



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE DIÓXIDO DE  
NITROGÊNIO NA CIDADE DE MANAUS**

NAJARA DA SILVA MARINHO

MANAUS - AM

2007



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

NAJARA DA SILVA MARINHO

**MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE DIÓXIDO DE  
NITROGÊNIO NA CIDADE DE MANAUS**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade  
Federal do Amazonas, como  
requisito para obtenção do título  
de Mestre em Química, área de  
concentração, Química  
Ambiental

Orientador: Dr. Ézio Sargentini Junior

MANAUS - AM

2007

IMPRIMIR NO VERSO DA FOLHA DE ROSTO ver na biblioteca central eles q fazem

C871i MARINHO, Najara da Silva.  
Levantamento dos níveis de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus.  
Najara da Silva Marinho. - Manaus: UFAM, 2007.

Dissertação (Mestrado em Química Ambiental). Universidade Federal do Amazonas.

74 p. ilust.

1. Poluição atmosférica 2. Amostradores passivos - Implantação - UFAM.  
I. Título

CDU 001(811.3)(043.3

NAJARA DA SILVA MARINHO

**MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE DIÓXIDO DE  
NITROGÊNIO NA CIDADE DE MANAUS**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade  
Federal do Amazonas, como  
requisito para obtenção do título  
de Mestre em Química, área de  
concentração, Química  
Ambiental

Aprovado em 29/06/2007

**BANCA EXAMINADORA**

Prof<sup>o</sup> Dr. Ézio Sargentini Junior, Presidente  
Universidade Federal do Amazonas

Prof<sup>o</sup> Dr. Arnaldo Alves Cardoso  
Universidade Estadual Paulista - Araraquara

Prof<sup>o</sup> Dr. Jamal da Silva Char  
Universidade Federal do Amazonas

À minha querida mãe Valdeída pelo amor e incentivo, a Celso meu pai e Douglas meu irmão pelo exemplo que são, a meu noivo Rosângelo pelo apoio e carinho nos momentos de aflição, à Darling minha amiga-irmã pelo apoio de sempre. Ao meu orientador e amigo Ézio Sargentini Junior, Obrigada pela confiança e pelos ensinamentos.

A vocês eu dedico e ofereço este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela onipresença e onipotência;

Aos meus familiares pelo incentivo;

Ao meu orientador pelo acompanhamento e confiança;

Ao meu co-orientador Dr. Ricardo Lima Serudo, pelo tratamento de dados e pelos ensinamentos e incansáveis discussões acerca de Análise Multivariada;

Ao Sr. Jussival de Abreu Pinheiro Novaes, idealizador deste projeto;

Aos colegas do INPA que auxiliaram na discussão da temática e contribuíram no delinear do caminho; em especial, a Dra Cecília Nunez, ao Msc. Orlando Libório e ao Sr. Rubens Bessa;

Ao INPA e UFAM pelo acesso às instalações onde foi desenvolvido este trabalho;

A FAPEAM pelo apoio financeiro na concessão da bolsa de estudos.

Meus agradecimentos aos que direta ou indiretamente colaboraram na construção e desenvolvimento deste trabalho.

A mais excelente copa  
O ar, este bravo firmamento acima pendurado,  
Este telhado majestoso com fogo dourado,  
Parece nada mais pra mim  
Do que uma congregação de gases perniciosos  
**Shakespeare**  
(1564 – 1616)

## RESUMO

Dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) é um gás tóxico e contribui para o desequilíbrio ambiental. Neste trabalho fez-se uma avaliação dos níveis e distribuição de  $\text{NO}_2$  em Manaus usando técnica passiva de amostragem. Vinte pontos foram distribuídos de maneira estratégica na cidade. Os níveis médios de  $\text{NO}_2$  encontrados variaram de  $5,0 \pm 1,0$  a  $23,5 \pm 4,0 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$  no ano de 2006, sendo os maiores valores encontrados em locais de grande fluxo de veículos. O valor mínimo representa a região da Marina Tauá (referência de pouca influência urbana). O limite de detecção para o método usado foi de  $(0,4 \pm 0,3) \mu\text{g m}^{-3}$ .

