 2019 tendo um total de 12 campanhas (Tabela 9) compreendendo o período chuvoso, de março a maio e o período seco, de junho a novembro para avaliar a sazonalidade do NO_2 na atmosfera.

Tabela 7: Período de amostragem

PERÍODO DE AMOSTRAGEM – 2019

Campanha	Início	Termino	Qtd. Dias	Período
----------	--------	---------	-----------	---------

1° Campanha	10/03	31/03	21 dias	Chuvoso
2° Campanha	31/03	21/04	21 dias	Chuvoso
3° Campanha	21/04	05/05	14 dias	Chuvoso
4° Campanha	05/05	26/05	21 dias	Chuvoso
5° Campanha	26/05	16/06	21 dias	Chuvoso
6° Campanha	16/06	07/07	21 dias	Seco
7° Campanha	07/07	28/07	21 dias	Seco
8° Campanha	28/07	18/08	21 dias	Seco
9° Campanha	18/08	08/09	21 dias	Seco
10° Campanha	08/09	29/09	21 dias	Seco
11° Campanha	29/09	20/10	21 dias	Seco
12° Campanha	20/10	10/11	21 dias	Seco

Fonte: Autor

Cada campanha possui um período de 21 dias, exceto a 3° campanha que ocorreu em 14 dias devido a motivos estratégicos. A troca dos amostradores de uma campanha para outra ocorria aos domingos, devido ao baixo fluxo de veículos nas vias e consequentemente baixa emissão de poluentes, além da segurança da equipe de amostragem. Ao total de toda a pesquisa, foram produzidos 360 filtros, sendo 30 filtros por campanha (28 para os pontos de amostragem e 2 como brancos).

4.5 Metodologia de análise

Dentre as várias metodologias de amostragem de NO₂, a metodologia usada neste trabalho foi baseada nos trabalhos de Saltzman e Quirit, onde foram preparados uma solução absorvedora contendo 0,5 M de KI + 0,2 M de KOH em Metanol, usada para ser adicionada diretamente (impregnada) nos filtros de celulose para a capturar as moléculas de NO₂ presentes no ambiente (QUIRIT, 2002); uma solução reagente, usada nos filtros após o período de amostragem para a extração de NO₂⁻ (íon Nitrito) presente nos filtros; e uma solução estoque, que foi preparada para construir a curva de calibração do UV-VIS, onde foram determinados os níveis de NO₂ presentes nos filtros (Saltzman, 1954).

4.5.1 Preparo da Solução Absorvedora de NO₂

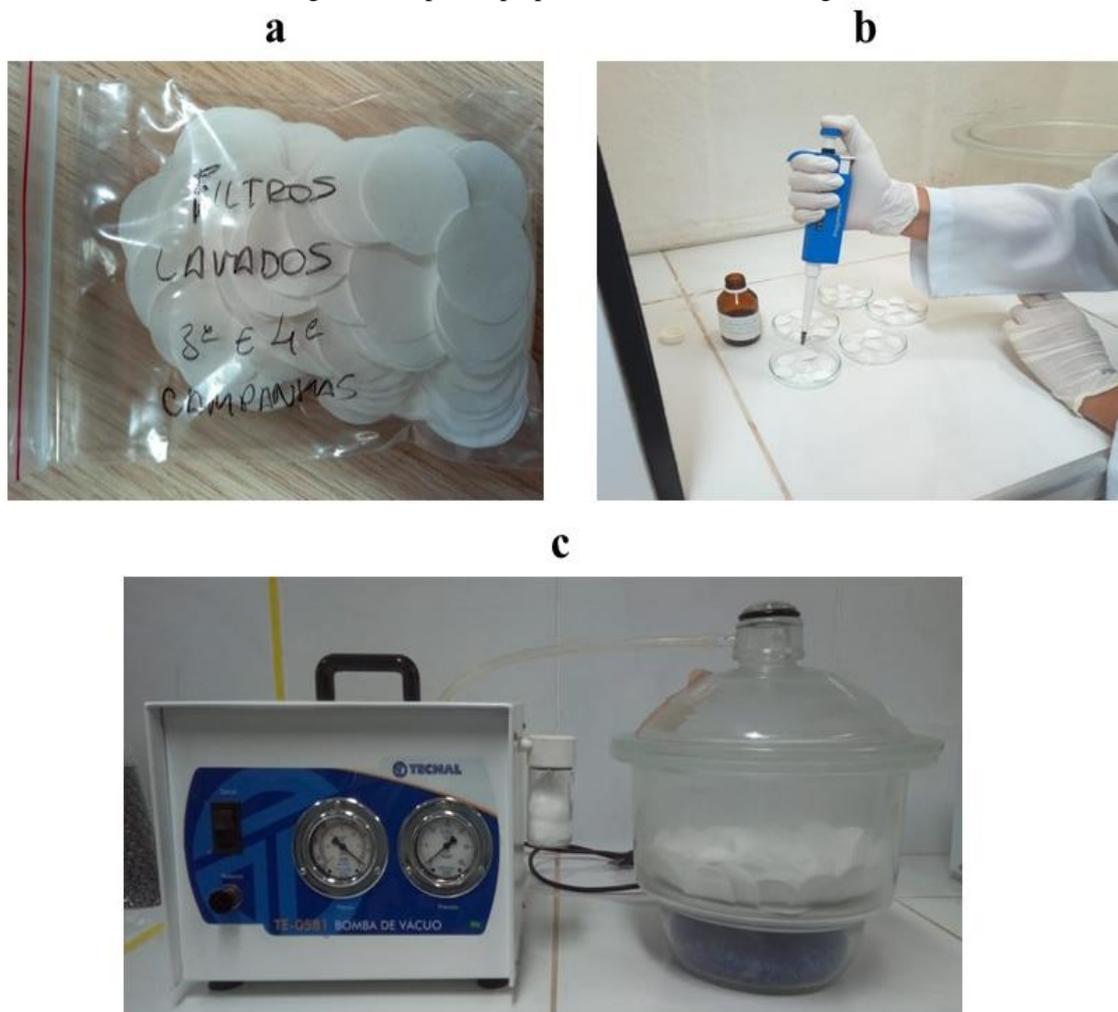
A solução absorvedora 0,5M de KI + 0,2M de KOH em Metanol foi preparada adicionando-se 4,1500 g de Iodeto de Potássio (KI) P.A e 0,5610 g de Hidróxido de Potássio (KOH) P.A em 50 mL de Metanol P.A.

Devido à dificuldade da dissolução do KI e do KOH no Metanol, as mesmas foram previamente trituradas para facilitar a dissolução. Após o preparo, a solução foi colocada em um frasco âmbar para não sofrer alterações na presença de luz e vedada com plástico Parafilm para impedir a entrada de ar na solução. A solução foi armazenada em um refrigerador para sua melhor conservação.

4.5.2 Impregnação dos filtros para amostragem de NO₂

Para cada filtro de celulose, previamente lavados (Figura 7a), que foi usado na metodologia do NO₂, foram adicionados 100 µL de solução absorvedora (Figura 7b), previamente retirada do refrigerador e deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Esse quantitativo foi o suficiente para impregnar todo o filtro. Em seguida, os filtros impregnados com a solução absorvedora são colocados em um dessecador na ausência de ar (vácuo) por um período mínimo de 48 horas para que os mesmos fiquem totalmente secos (Figura 7c). Após o período no dessecador, os filtros foram posicionados dentro dos cassetes onde ficaram totalmente encaixados.

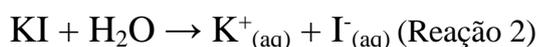
Figura 7: Etapas de preparo dos filtros de amostragem

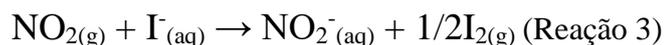


Fonte: Autor

Para que não houvesse interferência do ar antes do período de amostragem, os cassetes contendo os filtros impregnados de solução absorvedora são armazenados em sacos ziplock e transportados até os pontos de amostragem.

Nos pontos de amostragem, os filtros contendo a solução absorvedora pode absorver do seguinte modo: a reação do KOH com o Metanol (Reação 1) forma o Metanolato de Potássio (CH_3OK) e moléculas de água. Com isso o sal de Iodeto de Potássio se dissolve formando os íons de potássio (K^+) e iodeto (I^-) (Reação 2). Com os íons de iodeto formados presente no filtro, é possível absorvem, por difusão molecular, o NO_2 gasoso presente no ambiente (Reação 3) fixando na forma de nitrito:



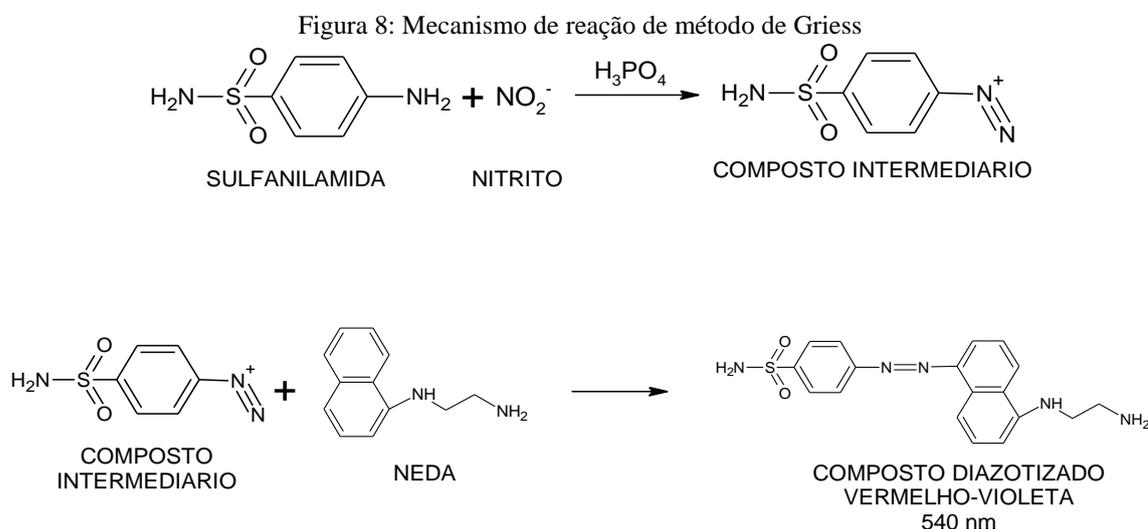


A reação 3 mostra que o NO_2 presente na atmosfera, ao entrar em contato com o filtro do amostrador contendo íons iodeto, é convertido em NO_2^- (Íon Nitrito), liberando para a atmosfera moléculas de iodo.

4.5.3 Preparo da solução reagente (Reagente de GriessSaltzman)

A solução reagente foi preparada utilizando 2,5000 g de Sulfanilamida P.A, dissolvidos em aproximadamente 400 mL de água Milli-q. Em seguida foram adicionados 4,6 mL de Ácido Fosfórico P.A e 0,0250 g de N-1-Naftil-etilenodiamina (NEDA) P.A. Após a dissolução, a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL onde teve seu volume aferido.

A reação (Figura 8) entre o íon nitrito e a sulfanilamida, em meio ácido, provoca a diazotização (formação da ligação N=N funcionando como um grupo funcional terminal) da sulfanilamida formando um composto intermediário. Em seguida, esse composto é acoplado com o NEDA formando um produto de coloração vermelha que absorve luz no comprimento de onda de 540 nm (RAMOS, 2006).



