

MEDIÇÕES DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO NO *CAMPUS* CENTRAL DA UTFPR, CURITIBA, PR

TROPOSPHERIC OZONE MEASUREMENTS AT THE CENTRAL *CAMPUS* OF UTFPR, CURITIBA, PR

 <https://doi.org/10.63330/aurumpub.041-006>

Daniele Gomiero Polli Sartori
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

RESUMO

O ozônio formado na troposfera, em contraste com aquele formado em camadas mais altas, constitui-se um poluente, sendo nocivo à vida em geral e a diversos materiais. Este trabalho teve como objetivo determinar as concentrações deste poluente no *campus* central da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, nos meses de setembro e outubro de 2011, através de amostragem passiva, utilizando filtros de celulose impregnados com corante índigo-azul. Os resultados analíticos obtidos, através da determinação espectrofotométrica do descoramento do índigo pelo ozônio, foram comparados com dados fornecidos pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) e demonstraram coerência quando analisados sob a óptica conjunta, sendo a maioria das taxas alcançadas na UTFPR superiores às obtidas pelo IAP. Também houve diferenças significativas entre as concentrações de ozônio obtidas nos diferentes locais da sede central da UTFPR, havendo violação dos padrões primário, secundário e do nível de atenção.

Palavras-chave: Poluição atmosférica; Ozônio troposférico; Amostragem passiva; Corante índigo.

ABSTRACT

Ozone formed in the troposphere, in contrast to that formed in higher layers, is a pollutant, harmful to life in general and to various materials. This study aimed to determine the concentrations of this pollutant on the central *campus* of the Federal Technological University of Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, during the months of September and October 2011, through passive sampling using cellulose filters impregnated with indigo-blue dye. The analytical results obtained through the spectrophotometric determination of indigo discoloration by ozone were compared with data provided by the Paraná Environmental Institute (IAP) and showed consistency when analyzed from a combined perspective, with most of the rates achieved at UTFPR being higher than those obtained by IAP. There were also significant differences between the ozone concentrations obtained in different locations on the central campus of UTFPR, violating the primary, secondary, and alert level standards.

Keywords: Air pollution; Tropospheric ozone; Passive sampling; Indigo dye.

1 INTRODUÇÃO

O ozônio (O_3) é uma gás oxidante gerado fotoquimicamente na atmosfera. Na estratosfera (entre 25 e 35 Km de altitude) encontra-se em maior concentração, o que é extremamente importante, pois possui a função benéfica de absorver a radiação ultravioleta do sol, que é prejudicial à vida na Terra. Na troposfera (de 10 a 15 Km de altitude), este encontra-se em menor concentração, quando em equilíbrio com seus precursores. No entanto, a influência das atividades humanas vem alterando consideravelmente esse equilíbrio. O ozônio troposférico exerce diversos efeitos nocivos aos ecossistemas terrestres, o que o caracteriza como um poluente.¹

As variações na concentração, assim como as distribuições espaciais e temporais do ozônio, são complexas e dependem de fatores, como potencial fotoquímico (fundamental na produção do ozônio), concentração de seus precursores (óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis) e capacidade de dispersão atmosférica (efeitos de transporte).² São essas interações entre os compostos presentes na atmosfera e os diferentes processos físico-químicos que definem os níveis de poluição do ar.

No Paraná, os padrões de qualidade do ar são estabelecidos pela Resolução SEMA nº 054/2006 e igualam-se aos padrões nacionais, constantes na Portaria Normativa IBAMA nº 348/1990 e Resolução CONAMA 03/1990. Estes legalizam o limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção à saúde e ao meio ambiente. Baseiam-se em estudos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada.³ Classificam-se em primários, que são níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazos; e secundários, que são níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo. Também são estabelecidos critérios para episódios agudos de poluição do ar.³

Dentre as substâncias que compõe a troposfera, o ozônio é a que apresenta o menor limite entre os valores de concentração considerados normais e aqueles nocivos à saúde humana e aos ecossistemas.⁴

O ozônio reage vigorosamente com compostos orgânicos contendo duplas ligações, para formar compostos denominados ozonídeos, que, por serem bastante instáveis, são rapidamente convertidos a compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas). Essa intensa reatividade causa danos a diversos materiais e sistemas biológicos, como relatado em estudos envolvendo vegetais e referentes ao agravamento de doenças respiratórias em humanos.

O ozônio troposférico também está relacionado às mudanças climáticas induzidas pelo homem, sendo considerado o terceiro gás “estufa”. Quando presente em altas concentrações é responsável pelo fenômeno conhecido como *smog* fotoquímico, caracterizado pela formação de uma neblina de tonalidade

amarronzada formada por aerossóis, produtos da intensificação de reações químicas atmosféricas.

Assim, devido ao seu impacto ambiental e toxicológico, fica evidente a necessidade de efetuar medidas das concentrações de ozônio em um grande centro urbano, como é o caso da região central do município de Curitiba, PR e assim confrontar os valores obtidos com aquele que estão sendo oficialmente divulgados.

2 OBJETIVOS

Determinar as concentrações de ozônio troposférico em ambiente externo do *campus* central da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no município de Curitiba, PR, utilizando filtros de celulose impregnados com índigo-azul como amostradores, e comparar os resultados analíticos obtidos com dados fornecidos pelo IAP – Instituto Ambiental do Paraná.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar medições de ozônio troposférico no *campus* da UTFPR, situado na região central de Curitiba, PR, durante os meses de setembro e outubro de 2011.
- Comparar os valores mensurados com aqueles fornecidos pelo IAP, determinados na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho, também localizada na região central de Curitiba.
- Analisar o comportamento de ozônio troposférico em relação à temperatura, umidade relativa do ar, velocidade dos ventos, nebulosidade e precipitação pluviométrica ao longo do período de medições

3 OZÔNIO TROPOSFÉRICO

3.1 CONSIDERAÇÕES E ASPECTOS LEGAIS

Em 1785, o químico holandês M. V. Marum intrigou-se com o odor resultante de descargas elétricas sobre o oxigênio, pois este na forma gasosa é inodoro. Somente em 1840, o químico alemão C.F. Schönbein associou este odor peculiar nas vizinhanças de um equipamento elétrico à formação de uma nova substância, a qual deu o nome de ozônio, que provém do grego *ózo*, que significa cheiro, aroma. Esse mesmo odor já havia sido detectado durante a ocorrência de raios na atmosfera terrestre.⁵

A fórmula molecular de ozônio foi determinada em 1865 por J. L. Soret e confirmada por ele em 1867.⁶ O ozônio é um gás de coloração levemente azulada. No estado líquido, fase em que assume caráter explosivo, é azul; no estado sólido, apresenta cor violeta-escuro. Seus pontos de fusão e ebulição são respectivamente

-92°C e -112°C. Possui cheiro característico, o que torna possível sua detecção olfativa em concentrações inferiores a 0,5 ppm em volume de ar.⁶

O ozônio formado na troposfera, em contraste com aquele formado em camadas mais altas, constitui-se um poluente, sendo nocivo à vida em geral e a diversos materiais, como borrachas e tecidos.⁷ Na troposfera, o ozônio representa aproximadamente 10% de todo o ozônio da atmosfera terrestre e está presente tanto em áreas remotas, quanto em regiões industrializadas.⁸ Trata-se de um poluente secundário, ou seja, formado a partir de reações químicas na atmosfera e é mais prejudicial que seus precursores, isto é, os poluentes primários emitidos diretamente por meio de fontes antrópicas ou naturais, como óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV).⁹

No Brasil, o nível máximo de ozônio troposférico tolerado e aquele desejado são coincidentes, conforme Tabela 01. Para episódios agudos de poluição do ar são estabelecidos os níveis de atenção, alerta e emergência, de acordo com a Tabela 02.

Tabela 01 - Padrão primário e secundário para ozônio troposférico, conforme Portaria IBAMA nº348/1990, Resolução CONAMA nº 03/1990 e SEMA nº 054/2006.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ¹	Padrão Secundário ¹
Ozônio	01 h	160 µg.m ⁻³ ²	160 µg.m ⁻³ ²

Fonte: IAP, 2010.¹⁰

Tabela 02 – Critérios para episódios agudos de poluição por ozônio troposférico, conforme Portaria IBAMA nº 348/1990, Resolução CONAMA nº 03/1990 e SEMA nº 054/2006.

Poluente	Tempo de Amostragem	Nível de Atenção	Nível de Alerta	Nível de Emergência
Ozônio	01 h	400 µg.m ⁻³	800 µg.m ⁻³	1000 µg.m ⁻³

Fonte: IAP, 2010.¹⁰

O relatório publicado em 2005 pela Organização Mundial de Saúde (OMS), com padrões de aplicação mundial para a qualidade do ar, impõe um alerta ao Brasil. Através deste relatório avalia-se que a legislação nacional é menos exigente. Para o ozônio troposférico, por exemplo, o limite recomendado pela OMS é de 100 µg.m⁻³ em média de 8h.¹¹

As primeiras diretrizes de qualidade do ar produzidas pela OMS em 1987 e atualizadas em 1997 tiveram um âmbito de aplicação europeu e nestas os limites recomendados para o ozônio troposférico eram

¹ Ficam definidas como condições de referência a temperatura de 25°C e a pressão de 101,32 kPa.

² Não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

de 150 a 200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 1h e 120 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em média de 8h, respectivamente.^{12,13} A gradual redução no teor recomendado é baseada em associações conclusivas entre mortalidade diária e níveis de ozônio abaixo dos limites estabelecidos.¹¹ A mudança do período de referência (de 1h para 8h) é atribuída ao fato de que problemas de saúde são mais apropriadamente avaliados quando se analisa o período de exposição diário médio e, conseqüentemente, a dose inalada, em vez de concebido para cobrir um curto período, no qual as deteriorações na qualidade do ar podem estar associadas às condições meteorológicas incomuns.¹³

3.1.1 Índice de qualidade do ar

Para facilitar a divulgação da informação sobre a qualidade do ar de uma localidade e ao mesmo tempo padronizar todos os poluentes em uma única escala, foi desenvolvido o Índice de Qualidade do Ar (IQA) no Canadá e EUA, na década de 80. Este índice é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão são os padrões de qualidade do ar e os níveis de atenção, alerta e emergência. Para cada concentração gravimétrica ($\mu\text{g.m}^{-3}$) a função atribui um valor para o índice, que é um número adimensional.¹⁰ Por definição, é atribuído um índice de 100 ao nível do padrão primário, o nível de atenção equivale a um índice de 200, o nível de alerta a 300 e o nível de emergência a 400.¹⁰ Para o ozônio troposférico as funções lineares que relacionam o IQA e a concentração, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, constam na Tabela 03.

Tabela 03 – Funções lineares que relacionam o IQA à concentração de ozônio, em $\mu\text{g.m}^{-3}$.