Palavras chaves: dióxido de nitrogênio, amostradores passivos e monitoramento



## ABSTRACT

Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>) is a toxic gas and contributed to the environmental impact. This work showed an evaluation of the levels and distribution of NO<sub>2</sub> in Manaus by passive technique of sampling. Twenty points were distributed in strategic points in the city. The NO<sub>2</sub> varied from  $4,56 \pm 1,29$  to  $22,48 \pm 3,91 \mu\text{g m}^{-3}$  in 2006. The largest values were found at places of great flow of vehicles. The minimum value were found at Marina Tauá (place with little urban influence). The method detection limit observed was  $(0,37 \pm 0,26 \mu\text{g m}^{-3})$ .

**Key words: nitrogen dioxide, passive samplers and monitoring.**

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Reações do NO <sub>2</sub> na atmosfera.....	28
<b>Figura 2</b> – Processos de formação da chuva ácida.....	30
<b>Figura 3</b> - Desgaste de uma estátua devido a chuva ácida.....	32
<b>Figura 4</b> – Processo de formação do <i>smog</i> fotoquímico.....	35
<b>Figura 5</b> - Exemplo de <i>smog</i> fotoquímico na cidade de Houston.....	36
<b>Figura 6</b> – Pontos de amostragem em Manaus; coordenadas obtidas através do GPS; pontos de amostragem verde: 1 – INPA, 2- Colônia Japonesa, 3 – 9º DP, 4 – 26º DP, 5- 6º DP, 6 – Parque das Nações, 7 – 18ºDP, 8 – Aeroporto, 9 – Sítio Ponta Verde, 10 – Ponta Negra, 11 – 5º DP, 12 – DPRF, 13 – Delegacia das Mulheres, 14 – 3ºDP, 15 – Estadual, 16 – 25ºDP, 17 – Equador, 18 – 2º DP, 19 – Caloi, 20 – Honda; pontos vermelhos: fontes de emissão direta de NOx; triângulos amarelos: estações meteorológicas.....	50
<b>Figura 7</b> – Plataformas de alguns pontos de amostragem. a e b) 26º DP; c) Aeroporto e d) Ponta Negra.....	51
<b>Figura 8</b> – Imagem das imediações do ponto 2 situado na Colônia Japonesa. ....	53
<b>Figura 9</b> – Imagem do ponto (3) de amostragem no 9º DP; Linha amarela: distância de 815 m do 9º DP ao Terminal de Integração de ônibus (T5) e distância de 1,5 Km a Termoelétrica.....	54
<b>Figura 10</b> – Imagem do ponto de amostragem (4) no 26º DP; Linha amarela: distância do ponto 4: Terminal de integração de ônibus (T4), 700m; Termoelétricas, 3 e 4 Km.....	55
<b>Figura 11</b> – Imagem do ponto de amostragem (5) no 6º DP; Linha amarela: distância do ponto 5: ao Terminal de integração de ônibus (T3), 100 m; a termoelétrica 2 Km.....	56
<b>Figura 12</b> – Imagem do ponto de amostragem (9) no Sítio Ponta Verde; linha amarela: distância de 3 Km do ponto de amostragem à avenida principal (Estrada do Aeroporto).....	58
<b>Figura 13</b> – Imagem do ponto de amostragem (10) na Ponta Negra; parte inferior da figura: Rio Negro.....	59
<b>Figura 14</b> – Imagem do ponto de amostragem (11) do 5º DP; linha amarela: distância do ponto de amostragem 11 ao: ao Terminal de integração de ônibus (T <sub>1</sub> ) 1,7 km; a termoelétrica 1,4 Km; linha vermelha: longitude de 2,7 Km do 5º DP ao ponto de amostragem Estadual (ponto 15), parte central e comercial da cidade.....	60
<b>Figura 15</b> – Imagem do ponto de amostragem (16) do 25º DP; linha amarela: distância de 3,5 Km do ponto de amostragem aos Terminais de integração de ônibus (T1) e 2,20 Km do Terminal de ônibus (T2); linha vermelha: longitude de 2,30 Km do 25º DP ao ponto de amostragem Estadual (ponto 15), parte central e comercial da cidade.....	63
<b>Figura 16</b> – Imagem da Distribuidora Equador ponto (17); linha amarela: distância de 700 m do ponto 17 a refinaria de petróleo.....	64
<b>Figura 17</b> – Imagem das imediações do 2º DP ponto (18); linha amarela: distância de 512 m do 2º DP até a usina Termoelétrica.....	65
<b>Figura 18</b> – Imagem da Estação do INMET; linhas amarelas: raio de 3 Km dos pontos de Amostragem: Equador ponto (17), Mauzinho ponto (18), Caloi ponto (19) e Honda ponto (20).....	67
<b>Figura 19</b> – Componentes de montagem de um amostrador passivo.....	70
<b>Figura 20</b> – Reação entre o NO <sub>2</sub> e a solução de Saltzman modificada. A absorbância do produto vermelho violeta foi medida a 540 nm.....	73
<b>Figura 22</b> - Níveis e distribuição da concentração de NO <sub>2</sub> em µg m <sup>-3</sup> em 20 pontos localizados na cidade de Manaus. O gradiente de coloração é proporcional à média da concentração obtida em cada ponto de amostragem no período de janeiro a dezembro de 2006. Pontos de amostragem: 1 – INPA, 2- Colônia Japonesa, 3 – 9º DP, 4 – 26º DP, 5- 6º DP, 6 – Parque das Nações, 7 – 18ºDP, 8 – Aeroporto, 9 – Sítio Ponta Verde, 10 – Ponta Negra, 11 – Delegacia das Mulheres, 12 – DPRF, 13 – 5º DP, 14 – 3ºDP, 15 – Estadual, 16 – 25ºDP, 17 – Equador, 18 – 2º DP, 19 – Caloi, 20 – Honda.....	80
<b>Figura 23</b> - Dendograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em µg m <sup>-3</sup> no período de janeiro a dezembro de 2006, agrupados com 20 locais de amostragem.....	83
<b>Figura 24</b> – Dendograma obtido a partir dos dados das concentrações de NO <sub>2</sub> em µg m <sup>-3</sup> ; período de janeiro de 2006 a dezembro de 2006 em 20 locais de amostragem.....	87
<b>Figura 25</b> – Índice de chuva obtido no ano de 2006 através de dados da estação do INMET.....	88
<b>Figura 26:</b> Dendograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em µg m <sup>-3</sup> do ponto de amostragem (19) na Caloi no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos das estações meteorológicas do INMET.....	91