Fonte: Ramos, 2006

4.5.4 Preparo da solução estoque e da curva de calibração

A solução estoque foi preparada dissolvendo 0,0203 g de Nitrito de Sódio P.A com água Milli-q em um balão de 1000 mL. A cada 1mL da solução de estoque produz cor

equivalente a 10 µg de gás NO₂ (LODGE, 1988; DITA, 2016). Esta equivalência é baseada na observação empírica em que 0,72 mol de nitrito produz a coloração equivalente a 1 mol de NO₂ gasoso (SALTZMANN, 1954; STRATMANN, 1966; SHAW 1967). Porém, haverá mudança na equivalência empírica com o uso de outros tipos de soluções absorventes (LODGE, 1988). Essa solução tem estabilidade de 1 ano e deve ser armazenada em um frasco âmbar e refrigerada. Com a solução estoque preparada, foi preparada uma curva de calibração com 8 pontos de concentrações de NO₂ gasoso, conforme mostrado na Tabela 8:

Tabela 8: Quantidades de solução padrão para o preparo da curva de calibração

Pontos da Curva	Volume de Solução Padrão de NaNO ₂	µg de NO _{2(g)} em 1 mL de Solução Padrão de NaNO ₂	Concentração de NO ₂ gasoso em 25 mL	Abs.
P1	0,123 mL	1,230 µg	0,0492 µg.mL ⁻¹	0,0634
P2	0,246 mL	2,460 µg	0,0984 µg.mL ⁻¹	0,1368
P3	0,496 mL	4,965 µg	0,1986 µg.mL ⁻¹	0,2836
P4	0,738 mL	7,398 µg	0,2959 µg.mL ⁻¹	0,4303
P5	0,984 mL	9,840 µg	0,3936 µg.mL ⁻¹	0,5771
P6	1,230 mL	12,300 µg	0,4920 µg.mL ⁻¹	0,7239
P7	1,500 mL	15,000 µg	0,6000 µg.mL ⁻¹	1,0150
P8	2,000 mL	20,000 µg	0,8000 µg.mL ⁻¹	1,5560

Fonte: Autor

Cada ponto da curva foi adicionando a quantidade de solução estoque relativa a sua concentração e em seguida foi diluído para 25 mL com solução reagente. A solução é homogeneizada e colocada para reagir durante 15 minutos para que os reagentes tenham tempo o suficiente para reagir. A leitura de cada ponto da curva foi realizada em triplicata e a partir das absorbâncias encontradas, a curva obtida foi:

$$Y = 0,1386 + 1,9777x$$

Esta apresentou coeficiente de determinação R² igual 0,9733. Essa curva foi usada para as 12 campanhas de amostragem, sendo que antes da leitura das amostras no UV-vis, em cada campanha, um ponto da curva era lido para verificar a validade da curva.

4.5.5 Leitura das amostras de NO₂ no UV-Vis

A leitura das amostras contendo NO₂⁻ foram realizadas no espectrômetro marca Shimadzu, modelo UV-1800, com duplo feixe, usando o modo Spectrum para observar o comportamento da linha de base da amostra no comprimento de onda de 540 nm. Para isso

foram realizadas varreduras de 190 nm a 600 nm nas amostras analisadas. Foram utilizadas cubeta de quartzo com comprimento de 1 cm.

Os filtros contendo a amostra foram colocados em tubos de fálcon de 15 mL e neles foram adicionados 6 mL de solução reagente. Para extrair todo o nitrito do filtro, foi necessário agitar o tubo para ter a certeza de que todo o nitrito foi consumido pela solução. Em seguida, parte da solução é colocada na cubeta de quartzo e levada ao equipamento UV Vis onde é realizado a leitura da amostra. Amostras com absorbância acima de 2 tiveram que ser diluídas 5 ou 10 vezes da concentração inicial da amostra em um tubo de fálcon de 50 mL.

4.5.6 Aplicação da PCA

Além de encontrar os níveis de NO_2 em cada ponto de amostragem, foi realizado a PCA para agrupar os pontos de amostragem que apresentem similaridade de comportamento com relação as variáveis média de NO_2 nos períodos chuvoso e seco, relação H/W e tráfego de veículos, através de um Gráfico bidimensional.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação geral de NO₂

Os resultados das 360 amostras de NO₂ analisadas neste estudo ao longo de 12 campanhas de coletas nas vias estudadas são mostrados na Tabela 9. A via que apresentou menor concentração média geral foi a 24 de maio (via M) com 19,2 µg.m⁻³ com variação entre 1,6 e 33,6 µg.m⁻³. A Antônio Fiúza (via F) apresentou a maior concentração média com 25,3 µg.m⁻³ com variação entre 1,5 e 55,7 µg.m⁻³. As outras vias apresentaram concentrações médias de 22,4 µg.m⁻³ na Almirante Rubim (via R), 24,3 µg.m⁻³ e na General Sampaio (via S).

As baixas concentrações médias de NO₂ apresentada pela via M, assim como as maiores concentrações média de NO₂ apresentada pela via F, podem estar relacionadas com o fluxo de veículos, pois a via M apresentou tráfego médio diário de 5402 veículos, a menor dentre as vias, enquanto a via F apresentou 12406 veículos diários, indicando que os níveis de NO₂ presentes nas vias podem ser provenientes de fontes veiculares e de reações secundárias a partir da reação do NO com O₃ (LENZI, 2014; CARSLAW, 2015).

Nenhuma das amostras analisadas apresentaram valores acima dos padrões vigentes estabelecidos pelo CONAMA N° 491/2018 (Conselho Nacional de Meio Ambiente) que é de 260 µg.m⁻³/h e por órgãos internacionais como o WHO (World Health Organization) e a EEA (Environmental European Agency) que estabelecem o limite máximo de 200 µg.m⁻³ por hora e a EPA (Environmental Protection Agency) que estabeleceu limite de máximo de 188 µg.m⁻³ por hora.

A literatura mostra que a concentração dos níveis de NO₂ utilizando amostragem passiva variam de uma via para outra de acordo com as características locais dos sítios estudados. Hien, 2014, encontrou uma concentração máxima de 84 µg/m³ na cidade de Hanói, Vietnã, utilizando a amostragem passiva com variação anual estimada entre 45,2 a 79,7 µg/m³ para vias de grande fluxo de veículos e entre 18,7 a 41,2 µg/m³ para vias com acesso a indústrias. Grundström (2014), analisou NO₂ com os amostradores passivos dispostos dentro e fora de copas de árvores localizadas em regiões próximas a rodovia da cidade de Gothenburg, Suécia, obtendo resultados com variação de 12,9 a 47,1 µg/m³. Bari (2015), monitorou NO₂ na província de Alberta, Canadá, entre os períodos de 2006 e 2010, obtendo dados variando de 0,4

a $34,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com média total de $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bozkurt, 2018, obteve concentrações médias de NO_2 entre $18,3$ e $33,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, na cidade de Düzce, Turquia. No Brasil, Campos (2010), encontrou valores médios variando de $3,6$ a $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na cidade de Salvador/BA e de $6,7$ a $11,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ em áreas residências da cidade de Curitiba/PR.

Tabela 9: Valores médios sazonais ($\mu\text{g.m}^{-3}$), concentração mínima e máxima ($\mu\text{g.m}^{-3}$), desvio padrão (sd) de NO_2 nas 12 campanhas realizadas no ano de 2019 nas vias, valores legislados e tráfego médio de veículos por via.

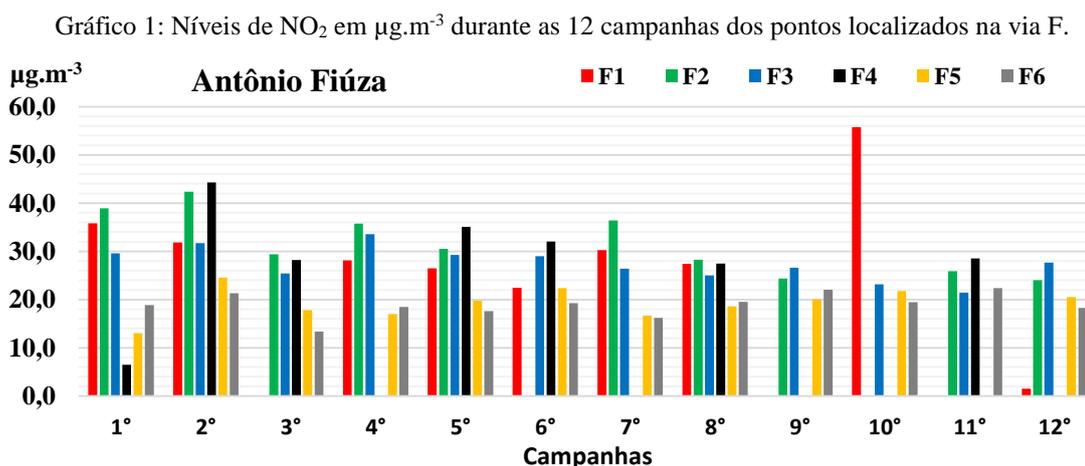
Campanha	Via F			Via R			Via M			Via S			Legislações	
	\bar{x}	Conc. Min-Max	sd	\bar{x}	Conc. Min-Max	sd	\bar{x}	Conc. Min-Max	sd	\bar{x}	Conc. Min-Max	sd	WHO	
1°	23,8	6,5-38,9	13,0	23,5	15,4-31,5	5,9	21,2	16,0-26,2	3,5	25,2	13,2-35,2	6,5	1 HORA	ANUAL
2°	32,7	21,3-44,3	9,2	24,7	18,8-31,5	5,2	20,6	15,0-26,2	3,2	24,7	18,5-38,1	6,6	200 $\mu\text{g.m}^{-3}$	40 $\mu\text{g.m}^{-3}$
3°	22,9	13,4-29,4	7,0	34,0	20,3-45,2	11,1	20,8	14,0-25,7	4,4	25,3	17,4-38,0	6,4		
4°	26,5	17,0-35,7	8,5	27,9	23,1-34,3	4,3	18,8	1,6-28,6	8,7	30,9	22,4-44,6	8,2	EEA	
5°	26,5	17,6-35,1	6,7	22,5	15,6-30,2	5,5	19,4	14,4-27,2	4,3	21,5	14,5-24,5	3,2	1 HORA	ANUAL
6°	25,0	19,2-32,0	5,3	23,4	17,4-32,7	6,1	18,9	14,2-26,2	3,7	26,2	19,4-33,0	4,4	200 $\mu\text{g.m}^{-3}$	40 $\mu\text{g.m}^{-3}$
7°	29,5	16,2-47,7	13,4	20,1	15,6-24,4	3,6	16,8	13,7-22,0	3,1	24,0	14,4-31,5	5,0		
8°	24,4	18,6-27,5	4,3	23,2	17,8-30,7	5,3	19,5	12,1-28,2	5,0	27,5	16,3-31,8	5,1	EPA	
9°	23,3	20,1-26,6	2,8	20,2	13,8-25,9	5,8	20,8	17,1-26,6	3,6	23,7	15,2-32,9	5,5	1 HORA	ANUAL
10°	30,0	19,4-55,7	17,2	16,1	10,7-21,9	4,8	15,5	9,7-21,5	4,4	18,9	11,8-25,5	5,5	188 $\mu\text{g.m}^{-3}$	100 $\mu\text{g.m}^{-3}$
11°	24,6	21,4-28,6	3,3	16,6	10,9-22,7	4,6	19,7	13,8-33,6	6,4	24,2	19,5-26,3	5,0		
12°	21,3	1,5-42,0	14,5	16,1	13,5-20,6	2,8	18,1	13,4-24,3	3,8	20,2	16,1-22,9	2,4	CONAMA	
Média Anual	26,2	1,5-55,7	8,7	22,4	10,7-45,2	7,3	19,2	1,6-33,6	4,8	24,3	11,8-44,6	5,9	1 HORA	ANUAL
Estimativa de Veículos		12406			9679			5402			7907		260 $\mu\text{g.m}^{-3}$	60 $\mu\text{g.m}^{-3}$

Fonte: Fonte: OMS (2005), EPA (2010), EEA (2010), CONAMA (2019).

5.2 Variação sazonal de NO₂ por vias

5.2.1 Via F

O Gráfico 1 mostra as concentrações de NO₂ em $\mu\text{g.m}^{-3}$ em todos os pontos de amostragem localizados na Antônio Fiúza (Via F) durante as 12 campanhas. Nele observamos que F5 e F6 foram os pontos que apresentaram as menores concentrações tanto no período chuvoso como seco e isto pode estar relacionado com a baixa circulação de veículos, principalmente de veículos pesados como o ônibus e caminhões, além disso fatores que podem ter corroborado foi um desvio que ocorreu durante uma obra da prefeitura nessa via nos dias de amostragem (CARSLAW, 2015). As médias para F5 e F6 no período chuvoso foram, respectivamente, de 18,4 e 17,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e no período seco, as médias foram 20,0 e 19,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 9.



Fonte: Autor.