IQA	Função linear para obter a concentração de O_3 ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
0 – 100	$[\text{O}_3] = 1,6 \cdot \text{IAQ}$
100 – 200	$[\text{O}_3] = 2,4 \cdot \text{IQA} - 80,0$
200 – 300	$[\text{O}_3] = 4,0 \cdot \text{IQA} - 400,0$
300 – 400	$[\text{O}_3] = 2,0 \cdot \text{IQA} + 200,0$

Fonte: Autoria própria, 2011.

O IQA é também utilizado para classificar a qualidade do ar em seis categorias, como demonstrado na Tabela 04.

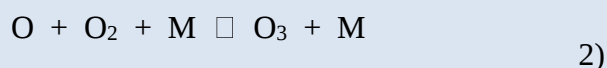
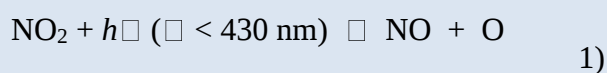
Tabela 04 – Classificação da qualidade do ar através do IQA.

IQA	O ₃ , 1h (µg.m ⁻³)	Classificação	Impacto
0 – 50	0 – 80	Boa	Nenhum ou muito pequeno em seres humanos.
> 50 – 100	> 80 – 160	Regular	Apenas em pessoas muito sensíveis.
> 100 – 150	> 160 – 280	Inadequada	Em pessoas sensíveis.
> 150 – 200	> 280 – 400	Inadequada	Em pessoas sensíveis e com sensibilidade média.
> 200 – 300	> 400 – 800	Má	Em pessoas com sensibilidade média e com efeitos mais graves.
> 300 – 400	> 800 – 1000	Péssima	Na população em geral.
> 400	> 1000	Crítica	Na população em geral.

Fonte: Adaptação própria, 2011 (apud IAP, 2010).¹⁰

3.2 FONTES E SORVEDOUROS DE OZÔNIO NA TROPOSFERA

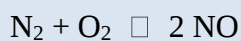
A elucidação do complexo ciclo que leva à formação do ozônio na troposfera tem sido um desafio, porém o aumento inicial na concentração de NO₂, seguido de sua diminuição, com acréscimo simultâneo nos níveis de ozônio, sugere que o NO₂ possui um papel significativo na formação de ozônio na baixa atmosfera. Desta forma, a produção de ozônio pode ser representada de acordo com as equações 1 e 2, onde M é uma molécula que absorve o excesso de energia (geralmente N₂ ou O₂).^{7,14}



Também não deve ser descartada a migração do ozônio estratosférico para a baixa atmosfera, como fonte do ozônio troposférico, sendo responsável por um fluxo de aproximadamente 10¹⁰ moléculas.cm⁻².s⁻¹.¹⁵

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) estão presentes na troposfera, mesmo em ambientes não poluídos. O NO é formado na atmosfera através de fenômenos naturais, como a ocorrência de raios em tempestades; é também emitido por processos biológicos, como atividade bacteriana.¹⁶ No ambiente urbano, o NO é

formado como produto da queima de combustíveis contendo nitrogênio ou por reação secundária entre oxigênio e nitrogênio do ar, de acordo com a equação 3, a qual é favorecida em altas temperaturas.¹⁴



3)

O NO_2 é formado a partir da oxidação do NO pelo ozônio ou oxigênio atômico, conforme equação 4 e 5.¹⁷ Porém, a equação 5 apresenta pouca importância na formação do NO_2 troposférico, devido à baixa concentração de oxigênio atômico nessa região.¹⁷ Desta forma, a fotodecomposição do NO_2 (equação 1), a formação do ozônio (equação 2) e seu posterior consumo através da reação com NO (equação 4), constituem importantes fonte e sumidouro do ozônio troposférico, o que resulta em um estado estacionário.¹⁸

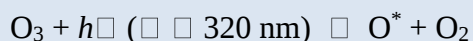


4)



5)

Na troposfera natural, o ozônio é removido principalmente através de processos de deposição e, em menor extensão, através da equação fotoquímica 6 (ocorre no período diurno), que dependendo da disponibilidade de vapor d'água presente na atmosfera, resultará na formação de radicais hidroxil (equação 7).^{7,19}

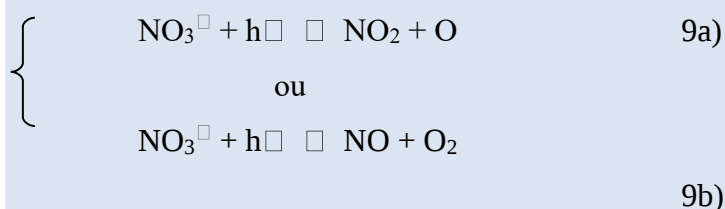
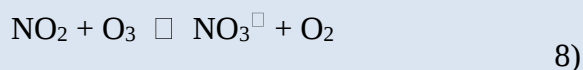


6)



7)

Outro sumidouro do ozônio troposférico resulta da sua reação, que ocorre à noite, com o NO_2 , formando radicais nitrato $\text{NO}_3^\bullet$ (equação 8).⁸ Estes radicais assumem o lugar do $\text{HO}^\bullet$ como oxidantes dominantes da troposfera no período noturno e embora sejam menos reativos, apresentam concentração de pico extremamente elevada, o que os torna indispensáveis nas transformações químicas que acontecem à noite na atmosfera. Por isso, os impactos causados por $\text{OH}^\bullet$ e $\text{NO}_3^\bullet$ são complementares, porque o $\text{HO}^\bullet$ é gerado fotoquimicamente durante o dia, enquanto o $\text{NO}_3^\bullet$ é facilmente fotolisado (equações 9a e 9b) e pode sobreviver somente à noite.⁸

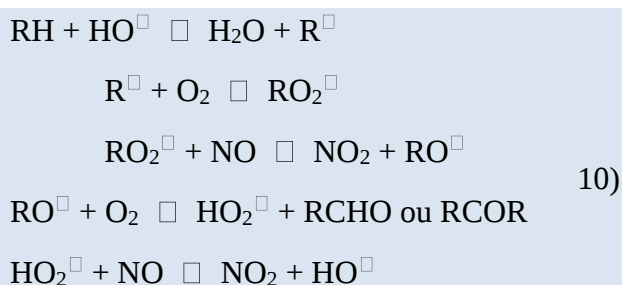


3.3 IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DOS OXIDANTES ATMOSFÉRICOS

Os oxidantes são de grande importância para a química atmosférica porque afetam a composição química, qualidade do ar e condições climáticas da atmosfera.⁸ A concentração de muitos componentes gasosos depende da disponibilidade dos oxidantes, pois através de reações, principalmente fotoquímicas, eles são responsáveis por processos que resultam na formação de outros constituintes atmosféricos, que normalmente são mais solúveis em água e podem ser removidos da atmosfera na forma de chuva. Desta maneira, o tempo de vida de várias espécies gasosas é determinado pela presença dos oxidantes atmosféricos.^{8,20}

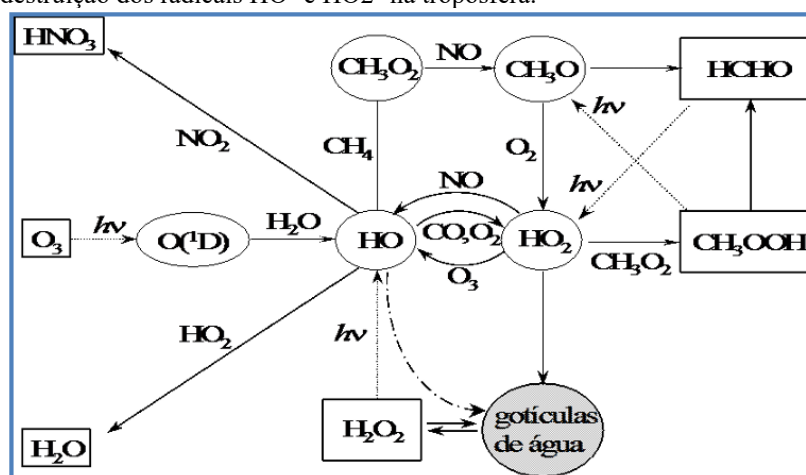
Diversos oxidantes podem ser encontrados no ar, sendo os principais: O_3 , H_2O_2 , $\text{HO}^\square$, $\text{HO}_2^\square$, $\text{NO}_3^\square$ e nitrato de peroxiacetil (PAN). Destes, o ozônio é considerado o mais importante, porque é responsável pelo início de todas as cadeias de oxidação primárias que ocorrem na atmosfera natural. Além disso, vários outros processos fotoquímicos devem sua origem ou importância a ele.⁸

O aumento na concentração do ozônio troposférico deve-se à presença de quantidades significativas de NO_x e COV.²¹ Porém, é importante destacar que a emissão antropogênica não é a única fonte de COV na atmosfera. Existem fontes de origem vegetal, responsáveis pela emissão de hidrocarbonetos que são reativos o suficiente para resultar na formação do *smog* fotoquímico, que é o resultado visual da poluição atmosférica.² A contribuição dos COV e NO_x ao incremento na concentração troposférica de O_3 está descrita na sequência de equações radiculares representadas a seguir.



Os hidrocarbonetos (RH) sofrem a ação oxidante dos radicais hidroxil presentes na atmosfera, que atuam como iniciadores das reações envolvidas na formação do ozônio. Cabe ressaltar que uma das principais fontes desses radicais é a fotólise das próprias moléculas de O_3 , na presença de vapor d'água e luz solar, como já descrito anteriormente (equações 6 e 7).⁸ Os radicais orgânicos formados ($R^\bullet$) geram radicais peróxi ($RO_2^\bullet$ e $HO_2^\bullet$), os quais são responsáveis pela oxidação do NO a NO_2 . Assim, a presença de elevados níveis de COV leva a maior produção de ozônio na troposfera, com seu consequente acúmulo nessa região. Isto se deve ao fato dos radicais peróxi formados atuarem como oxidantes de NO, aumentando, desta forma, a concentração da molécula precursora do ozônio na troposfera (NO_2) e minimizando a principal via de eliminação do ozônio formado (equação 4), que envolve a conversão do NO a NO_2 .⁸ O esquema geral do mecanismo de reações envolvidas na criação e destruição dos radicais $HO^\bullet$ e $HO_2^\bullet$ está mostrado na Figura 01.⁸

Figura 01 - Mecanismo envolvido nos principais processos de criação e destruição dos radicais $HO^\bullet$ e $HO_2^\bullet$ na troposfera.