<b>Figura 27</b> – Dendograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em $\mu\text{g m}^{-3}$ do ponto de amostragem (17) na Distribuidora Equador no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos das estações meteorológicas do INMET.....	92
<b>Figura 28</b> – Dendograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em $\mu\text{g m}^{-3}$ do ponto de amostragem (20) na Honda no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos das estações meteorológicas do INMET.....	92
<b>Figura 29</b> – Dendograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em $\mu\text{g m}^{-3}$ do ponto de amostragem (18) do 2º DP no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos das estações meteorológicas do INMET.....	93
<b>Figura 30</b> – Dendograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em $\mu\text{g m}^{-3}$ do ponto de amostragem (1) do INPA no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos da Estação Agronômica do INPA.....	93
<b>Figura 31</b> – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ em $\mu\text{g m}^{-3}$ no ponto de amostragem (19) na Caloi no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET.....	98
<b>Figura 32</b> – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ em $\mu\text{g m}^{-3}$ no ponto de amostragem (17) da Distribuidora Equador no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET.....	99
<b>Figura 33</b> – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ em $\mu\text{g m}^{-3}$ no ponto de amostragem (20) da Honda no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET.....	99
<b>Figura 34</b> – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ em $\mu\text{g m}^{-3}$ no ponto de amostragem (18) do 2º DP no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET.....	100
<b>Figura 35</b> – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ em $\mu\text{g m}^{-3}$ no ponto de amostragem (1) do INPA no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET.....	100
<b>Figura 36</b> - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ no ponto de amostragem (19) na Caloi agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.....	102
<b>Figura 37</b> - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ no ponto de amostragem (17) Distribuidora Equador agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.....	102
<b>Figura 38</b> - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ no ponto de amostragem (20) da Honda agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.....	103
<b>Figura 39</b> - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ no ponto de amostragem (18) no 2º DP agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.....	103
<b>Figura 40</b> - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de $\text{NO}_2$ no ponto de amostragem (1) do INPA agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.....	104
<b>Figura 41</b> - Variação da concentração de dióxido de nitrogênio obtidas a cada 2h nos dias 5 a 9 de junho de 2006.....	105
<b>Figura 42</b> – Níveis e distribuição da concentração de $\text{NO}_2$ em $\mu\text{g m}^{-3}$ obtidos por amostragem passiva representados por gradiente de coloração, obtidos em 20 pontos da cidade de Manaus: <b>a)</b> período de janeiro a julho de 2006; <b>b)</b> agosto a dezembro de 2006. Pontos de amostragem: 1 – INPA, 2- Colônia Japonesa, 3 – 9º DP, 4 – 26º DP, 5- 6º DP, 6 – Parque das Nações, 7 – 18ºDP, 8 – Aeroporto, 9 – Sitio Ponta Verde, 10 – Ponta Negra, 11 – 5º DP, 12 – DPRF, 13 – Delegacia das Mulheres, 14 – 3ºDP, 15 – Estadual, 16 – 25ºDP, 17 – Equador, 18 – 2º DP, 19 – Caloi, 20 – Honda.....	107