Os pontos F1, F2, F3 e F4 obtiveram, na maioria das campanhas, as maiores concentrações de NO₂, e conseqüentemente as maiores médias em ambos períodos de amostragem. No período chuvoso, F2, F3 e F4, apresentaram respectivamente, médias de 30,6, 29,9 e 35,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Já no período seco, F1, F2 e F4 apresentaram as maiores médias, sendo 29,3, 27,5 e 27,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Tabela 10). Esse comportamento pode estar relacionado com a proximidades desses pontos aos cruzamentos de vias, pois favorece o aumento de circulação de veículos, principalmente de veículos pesados (LIU, 2011; CARSLAW, 2015).

É possível observar ainda no Gráfico 1 que as amostras F1 3º, 9º e 11º campanhas; F2 nas 6º e 10º campanhas; F4 nas 4º, 7º, 9º, 10º e 12º campanhas; e F5 na 11º campanha não

apresentaram dados por que os amostradores foram perdidos (furtados, apedrejados, danificados) durante as etapas amostragens.

Embora F1 tenha apresentado a maior concentração obtida na via, que foi de 55,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ na 10ª campanha, o mesmo também apresentou 1,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$, na 12ª campanha, fazendo com que o desvio padrão anual desses pontos fosse de 14,0 sendo o maior desvio padrão anual dentre os pontos desta via. Ainda de acordo com a Tabela 10, F6 apresentou a menor dispersão de níveis de NO_2 anual, com 2,5. F4 apresentou-se com concentrações muito dispersas no período chuvoso, com desvio padrão de 16,1, já no período seco houve redução nessa variação, apresentando desvio padrão de 2,4. Outro que teve comportamento similar foi F5 que teve redução na variação cerca de 2 vezes menor no período seco.

Tabela 10: Valores médios em $\mu\text{g.m}^{-3}$, concentração mínima e máxima em $\mu\text{g.m}^{-3}$ e desvio padrão de NO_2 nos períodos chuvoso, seco e anual dos pontos da via F.

	Período chuvoso			Período seco			Anual		
	\bar{x}	variação	sd	\bar{x}	variação	sd	\bar{x}	variação	sd
F1	30,6	26,5-35,8	4,2	27,5	1,5-55,7	19,4	28,9	1,5-55,7	14,0
F2	35,4	29,4-42,4	5,5	27,8	24,0-36,4	5,1	31,6	24,0-42,4	6,4
F3	29,9	25,5-33,6	3,0	25,6	21,4-29,0	2,6	27,4	21,4-33,6	3,5
F4	28,5	6,5-44,3	16,1	29,3	27,5-32,0	2,4	28,9	6,5-44,3	11,5
F5	18,4	13,0-24,5	4,2	20,0	16,7-22,4	2,1	19,3	13,0-24,5	3,1
F6	17,9	13,4-21,3	2,9	19,6	16,2-22,4	2,1	18,9	13,4-22,4	2,5

Fonte: Autor.

5.2.2 Via R

O Gráfico 2 mostra as concentrações de NO_2 em $\mu\text{g.m}^{-3}$ em todos os pontos de amostragem da Almirante Rubim (Via R) durante as 12 campanhas. Podemos observar que R1 e R5 são os pontos que apresentam as maiores concentrações desta via, na maior parte das amostragens, exceto nas campanhas 3. Tal fato pode ser explicado pela localização desses pontos estarem próximos a cruzamento de vias.

Embora R1 e R5 tenham apresentados valores acima dos demais, os mesmos não registraram níveis acima de 40 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Em contrapartida R3 e R6, na 3ª campanha quando atingiram os maiores níveis registrados nessa via, sendo 45,2 e 44,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente. Durante essa campanha, a amostragem foi de 14 dias, diferente do restante das campanhas, e

R1	31,9	30,2-34,3	1,5	24,9	20,6-32,7	4,0	27,8	20,6-34,3	4,7
R2	23,2	20,3-29,5	3,8	17,7	12,0-23,7	4,5	20,0	12,0-29,5	4,9
R3	26,6	15,6-45,2	11,2	14,5	10,9-17,4	2,4	20,6	10,9-45,2	9,9
R4	19,4	15,4-21,8	3,0	16,3	12,9-18,2	2,3	17,4	12,9-21,8	2,8
R5	30,5	25,6-40,0	5,6	24,0	16,1-30,7	6,0	27,0	16,1-40,0	6,4
R6	25,8	18,2-44,8	10,8	17,8	10,7-22,8	3,7	21,2	10,7-44,8	8,2

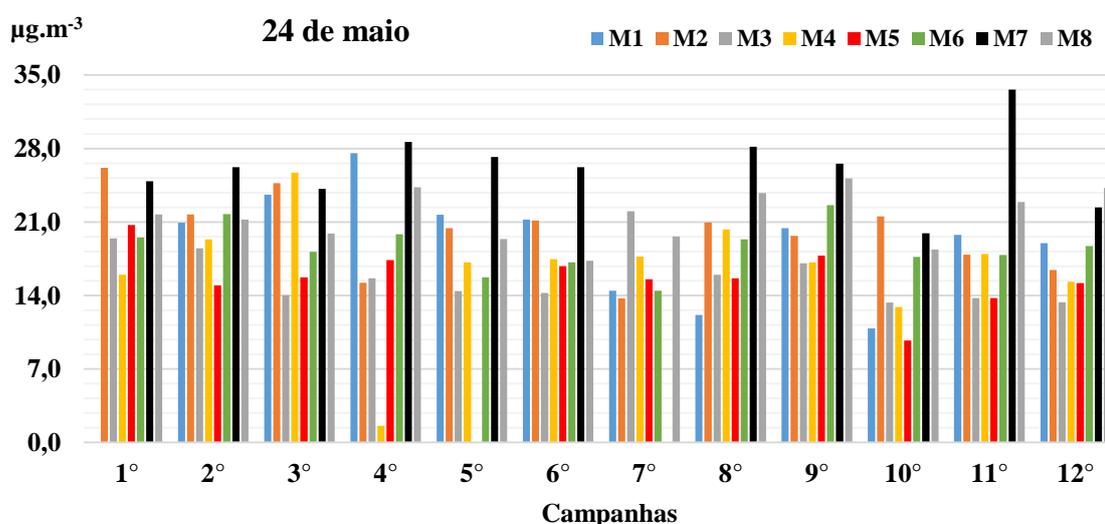
Fonte: Autor.

5.2.3 Via M

O Gráfico 3 mostra as concentrações de NO₂ em µg.m⁻³ em todos os pontos de amostragem da 24 de maio (Via M) durante as 12 campanhas. Nesta, observamos que todos os pontos possuem concentrações abaixo de 28,0 µg.m⁻³, exceto M7 nas campanhas 4, 8 e 12. Observamos também que todos, exceto a 4^o campanha de M4, possui concentrações acima de 7,0 µg.m⁻³.

M7 se destaca dentre os outros pontos por apresentar a maior concentração na maioria das campanhas e isso pode ser explicado por esse ponto estar localizado próximo ao terminal de ônibus e também a um cruzamento de vias contribuindo para a concentração de NO₂ ser maior nessa região da via (CARSLAW, 2015).

Gráfico 3: Níveis de NO₂ em µg.m⁻³ durante as 12 campanhas dos pontos localizados na via M.



As concentrações médias, os valores máximo e mínimo e o desvio padrão de NO₂ µg.m⁻³ dos pontos localizados na via M durante os períodos chuvoso e seco e ao longo do ano

estão mostrados na Tabela 12. Como esperado, devido ao pouco fluxo de veículos, os níveis de NO_2 nos períodos chuvoso e seco foram, respectivamente, entre 1,6 e 28,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e entre 9,7 e 33,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

A maior média apresentada em ambos períodos foi em M7, com 26,2 e 26,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Em ambos períodos os valores de desvio padrão das amostras ficaram abaixo de 5, exceto M4, pois como já citado anteriormente, ela apresentou um valor abaixo do que normalmente se determinava.

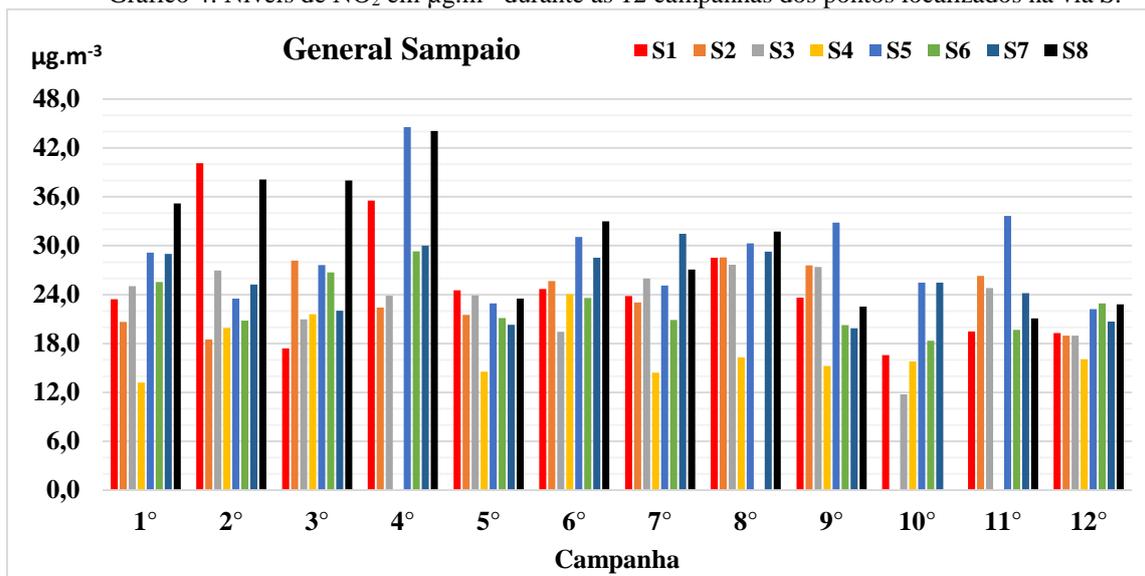
Tabela 12: Valores médios em $\mu\text{g.m}^{-3}$, concentração mínima e máxima em $\mu\text{g.m}^{-3}$ e desvio padrão de NO_2 nos períodos chuvoso, seco e anual dos pontos da via M.

Ponto	Período chuvoso			Período seco			Anual		
	\bar{x}	Min - Máx.	sd	\bar{x}	Min - Máx.	sd	\bar{x}	Min - Máx.	sd
M1	23,5	20,9-27,6	3,0	16,8	10,9-21,2	4,3	19,2	10,9-27,6	5,0
M2	21,6	15,2-26,2	4,3	18,8	13,7-21,5	2,9	20,0	13,7-26,5	3,7
M3	16,4	14,0-19,4	2,4	15,7	13,3-22,0	3,1	16,0	13,3-22,0	2,8
M4	16,0	1,6-25,7	8,9	17,0	12,9-20,9	2,3	16,5	1,6-25,7	5,6
M5	17,2	15,0-20,7	2,6	14,9	9,7-17,8	2,6	15,8	9,7-20,7	2,7
M6	19,0	15,7-21,8	2,2	18,3	14,5-22,6	2,5	18,6	14,5-22,6	2,3
M7	26,2	24,2-28,3	1,8	26,1	19,9-33,6	4,7	26,2	19,9-33,6	3,5
M8	21,3	19,4-24,3	1,9	21,6	17,3-25,2	3,1	21,5	17,3-25,2	2,6

Fonte: Autor.

5.2.4 Via S

O Gráfico 4 mostra as concentrações de NO_2 em $\mu\text{g.m}^{-3}$ em todos os pontos de amostragem da General Sampaio (Via S) durante as 12 campanhas. Nele observamos que os pontos, exceto S1, S5 e S8 no período chuvoso, não atingem concentrações acima de 30 $\mu\text{g.m}^{-3}$, sendo que S1 e S5 estão localizados perto de pontos de ônibus e S8 está localizado em um cruzamento de via e próximo a um terminal de ônibus.

Gráfico 4: Níveis de NO₂ em µg.m⁻³ durante as 12 campanhas dos pontos localizados na via S.

Fonte: Autor.