Fonte: WAYNE, R. P., 2000.⁸

Estratégias mais simples de redução na produção do ozônio na baixa atmosfera deveriam envolver o controle nas emissões de COV e NO_x . Porém, é importante conhecer os reagentes limitantes nos processos. Em áreas urbanas, COV normalmente são os limitantes, de modo que suas emissões devem ser controladas; em áreas rurais, como há muitas fontes de COV, os limitantes são os NO_x .²²

3.4 EFEITOS DO OZÔNIO

3.4.1 Efeitos do ozônio ao ambiente

3.4.1.1 Smog fotoquímico

Altas concentrações de ozônio resultam em problemas sérios na qualidade do ar. Neste sentido, o exemplo mais conhecido de poluição do ar envolvendo o ozônio, que ocorre frequentemente em regiões

urbanas, é o *smog* fotoquímico. A palavra *smog* é uma combinação de outras duas palavras do idioma inglês, *smoke* e *fog*, que significam neblina e fumaça, respectivamente. Desta forma, sua manifestação mais evidente é uma neblina de tonalidade marrom-amarelada, conforme se observa nas Figuras 02 e 03, que contém produtos derivados de reações químicas que ocorrem entre os poluentes atmosféricos.¹⁴ Durante esses episódios, altos níveis de ozônio são atingidos, como resultado de reações entre poluentes, induzidas pela luz.¹⁴ Assim, cidades como Los Angeles (EUA), Tóquio (Japão), Sidney (Austrália) e São Paulo (Brasil), são exemplos de localidades que frequentemente experimentam episódios severos de *smog*, demonstrando que o problema atinge diferentes regiões do mundo.²¹

O papel da luz solar nas reações fotoinduzidas, que resultam na ocorrência do *smog* fotoquímico, foi identificado por Arie Haagen-Smit durante a década de 50 e pode ser explicado através da seguinte sequência:²³

1. Emissão de NO_x e COV para a atmosfera.
2. Absorção de luz solar, causando fotodissociação do NO_2 .
3. Aumento na concentração de oxidantes fotoquímicos, como O_3 , $\text{HO}^\bullet$ e peróxidos.
4. Oxidação de COV, com formação de diversos produtos, dentre os quais podem ser encontrados aerossóis e substâncias potencialmente irritantes (p. ex., aldeídos).
5. Dispersão dos poluentes na atmosfera.

Figura 02 – Episódio de *smog* fotoquímico, ocorrido em Curitiba, PR.



Fonte: Esmanhoto, E., 2010 (apud IAP, 2011).¹⁰

Figura 03 – Camada de *smog* fotoquímico regional, que se estende pelos estados de Nova Iorque, Ohio e lago Erie, EUA.



Fonte: NASA JSC, 2000 (apud NASA, Earth Observatory, 2011).²⁴

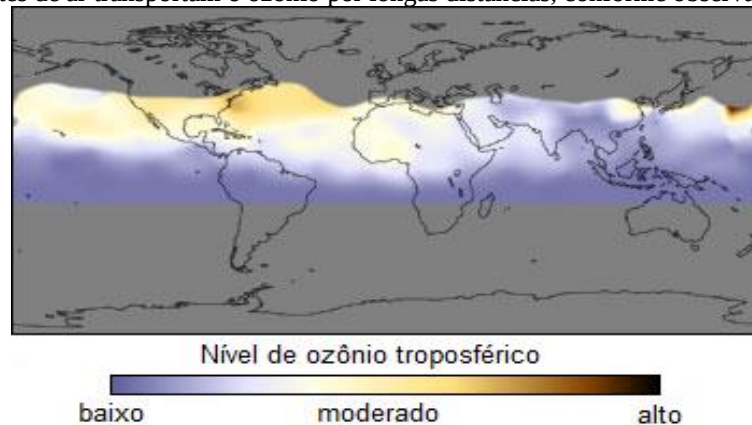
3.4.1.2 Efeito estufa

O ozônio, depois do dióxido de carbono (CO_2) e do metano (CH_4), é considerado o gás “estufa” mais importante nas mudanças climáticas induzidas pelo homem.²⁵ Um gás é classificado como “estufa” quando absorve na região do infravermelho, fazendo com que a atmosfera funcione como um isolante para

a passagem desse tipo de radiação.²⁶ O resultado é o aquecimento característico do efeito estufa intensificado, que é um problema de caráter global.

A maior contribuição do ozônio ao efeito estufa ocorre na parte alta da troposfera (5 a 15 Km da superfície), região onde seu consumo é baixo, o que permite seu transporte a longas distâncias por um período aproximado de dois meses, conforme Figura 04. Com isso, quaisquer alterações nas concentrações normais do gás, induzidas pela ação antrópica, nessa altura da camada atmosférica podem rapidamente alcançar proporções globais.²⁵

Figura 04 – Correntes de ar transportam o ozônio por longas distâncias, conforme observado em julho de 1999.



Fonte: Simmon, R., 1999 (apud NASA, Earth Observatory, 2011).

3.4.1.3 Efeitos do ozônio à saúde humana

A via de entrada dos poluentes atmosféricos no organismo e a maneira com que são absorvidos justificam sua ação principal nos sistemas respiratório e circulatório. O mecanismo de ação desses poluentes depende das características químicas e físicas das espécies e da sua interação com os componentes biológicos.

O ozônio tem como alvo principal as estruturas insaturadas, como moléculas de ácidos graxos e de proteínas (constituintes das membranas biológicas). Assim, esse gás pode causar danos a todas as células do trato respiratório, especialmente nas proximidades dos ductos alveolares, onde pode ser acumulada quantidade significativa de ozônio.²⁸ As consequências da exposição ao ozônio são dependentes da sua duração e da dosagem, já sendo observados efeitos em resposta a concentrações de até 80 ppb.²¹ Estes efeitos podem assumir caráter agudo ou crônico, ambos constatados em estudos epidemiológicos.²⁹ Os efeitos da exposição aguda mais importantes são: lesões celulares (principalmente na região alveolar), morte das células pulmonares e aumento das taxas de replicação (hiperplasia), decréscimo na atividade pulmonar, inflamação das vias respiratórias e sintomas como tosse, dor no peito, dificuldade em realizar movimentos inspiratórios profundos e, em alguns casos, dores de cabeça e náuseas.²¹ Dentre os efeitos crônicos, os mais extensivamente estudados são a incidência de asma e o câncer de pulmão.³⁰

Estudos demonstraram que os efeitos da exposição ao ozônio por um período curto de tempo são exacerbados na presença de material particulado.^{31,32} Existem também evidências baseadas na comparação entre os prejuízos causados pelo ozônio ou pela combinação dele com aerossóis ácidos e NO₂, sugerindo um efeito sinérgico do ozônio com outros poluentes, mesmo em níveis conhecidamente não prejudiciais quando presentes isoladamente.³¹

As Figuras 05 e 06 apresentam aspectos morfológicos do tecido pulmonar humano não exposto ao ozônio e danificado pela exposição a 20 ppb por 4 horas, respectivamente.

Figura 05 – Micrografia do tecido pulmonar de uma pessoa não exposta ao ozônio, mostrando os cílios minúsculos que limpam os pulmões (parte superior da imagem) em uma linha limpa e regular.

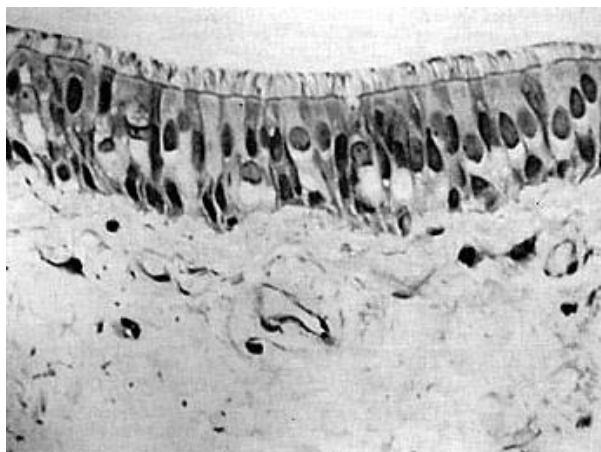
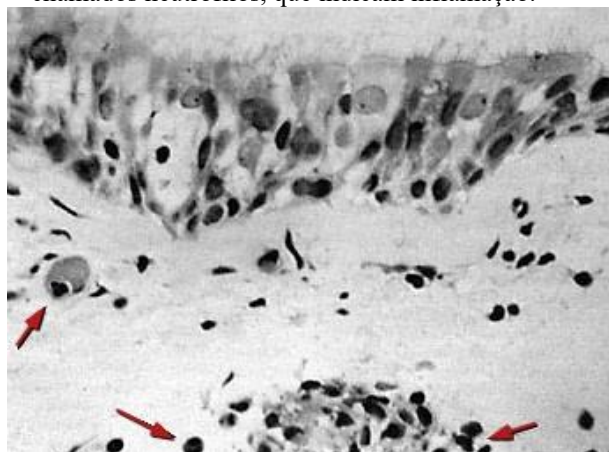


Figura 06 – Micrografia do tecido pulmonar humano danificado pela exposição a 20 ppb de ozônio por 4 horas. Alguns cílios deixaram de existir e outros aparecem deformados. As setas apontam para corpos minúsculos chamados neutrófilos, que indicam inflamação.



Fonte: Aris, R, 1993 (apud NASA, Earth Observatory, 2011).³³

3.4.1.4 Efeitos do ozônio aos vegetais

O ozônio está entre os poluentes atmosféricos com maior potencial fitotóxico, ao lado do SO₂, NO₂, fluoretos e PAN.¹⁵ Muitos fatores, como espécie, idade e balanço nutricional do vegetal influenciam na intensidade do efeito desses componentes.

A absorção do ozônio pelas plantas, que ocorre através da região dos estômatos (estruturas encontradas nas folhas, responsáveis pelas trocas gasosas no vegetal), é tão intensa que existem evidências de que esse seja um importante sumidouro para o ozônio troposférico.³⁴ Por esse motivo, os efeitos desse poluente concentram-se nas folhas, ocorrendo perda de cor em vários níveis e, até mesmo, necrose dos tecidos e redução da atividade fotossintética, conforme Figuras 07 e 08.³⁵⁻³⁷ Folhas de coníferas expostas a 30 ppb de ozônio, durante 4 horas, apresentaram manchas esbranquiçadas (descoramento), pigmentação e necrose da sua porção mais pontiaguda.¹⁵ Como a intensidade do efeito é dependente da espécie e do uso comercial que se faz do vegetal, plantações de alface, tabaco e orquídeas demonstram sintomas mais

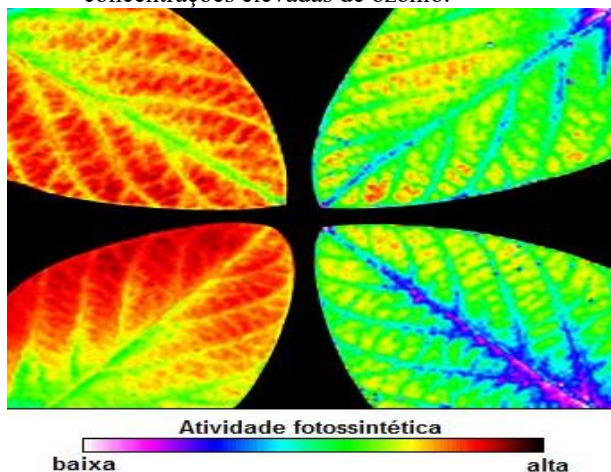
evidentes de intoxicação, o que implica diretamente em prejuízos econômicos. Já no cultivo da uva, batata e milho, por exemplo, lesões aparentes nas folhas não implicam em perda da produção.¹⁵

Figura 07 – Manchas amarronzadas nas folhas da batata evidenciam exposição a altas concentrações de ozônio.