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Níveis de padrão primário e secundário da concentração de NO <sub>2</sub> estabelecidos pelo CONAMA em 28 de junho de 1990.....	44
<b>Tabela 2</b> – Pontos de amostragem, dados obtidos pelo GPS.....	125
<b>Tabela 3</b> – Dados qualitativos dos pontos de amostragem.....	126
<b>Tabela 4</b> – Dados de localização das Estações Meteorológicas, dados obtidos pelo GPS.....	126
<b>Tabela 5</b> – Níveis de NO <sub>2</sub> nos pontos de amostragem da cidade de Manaus no ano de 2006.....	127
<b>Tabela 6</b> - Dados Meteorológicos da Estação do INMET.....	128
<b>Tabela 7</b> - Dados Meteorológicos da Estação Instalada no INPA, obtidos no ano de 2006.....	128
<b>Tabela 8</b> - Dados de radiação solar obtidos no período de 5 a 9 de junho pela estação do INMET....	129

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise do Componente Principal
Aerop.	Aeroporto Internacional Eduardo Gomes
AHA	Análise Hierárquica de Agrupamento
C - 18	Coluna de sílica impregnada com grupos octadecil
CJ	Colônia Japonesa
C. Nova	Cidade Nova
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Organo Voláteis
CP	Componente Principal
DM	Delegacia da Mulher
DP	Distrito Policial
DPRF	Delegacia de Polícia de Roubos e Furtos
EMTU	Empresa Municipal de Transportes Urbanos
GPS	<i>Global Positioning System</i>
HSB	<i>Hue saturation bright</i>
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPA	Instituto de Pesquisas da Amazônia
NEDA	Diidrocloreto de N – (1 – nafitil) – etileno diamina
NPK	Nitrogênio, fósforo e potássio, fertilizante utilizado na agricultura
PAN	Nitrato de Peroxilacetila
P. NEGRA	Ponta Negra
PQ NAÇ	Parque da Nações
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por veículos Automotores
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Qualidade do ar.
PVC	
SPV	Sítio Ponta Verde
T <sub>3</sub>	Terminal de ônibus localizado na Cidade Nova
T <sub>4</sub>	Terminal de ônibus localizado próximo a Bola do São José
T <sub>5</sub>	Terminal de ônibus localizado no Jorge Teixeira
TEA	Trietanolamina
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial de Saúde)

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	
<b>ABSTRACT</b>	
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>LISTA DE TABELAS</b>	
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b>	
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1 Levantamento dos níveis de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus.....	15
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
2.1 Poluição atmosférica.....	18
2.2 Fontes do dióxido de Nitrogênio.....	19
2.3 A importância dos compostos de nitrogênio na atmosfera.....	19
2.4 O dióxido de nitrogênio.....	21
2.5 Formação do dióxido de nitrogênio na atmosfera.....	22
2.6 Reações do dióxido de nitrogênio.....	25
2.7 A ação dos compostos de NOx na atmosfera.....	30
2.7.1 Chuva ácida.....	30
2.7.2 Smog fotoquímico.....	32
2.7.3 Danos a saúde, a flora e a fauna.....	36
2.8 Técnicas de Amostragem.....	38
2.8.1 Técnica Ativa.....	39
2.8.2 Técnicas Passiva.....	39
2.9 Técnica de análise exploratória multivariada.....	42
2.10 Distribuição do dióxido de nitrogênio no Brasil e no mundo.....	43
2.11 A cidade de Manaus.....	45
2.11.1 Características Meteorológicas da região.....	45
<b>3 OBJETIVO.....</b>	<b>47</b>
3.1 Objetivo Geral.....	47
3.2 Objetivo Específico.....	47
<b>4 SÍTIOS DE AMOSTRAGEM.....</b>	<b>48</b>
4.1 Desenho amostral.....	49
4.2 Amostradores.....	51
4.2.1 INPA.....	52
4.2.2 Colônia Japonesa.....	52
4.2.3 9º DP.....	53
4.2.4 26º DP.....	54
4.2.5 6º DP.....	56
4.2.6 Parque das Nações.....	57
4.2.7 18º DP.....	57
4.2.8 Aeroporto.....	57
4.2.9 Sítio Ponta Verde.....	57
4.2.10 Ponta Negra.....	59
4.2.11 5º DP.....	60
4.2.12 DPRF.....	61
4.2.13 Delegacia da Mulher.....	61
4.2.14 3º DP.....	62
4.2.15 Estadual.....	62
4.2.16 25º DP.....	62
4.2.17 Equador.....	64
4.2.18 2º DP.....	65
4.2.19 Caloi.....	66
4.2.20 Honda.....	66
4.3 Estações Meteorológicas.....	66