A partir da 7^o campanha nota-se uma queda nos níveis de NO₂ em S8, pois foram iniciadas nesse momento a realização de obras na praça da estação, fazendo com que o transito de veículos na via fosse reduzido.

A Tabela 13 mostra a média durante o período, a amplitude de concentração e o coeficiente de variância de NO₂ obtido na via S. a maior média no período chuvoso foi apresentado em S8 com 33,7 µg.m⁻³, como esperado, e no período seco foi S5 com 28,7 µg.m⁻³.

Tabela 13: Valores médios em µg.m⁻³, concentração mínima e máxima em µg.m⁻³ e desvio padrão de NO₂ nos períodos chuvoso, seco e anual dos pontos da via S.

Ponto	Período chuvoso			Período seco			Anual		
	\bar{x}	Min - Máx.	sd	\bar{x}	Min - Máx.	sd	\bar{x}	Min - Máx.	sd
S1	25,2	17,4-35,5	7,5	22,3	16,6-28,5	4,1	23,4	16,6-35,5	5,4
S2	22,2	18,5-28,5	3,6	25,0	18,9-28,6	3,5	23,8	18,5-28,6	3,7
S3	24,1	21,0-27,0	2,2	22,3	11,8-27,6	5,8	23,1	11,8-27,6	4,6
S4	17,3	13,2-21,6	4,1	17,0	14,6-24,0	3,5	17,1	13,2-24,0	3,5
S5	29,6	12,9-44,6	8,8	28,7	22,2-35,7	4,4	29,0	22,2-44,6	6,2
S6	24,7	20,8-29,3	3,7	20,9	18,3-23,6	2,0	22,7	18,3-29,3	3,4
S7	25,3	20,3-30,0	4,2	25,6	19,9-31,5	4,4	25,5	19,9-31,5	4,1
S8	33,7	23,5-38,1	6,9	26,4	21,1-33,0	5,1	29,3	21,1-38,1	6,7

Fonte: Autor.

5.3 Influência dos dados meteorológicos e razão H/W das vias

De acordo com os dados obtidos das estações meteorológicas do INMET e da FUNCEME a temperatura média das 12 campanhas foi de 26,72°C, salvo excesso uma única campanha obteve média de 22,9°C com ventos soprando majoritariamente das direções sudeste e leste. Entretanto, a umidade (%), a velocidade do vento (km/h) e a precipitação (mm) em cada campanha tiveram variações notáveis e tais valores são mostradas na Tabela 14, juntamente com a média geral de NO₂ em µg.m⁻³, por campanha, em cada via estudada. Como pode ser observado, a média da umidade e da precipitação foram diminuído gradativamente ao longo do período de amostragem, enquanto que a velocidade média do vento foi aumentando caracterizando os períodos chuvoso e seco da cidade de Fortaleza (MOURA, 2015).

Tabela 14: Valores médios da umidade em %, velocidade do vento em km/h durante as 12 campanhas.

Variáveis	Período Chuvoso						Período Seco						Média	
	1°	2°	3°	4°	5°	Média	6°	7°	8°	9°	10°	11°		12°
Umidade (%)	90,0	86,9	85,8	82,3	76,3	84,3	74,1	71,8	68,2	66,0	66,7	66,6	65,8	68,5
Vel. Vento (km/h)	4,4	4,6	5,9	6,5	7,4	5,8	8,0	9,2	10,7	11,8	12,2	12,0	11,1	10,6
Temperatura (°C)	26,4	26,8	22,9	27,1	26,9	26,0	26,6	26,6	26,7	27,1	27,3	27,4	27,8	27,1
Precipitação (mm)	13,8	10,7	17,9	10,1	9,6	12,4	6,2	2,7	0,9	0,5	0,5	0,4	0,0	1,9
x de NO ₂ Via F (µg.m ⁻³)	23,8	32,7	22,9	26,5	26,5	26,6	25,0	29,5	24,4	23,3	30	24,6	21,3	25,5
x de NO ₂ Via R (µg.m ⁻³)	23,5	24,7	34,0	27,9	22,5	26,5	23,4	20,1	23,2	20,2	16,1	16,6	16,1	19,3
x de NO ₂ Via M (µg.m ⁻³)	21,2	20,6	20,8	18,8	19,4	20,0	18,9	16,8	19,5	20,8	15,5	19,7	18,1	18,5
x de NO ₂ Via S (µg.m ⁻³)	25,2	24,7	25,3	30,9	21,5	25,3	26,2	24	27,5	23,7	18,9	24,2	20,2	23,6

Fonte: Inmet, 2019; Funceme, 2019.

Os resultados obtidos mostraram que durante o período chuvoso os níveis de NO₂ são levemente maiores que no período seco. Entretanto na via R apresentou uma maior diferença 26,5 µg.m⁻³ a 19,3 µg.m⁻³. Essa pequena redução de NO₂ para o período seco em relação aos níveis obtidos no período chuvoso podem ser consistentes com uma redução da velocidade dos automóveis, elevado engarrafamento e diminuição de reações secundários (ARBEX, 2012; DRUMM, 2013). Os parâmetros meteorológicos (umidade, temperatura, velocidade do vento e a precipitação de chuvas) também podem ter contribuído para tais níveis de NO₂.

Para isso foi elaborada uma matriz de correlação de Pearson para verificar a influência da umidade relativa (UR), da velocidade do vento (VV), da precipitação (PP) e da temperatura (T) com os níveis de NO₂ obtidos em cada via (Tabela 15). Nela verificamos que a correlação da UR e da PP com a concentração de NO₂ foram positivas em todas as vias, com destaque para a via R. Entretanto, VV apresentou correlação negativa com os níveis de NO₂, com destaque, também, para via R. Com relação a T, a correlação foi negativa nas vias, exceto

na via F. A partir do que foi mostrado pela matriz, exceto para a via F, o aumento nos valores da UR e PP juntamente com a redução da VV e da T, favorece no aumento discreto das concentrações de NO₂, principalmente na via R.

Tabela 15: Matriz de correlação de Pearson entre a umidade (U), velocidade do vento (VV), precipitação (PP) e temperatura (T) com as concentrações média de NO₂ das vias estudadas.

	UR	VV	PP	T	NO ₂ Via F	NO ₂ Via R	NO ₂ Via M	NO ₂ Via S
UR	1							
VV	-0,976	1						
PP	0,941	-0,917	1					
T	-0,519	0,461	-0,707	1				
NO ₂ Via F	0,193	-0,206	0,030	0,169	1			
NO ₂ Via R	0,753	-0,741	0,855	-0,807	-0,063	1		
NO ₂ Via M	0,526	-0,504	0,533	-0,372	-0,370	0,522	1	
NO ₂ Via S	0,437	-0,445	0,371	-0,228	-0,077	0,635	0,418	1

A literatura relata que as baixas umidade relativa e velocidade do vento favorecem no aumento dos níveis de NO₂ enquanto que a ocorrência de precipitação e o aumento da velocidade do vento podem favorecer na redução dos níveis de NO₂ (MONTE, 2016; KAMIŃSKA, 2019). O aumento da temperatura perto da superfície, principalmente durante o verão, pode aumenta a cinética dos gases e conseqüentemente melhorar a mistura vertical, contribuindo na redução das concentrações NO₂ na atmosfera mais baixa (HAN, 2011). Além das condições meteorológicas, as reações químicas secundárias do NO₂ com oxidantes fotoquímicos (O₃, NO, radicais hidroxilas, nitrato de peroxiacetila (PAN), compostos orgânicos voláteis (COV's), dentre outros) que ocorrem nas camadas mais baixas da atmosfera e a morfologia da via normalmente influenciam nas concentrações de NO₂ (HAN, 2011; GASMI, 2017).

Em comparação com os resultados obtidos na literatura, um estudo realizado na cidade de Dhahran, Arábia Saudita mostrou que a concentração de NO₂ é fortemente afetado pela emissão de tráfego e fotoquímica. A temperatura do ar ambiente e a velocidade do vento apresentaram coeficientes de correlação negativos com as concentrações de NO₂ enquanto a umidade relativa do ar apresenta coeficiente de correlação positivo (GASMI, 2017). Em Mato Grosso do Sul, Brasil, um estudo obteve correlações negativas entre umidade relativa e velocidade do vento com a concentração de NO₂ e correlação positiva entre temperatura e concentração de NO₂ (SOUZA 2018).

Com relação a morfologia da via os valores médios da razão H/W para as vias F, R, M e S, foram 0,45, 0,23, 0,50 e 0,55, respectivamente. Segundo a classificação simplificada de formas urbanas distintas, a razão H/W com valores entre 0,2 e 0,6 e com área ocupada por edificações de 70 a 90% são vias altamente desenvolvida, com baixa ou média densidade urbana, com grandes edifícios baixos (OKE, 2006). Tal descrição confirma com as vias

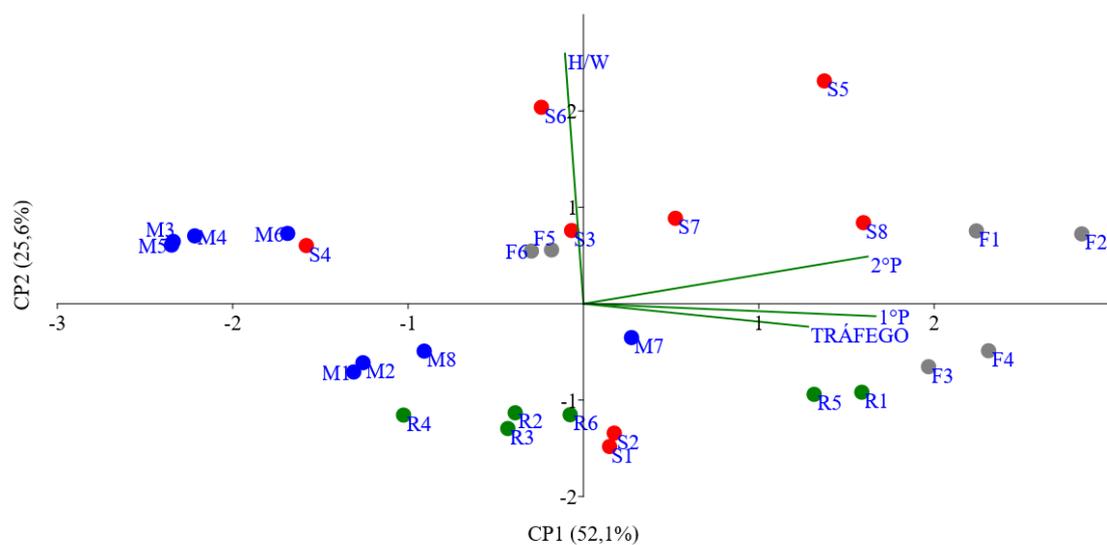
estudadas, pois nessa há a presença de centros comerciais, restaurantes e estacionamentos. Os resultados nos mostraram ainda que mesmo os ventos soprando perpendicularmente em relação a direção da via, não houveram discrepâncias de concentração em um dos lados da via, o que foi contrário ao citado pela literatura. É importante relatar que a influência dos parâmetros meteorológicos e da morfologia nos níveis de NO_2 requer um estudo mais detalhado com o uso de estações meteorológicas no local de amostragem.

5.4 Análise da Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais dos pontos de amostragem das 4 vias analisadas relacionou a média de concentração de NO_2 durante as 12 campanhas, estimativa média do tráfego de veículos e a razão H/W onde estavam dispostos os pontos de amostragem (Gráfico 5).

A variância das 4 componentes principais (CP) analisadas CP1, CP2, CP3 e CP4 são, respectivamente, 52,1%, 25,6%, 16,7% e 5,6%. Esses resultados mostram que duas componentes principais (CP1 e CP2) explicam 77,7% dos casos estudados. A CP1, representada pelo eixo X, indica que os pontos na direção positiva deste eixo têm grande influência das variáveis Média de NO_2 nos períodos chuvoso (1°P) e seco (2°P), pois ambas possuem *Loading* (peso) de 0,63 e 0,61, respectivamente, enquanto que os *Loadings* para altimetria e tráfegos são de -0,04 e 0,48, respectivamente. Já a CP2, representado pelo eixo Y, indica que o seu eixo positivo tem grande influência da variável altimetria, com *Loading* de 0,98.