Fonte: Homes, G. (apud NASA, Earth Observatory, 2011).³³

Figura 08 – Imagem de fluorescência capta resposta da atividade fotossintética das plantas de soja em níveis elevados de ozônio. As folhas no lado esquerdo cresceram em câmaras de controle, e do lado direito em câmaras com concentrações elevadas de ozônio.



Fonte: Kim, M.S., McMurtrey, J.E., Mulchi, C.L., Daughtry, C.S.T., Chappelle, E.W., Chen, Y.R., 2001 (apud NASA, Earth Observatory, 2011).³³

3.4.1.5 Efeitos do ozônio aos materiais

No início da década de 40, na cidade de Los Angeles, rachaduras severas foram observadas em pneus devidamente armazenados no interior de depósitos. Investigações posteriores demonstraram que o fenômeno estava relacionado ao ozônio, produzido durante episódios de poluição fotoquímica do ar, muito comuns na região nesse período.³⁸ Como a borracha natural é composta por unidades de isopreno polimerizadas, o ozônio promove o ataque oxidativo às ligações duplas $C=C$, resultando no seu rompimento e criação de um estado de tensão sobre as demais ligações da molécula, o que ocasiona rachadura do material.²¹

A ação do ozônio não se restringe apenas a plásticos e borrachas. Uma exposição durante 50 dias a 60 ppb do gás ocasionou perda de elasticidade em algodões, utilizados na fabricação de roupas.³⁸ Alguns corantes usados no tingimento de têxteis também apresentaram descolorimento por ação de 50 ppb de ozônio, durante 12 semanas de exposição.³⁸ Materiais de valor, tais como obras de arte, que receberam corantes, também são susceptíveis ao descolorimento por processos que envolvem a ação do ozônio, causando grandes prejuízos econômicos.³⁹⁻⁴¹

3.5 AMOSTRAGEM DE OZÔNIO GASOSO

Dentro de um processo analítico, a amostragem constitui uma etapa extremamente importante, difícil e complexa, tendo sido considerada a principal fonte de erro. Estudos propõem que o erro analítico deixa de contribuir significativamente para o erro total da determinação se for igual ou menor do que 30% do erro de amostragem.⁴² Assim, todos os aspectos de um programa de amostragem devem ser planejados e documentados detalhadamente.

Os métodos de amostragem classificam-se em ativos e passivos. A amostragem passiva consiste em um método prático, de baixo custo e fácil construção, quando comparada à amostragem ativa, que utiliza de mecanismos de aspiração do ar. Na amostragem passiva a coleta de moléculas gasosas da atmosfera pode ser conduzida por meio de dois fenômenos: difusão ou permeação molecular.⁴³

Os métodos ativos usuais na amostragem de ozônio gasoso são os frascos borbulhadores (*impingers*), contendo solução absorvedora de ozônio, e os tubos ou cartuchos contendo sorvente sólido. Mais recentemente, gotas que coletam gases em um processo semelhante ao que ocorre com gotas de água de chuva, também têm sido usadas. A amostragem passiva é feita principalmente através da utilização de adsorventes sólidos impregnados com reagentes específicos.^{2,44-46}

O princípio de difusão dos gases que governa a amostragem passiva através de adsorventes sólidos impregnados, baseia-se na tendência natural dos gases de ocuparem determinado espaço, sem alterar, no entanto, sua concentração.

Desse modo, a concentração do gás pode ser calculada pela equação da primeira Lei de Fick:

$$Q = (D \cdot C \cdot \pi \cdot r^2 \cdot t) \cdot Z^{-1}$$

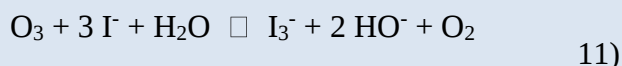
Onde Q é a quantidade de gás transferido (em mol), D é o coeficiente de difusão do gás (em cm².s⁻¹), C é a concentração do gás (em mol.cm⁻³), r é o raio do amostrador (em cm), t é o tempo de amostragem (em s) e Z é o comprimento do caminho de difusão (em cm).⁴³

3.6 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE OZÔNIO

A técnica espectroscópica, baseada na absorção do ozônio na região do ultravioleta, é amplamente utilizada na determinação direta de ozônio no ar ambiente. Porém, apesar das medidas serem confiáveis, trata-se de um equipamento de alto custo, o que torna sua aquisição de difícil acesso.^{2,47}

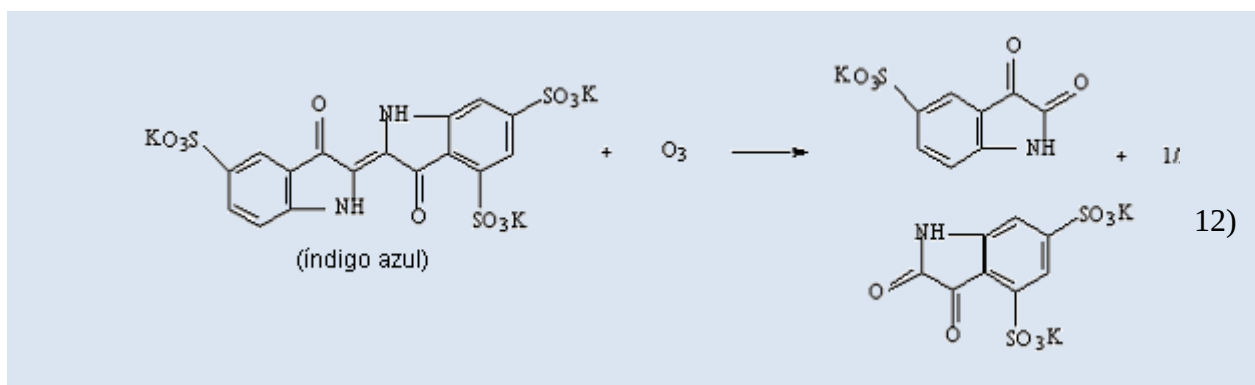
Métodos químicos indiretos, por serem normalmente de baixo custo, também são bastante usados. Nesses casos, o ozônio reage com um reagente apropriado e a determinação do produto gerado pela reação permite indiretamente sua quantificação.

O método clássico de reação do ozônio com solução de iodeto de potássio envolve a formação do íon triiodeto (I_3^-), que pode ser determinado através de medidas de absorvância na região do ultravioleta (equação 11). Como a relação de íons triiodeto/ozônio é de 1:1 é possível, através da construção de uma curva analítica correlacionando concentrações conhecidas de I_3^- com as respectivas absorvâncias, a determinação indireta da concentração de ozônio. Este método é aplicável à análise de oxidantes totais, representados pelo ozônio, e o limite de detecção está na faixa de 0,01 a 10 ppm.⁴⁴



Os corantes índigos, por possuírem duplas ligações em sua estrutura molecular, são susceptíveis à ozonólise.^{48,49} A estrutura geral desses corantes está esquematizada na equação 12. Possíveis variações são as espécies mono, di, tri e tetra substituídas por grupos polares, que conferem maior solubilidade em água.

Estudos realizados com o corante índigo-azul (trissubstituído) em água demonstraram que essa espécie apresenta reação rápida por ação do ozônio e que o descolorimento é diretamente proporcional à quantidade do gás dissolvido.^{50,51} Como resultado do bom comportamento analítico e da praticidade de utilização, esta reação passou a ser recomendada por manuais de análise de água como método padrão.^{52,53} A partir de então, o método vem sendo adaptado e utilizado com frequência em medições de ozônio troposférico. A reação entre o ozônio e o índigo trissubstituído encontra-se esquematizada na equação 12.⁵⁴



3.7 MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DE CURITIBA

O monitoramento da qualidade do ar na RMC começou no ano de 1985 com cinco estações manuais que analisavam as médias diárias dos poluentes: partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, SO_2 e NH_3 . Quatro delas se encontram em operação até hoje. Porém, os equipamentos das estações eram simples e operavam apenas em forma de coleta, sendo a análise realizada posteriormente em laboratório por um técnico, o que permitia apenas a obtenção das médias diárias de poluentes atmosféricos.¹⁰

Desta forma, visando aumentar a eficiência do monitoramento, em 1998, o IAP estabeleceu uma parceria com o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), e instalou estações automáticas. Essas estações operam com analisadores que fazem coleta e determinação dos poluentes ao mesmo tempo. Os resultados são armazenados por um sistema computadorizado na estação, sendo esses dados transmitidos para uma central, onde são tratados e validados. Assim, obtém-se médias horárias dos poluentes.¹⁰

Atualmente Curitiba conta com 05 estações de amostragem do ar, das quais 04 são automáticas. A estação manual Santa Casa, localizada na região central de Curitiba, continua monitorando os mesmos parâmetros desde sua instalação, na década de 80. Já as estações automáticas Cidade Industrial, Santa Cândida, Boqueirão e Praça Ouvidor Pardino, medem concentrações de O₃, SO₂, NO, NO₂, CO, PTS e partículas inaláveis (PI).¹⁰

O monitoramento do ozônio na estação Ouvidor Pardino é realizado pelo Analisador Contínuo de Ozônio, modelo 0341M, do fabricante Environnement S.A, que utiliza-se do princípio absorção da luz ultravioleta (UV) para detecção do ozônio. Conforme especificações técnicas, esse equipamento realiza medições máximas de 10 ppm, sendo o limite mínimo detectável 1,0 ppb, fluxo de amostragem de 1,6 L.min⁻¹ e capacidade de coleta e determinação programável de 10 a 90 s.⁶³

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAGEM

4.1.1 Local

As medições de ozônio troposférico foram realizadas no *campus* central da UTFPR, localizado na Av. Sete de Setembro, 3165, Rebouças, Curitiba, PR, Brasil, utilizando-se de recursos materiais e estrutura física disponibilizados pelo DAQBi, Laboratório de Biologia.

Estabeleceram-se três pontos de amostragem, conforme Figura 14, e as medições foram realizadas no decorrer dos meses de setembro e outubro de 2011.

Figura 14 – Locais de amostragem no *campus* central da UTFPR.



Fonte: Adaptação própria, 2011 (apud Google Earth, 2011).⁶⁴

Os pontos de coleta, em ambiente aberto, são os mesmos onde se encontram plantas expostas a poluentes atmosféricos, pois dessa maneira os dados obtidos nesse trabalho poderão ser posteriormente usados na avaliação das plantas bioindicadoras.