<b>5 METODOLOGIA.....</b>	<b>68</b>
5.1 Metodologia amostral.....	69
5.1.1 Escolha do Reagente de impregnação.....	69
5.1.2 Impregnação dos filtros.....	70
5.1.2 Montagem dos amostradores.....	70
5.2 Metodologia Analítica.....	72
5.2.1 levantamento dos níveis de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus.....	72
5.3 Tratamento de dados para os níveis de dióxido de nitrogênio quantificados.....	74
5.3.1 Estudo da influência dos locais de amostragem nos níveis de dióxido de nitrogênio obtidos na cidade de Manaus no ano de 2006.....	74
5.3.2 Estudo da influência dos meses de janeiro a dezembro de 2006 nos níveis de dióxido de nitrogênio obtidos na cidade de Manaus.....	75
5.4 Tratamento de dados para os fatores meteorológicos obtidos.....	75
5.4.1 Metodologia utilizada para obtenção dos dados meteorológicos na cidade de Manaus.....	75
5.4.2 Análise exploratória dos dados meteorológicos agrupados com os níveis de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus.....	76
5.5 Avaliação da distribuição do dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus.....	77
5.6 Diagrama Metodológico.....	78
<b>6 RESULTADOS.....</b>	<b>79</b>
6.1 Características gerais dos dados de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus.....	80
6.2 Análise exploratória multivariada dos níveis de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus.....	81
6.2.1 Estudo da influência dos locais de amostragem nos níveis de dióxido de nitrogênio obtidos na cidade de Manaus no ano de 2006.....	82
6.2.1.1 Características dos grupos A-D.....	84
6.2.2 Estudo da influência dos meses de janeiro a dezembro de 2006 nos níveis de dióxido de nitrogênio obtidos na cidade de Manaus.....	86
6.3 Características gerais dos dados meteorológicos na cidade de Manaus.....	89
6.4 Análise exploratória de dados para as amostras de dióxido de nitrogênio comparadas com dados meteorológicos das estações do INMET e do INPA.....	90
6.4.1 Efeito da temperatura na concentração de dióxido de nitrogênio.....	94
6.4.2 Efeito da chuva nos níveis de concentração de dióxido de nitrogênio.....	95
6.4.3 Efeito da umidade relativa nos níveis de dióxido de nitrogênio.....	96
6.4.4 Efeito de ventos nos níveis de concentração do dióxido de nitrogênio.....	96
6.4.5 Análise exploratória dos níveis de dióxido de nitrogênio agrupados com dados meteorológicos das estações do INMET e do INPA obtidos por ACP.....	97
6.5 Distribuição do dióxido de nitrogênio na Cidade de Manaus.....	106
<b>7 CONCLUSÃO.....</b>	<b>110</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>114</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>120</b>
<b>1 – Materiais.....</b>	<b>121</b>
<b>2 – Reagentes.....</b>	<b>122</b>
<b>3 – Soluções.....</b>	<b>122</b>
3.1 Vidrarias.....	122
3.2 Solução impregnadora dos filtros de celulose.....	123
3.3 Solução impregnadora dos cartuchos C-18.....	123
3.4 Solução de Griess-Saltzman modificada.....	123
3.5 Padrão de NO <sub>2</sub> (0,05 Mol L <sup>-1</sup> ).....	123
<b>4 Escolha do Reagente de Impregnação.....</b>	<b>124</b>
<b>5 Tabelas.....</b>	<b>125</b>
<b>5 Dados da Empresa Municipal de Transportes Urbanos.....</b>	<b>130</b>