Gráfico 5: PCA com as componentes principais CP1 e CP2



Fonte:

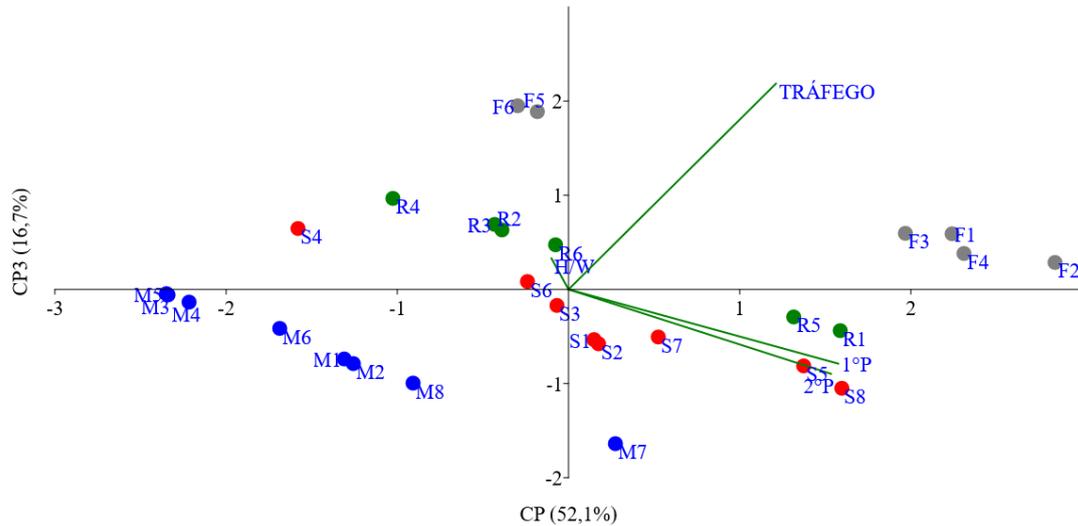
Autor.

No Gráfico 5, os pontos azuis são pertencentes a via M, os pontos vermelhos são pertencentes a via S, em cinza são pontos da via F e em verde os da via R. Nota-se que todos os pontos da via M, exceto M7, ficaram no eixo negativo da componente principal 1, indicando que eles apresentaram valores de NO_2 abaixo da média geral em ambos períodos, que foram de $24,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $21,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, para 1ºP e 2ºP, respectivamente. Isso comprova o que foi citado no item 5.3.3, que devido ao fluxo de veículos mais baixo que as outras vias analisadas, a via M apresentou os menores níveis de NO_2 . É notório observar também que todos os pontos da via R estão no eixo negativo da componente principal 2, indicando que apresentaram a relação H/W abaixo da média geral que foi de 0,4. Os pontos da via F, apresentaram-se, em sua maioria, exceto os pontos F5 e F6, no eixo positivo da componente principal 2, indicando que esses pontos apresentaram níveis de NO_2 em ambos períodos e tráfegos de veículos acima da média geral. Os pontos da via S não apresentaram agrupamentos em uma região específica do Gráfico.

Aplicando a PCA com a CP1 e a CP3, obtemos o Gráfico 6. Neste Gráfico, a porcentagem de variância total (%) dos dados das duas componentes principais (CP) são explicados por 68,8% dos casos, sendo a CP1 representada no eixo X e a CP3 no eixo Y. Devido ao alto Loading apresentado pela variável Tráfego na CP3, que foi de 0,87, os pontos foram agrupados de acordo com a média de veículos que trafegam na via por dia, com média geral de 8535 veículos. Com isso observamos, que embora a variância total desse Gráfico seja menor que a anterior, todas as amostras foram separadas por vias, sendo os da via F os de maiores valores e os da via M os de menores valores de tráfego. Observamos também nesse Gráfico que

os pontos F1, F2, F3, F4, R1, R5, S5, S8 e M7 estão na região positiva das variáveis média de NO_2 nos períodos chuvoso e seco, ou seja, apresentaram os maiores valores para essas variáveis.

Gráfico 6: PCA com as componentes principais CP1 e CP3

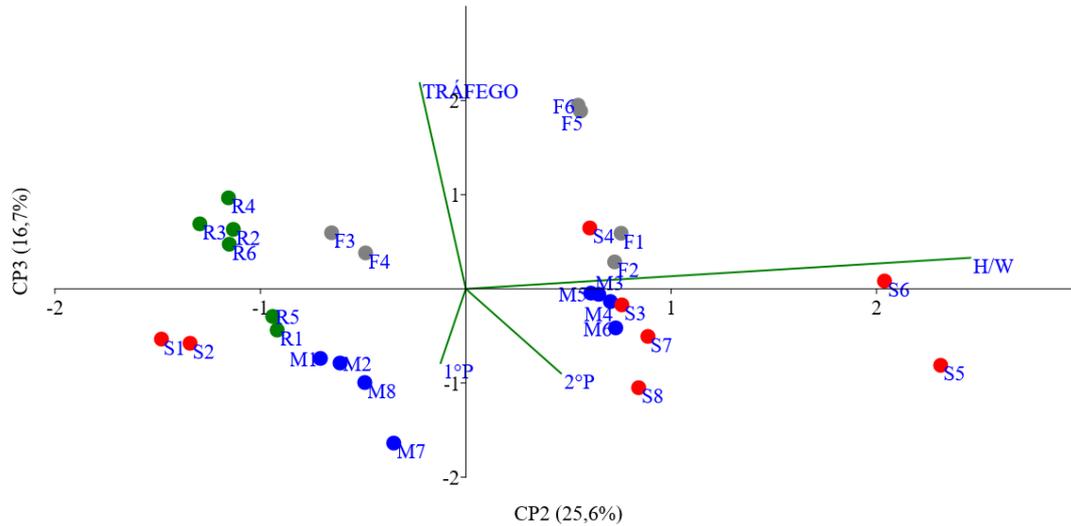


Fonte: Autor

Aplicando a PCA com a CP2 e a CP3, obtemos o Gráfico 7, na qual a porcentagem de variância total dos dados são explicados por 42,3% dos casos, sendo a CP2 representada pelo eixo Y e a CP3 pelo eixo X. A variável que apresentou maior Loading na CP2 foi a relação H/W e na CP3 foi a variável tráfego de veículos. Deste Gráfico podemos observar que os pontos da via F estão todos situados no eixo positivo da CP3, indicando que eles apresentaram maior fluxo de veículos dentre as vias estudadas, confirmando o que foi descrito no Gráfico 6, com relação ao CP2, F3 e F4 estão no eixo negativo, indicando a baixa relação H/W. Entretanto os outros pontos desta via estão no eixo positivo da CP2.

Os pontos da via R estão agrupados no eixo negativo da CP2 indicando a baixa relação H/W, como citado no Gráfico 5. Já os pontos da via M estão todos localizados no eixo negativo da CP3, indicando o menor fluxo de veículos dentre as vias estudadas, como mostrado também pelo Gráfico 6. Tanto no Gráfico 5 como no Gráfico 6, os pontos pertencentes a via S estão mais dispersos dentre as vias, indicando que os pontos desta via não apresentam similaridade entre a amostras.

Gráfico 7: PCA com as componentes principais CP2 e CP3.



Fonte: Autor

Analisando os resultados segundo a sazonalidade foi possível observar que a média de NO_2 obtida durante o período chuvoso foi superior ao período seco, onde a Almirante Rubim apresentou maior diferença nas médias, de $26,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ na estação chuvosa e $19,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ na estação seca. As demais obtiveram médias no período chuvoso e seco, respectivamente, de $26,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $25,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ na Antônio fiúza; $20,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $18,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ na 24 de maio; e $25,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $23,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ na General Sampaio.

A matriz de correlação de Pearson aplicada para verificar a influência das condições meteorológicas com os níveis de NO_2 mostrou que a umidade relativa e a precipitação obtiveram correlação positiva com a concentração de NO_2 em todas as vias analisadas, com o coeficiente de correlação $r > 0,7$ na Almirante Rubim e também mostrou que temperatura e velocidade do vento apresentaram correlação negativa com a concentração de NO_2 em todas as vias.

A análise de componentes principais aplicadas nas médias de concentração de NO_2 no período chuvoso, no período seco, no tráfego de veículos de veículos e da razão h/w indicou que as componentes CP1, CP2 e CP3 explicam 94,4% dos casos estudados e que cada ponto da via possuem uma característica diferente, mesmo quando se compara pontos de mesmo setor ou na mesma faixa de circulação. Portanto não houve separação dos pontos por via quando aplicada a CP1 e CP2, mas apresentam nítida variação quando aplicadas a CP1 e CP3.

5.5 Comparação com a literatura

É notório que diversas agências e órgãos ambientais de diversas partes do mundo monitoram a qualidade do ar de suas respectivas regiões utilizando métodos oficiais e equipamentos sofisticados e caros. Porém, a literatura relata a utilização da amostragem passiva como método alternativo, devido ao seu baixo custo e fácil manuseio e que corrobora com os métodos automáticos que monitoram as concentrações dos poluentes atmosféricos, em especial o NO_2 .

De uma forma geral, este trabalho buscou uma relação entre os dados obtidos com o de trabalhos existentes na literatura, como mostrado na tabela 16. Campos, em 2006 e em 2010, utilizou a mistura de KI e KOH em metanol como solução absorvedora de NO_2 em seus amostradores passivos obtendo concentração variando entre 2,3 e $12 \mu\text{g.m}^{-3}$, nas cidades de Camaçari/BA, Curitiba/PR e Salvador/BA. Outros autores usaram a Trietanolamina (TEA) como solução absorvedoras, porém com dimensões dos amostradores diferentes.

Civan, 2015 e Castañeda 2020 utilizaram amostradores com 71 mm de comprimento e 11 mm de diâmetro interno e obtiveram, respectivamente, concentrações de NO_2 que atingiram $166,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ na região industrial da Turquia e $70,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ em na cidade de Barranquilla, na Colômbia. Silva, 2006 e Hien, 2014, obtiveram diferentes faixas de concentração ao monitorar o NO_2 em vias de diferentes características. Bozkurt, 2018, obteve diferentes concentrações médias de NO_2 em cada estação do ano em Düzce, Turquia. A estação telemétrica automática da SEUMA, localizada no bairro Alto Alegre, em Fortaleza/CE obteve média $28,0 \mu\text{g.m}^{-3}$. Já presente trabalho obteve uma discreta variação sazonal de NO_2 o que pode ser explicado pela estabilidade da concentração de tal poluente na cidade de Fortaleza/CE.

Diante disso podemos verificar a viabilidade e o potencial de uso dos amostradores passivos utilizando diferentes metodologias e que os resultados desta pesquisa quando comparado ao método de monitoramento telemétrico usado pela SEUMA e com alguns trabalhos são bem próximos apesar de que uma comparação direta entre os métodos seja difícil, devido à utilização de diferentes condições experimentais.

Tabela 16: Estudos realizados para medições de NO₂ utilizando a amostragem passiva e a concentração média de NO₂ encontrada pela estação telemétrica de monitoramento da qualidade do ar em Fortaleza/CE.