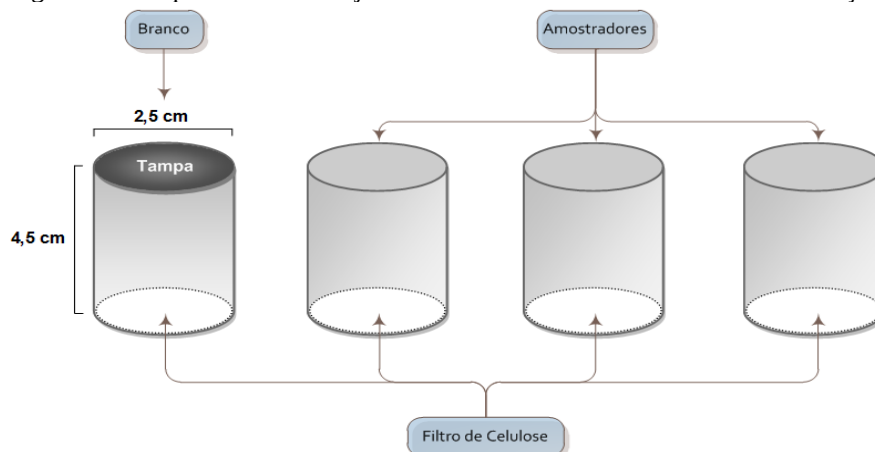
4.1.2 Método

O método de amostragem passiva do ozônio gasoso, através da utilização de filtros de celulose impregnados com corante índigo trissubstituído, fora adotado.⁴⁸⁻⁵¹ Essa reação baseia-se no descolorimento do índigo-azul pelo ozônio troposférico, sendo o decréscimo na cor do corante proporcional a concentração de ozônio.

4.1.3 Amostradores

O amostrador usado na coleta de ozônio gasoso consiste em um tubo cilíndrico de plástico escuro (frasco de filme fotográfico), contendo em seu interior um filtro de celulose impregnado com solução de índigo-azul $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, conforme Figura 15.

Figura 15 – Esquemático do conjunto de amostradores utilizado em cada medição.



Fonte: Autoria própria, 2011.

Para cada medida individual de ozônio, um conjunto com quatro amostradores foi montado, sendo um utilizado como branco.

4.1.4 Solução de índigo $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Colocou-se em 0,0062 g de trissulfonato índigo de potássio em um balão volumétrico de 10,0 mL juntamente com 5,0 mL de etilenoglicol. Completou-se o volume com água desionizada. O etilenoglicol, agente umectante, facilita a reação do gás ozônio com o corante.

Para evitar a fotodegradação, manteve-se a solução acondicionada em frasco âmbar, armazenada sob resfriamento, a salvo da exposição à luz.

4.1.5 Impregnação e extração

Cada filtro de celulose, posicionado no interior do amostrador, foi impregnado com 50,0 μL de solução de índigo $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Os conjuntos foram expostos nos locais detalhados no item 5.1.1, de 5,5 h a 8,5 h, sempre no período compreendido entre as 13 e 22 h. O branco foi mantido vedado durante esse período.

Após o período de exposição, o corante remanescente nos filtros foi extraído, com o auxílio de uma seringa de 2,5 cm de diâmetro, com 5,0 mL de água desionizada.

4.2 QUANTIFICAÇÃO

4.2.1 Curva analítica

Para a obtenção das soluções padrão usadas na construção da curva analítica, volumes da solução de índigo $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de 20,0; 25,0; 35,0; 45,0 e 50,0 μL foram adicionados a balões volumétricos de

5,0 mL, sendo o volume completado com água desionizada, conforme Figura 16. Desse modo, obteve-se soluções de índigo em concentrações de (4,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 10,0). 10^{-6} mol.L $^{-1}$.

A curva analítica foi construída efetuando as medidas espectrofotométricas em 600 nm, pois o corante índigo apresenta ampla banda de absorção em $\lambda_{\text{max.}} = 600$ nm (referente ao grupo cromóforo), sendo a absorbância medida para cada concentração. Assim, determinou-se a equação da reta e o coeficiente de correlação para a curva em questão.

4.2.2 Medida da concentração

Foram realizadas medidas de absorbância (A) no espectro visível, em 600 nm, das soluções obtidas a partir da extração do corante remanescente no branco (br) e nas amostras (am). Desta forma, através da equação da reta da curva analítica, determinou-se a concentração do corante remanescente na superfície coletora.

Partindo das concentrações encontradas, quantificou-se o número de mol (N) de corante no branco e nas respectivas amostras. Como há uma relação equimolar entre ozônio e corante que reagiu (1:1 mol), para encontrar o número de mols de ozônio coletado (Q) bastou subtrair o número de mols de corante remanescente na amostra do número de mols de corante remanescente no branco.

Tendo em vista que a amostragem de ozônio é governada pelo fenômeno da difusão molecular, aplicou-se a equação de difusão de Fick, para determinação da concentração média de ozônio em mol. cm $^{-3}$, considerando o coeficiente de difusão do gás igual a 0,144 cm 2 .s $^{-1}$.

Os resultados encontrados foram convertidos para $\mu\text{g.m}^{-3}$, que é a unidade de medida usada pelos órgãos de monitoramento ambiental.

Ao final, calculou-se a média da concentração de ozônio no ponto de amostragem, uma vez que, conforme item 5.1.3, esta foi realizada em triplicata.

4.3 ANÁLISE

As concentrações medidas de ozônio troposférico foram comparadas com valores obtidos pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), em igual período, mensurados na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho, distante aproximadamente 0,7 Km do *campus* central da UTFPR, conforme Figura 17.

Para isso, foi necessário converter os valores do IAP (Anexos A e B) disponibilizados em IQA para $\mu\text{g.m}^{-3}$, utilizando-se das funções lineares apresentadas no item 3.1.1, Tabela 03. O critério de comparação adotado foi o valor, em módulo, da diferença entre as medidas obtidas e as disponibilizadas pelo IAP.

Nesta mesma análise, foi considerado o comportamento do ozônio troposférico em relação à temperatura, umidade relativa do ar, velocidade dos ventos e precipitação pluviométrica, conforme

mensurado na Estação Meteorológica Automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET)⁶⁵, também situada na região central de Curitiba, a uma distância de 4,0 Km da UTFPR e 4,2 Km da Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.

Figura 17 – Localização da estação automática de monitoramento da qualidade do ar Ouvidor Pardinho em relação à UTFPR, sede central.



Fonte: Adaptação própria, 2011 (apud Google Earth, 2011).⁶⁴

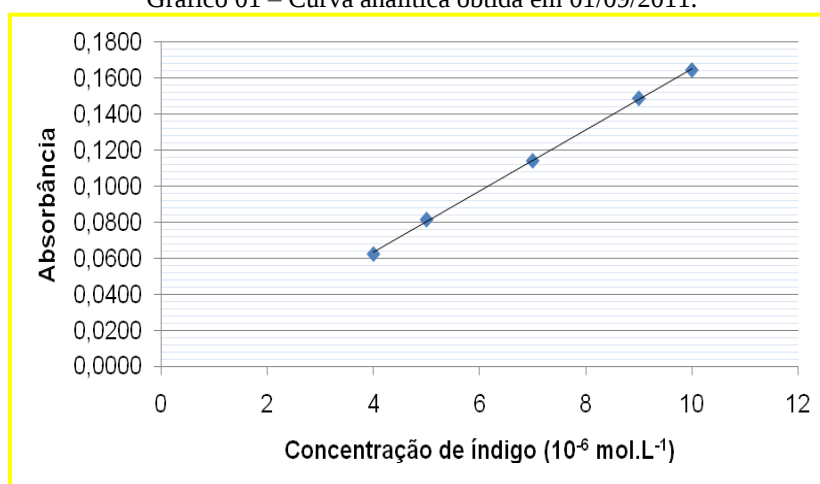
A quantificação e identificação de reagentes, materiais e equipamentos utilizados nesta metodologia encontram-se detalhados no Apêndice A.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVA ANALÍTICA

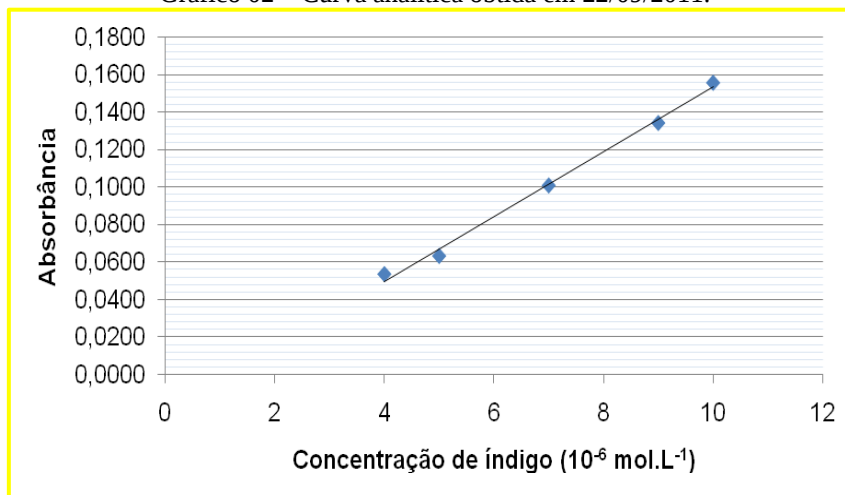
Os Gráficos 01 e 02 demonstram curvas analíticas construídas com soluções padrão de índigo com concentrações na faixa de $(4,0 \text{ a } 10,0) \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Gráfico 01 – Curva analítica obtida em 01/09/2011.



Fonte: Autoria própria, 2011.

Gráfico 02 – Curva analítica obtida em 22/09/2011.



Fonte: Autoria própria, 2011.

Para as estas curvas analíticas (Gráfico 01 e 02), pode-se observar que o sinal analítico aumentou linearmente com a concentração e obedeceu às equações mostradas na Tabelas 05.

Tabela 05 – Parâmetros das curvas analíticas obtidas em 01/09/2011 e 22/09/2011, onde A é a absorbância e [O₃] é concentração de ozônio, em mol.L⁻¹.

Data da curva	Equação da reta	Coefficiente de correlação
01/09/2011	$A = 16976,9231 \cdot [O_3] - 0,0044$	0,9996
22/09/2011	$A = 17273,0769 \cdot [O_3] - 0,0192$	0,9951

Fonte: Autoria própria, 2011.

5.2 CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO

Devido à complexidade que tange as variações na concentração, distribuições espaciais e temporais do ozônio e dependência de fatores como potencial fotoquímico, concentração de precursores e capacidade de dispersão atmosférica, optou-se por comparar as medidas encontradas nos locais da UTFPR, com aquelas obtidas pelo IAP, no período de set. e out. de 2011, na Estação Ouvidor Pardiniho, pois são áreas próximas, sujeitas à semelhantes interações entre os compostos atmosféricos e os variados processos físico-químicos. Porém, nos locais da UTFPR utilizou-se amostragem passiva com filtros de celulose impregnados com corante índigo-azul ao passo que o IAP realiza o monitoramento através de amostragem ativa, baseada no princípio absorção da luz UV.

Desta forma, os resultados da concentração de ozônio durante o período horário no qual os amostradores ficaram expostos nos Locais da UTFPR e a concentração máxima registrada em 1 h na Estação Ouvidor Pardiniho estão apresentados na Tabela 06.

Tabela 06 - Valores de concentração de ozônio obtidos através de medidas usando filtros impregnados com índigo-azul como amostradores, nos três pontos de amostragem da UTFPR, e fornecidos pelo IAP, na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho, durante os meses de set. e out. de 2011.