# **1 INTRODUÇÃO**



## **1.1 Mapeamento da distribuição de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus**

Atualmente, a questão ambiental está sendo abordada com grande repercussão pelos órgãos ambientalistas e toda a sociedade. A qualidade do ar atmosférico é uma das grandes preocupações relacionadas ao meio ambiente. O dióxido de nitrogênio não é somente tóxico para organismos vivos, mas também um importante colaborador para o desequilíbrio ambiental (UGUCIONE, 2002).

O óxido nítrico (NO) é liberado em todas as combustões, e principalmente pelas descargas de automóveis, reage com o oxigênio (O<sub>2</sub>) atmosférico formando dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e este pode influenciar na produção do ozônio (O<sub>3</sub>) que é nocivo aos seres vivos quando se acumula na troposfera (SITLIG, 1974). Em grandes centros urbanos, há a necessidade de um monitoramento de espécies químicas importantes para avaliar e controlar o grau de poluição atmosférica.

Na cidade de Manaus, a qualidade do ar ainda não é monitorada e essa região tem boa parte de sua energia elétrica produzida por usinas termoelétricas, uma fonte emissora de óxido de nitrogênio. De uma forma geral, os recursos tecnológicos e as informações sobre a química atmosférica nessa região são muito escassos e, geralmente, indisponíveis por parte de grupos de pesquisa de outras regiões do país e do exterior que já realizaram alguns experimentos na região. Sendo assim, a proposta deste trabalho foi fazer um levantamento dos níveis de concentração e da distribuição do dióxido de nitrogênio em 20 pontos da cidade de Manaus usando técnica de amostragem passiva .

A malha de amostragem constituída de 20 pontos foi definida de forma sistemática e direcionada com os seguintes parâmetros: a maior parte dos pontos de amostragem foi colocada em delegacias para viabilização de coleta; fez-se o preenchimento de espaços geográficos que ficaram vazios com pontos próximos as indústrias, termoelétricas, terminais de ônibus, residências e comércios. A Marina Tauá foi escolhida como referência de pouca influência urbana por tratar-se de uma área com vegetação abundante e pouco tráfego de veículos.

Os amostradores passivos usados são do tipo Ferm & Svanberg e foram montados com tela de aço inox e membrana porosa de teflon Milipore (1,0 $\mu$ m de poro, 25mm de diâmetro, hidrofóbica) na entrada do amostrador, caminho difusivo de tubo PVC (15 x 20 mm) e filtros de celulose impregnados com solução aquosa de trietanolamina (TEA) 5% (NONOMURA e HOBBO, 1998). Após um mês de exposição foi feita a coleta e troca dos amostradores. Os filtros impregnados foram extraídos por sonificação com 1 mL de água deionizada por 10 minutos e em seguida centrifugados por 5 minutos (13.000 rpm).

O NO<sub>2</sub> absorvido é analisado na forma de nitrito por técnica espectrofotométrica em 540 nm utilizando-se o método de Griess-Saltzman modificado (UGUCCIONE, 2002). As curvas analíticas foram preparadas com soluções padrões de nitrito nas concentrações de 0,2 a 1,0  $\mu$ g mL<sup>-1</sup>. O limite de detecção para o método usado foi de (0,37  $\pm$  0,26)  $\mu$ g m<sup>-3</sup> e a concentração de NO<sub>2</sub> na atmosfera é calculada pela Lei de Fick (CRUZ *et al*, 2005). Os dados obtidos foram tratados e interpretados durante as amostragens utilizando-se da estatística e de informações sobre as fontes emissoras móveis e estacionárias e os dados meteorológicos no período estudado.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

## 2.1 Poluição atmosférica

Poluente atmosférico é toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. A relação entre efeitos à saúde e poluição atmosférica foi estabelecida a partir de episódios agudos de contaminação do ar e estudos sobre a ocorrência do excesso de milhares de mortes registradas em Londres, em 1948 e 1952. No caso de Regiões Metropolitanas a instalação de indústrias de grande porte, e o crescimento desordenado geram aumento de emissões de gases poluentes a atmosfera (CETESB, 2006).