Autor/Ano	Tempo de amostragem	Local de amostragem	Dimensões do amostrador	Solução absorvedora	Faixa de concentração de NO ₂ encontrada ou média
Tashiro (2002)	19 campanhas de 1 semana; De maio de 1996 a abril de 1997	Lima-Peru	Amostrador tipo emblema 10 mm de comprimento e diâmetro de 50 mm	Trietanolamina (TEA)	(17 ppb) 32,0 a (28ppb) 52,6 µg.m ⁻³
Campos (2006)	Duas semanas	Salvador/BA-Brasil; Camaçari/BA-Brasil	Amostrador tipo tubo 12 mm de altura; 21 mm de diâmetro interno; 25 mm de diâmetro externo	Solução de KI + KOH em metanol	2,3 a 11 µg.m ⁻³
Silva (2006)	2 campanhas de 7 dias; Em 2000	São Paulo/SP-Brasil	Amostrador tipo tubo; 71 mm de comprimento e 9,3 mm de diâmetro	Trietanolamina (TEA)	Vias de baixo tráfego: 42,0 a 53,0 µg.m ⁻³ Vias de alto tráfego: 56,0 a 71,0 µg.m ⁻³
Campos (2010)	2 campanhas de 14 dias	Salvador/BA-Brasil; Curitiba/PR-Brasil	Amostrador tipo tubo; 12 mm de altura; 21 mm de diâmetro interno; 25 mm de diâmetro externo	Solução de KI + KOH em metanol	Salvador: 3,6 a 12,0 µg.m ⁻³ Curitiba: 6,7 a 11,0 µg.m ⁻³
Ramadan (2010)	2 campanhas de 14 dias; Em 2005	Sul do Kuwait	Amostrador passivo difuso da IVL	-----	7,4 a 18,6 µg.m ⁻³
Hien (2014)	2 campanhas de 26 dias; Em 2007	Hanoi-Vietnã	Amostrador tipo tubo da PASSAM; 73,5 mm de comprimento e 9,8 mm de diâmetro	Trietanolamina (TEA)	Fundo da cidade: 17,9 a 65,9 µg.m ⁻³ ; Vias de grande tráfego: 45,2 a 79,7 µg.m ⁻³ ; Vias de Acesso industrial: 18,7 a 41,2 µg.m ⁻³ ; Zona rural: 12,8 a 22,2 µg.m ⁻³
Grundström (2014)	6 campanhas de 7 dias; Em 2010	Gothenburg-Suécia	Amostrador passivo difuso da IVL	-----	Dossel interno da arvore: 20,1 a 42,6 µg.m ⁻³ Dossel Externo: 21,6 a 47,1 µg.m ⁻³
Civan (2015)	5 campanhas de 7 dias; Entre 2005 e 2007	Região industrial da Turquia Ocidental	Amostrador tipo tubo da GRADKO; 71 mm de comprimento e 11 mm de diâmetro interno	Trietanolamina (TEA)	0,7 a 166,0 µg.m ⁻³
Bozkurt (2018)	4 campanhas de duas semanas; Primavera, verão, outono e inverno;	Düzce-Turquia	Amostrador tipo tubo; 25 mm de comprimento e 20 mm de diâmetro	-----	Média no outono: 18,7 µg.m ⁻³ ; Média no inverno: 33,8 µg.m ⁻³ ; Média na Primavera: 24,2 µg.m ⁻³ Média no verão: 18,3 µg.m ⁻³
Castañeda (2020)	Duas semanas Em 2019	Barranquilla-Colômbia	Amostrador tipo tubo da GRADKO; 71 mm de comprimento e 11 mm de diâmetro interno	Trietanolamina (TEA)	0,57 a 70,3 µg.m ⁻³
Estação Telemétrica	De janeiro a junho de 2020	Fortaleza/CE	Amostragem automática	-----	Média de 28,0 µg.m ⁻³
O presente trabalho	12 campanhas de 21 dias Período chuvoso e período Seco	Fortaleza/CE	Amostrador tipo tubo; 25 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro	Solução de KI + KOH em metanol	P. chuvoso: 1,6 a 50,1 µg.m ⁻³ ; média de 24,8 µg.m ⁻³ P.seco: 1,5 a 55,7 µg.m ⁻³ ; média de 21,7 µg.m ⁻³

Fonte: TASHIRO, 2002; CAMPOS, 2006; SILVA, 2006; CAMPOS, 2010; RAMADAN, 2010; HIEN, 2014; GRUNDSTRÖM, 2014; CIVAN, 2015; BOZKURT, 2018; CASTEÑEDA, 2020; SEMACE, 2020.

6 CONCLUSÃO

Diante dos resultados observados ao longo desta pesquisa podemos considerar que a amostragem passiva é eficiente para estimar os níveis de NO_2 de forma simultânea em vias comerciais na cidade de Fortaleza/CE. Além disso, podemos considerar uma metodologia alternativa, viável, de abrangência espacial e de baixo custo, que corrobora com uma boa rede automática de monitoramento da qualidade do ar em grandes cidades para geração de dados.

Os vários resultados e discussões gerados no presente trabalho espera ter contribuído com uma fonte de dados até então inexistentes a respeito dos níveis de NO_2 em vias de grande tráfego de Fortaleza, e espera sobre tudo, contribuir para o desenvolvimento de pesquisas futuras na área de poluição atmosféricas por fontes móveis.

É importante salientar que os resultados observados ao longo desta pesquisa devem ser encarados como indicativos e não conclusivos, pois o monitoramento mais amplo se faz necessário para que conclusões possam ser elaboradas.

7 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Visando a continuidade, otimização e ampliação da pesquisa, apresentam-se as seguintes sugestões.

- Realizar a leitura das 1.080 amostras dos outros parâmetros trabalhados neste estudo (SO₂, H₂S e O₃);
- Realizar um monitoramento mais amplo com no mínimo dois anos de amostragem para uma gama dados não só de NO₂ mais de todos os parâmetros legislados pela resolução Conama 491;
- Validar a metodologia de amostragem passiva para NO₂, O₃, SO₂ e H₂S com sensores remotos;
- Realizar estudos dos perfis verticais e horizontais de concentração;
- Realizar estudos dos níveis de concentração de NO₂, O₃, SO₂, H₂S, CO, CO₂, PM 2,5; PM 10 e suas influências no IQA;
- Realizar estudos das contribuições das vias de tráfego nos níveis de concentração de NO₂, O₃, SO₂ e H₂S, CO, CO₂, PM 2,5, PM 10 e suas influências no IQA;
- Realizar palestras, minicursos para uma ampla discussão sobre os resultados e seus possíveis impactos na saúde e meio ambiente;
- Ampliar a malha amostral de monitoramento utilizando amostradores passivos buscando bairros e regiões da cidade que tenham diferentes fluxos de veículos bem como a área que possuam instalações industriais.

REFERENCIAS

- AGUIAR, L. F. M. C.; SILVA, M. V. C.; GANDU, A. W.; ROCHA, C. A.; CAVALCANTE, R. M. Caracterização de Cânions Urbanos e seus Efeitos Climáticos em Área com Intenso Processo de Verticalização na Cidade de Fortaleza, Ceará. **Revista Brasileira de Geografia Física**, [s.l], v.10, n. 4, p. 1046-1058, 2017.
- ANP. **Especificações dos Combustíveis de Referência Utilizados nos Ensaios de Avaliação de Consumo de Combustível e de Emissões Veiculares para a Homologação de Veículos Automotores Novos**. Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP n° 764 de 20 de dezembro de 2018.
- ARÁNGUEZ, E.; ORDÓÑES, J. M.; SERRANO, J.; ARAGONÉS, N.; FERNÁNDEZ-PARTIER, R.; GANDARILLAS, A.; GALÁN, I. Contaminantes Atmosféricos y Su Vigilancia. **Revista Española de Salud Pública**, Madrid, v. 73, n. 2, p. 123-132, 1999.
- ARBEX, M. A.; SANTOS, U. P.; MARTINS, L. C., SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L. F. A Poluição do Ar e o Sistema Respiratório. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, São Paulo, vol. 38, n. 5, p. 643-655, 2012.
- ARNOLD, J. H. Studies in Diffusion: Estimation of Diffusivities in Gaseous Systems. **Industrial and Engineering Chemistry**, Massachusetts, p. 1091-1095, 1930.
- ARNOLDSSON, K.; MAGNUSSON, R.; HÄGGLUND, L.; LEJON, C.; WINGFORDS, H. Initial Evaluation of an Axial Passive Sampler for PAHs and OPAHs Using Substrates with and Without Gas Sampling Capacity and Varying Diffusion Distances. **Atmospheric Pollution Research**, Umea, v. 6, p. 673-681, 2015.
- AYERS, G. P.; KEYWOOD, M. D.; GILLET, R.; MANINS, P. C.; MALFROY H.; BARDSLEY, T. Validation of Passive Diffusion Samplers for SO₂ and NO₂. **Atmospheric Environment**, [s.l], v. 32, n. 20, p. 3587-3592, 1998
- AZEVEDO, B. B.; ANZANELLO, M. J. Agrupamento de Trabalhadores com Perfis Semelhantes de Aprendizado Apoiado em Análise De Componentes Principais. **Gestão & Produção**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 35-52, 2015.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4.ed, Bookman, 2011.
- BARRY, R. G.; CHORLEY, R. J. **Atmosfera, Tempo e Clima**. 9. Ed, Porto Alegre, Bookman, 2013.
- BARI, A.; CURRAN, R. L. T.; KINDZIERSKI, W. B. Field Performance Evaluation of Maxxam Passive Samplers for Regional Monitoring of Ambient SO₂, NO₂ and O₃ Concentrations in Alberta, Canada. **Atmospheric Environment**, [s.l], v. 114, p. 39-47, 2015.
- BENDER, A. P.; DZIEDZIC, M. Dispersão De Poluentes Nos Eixos Estruturais em Curitiba (PR), Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.23, n.3, p. 527-534, 2014.
- BOZKURT, Z.; UZMEZ, Ö. Ö.; DÖĞEROĞLU, T.; ARTUN, G.; GAGA, E. O. Atmospheric Concentrations of SO₂, NO₂, Ozone and VOCS in Düzce, Turkey Using Passive Air Samplers: Sources, Spatial and Seasonal Variations and Health Risk Estimation. **Atmospheric Pollution Research**, [s.l], v. 9, ed.6, p. 1146-1156, 2018.
- BREUER, M. A.; BURGARD, D. A. Bridge-Based Remote Sensing of NO_x Emissions from Locomotives. **Atmospheric Environment**, [s.l], v. 198, p. 77-82, 2019.
- BRASIL, **Ministério do Meio Ambiente**, Resolução n° 491, de 19 de novembro de 2019, CONAMA, 2018.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZVA, J. C.; BARROS, M. T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução a Engenharia Ambiental: O desafio do Desenvolvimento Sustentável**. 2. Ed, Prentice Hall Brasil, 2005.

CAMPOS, V. P; CRUZ, L. P. S.; ALVES, E. M.; SANTOS, T. S.; SILVA, A. D.; SANTOS, A. C. C.; LIMA, A. M. V.; PAIXÃO, C. S.; SANTOS, D. C. M. B.; BRANDÃO, D. S.; ANDRADE, E. J. S.; MOREIRA, J. I.; CONCEIÇÃO, K. C. S.; RAMOS, M. S.; PONTES, M. C. G.; AMARAL, M. F.; MATTOS, R. 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**, [s.l], v. 29, n. 4, p. 872-875, 2006.

CAMPOS, V.; PASSOS, L.; GODOI, R. H.M.; GODOI, A. F. L.; TAVARES, T. M. Development and Validation of Passive Samplers for Atmospheric Monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in Tropical Areas. **Microchemical Journal**, [s.l], v. 96, ed. 1, p. 132-138, 2010.

CANÇADO, J. E. D.; BRAGA, A.; PEREIRA, L. A. A.; ARBEX, M. A.; SALDIVA, P. H. N.; SANTOS, P. S. Repercussões Clínicas da Exposição à Poluição Atmosférica. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, [s.l], v. 32, suplementar 1, S5-S11, 2006.

CARVALHO, C. H. R. Emissões Relativas De Poluentes do Transporte Urbano. **Boletim Regional, Urbano e Ambiental**, [s.l], n.5, 2011.

CARSLAW, D. C.; MURRELLS, T. P.; ANDERSSON, J.; KEENANC, M. **Have Vehicle Emissions of Primary NO₂ Peaked**. Faraday Discussions, [s.l], 2015.

CASTAÑEDA, D. A.; PAOLI, F.; GAMERO, W. B. M.; MEDONZA, M.; PARODY, A.; MATURANA, A. Y.; TEIXEIRA, E. C. Assessment of the NO₂ Distribution and Relationship with Traffic Load in the Caribbean Coastal City. **Science of Total Environment**. [s.l], v. 720, 2020.