Data	Concentração de O ₃ (µg.m ⁻³)			
	IAP Ouvidor Pardinho ³	UTFPR Local 1	UTFPR Local 2	UTFPR Local 3
01/09/2011	56,0	102,7	248,2	251,2
03/09/2011	60,8	151,9	110,4	129,9
05/09/2011	84,8	135,9	139,4	147,2
16/09/2011	28,8	33,9	37,5	107,2
19/09/2011	86,4	135,2	91,8	142,5
23/09/2011	32,0	36,3	23,6	15,3
27/09/2011	112,0	168,1	159,1	157,9
28/09/2011	73,6	154,3	138,0	73,8
29/09/2011	97,6	283,2	114,3	337,4
30/09/2011	112,0	79,4	132,3	Sem dado ⁴
06/10/2011	84,8	164,9	104,4	101,7
10/10/2011	60,8	27,5	Sem dado ⁴	57,7
11/10/2011	40,0	40,7	76,6	112,6
17/10/2011	44,8	274,7	225,8	402,3

Fonte: Autoria própria, 2011.

Nos dias em que houve registros de concentrações acima de 80,0 µg.m⁻³ na Estação Ouvidor Pardinho, é detalhado o horário no boletim de qualidade do ar emitido pelo IAP (Anexos A e B). Deste modo, os horários coincidem com o período referido no item 5.1.5, em que os amostradores encontravam-se expostos na UTFPR.

5.2.1 Local 1

Observa-se certa similaridade entre as curvas de concentração de ozônio obtidas com medidas realizadas Local 1 da UTFPR e na Estação Ouvidor Pardinho pelo IAP, conforme Gráfico 3. Entretanto, as concentrações obtidas no *campus* (mín. 27,5 e máx. 283,2 µg.m⁻³) mostram-se superiores às obtidas pelo

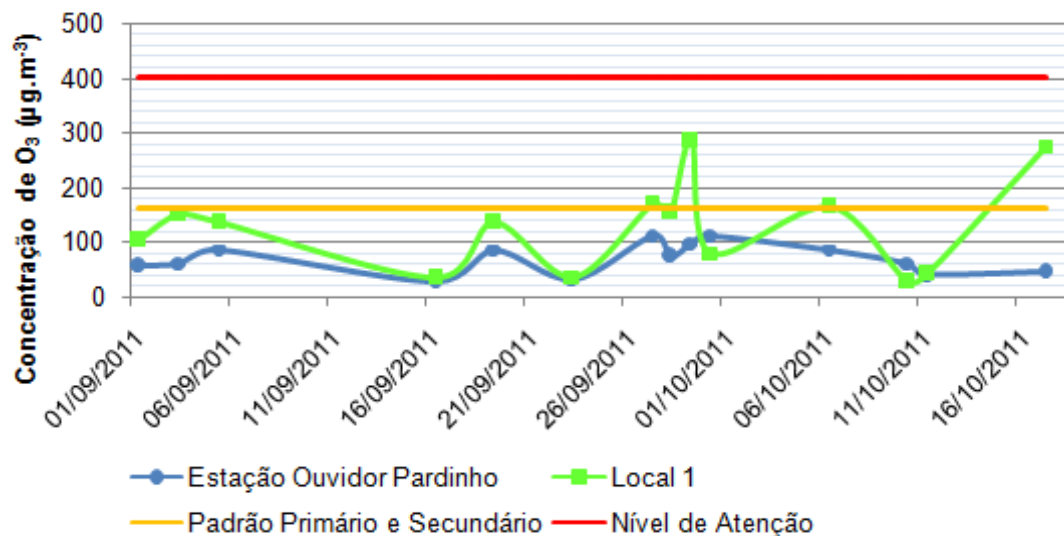
³ Concentração máxima de 1h.

⁴³ Concentração máxima de 1h.

⁴ Medição impossibilitada pelo extravio do conjunto de amostradores do local.

IAP (mín. 28,8 e máx. 112,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$) em 12 das 14 medidas realizadas no período de set. e out. de 2011; com desvios máximos entre essas de 229,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 185,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ nos dias 17/10/2011 e 29/09/2011, respectivamente. Não houve medidas coincidentes, sendo o menor desvio detectado no dia 11/10/2011, quando a medida foi 0,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ superior a do IAP. Dentre as 02 medidas inferiores, o maior diferença foi de 33,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 10/10/2011, seguido por 32,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 30/09/2011.

Gráfico 03 – Variação nas concentrações de ozônio no Local 1, UTFPR, e na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.

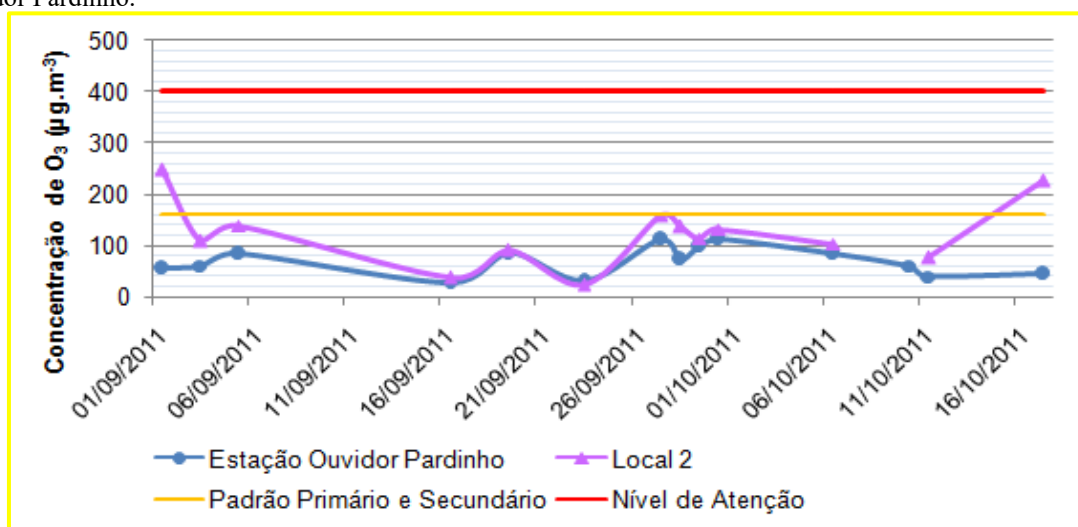


Fonte: Autoria própria, 2011.

5.2.2 Local 2

Confrontando os resultados das medidas de concentração do ozônio no Local 2 da UTFPR e aqueles obtidos pelo IAP na Estação Ouvidor Pardinho, Gráfico 04, também verifica-se certa similaridade entre as curvas. As concentrações obtidas no *campus* (mín. 23,6 e máx. 248,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$) mostram-se superiores às obtidas pelo IAP (mín. 28,8 e máx. 112,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$) em 12 de 13 medidas realizadas no período de set. e out. de 2011, com desvios máximos de 192,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 181,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ nos dias 01/09/2011 e 17/10/2011. Não houve medidas coincidentes, o menor desvio foi detectado no dia 19/09/2011, sendo de 5,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Na única medida inferior, obtida no dia 23/09/2011, o desvio foi de 8,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Gráfico 04 – Variação nas concentrações de ozônio no Local 2, UTFPR, e na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.

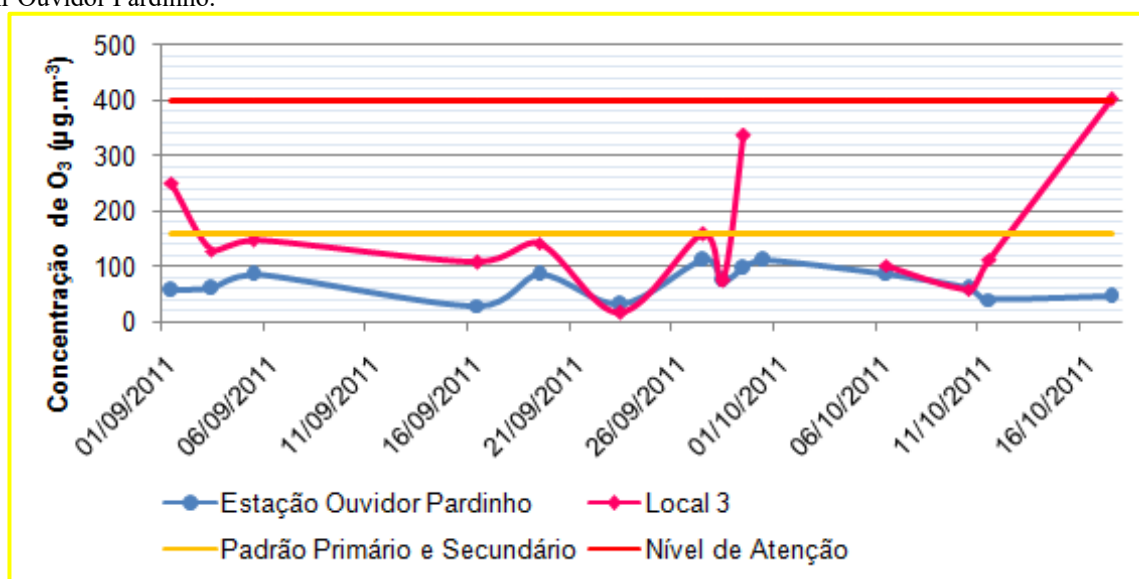


Fonte: Autoria própria, 2011.

5.2.3 Local 3

De acordo com o Gráfico 05, as curvas com resultados de medidas realizadas no Local 3 da UTFPR e pelo IAP na Estação Ouvidor Pardinho mostram-se similares. Entretanto as concentrações obtidas no *campus* (mín. 15,3 e máx. 402,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$) mostram-se superiores às obtidas pelo IAP (mín. 28,8 e máx. 112,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$) em 11 de 13 medidas realizadas no período de set. e out. de 2011, com desvios máximos de 357,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 239,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ nos dias 17/10/2011 e 29/09/2011. Não houve medidas coincidentes, o menor desvio foi detectado no dia 28/07/2011, sendo igual a 0,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Dentre as 02 medidas inferiores, os desvios foram de 16,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 3,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$, detectados nos dias 23/09/2011 e 10/10/2011.

Gráfico 05 – Variação nas concentrações de ozônio no Local 3, UTFPR, e na Estação Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar Ouvidor Pardinho.



Fonte: Autoria própria, 2011.

5.2.4 Análise conjunta e aspectos legais

No período de set. e out. de 2011, a média da concentração horária máxima de ozônio troposférico na Estação Ouvidor Pardinho foi de $69,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ (neste cálculo, considerou-se apenas valores obtidos nos dias em que houve medição na UTFPR). Em contrapartida, a média dos valores obtidos no Local 1 foi de $127,8 \mu\text{g.m}^{-3}$, no Local 2 de $123,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ e no Local 3 de $156,7 \mu\text{g.m}^{-3}$. Desta forma, com base no Padrão Primário e Secundário do ozônio troposférico, que é $160,0 \mu\text{g.m}^{-3}$, avalia-se que os desvios encontrados são expressivos.