Devido ao rápido movimento de seu meio fluido, a atmosfera tornou-se um dos mais convenientes lugares para o depósito de materiais indesejáveis, causando inúmeros problemas ambientais. Entre os principais, nos dias atuais, estão o aquecimento da Terra, a chuva ácida e o efeito estufa. Este último é causado por gases quimicamente estáveis e inertes o suficiente para se acumularem na atmosfera, tais como os óxidos de nitrogênio (RANGEL & CARVALHO, 2003).

Os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) provém de fontes naturais, tais como atividade vulcânica, queima de biomassa (fundamentalmente queima de florestas provocada por fontes naturais) e atividade bacteriana. Porém o tráfego automobilístico, assim como a combustão em caldeira e fornos, constituem as principais fontes de formação destes

óxidos, que são considerados importantes contaminantes ambientais. As emissões de NOx no mundo são de 10 milhões de toneladas por ano, provenientes de fontes naturais (1 milhão nos Estados Unidos) e 40 milhões de toneladas por ano, de fontes antropogênicas (6 milhões no Estados Unidos) oriundas principalmente dos processos de combustão tais como as emissões automotivas (CONSUL *et al*, 2003).

## **2.2 Fontes de dióxido de nitrogênio**

Os NOx podem ser formados naturalmente mediante transformações microbianas no solo e por descargas elétricas na atmosfera (raios), por fontes antropogênicas ou por fontes estacionárias (BOUBEL *et al*, 1992). Com relação às emissões de origem antropogênica, estas resultam principalmente da queima, a altas temperaturas, de combustíveis fósseis em instalações fixas ou em veículos automotores (CONSUL *et al*, 2003).

## **2.3 A importância dos compostos de nitrogênio na atmosfera**

O nitrogênio é um macroelemento vital para vida, por se tratar de um dos principais componentes dos aminoácidos formadores de proteínas (ROCHA *et al*, 2004). Compostos contendo nitrogênio são comumente encontrados na natureza, devido ao fato de possuírem grande capacidade de fazer ligações químicas. Os números de oxidação podem variar de (-3) a (+5) sendo assim, o mais abundante elemento químico na atmosfera terrestre, contribuindo com aproximadamente 78% de

sua composição. A molécula de  $N_2$  é extremamente estável e quase não desempenha papel químico importante. É considerado reativo, o nitrogênio que está disponível e que se encontra ligado ao hidrogênio, carbono ou oxigênio (NIELSEN *et al*, 1996).

Os constituintes minoritários, tais como o dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ) são quimicamente reativos e têm importantes papéis nos problemas ambientais contemporâneos, incluindo a formação e precipitação ácida (chuva ácida), poluição atmosférica (*smog fotoquímico*), aerossóis atmosféricos e a depleção da camada de ozônio. Os óxidos de nitrogênio são rapidamente interconvertíveis e existem em equilíbrio dinâmico (NIELSEN *et al*, 1996). O homem moderno alterou o ciclo do nitrogênio pela introdução de grande quantidade de nitrogênio reativo. Esse nitrogênio é essencial para a agricultura porque é um dos principais componentes dos adubos (NPK), isto é, aquele contendo nitrogênio, fósforo e potássio. A produção do nitrogênio reativo pelas indústrias tem sido muito maior do que a taxa de crescimento da população (ROCHA *et al*, 2004).

De 1950 até 1990, o uso do nitrogênio cresceu de 1,3 quilos (N) habitante/ano para 15 quilos (N) habitante/ano. A produção de nitrogênio para uso como fertilizante é da ordem de 80 Tg/ano e a amônia emitida naturalmente é de cerca de 8 Tg/ano, pelos continentes, e de 15 Tg/ano, pelos oceanos. Em paralelo, a humanidade também produz nitrogênio reativo de forma não-intencional, durante os processos de combustão, principalmente na forma de óxidos de nitrogênio. Em 1990, o homem produziu cerca de 140 Tg/ano de nitrogênio reativo, de forma intencional ou não. Esses valores mostram quanto o homem está interferindo no ciclo natural de nitrogênio. As conseqüências desse desequilíbrio ainda estão longe de serem entendidas pela

comunidade científica. Alguns estudos sugerem conseqüências ambientais desastrosas. (ROCHA *et al*, 2004).