CIVAN, M. Y.; ELBIR, T.; SEYFIOGLU, R.; KUNTASAL, Ö. O.; BAYRAM, A.; DOGAN, G.; YURDAKUL, S.; ANDIÇ, Ö.; MÜEZZINOGLU, A.; SOFUOGLU, S. C. PEKEY, H.; PEKEY, B.; BOZLAKER, A.; ODABASI, M.; TUNCEL, G. Spatial and Temporal Variations in Atmospheric VOCs, NO₂, SO₂, and O₃ Concentrations at a heavily Industrialized Region in Western Turkey, and Assessment of the Carcinogenic Risk Levels of Benzene. **Atmospheric Environment**, [s.l], v. 103, p. 102-113, 2015.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 406-411, 2002.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. Métodos de Amostragem e Análise para Compostos Reduzidos de Enxofre Atmosférico. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, 1180-1189, 2008.

DAVIS, J.C. **Statistics and Data Analysis in Geology**. 3 ed. John Wiley & Sons. 1986.

DITA, P. A.; DIAS, J. W. C. **Método do Arsenito de Sódio para a Determinação de Dióxido de Nitrogênio na Atmosfera: Método Equivalente Designado pela US EPA – N° EQN-1277-026**. Rio de Janeiro, Energética, rev. 1, 2016.

DRUMM, F. C.; GERHARDT, A. E.; FERNANDES, G. D.; CHAGAS, P.; SUCOLOTTI, M. S.; KEMERICH, P. D. C. Poluição Atmosférica Proveniente Da Queima De Combustíveis Derivados Do Petróleo Em Veículos Automotores. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18 n. 1, p. 66-78, 2013.

DUAN, Y.; LIAO, Y.; LI, H.; YAN, SIYU.; ZHAO, Z.; YU, S.; FU, Y.; WANG, Z.; YIN, P.; CHENG, J.; JIANG, H. Effect of Changes in Season and Temperature on Cardiovascular Mortality Associated with Nitrogen Dioxide Air Pollution in Shenzhen, China. **Science of the Total Environment**, [s.l], v. 697, n. 20, 2019.

- FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R.; POLITO, W. L.; MÓDOLO, D. L. Análise por Cromatografia Gasosa de BTEX nas Emissões de Motor de Combustão Interna Alimentado com Diesel e Mistura Diesel-Biodiesel (B10). **Química Nova**, [s.l.], v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.
- FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. Editora Unicamp, p. 1045-1047, 2015.
- FREEDMAN, B. **Environmental Ecology: The Ecological Effects of Pollution, Disturbance, and Other Stresses**. Academic Press, ed. 2, p. 1-10, cap. 1, 1995.
- GASMI, K.; ALJALAL, A.; AL-BASHEER, W.; ABDULAH, M. Analysis of NO_x, NO and NO₂ ambient levels in Dhahran, Saudi Arabia. **Urban Climate**, [s.l.], 2017.
- GASTALDI, M.; MENEGUZZER, C.; ROSSI, R.; LUICA, L. D.; GECHELE, G. Evaluation of air Pollution Impacts of a Signal Control to Roundabout Conversion using Microsimulation. **Transportation Research Procedia**, [s.l.], v. 3, p. 1031 – 1040, 2014.
- GHOZILAKI, M. G. HEIBATI, B.; NADDAFI, K.; KLOOG, I.; CONTI, G. O.; POLOSA, R.; FERRANTE, M. Evaluation of Chronic Obstructive Pulmonary Disease (COPD) attributed to atmospheric O₃, NO₂, and SO₂ using Air Q Model (2011–2012 year). **Environmental Research**, [s.l.], v. 144, p. 99–105, 2016.
- GILLILAND, E. R. **Diffusion Coefficients in Gaseous Systems**. Industrial and Engineering Chemistry, Massachusetts, p. 681-685, 1934.
- GIRARD, J. E. **Princípios de Química Ambiental**. 2° ed. LTC, 2013.
- GRUNDSTRÖM, M., PLEIJEL, H. Limited Effect of Urban Tree Vegetation on NO₂ and O₃ Concentrations. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 189, p. 73-76, 2014.
- GUEDES, R. V. S.; LIMA, F. J. L.; AMANAJÁS, J. C.; BRGA, C. C. Análise em Componentes Principais da Precipitação Pluvial no Estado do Piauí e Agrupamento pelo Método de Ward. **Revista de Geografia**, Recife, v. 27, n. 1, 2010.
- GUO, H.; CHANG, Z.; WU, J.; LI, W. Air pollution and lung cancer incidence in China: Who are faced with a greater Effect?. **Environment International**. [s.l.], v 132, 2019.
- GUO, P.; MIAO, H.; CHEN, Y.; FU, Y.; ZHAO, Q.; LI, B. Maternal exposure to gaseous ambient air pollutants increases the risk of preterm birth in the Pearl River Delta, China 2014–2017. **Science of The Total Environment**, [s.l.],v. 671, p. 959-970, 2019.
- HAN, S.; BIAN, H.; FENG, Y.; LIU, A.; LI, X.; ZENG, F.; ZHANG, X. Analysis of the Relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China. **Aerosol and Air Quality Research**, [s.l.], v. 11, p. 128–139, 2011.
- HARNER, T.; SU, K.; GENUALDI, S.; KARPOWICZ, J.; AHRENS, L.; MIHELE, C.; SCHUSTER, J.; CHARLAND, J. P.; NARAYAN, J. Calibration and Application of PUF Disk Passive Air Samplers for Tracking Polycyclic Aromatic Compounds (PAC's). **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 75 p. 123-128, 2013.
- HARPER, D.A.T. **Numerical Palaeobiology: Computer-based Modelling and Analysis of Fossils and their Distributions**. John Wiley & Sons, 1999.
- HAUSER, C. D.; BUCKEY, A.; PORTER, J. Passive Samplers and Community Science in Regional Air Quality Measurement, Education and Communication. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 203, p. 243-249, 2015.

- HATZOPOULOU, M.; WEICHENTHAL, S.; DUGUM, H.; PICKETT, G.; MIRANDA-MORENO, L.; KULKA, R.; ANDERSEN, R.; GOLDBERG, M. The Impact of Traffic Volume, Composition, and Road Geometry on personal air pollution Exposures among Cyclists in Montreal, Canada. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, [s.l], v. 23, p. 46–51, 2013.
- HELALEH M. I.; NGUDIWALUYO, S.; KORENAGA, T.; TANAKA, K. Development of Passive Sampler Technique for Ozone Monitoring. Estimation of Indoor and Outdoor Ozone Concentration. **Talanta**, [s.l], v. 58, p. 649-659, 2002.
- HIEN, P. D.; HANGARTNER, M.; FABIAN, S.; TAN, P. M. Concentrations of NO₂, SO₂, and Benzene Across Hanói Measured by Passive Diffusion Samplers. **Atmospheric Environment**. [s.l], v. 88, p. 66-73, 2014.
- HONDA, K.; NOTSU, A.; ICHIHASHI, H. Fuzzy PCA-Guided Robust K-means Clustering. **IEEE Transactions on Fuzzy Systems**, [s.l], v. 18, n. 1, 2010.
- HONGYU, K.; SANDANIELO, V. L. M.; OLIVEIRA, G. J. Análise de Componentes Principais: Resumo Teórico, Aplicação e Interpretação. **Engineering and Science**, [s.l], v. 1, ed. 5, 2016.
- IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, Frota de Veículos – 2018. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ce/fortaleza/pesquisa/22/28120>, 2019.
- IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, Censo DemoGráfico – 2010. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ce/fortaleza/panorama>, 2019.
- ILIN, A.; RAIKO, T. Practical Approaches to Principal Component Analysis in the Presence of Missing Values. **Journal of Machine Learning Research**, [s.l], v. 11, p. 1957-2000, 2010.
- JOLLIFFE, I. T. **Principal Components Analysis**. 2 ed, Springer, 2002.
- KAMIŃSKA, J. A. A Random Forest Partition Model for Predicting NO₂ Concentrations from Traffic Flow and Meteorological Conditions. **Science of the Total Environment**, [s.l], v. 651, p. 475-483, 2019.
- KARAMIZADEH, S.; ABDULLAH, S. M.; MANAF, A. A.; ZAMANI, M.; HOOMAN, A. An Overview of Principal Component Analysis. **Journal of Signal and Information Processing**, [s.l], v. 4, p. 173-175, 2013.
- KATOTO, P. D. M. C.; BYAMUNGU, L.; BRAND, A. S.; MOKAYA, J.; STRIJDON, H.; GOSWAMI, N.; BOEVER, P.; NAWROT, T. S.; NEMERY, B. Ambient Air Pollution and Health in Sub-Saharan Africa: Current Evidence, Perspectives and a Call to Action. **Environmental Research**, [s.l], v. 172, p. 174-188, 2019.
- LACAVAL, C. I. V.; ALVARES JR, O. M.; FERNANDES, P. S. **Emissões Atmosféricas**. Brasília: SENAI, v. 1, 2002
- LATORRE, M.; CARVALHO JR, O. A.; CARVALHO, A. P. F.; SHIMABUKURO, Y. E. Correção Atmosférica: Conceitos e Fundamentos. **Espaço & Geografia**, [s.l], v. 5, n. 1, p. 153-178, 2002.
- LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à Química da Atmosfera: Ciência, Vida e Sobrevivência**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- LISBOA, H.; KAWANO, M. **Monitoramento de poluentes atmosféricos. Controle da Poluição Atmosférica**. Ed. Montreal: ENS-UFSC, cap. IV, p. 1-73, 2007.
- LIU, S.; LI, H.; LIEW, C.; GATTS, T.; WAYNE, S.; SHADE, B.; CLARCK, N. An Experimental Investigation of NO₂ Emission Characteristics of a Heavy-Duty H₂-Diesel Dual Fuel Engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l], v. 36, p. 12015-12024, 2011.

- LYRA, W. S.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W.D. Classificação Periódica: Um Exemplo Didático para Ensinar Análise de Componentes Principais. **Química Nova**, [s.l], v. 33, n. 7, p. 1594-1597, 2010.
- LODGE, J. P. **Methods of Air Sampling and Analysis**. 3 ed. Lewis Publishers, 1988.
- LOPES, L. F. D.; SAMOBYL, R. W. Análise de Componentes Principais: Técnica Alternativa de Análise de Confiabilidade em Sistemas Complexos Multivariados. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia de produção**, [s.l], v. 3, n. 2, 2003
- MAIA, K. P.; SILVA, G. A.; LIBÂNIO, M. Aplicação de Análise Multivariada no Estudo da Frequência de Amostragem e do Número de Estações de Monitoramento de Qualidade da Água. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s.l], v. 24, n. 5, p. 1013-1025, 2019.
- MARTINS, L. C.; BRAGA, A. Relação Entre Poluição Atmosférica e Atendimentos por Infecção de Vias Aéreas Superiores no Município de São Paulo: Avaliação do Rodízio de Veículos. **Revista Brasileira de Epidemiologia**. São Paulo, v. 4, n 3, p. 220-229, 2001.
- MARTINS, L. C.; LATORRE, M, R, D, O.; CARDOSO, M. R. A.; GONÇANVES, F. L. T.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 88-94, 2002.
- MASEY, N.; GILLESPIE, J.; HEAL, M. R.; HAMILTON, S.; BEVERLAND, I. J. Influence of Wind-Speed on Short-Duration NO₂ Measurements Using Palmes and Ogawa Passive Diffusion Samplers. **Atmospheric Environment**, [s.l], v. 160, p. 70-76, 2017.
- MATOS, G. D.; PEREIRA-FILHO, E. D.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Análise Exploratória mm Química Analítica com emprego de Quimiometria: PCA E PCA de Imagens. **Revista Analytica**, [s.l], v. 6, p. 38-50, 2003.
- MIRANDA, D. C.; FERREIRA, G. C.; BARBOSA, L. D.; PEREIRA, N. L. A.; RIBEIRO, T. C.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M. S. Analise dos Poluentes Atmosféricos NO₂ e O₃ via Amostradores Passivos de Baixo Custo. **E-Xacta**, [s.l], v. 10, n. 1, p. 29-35. 2017.
- MONTE, E. Z.; ALBUQUERQUE, T. T. A.; REISEN, V. A. Impactos das Variáveis Meteorológicas na Qualidade do Ar da Região da Grande Vitória, Espírito Santo, Brasil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, [s.l], v. 31, n. 4(suppl.), 546-554, 2016.
- MOORI, R. G.; MARCONDES, R, C.; ÁVILA, R. T. A Análise de Agrupamentos como Instrumento de Apoio à Melhoria da Qualidade dos Serviços aos Clientes. **Revista de Administração Contemporânea**, Curitiba, v. 6, n. 1, p. 63-84, 2002.
- MOURA, I. S. M.; SANTOS, D. F.; PINHEIRO, F. G. M.; OLIVEIRA, C. J. Caracterização dos períodos seco e chuvoso da cidade de Fortaleza (CE). **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 37, p. 3-5, 2015.
- MOURA, M. O. Anomalias das Temperaturas Extremas do ar em Fortaleza, Ceará, Brasil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, [s.l], v.08, n.06, p. 1588-1600, 2015.
- MOURA, M. O.; ZANELLA, M. E.; SALES, M. C. L. Ilhas Térmicas na Cidade de Fortaleza/CE. **Boletim Goiano de Geografia**, Goiânia, v. 28, n. 2, p. 33-44, 2008.
- MUNIZ-GÄAL, L. P.; PEZZUTO, C. C.; CARVALHO, M. F. H.; MOTA, L. T. M. Parâmetros urbanísticos e o conforto térmico de cânions urbanos: o exemplo de Campinas, SP. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 18, n. 2, p. 177-196, 2018.
- NA, S.; YONG, G.; XUMIN, L. **Research on k-means Clustering Algorithm An Improved k-means Clustering Algorithm**. Third International Symposium on Intelligent Information Technology and Security Informatics. IEEE, 2010.