Nos dias analisados, não houve medidas do IAP que infringissem o limite legal, já pelo método passivo que utiliza filtros impregnados com corante índigo-azul, houve violações dos Padrões Primário e Secundário, totalizando 04 infrações no Local 1, 02 infrações no Local 2 e 03 infrações no Local 3. No Local 3 a medida de $402,3 \mu\text{g.m}^{-3}$, detectada no dia 17/10/2011 ultrapassou o Nível de Atenção, estabelecido em $400 \mu\text{g.m}^{-3}$ pela legislação.

Em alguns dias de amostragem, apesar do perfil das curvas serem similares, evidenciaram-se diferenças consideráveis entre as concentrações de ozônio obtidas nos diferentes locais do *campus* central da UTFPR. Sugerindo assim, que os resultados analíticos obtidos estão mais relacionados à dinâmica local de formação e depreciação do ozônio do que à metodologia adotada, e que mesmo inseridos em uma mesma perspectiva macro, no que refere às condições ambientais e atmosféricas, os fenômenos *in loco* contribuem significativamente para os acréscimos ou decréscimos nas taxas de concentração de ozônio troposférico. Estes fenômenos *in loco* estão relacionados à disposição predial interna do *campus*, que é densa no entorno dos Locais 1 e 2, favorecendo o confinamento do poluente e seus precursores. O Local 3 é menos suscetível à essa interferência, estando em contato direto com o ambiente além fronteiras geográficas da universidade.

5.3 VARIÁVEIS ATMOSFÉRICAS

As condições que guarnecem a estabilidade térmica da atmosfera, como temperatura, umidade relativa do ar, nebulosidade, precipitação pluviométrica e velocidade dos ventos, são parâmetros importantes para as condições de formação e depressão do ozônio, pois estão diretamente relacionadas com sua capacidade de dispersão atmosférica. Assim, para análise do comportamento da concentração de ozônio frente a essas condições atmosféricas, utilizou-se de dados fornecidos pela Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba, conforme Tabela 07.

Tabela 07 – Média de temperatura, umidade, velocidade dos ventos e nebulosidade mensurados durante os meses de set. e out. de 2011 na Estação Meteorológica Automática do INMET, Curitiba.

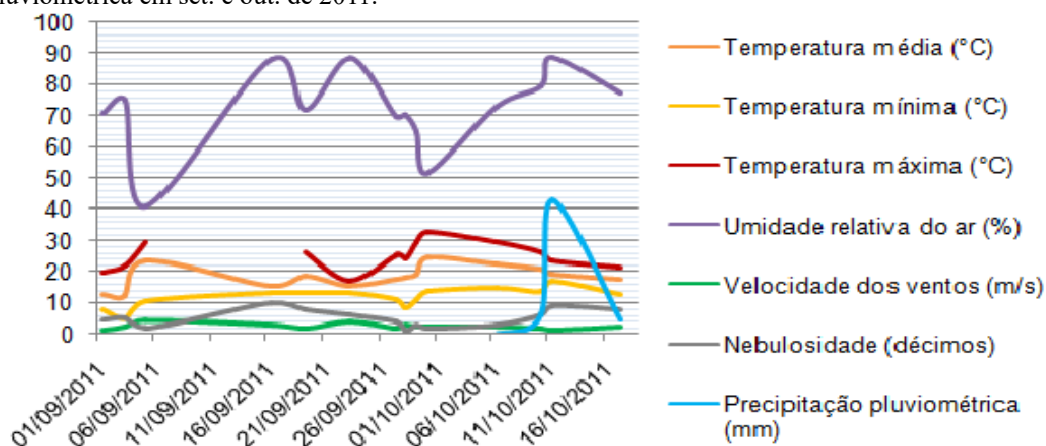
Data	Temperatura (°C)			Umidade (%)	Velocidade dos ventos (m.s ⁻¹)	Nebulosidade (décimos)	Precipitação pluviométrica (mm)
	Média	Mín.	Máx.				
01/09/2011	12,6	7,9	19,5	70,7	1,0	4,3	0,0
03/09/2011	12,2	5,0	21,6	75,0	2,1	5,0	0,0
05/09/2011	23,7	10,6	29,5	41,0	4,5	2,0	0,0
16/09/2011	15,3	13,1	Sem dado ⁵	88,0	3,1	10,0	0,0
19/09/2011	18,5	13,2	26,0	71,7	1,7	8,0	0,0
23/09/2011	15,4	13,0	16,9	88,5	3,9	6,0	0,0
27/09/2011	17,5	11,2	25,3	69,7	1,7	3,7	0,1
28/09/2011	18,1	8,5	24,3	70,3	2,6	1,0	0,0
29/09/2011	19,0	11,1	29,3	65,0	2,2	2,7	0,0
30/09/2011	24,4	13,5	32,6	51,7	2,2	2,0	0,0
06/10/2011	22,4	14,8	29,6	73,0	2,3	3,0	0,0
10/10/2011	20,6	13,7	26,3	79,7	1,5	6,0	6,3
11/10/2011	19,0	17,0	23,5	88,7	1,2	9,0	42,9
17/10/2011	17,3	12,9	21,2	77,3	2,4	8,0	4,6

Fonte: INMET, 2011.⁶⁵

Para facilitar a compreensão do comportamento das medidas de ozônio frente às condições atmosféricas, os dados meteorológicos estão apresentados no Gráfico 06.

⁵ INMET não disponibilizou o dado.

Gráfico 06 – Comparação entre as variações de temperatura, umidade relativa do ar, velocidade dos ventos, nebulosidade e precipitação pluviométrica em set. e out. de 2011.



Fonte: Autoria própria, 2011.

Através de uma análise conjunta, que envolve os resultados de concentração de ozônio troposférico apresentados nos Gráficos 03, 04 e 05 e as variações das condições meteorológicas, Gráfico 06, verificou-se que a temperatura está diretamente relacionada às concentrações de ozônio, ao passo que a umidade relativa do ar e nebulosidade possui uma correlação inversa. Relações estas já observadas por Garcia, 2009⁶⁶ e que podem ser justificadas pela preponderância de mecanismos de síntese do ozônio e seus precursores aos mecanismos de degradação que ocorrem na presença de radiação solar e pela adsorção de poluentes atmosféricos em gotículas de água.

Quanto à velocidade dos ventos, não houve uma relação conclusiva quando analisado o período em questão, apesar de a literatura indicar que é um parâmetro que favorece a dispersão do ozônio, sendo, portanto, inversamente proporcional as taxas de concentração deste poluente.^{67,68} Acredita-se que a densa disposição predial no *campus* central da UTFPR e no seu entorno minimize os efeitos dos ventos sob a dispersão de ozônio na baixa troposfera.

Apesar de a ocorrência de precipitação pluviométrica indicar que a atmosfera está instável e favorável aos fenômenos de transporte, além de estudos evidenciarem que boa parte do ozônio troposférico e de seus precursores são suscetíveis à adsorção em gotas de água da chuva,⁴⁶ no período analisado detectaram-se altas concentrações deste poluente em dias chuvosos.

Assim, o comportamento das medidas de ozônio frente a um parâmetro atmosférico pode ser sugestionado como uma tendência, porém uma análise efetiva deve envolver os vários parâmetros meteorológicos, condições ambientais e concentração dos respectivos precursores (NO_x e COV) no local de amostragem, pois só através desta óptica conjugada se poderá determinar qual o fator que está ocasionando aumento ou depreciação das taxas de ozônio troposférico.

6 CONCLUSÃO

Em um âmbito geral, as curvas de concentração de ozônio troposférico, obtidas nos três pontos de amostragem no *campus* central da UTFPR, por meio de amostragem passiva que utiliza filtros de celulose impregnados com índigo-azul, foram concordantes com aquela obtida com valores disponibilizados pelo IAP, mensurados na Estação Ouvidor Pardinho, através de amostragem ativa, baseada no princípio absorção no UV. Porém os resultados obtidos através do método de amostragem passiva, mostraram-se superiores em 87,5 % das medidas, com desvios médios significativos de $58,2 \mu\text{g.m}^{-3}$, $52,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $90,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ para os Locais 1, 2 e 3, respectivamente. O limite do Padrão Primário e Secundário para o ozônio, estabelecido em $160,0 \mu\text{g.m}^{-3}$, fora violado em 22,5% das medições por esse método, sendo que a única infração do Nível de Atenção, instituído em $400,0 \mu\text{g.m}^{-3}$, corresponde a 2,5% das medidas.

Também se obteve consideráveis diferenças entre as concentrações de ozônio obtidas simultaneamente nos diferentes locais do *campus* central da UTFPR através de amostragem passiva. Concluindo-se, portanto, que não só a metodologia adotada influi sobre os resultados e que as medidas são correlatas às condições ambientais e atmosféricas intrínsecas do local. Assim, em uma análise do comportamento das medidas de ozônio deve-se considerar o conjunto de parâmetros atmosféricos, condições ambientais e concentração dos respectivos precursores (NOx e COV) *in loco*.

Propõe-se que estudos futuros sejam conduzidos no sentido de avaliar a confiabilidade do método de amostragem passiva que utiliza filtros de celulose impregnados com índigo azul para determinação de ozônio troposférico, pois só assim se poderá determinar a incerteza dessa metodologia e garantir que a cidade não está respirando um ar mais comprometido do que se imagina, pois uma coisa é fato: acréscimos nas concentrações de ozônio implicam diretamente em perda da qualidade de vida.

Os resultados obtidos nesse trabalho poderão ainda contribuir na avaliação do potencial fitotóxico do ozônio, uma vez que as medidas foram feitas em igual local e sob as mesmas condições em que plantas bioindicadoras encontravam-se expostas.

REFERÊNCIAS

1. IPCC, 2001. **In climate change 2001: the scientific basis**, Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2001, p. 289-348. Disponível em: <http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/>. Acesso em: 25 fev. 2011.
2. FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. San Diego: Academic Press, 2000. 969 p.
3. CETESB. **Informações Básicas: Padrões e Índices**, In Qualidade do Ar. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/22-Adr?es-e-?ndices>> Acesso em: 25 fev. 2011.

4. SYRI, S.; AMANN, M.; SCHOPP, W.; HEYES, C. Estimating long-term population exposure to ozone in urban areas of Europe. **Environ. Pollution**, v. 113, p. 59-69, 2001.
5. DE NOVAIS, V. L. D. **Ozônio**: aliado ou inimigo. São Paulo: Scipione, 2000. 102 p.
6. RUBIN, M.B. **The history of ozone**. The Schönbein period, 1839-1868. Bull. Hist. Chem., v. 26, p. 40-56, 2001. Disponível em: <<http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/awards/OPA%20Papers/2001-Rubin.pdf>> Acesso em 27 fev. 2011.
7. FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., J. N. **Atmospheric chemistry**: fundamentals and experimental techniques. Canada: John Wiley & Sons, 1986. 1098 p.
8. WAYNE, R. P. **Chemistry of atmospheres**. 3rd. ed. New York: Oxford, 2000. 775 p.
9. SEINFELD, J. H. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. New York: John Willey & Sons, 1986. p. 37-252.
10. ESMANHOTO, E. **Relatório anual da qualidade do ar na região metropolitana de Curitiba – ano 2010**, Governo do Estado do Paraná, IAP, 2010.
11. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines global update 2005**. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2011.
12. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for Europe**. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 1987 (WHO Regional Publications, European Series, No. 23).
13. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for Europe, 2nd ed.** Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 2000 (WHO Regional Publications, European Series, No. 91). Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf> Acesso em: 06 nov. 2011.
14. BAIRD, C. **Química ambiental**. 2nd. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 39-194.
15. BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D. B.; STERN, A. C. **Fundamentals of air pollution**. 3rd. ed. California: Academic Press, 1994. 574 p.
16. FERGUSON, J. E. **Inorganic chemistry and the earth**. Grã-Bretanha: Pergamon Press, 1982. 520 p.
17. MOORE, J. W.; MOORE, E. A. **Environmental chemistry**. New York: Academic Press, 1976. p. 233-237.
18. PARRISH, D. D.; RYERSON, T. B.; HOLLOWAY, J. S.; TRAINER, M.; FEHSENFELD, F. C. New directions: does pollution increase or decrease tropospheric ozone in winter-spring? **Atmos. Environ.**, v. 33, p. 5147-5149, 1999.
19. CHAN, L. Y.; LIU, H. Y.; LAM, K. S.; WANG, T.; OLTMANS, S. J.; HARRIS, J. M. Analysis of the seasonal behavior of tropospheric ozone at Hong Kong. **Atmos. Environ.**, v. 32, p. 159-168, 1998.

20. WINTER-SORKINA, R. D. Impact of ozone layer depletion II: changes in photodissociation rates and tropospheric composition. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 1615-1625, 2001.
21. CAMPBELL, I. M. **Energy and the atmosphere: a physical-chemical approach**. 2nd. ed. New York: John Wiley, 1986. 337 p.
22. TEIXEIRA, E. C.; DE SANTANA, E. R.; WIEGAND, F.; FACHEL, J., Measurement of surface ozone and its precursors in an urban area in South Brazil, **Atmos. Environ.**, v. 43, p. 2213-2220, 2009.
23. LIMA III, L. R.; DUNPHY, D. R.; SYNOVEC, R. E. Dynamic surface tension detection by optically probing a repeating drop rate. **Anal. Chem.**, v. 66, p. 1209-1216, 1994.
24. ALEN, J. **Chemistry in the sunlight**. 2002. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/ChemistrySunlight/>>. Acesso em: 24 out. 2011.
25. DERWENT, R.; COLLINS, W.; JOHNSON, C.; STEVENSON, D. Global ozone concentrations and regional air quality. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 379A-382A, 2002.
26. HEINSOHN, R. J.; KABEL, R. L. **Sources and control of air pollution**. New Jersey: Prentice Hall, 1999. 696 p.
27. ALEN, J. **Highways of a global traveler, tracking tropospheric ozone**. 2002. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/GlobalTraveler/>>. Acesso em: 24 out. 2011.
28. KLEY, D.; KLEINMANN, M.; SANDERMAN, H.; KRUPA, S. Photochemical oxidants: state of the science. **Environ. Pollut.**, v. 100, p. 19-42, 1999.
29. BELL, M. L.; MCDERMOTT, A.; ZEGER, S. L.; DOMINICI, F. Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987-2000. **JAMA, J. Am. Med. Assoc.**, v. 292, p. 2372-2378, 2004.
30. BECK, J. P.; KRZYŻANOWSKI, M.; KOFFI, B. Tropospheric ozone in the European Union: the consolidated report. Disponível em: <<http://reports.eea.eu.int/TOP08-98/en/page001.html>>. Acesso em: 11 mai. 2011.
31. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide**. Disponível em: <<http://www.euro.who.int/document/e79097.pdf>>. Acesso em: 11 mai. 2011.
32. LIU, F. Who will be protected by EPA's new ozone and particulate matter standard? **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 32A-39A, 1998.
33. ALEN, J. **The ozone we breath**. 2002. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/OzoneWeBreathe/>>. Acesso em: 23 out. 2011.
34. FUHRER, J. Introduction to the special issue on ozone risk analysis for vegetation in Europe. **Environ. Pollut.**, v. 109, p. 359-360, 2000.
35. GUERRA, J. C.; RODRIGUEZ, S.; ARENCIBIA, M. T.; GARCIA, M. D. Study on the formation and transport of ozone in relation to the air quality management and vegetation protection in Tenerife (Canary Islands). **Chemosphere**, v. 56, p. 1157-1167, 2004.

36. ASHMORE, M.; EMBERSON, L.; KARLSSON, P. E.; PLEIJEL, H. New directions: a new generation of ozone critical levels for the protection of vegetation in Europe. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 2213-2214, 2004
37. GRAVANO, E.; BUSSOTTI, F.; STRASSER, R. J.; SCHAUB, M.; NOVAK, K.; SKELLY, J.; TANI, C. Ozone symptoms in leaves of woody plants in open-top chambers: ultrastructural and physiological characteristics. **Physiol. Plant.**, v. 121, p. 620-633, 2004.
38. HEALTH CANADA, National Ambient Air Quality Objectives For Ground-Level Ozone- Summary - **Science Assessment Document**. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/air/naaqo-onqaa/ground_level_ozone_tropospherique/summary-sommaire/human_effects-effets_humaine_2-eng.php>. Acesso em: 10 mai. 2011.
39. GROSJEAN, D.; WHITMORE, P. M.; CASS, G. R. Ozone fading of organic colorants: mechanism and products of the reaction of ozone with indigos. **Environ. Sci. Technol.**, v. 22, p. 292-297, 1988.
40. SALMON, L. G.; CASS, G. R.; BRUCKMAN, K.; HABER, J. Ozone exposure inside museums in the historic central district of Krakow, Poland. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 3823-3832, 2000.
41. GRONTOFT, T.; HENRIKSEN, J. F.; SEIP, H. M. The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 59-68, 2004.
42. KRATOCHVIL, B.; WALLACE, D.; TAYLOR, J. K. Sampling for chemical analysis. **Anal. Chem.**, v. 56, p. 113, 1984.
43. CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO₂. In: **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000300013&script=sci_arttext>. Acesso: em 12 mai. 2011.
44. STERN, A. C. **Air pollution: measuring, monitoring, and surveillance of air pollution**. 3rd. ed. San Diego: Academic Press, 1976. v. 3, 799 p.
45. LIU, H.; DASGUPTA, P. K. Analytical chemistry in a drop. **Trends Anal. Chem.**, v. 15, p. 468-475, 1996.
46. CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A.; ROCHA, J. C. Gotas suspensas: uma proposta para amostragem e análise de gases traços na atmosfera. **Quím. Nova**, v. 21, p. 217-220, 1998.
47. PARRISH, D. D.; FEHSENFELD, F. C. Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 1921-1957, 2000.
48. BERGSHOEFF, G.; LANTING, R. W.; VAN HAM, J.; PROP, J. M. G.; REIJNDERS, H. F. R. Spectrophotometric determination of ozone in air with indigo disulphonate. **Analyst**, v. 109, p. 1165-1169, 1984.
49. SCHEEREN, B. A.; ADEMA, E. H. Monitoring ambient ozone with a passive measurement technique: method, field results and strategy. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 91, p. 335-350, 1996.

50. BADER, H.; HOIGNÉ, J. Determination of ozone in water by the indigo method. **Water Res.**, v. 15, p. 449-456, 1981.
51. DARBY, J. L.; CHANG, D. P. Y.; COGGIN, P. S.; CHUNG, H. K.; DASGUPTA, P. K. Automated measurement of aqueous ozone concentration. **Process Control Qual.**, v. 6, p. 229-243, 1995.
52. CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17th ed. Washington: Port City, 1989. 10-203 p.
53. GORDON, G.; GAUW, R. D.; MIYAHARA, Y.; WALTERS, B.; BUBNIS, B. Using indigo absorbance to calculate the indigo sensitivity coefficient. **Journal Awwa**, p. 96-100, 2000.
54. STRAKA, M. R.; GORDON, G.; PACEY, G. E. Residual aqueous ozone determination by gas diffusion flow injection analysis. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 1799-1803, 1985.
55. TREWARTHA, G.T. & L.H. HORN. 1980. **An introduction to climate**. New York, McGraw-Hill, 5th ed., 416p.
56. BARZ, E. L.; BOSCHILIA, R.; HLADCZUK, A. M.; SUTIL, M. S. A. **História de Curitiba**. Curitiba, 1997. Disponível em: <http://www.casadamemoria.org.br/index_historiadecuritiba.html>. Acesso em: 27 out. 2011
57. **UTFPR: uma história de 100 anos**. José Carlos Corrêa Leite [org.] – 1ed. Curitiba: Ed. UTFPR, 2010. 170 p. Disponível em: < http://www4.utfpr.edu.br/arquivos/livro_centenario_utfpr_site.pdf>. Acesso em: 27 out. 2011.
58. UFPR. **Histórico**. Disponível em: < http://www.ufpr.br/adm/templates/p_index.php?template=1&Cod=81&hierarquia=6.1.2> Acesso em: 27 out. 2011.
59. IPPUC. **Curitiba em dados**. Disponível em: <http://ippucweb.ippuc.org.br/Bancodedados/Curitibaemdados/Curitiba_em_dados_Pesquisa.htm>. Acesso em: 27 out. 2011.
60. IBGE. **Cidades**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/link.php?codmun=410690>>. Acesso em: 27 out. 2011.
61. Departamento Econômico da Fecomércio – PR. **Análise conjuntural da economia e do comércio**, nº 37, out. 2011. Disponível em: <http://www.fecomerciopr.com.br/images/stories/pesquisa_conjuntural/Conjuntural_37.pdf>. Acesso em: 27 out. 2011.
62. IMAGE SHACK. **Curitiba**. Disponível em: <<http://imageshack.us/photo/my-images/9/avenidasetedesetembro.jpg/sr=1>>. Acesso em: 27 out. 2011.
63. ENVIRONNEMENT S.A. **Amostrador de Ozônio, modelo O341M - Especificações técnicas**. Disponível em: <<http://www.environnement-sa.com/>>. Acesso em: 30 out. 2011.
64. GOOGLE EARTH. **Mapas via satélite**. Disponível em: < Disponível em: <<http://www.environnement-sa.com/>>. Acesso em: 31 out. 2011

65. INMET. **Dados da Estação de Estação Meteorológica Automática Curitiba**. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/sonabra/maps/pg_automaticas.php>. Acesso em: 28 out. 2011.
66. GARCIA, G. **Construção e calibração de amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico**. 78f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
67. MARTINS, L. P. **Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo**. 219f. Tese (Doutorado), Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2006.
68. IAP. **Monitoramento da qualidade do ar (RMC)**. Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=92>> Acesso em: 02 nov. 2011.
69. CARDOSO, A. A. **Estudos sobre a produção de misturas gasosas padronizadas a partir do método da difusão**. 1986. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
70. LEPETIT, B. **Por uma nova história urbana**. Seleção de textos, revisão crítica e apresentação Heliana Angotti Salgueiro, tradução Cely Arena. São Paulo: Edusp, 2011.