- NAKATA-OSAKI, C. M.; SOUZA, L. C. L.; RODRIGUES, D. S. Impacto da Geometria do Cânion Urbano na Intensidade de Ilha de Calor Noturna: Análise Através de um Modelo Simplificado Adaptado a um SIG. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 16, n. 3, p. 73-87, 2016.
- NASCIMENTO, L. F. C.; BRAGA, A. L. F.; MODOLO, M. C.C. Efeitos da Poluição Atmosférica na Saúde em São José dos Campos, SP. **Revista de Saúde pública**, São Paulo, n. 40, p. 77-82, 2006.
- NELSON, G. O. **Gas Mixtures: Preparation and Control**. Lewis Publishers, 1992.
- NEGRISOLI, J.; NASCIMENTO, L. F. C. Poluentes Atmosféricos e Interações por Pneumonia Em Crianças. **Revista Paulista de Pediatria**, São Paulo, v. 31 n. 4, p. 501-506, 2013.
- OKE, T. R. **Initial Guidance to Obtain Representative Meteorological Observations at Urban Sites**. World Meteorological Organization: Instruments and Observing Methods, n. 81, 2006.
- OLIVEIRA, M. L. M.; LOPES, M. H. P. S.; POLICARPO, N. A.; ALVES, C. M. A. C.; ARAUJO, R. S.; CAVALCANTE, F. S. A. Avaliação de Poluentes do Ar em Áreas de Recreação Urbana da Cidade de Fortaleza. **URBE - Revista Brasileira de Gestão Urbana**, Curitiba, v. 11, e20180187, 2019.
- OLMO, N. R. S.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A.; L. F.; LIN, C. A.; SANTOS, U. P.; PEREIRA, L. A. A. A Review of Low-Level Air Pollution and Adverse Effects on Human Health: Implications for Epidemiological Studies and Public Policy. **CLINICS**. São Paulo, v. 66, n. 4, p. 681-690, 2011.
- ORTEGA, J. P.; ROJAS, B.; ROCIO, M. D.; GARCIA, M. J. S. Research issues on K-means Algorithm: An Experimental Trial Using Matlab. **ResearchGate**. [s.l], p. 83-96, 2009.
- PESTANA, P. R. S.; BRAGA, A. L. F.; RAMOS, E. M. C.; OLIVEIRA, A. F.; OSADNIK, C. R.; FERREIRA, A. D.; RAMOS, D. Effects of Air Pollution Caused by Sugarcane Burning in Western São Paulo on the Cardiovascular System. **Revista de Saúde Pública**. São Paulo, v. 51, n. 13, p. 1-8, 2017.
- PICELI, P. C.; LISBOA, H. M. Quantificação de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos no ar de Ambientes Internos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s.l], v. 23, n. 3, p. 527-534, 2018.
- QUEIßER, M.; BURTON, M.; KAZAHAYA, R. Insights Into Geological Processes with CO₂ Remote Sensing – A Review of Technology and Applications. **Earth-Science Reviews**, [s.l], v. 188, p. 389-426, 2019.
- QUIRIT, L. L.; LLAGUNO, E. C.; PABROA, P. C. B.; BELLO, F. B. B.; GONZALES P. B. Comparison of Methods for Ambient Air Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide. **KIMIKA**, [s.l], v. 18, n. 1, p. 19-22, 2002.
- RAMADAN, A. A. Air Quality Assessment in Southern Kuwait Using Difuse Passive Samplers. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s.l], v. 160, p. 413-423, 2010.
- RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, C. C. S.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determinação de Nitrito em Águas Utilizando Extrato de Flores. **Química Nova**, [s.l], v. 29, n. 5, p. 1114-1120, 2006.
- RAO, M.; GEORGE, L. A.; ROSENSTIEL, T. N.; SHNADAS, V.; DINNO, A. Assessing the Relationship Among Urban Trees, Nitrogen Dioxide, and Respiratory Health. **Environmental Pollution**, [s.l], v. 194, p. 96-104, 2014.
- RUSSO, A.; TRIGO, R. M.; MARTINS, H.; MENDES, M. T. NO₂, PM₁₀ and O₃ Urban Concentrations and its Association with Circulation Weather Types in Portugal. **Atmospheric Environment**, [s.l], v. 89, p. 768-785, 2014.
- SALDIVA, P. H. N. **Programa de Controle de Emissões Veiculares (Proconve): Emissões de Poluentes Atmosféricos por Fontes Móveis e Estimativa dos Efeitos em Saúde na RMSP –**

cenário atual e projeções. São Paulo: USP/Faculdade de Medicina/Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental, 2007.

SALTZMAN, B. E. Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 26, n. 12, p. 1949-1955, 1954.

SCHRAUFNAGE, D. E.; BALMES, J. R.; COWL, C. T.; MATTEIS, S.; JUNG, S. H.; MORTIMER, K.; PADILLA, R. D.; RICE, M. B.; RODRIGUEZ, H. R.; SOOD, A. Air Pollution and Noncommunicable Diseases A Review by the Forum of International Respiratory Societies' Environmental Committee, Part 1: The Damaging Effects of Air Pollution. **Chest journal**, [s.l.], v. 155 n. 2, p. 409-416, 2019.

SEMACE, Superintendência Estadual do Meio Ambiente. **Índice de Qualidade do Ar**. Disponível em <<https://www.troposfera.es/br/referencias-2/siam-estado-de-ceara/indice-de-qualidade-do-ar.html>>. Acesso em: 30 de junho de 2020.

SEUMA, Secretaria Municipal de Urbanismo e Meio Ambiente, **Monitoramento dos Indicadores Ambientais**. <https://urbanismoemeioambiente.fortaleza.ce.gov.br>. Acesso em: 18 de julho de 2020.

SHAW, J. T. The Measurement of Nitrogen Dioxide in the Air. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 1, pp. 81-85, 1967.

SHIRAIWA, M.; SELZLE, K.; PÖSCHL, U. Hazardous Components and Health Effects of Atmospheric Aerosol Particles: Reactive Oxygen Species, Soot, Polycyclic Aromatic Compounds and Allergenic Proteins. **Free Radical Research**, [s.l.], v. 46, n. 8, p. 927-939, 2012.

SHIRMER, W. N.; LISBOA, H. M. Química da Atmosfera: Constituintes Naturais, Poluentes e Suas Reações. **Tecno-Lógica**, [s.l.], v. 12 n. 2, p. 37-46, 2008.

SILVA, A. S.; CARDOSO, M. R.; MELIEFSTE, K.; BRUNEKREEF, B. Use of Passive Diffusion Sampling Method for Defining NO₂ concentrations Gradient in São Paulo, Brazil. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, [s.l.], v. 5, n. 19, p. 1-9, 2006.

SILVA, J. B.; GONÇALVES, T. E. Urbanização e Produção da Cidade: Shopping Centers na Dinâmica de Novas Centralidades em Fortaleza-CE. **Geosul**, [s.l.], v. 27, n. 53, p. 63-88, 2012.

SINGH, R. V.; BHATIA, M. P. S. **Data Clustering with Modified K-means Algorithm**. IEEE-International Conference on Recent Trends in Information Technology, p. 717-721, 2011.

SOUZA, A.; SANTOS, D. A. S. Análise das componentes principais no processo de monitoramento ambiental. **Nativa**, [s.l.], v. 6, n. 6, p. 639-647, 2018.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento Didático de Quimiometria para Análise Exploratória de Óleos Vegetais Comestíveis por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Análise de Componentes Principais: Um Tutorial, Parte I. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

SOUZA, P. A. F.; CARDOSO, A. A.; KAREN, F. C. A. Desenvolvimento de amostrador passivo sensível para monitoramento de poluição atmosférica por dióxido de nitrogênio. **Química Nova**, [s.l.], v. 40, n. 10, p. 1233-1237, 2017.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. 2. Ed, Prentice Hall Brasil, 2009.

STRATMANN, H.; BUCK, M. Messung von Stickstoffdioxid in der Atmosphäre. **Air Water Pollution Journal**, [s.l.], v. 10, p. 313-326, 1966.

STRICKER, M.D.; ONLAND-MORET, N. C.; BOER, J. M. A.; VAN DER SCHOUW, Y. T.; VERSCHUREN, W. M. M.; MAY, A. M.; PEETERS, P. H. M.; BEULENS, J. W. J. Dietary Patterns Derived from Principal Component and K-Means Cluster Analysis: Long-Term Association. **Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases**, [s.l.], n. 23, p. 250-256, 2013.

TANG, Y. S.; CAPE, J. N.; SUTTON, M. A. Development and Types of Passive Samplers for Monitoring Atmospheric NO₂ and NH₃ Concentrations. **The Scientific World**, [s.l], v. 1, p. 513-529, 2001.

TAKESHITA, T. Assessing the Co-Benefits of CO₂ Mitigation on Air Pollutants Emissions From Road Vehicles. **Applied Energy**, [s.l], n 97, p. 225-237, 2012.

TASHIRO, Y.; TANIYAMA, T. Atmospheric NO₂ and CO Concentration in Lima, Peru. **Environment International**, [s.l], v. 28, p. 227-233, 2002.

UGUCIONE, C.; NETO, J. A. G.; CARDOSO, A. A. Método Colorimétrico para Determinação de Dióxido de Nitrogênio Atmosférico com Preconcentração em Coluna de C-18. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 353-357, 2002.

VALLERO, D. **Air Pollution Calculations: Quantifying Pollutant Formation, Transport, Transformation, Fate and Risks**. 1. Ed, Elsevier, 2019.

VARDOULAKIS, S.; FISHER, B.E.A.; PERICLEOUS, K.; FLESCA, N.G. Modelling Air Quality in Street Canyons: A Review. **Atmospheric Environment**, [s.l], v. 37, n. 2, p. 155-182, 2003.

WOLTERBEEK, B. Biomonitoring of Trace Element Air Pollution: Principles, Possibilities and Perspectives. **Environmental Pollution**, [s.l], v. 120, p. 11-21, 2002.

YANAGISAWA, Y.; NISHIMURA, H. A Badge-Type Personal Sampler for Measurement of Personal Exposure to NO₂ and NO in Ambient Air. **Environment International**, [s.l], v. 8, p. 235-242, 1982.

ZANELLA, M. E.; SALES, M. C. L. Impactos Pluviais em Fortaleza – CE na Perspectiva do Sistema Clima Urbano - Subsistema Hidrometeorológico. **Revista Brasileira de Geografia Física**. [s.l], v.9, n. 7, p. 2290-2300, 2016.

ZANETTI, P. **Air Pollution Modeling: Theories, Computational Methods and Available Software**. Springer Science & Business Media, p. 73-93, 2013.

ZANETTI, P.; MELLI, P. **Environmental Modelling**. Taylor e Francis, p. 173-211, 1992.