## 2.4 O Dióxido de nitrogênio

A maioria dos gases poluentes são formados em processos de combustão. Um material combustível formado por carbono, hidrogênio e oxigênio quando queimado irá produzir dióxido de carbono e água como principais produtos. Porém se na sua composição existir enxofre, será formado dióxido de enxofre como produto. Entretanto, óxidos de nitrogênio não seguem essa regra e são formados em todas as combustões independentemente da composição do material queimado. O tempo de residência do  $\text{NO}_2$  na atmosfera é de um dia, isto significa que quando emitido pode atuar somente na região em que o vento conseguir levá-lo nessas 24h, o que pode significar quilômetros de distância. O dióxido de nitrogênio é encontrado em quantidade significativa e apresenta papel relevante na química atmosférica. Em altas concentrações é um gás avermelhado, com odor irritante, e um dos principais poluentes secundários presentes na atmosfera das metrópoles. Embora seja emitido diretamente (fonte primária), em pequenas quantidades, a principal fonte de  $\text{NO}_2$  é a rápida oxidação de óxido nítrico (NO) na atmosfera (fonte secundária). Como o  $\text{NO}_2$  é formado pela reação de oxidação do NO, é comum ambos serem encontrados juntos no ambiente. Denomina-se  $\text{NO}_x$  a soma de  $\text{NO}_2$  e NO. (ROCHA *et al*, 2004).

## 2.5 Formação do dióxido de nitrogênio na atmosfera

O tráfego de veículos, algumas plantas que queimam combustíveis fósseis, queima de biomassa e emissões pelo solo devido a processos biológicos são os principais contribuintes para emissão atmosférica de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) em áreas abertas. Outras fontes como descargas de relâmpago, oxidação de amônia e emissão por oceanos contribuem, em menor escala. Para o aumento da concentração de óxidos de nitrogênio na atmosfera (NIELSEN *et al*, 1999).

A emissão direta de  $\text{NO}_2$  para atmosfera é relativamente pequena. A rápida oxidação do óxido nítrico (NO) que ocorre na atmosfera constitui-se na principal fonte de  $\text{NO}_2$  atmosférico. O excesso do  $\text{NO}_2$  responsável pelos problemas de poluição em centros urbanos tem como principal fonte, o NO resultante da queima de toda espécie de combustíveis pelas fontes móveis e estacionárias (UGUCCIONE *et al*, 2002)

Nas grandes cidades, a maior emissão dos compostos de  $\text{NO}_x$  está relacionada com a emissão veicular. A quantidade emitida ainda depende do ano de fabricação do veículo, do modelo, de como se dirige, da velocidade de condução e de regulagens do motor. A taxa de emissão do  $\text{NO}_x$  depende não só da composição do combustível, mas também da temperatura alcançada na combustão. (ROCHA *et al*, 2004).

Para entender a formação do  $\text{NO}_2$ , é necessário lembrar que o ar atmosférico é uma mistura de diferentes gases, sendo que os dois principais componentes são o nitrogênio, com cerca de 78% do volume, e o oxigênio, com cerca de 21%. A grande quantidade de nitrogênio na atmosfera é uma evidência da grande estabilidade do gás



N<sub>2</sub>, e a possível reação do oxigênio com o nitrogênio na atmosfera poderia ser expressa como:



a constante de equilíbrio dessa reação pode ser expressa em função das pressões parciais dos gases na mistura:

$$\log K = \frac{[pNO]^2}{[pO_2][pN_2]} \quad (2)$$

onde: log K é o logaritmo na base dez da constante de equilíbrio da reação na fase gasosa e [pNO], [pO<sub>2</sub>] e [pN<sub>2</sub>], são as pressões parciais de NO, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> na mistura em equilíbrio. Considerando-se a temperatura de 25°C, o valor log K é igual a -30,3. Nessa condição, substituindo-se os valores das pressões parciais do nitrogênio e do oxigênio na atmosfera, o valor da resultante da pressão parcial do óxido nítrico é o seguinte:

$$pNO = 2,9 \times 10^{-14} \text{ kPa}$$

significando, que pouco produto foi formado, ou em outras palavras, que o oxigênio e o nitrogênio são muito estáveis e a reação praticamente não ocorre. Entretanto, quando a temperatura é de 1727 °C ou 2000K, o novo valor de log K é de: -4,5. Nessas condições o valor calculado para NO passa a ser o seguinte:

$$pNO = 0,23 \text{ kPa}$$

indicando, que a reação pode ocorrer com formação significativa do óxido nítrico. A alta temperatura é um fator que favorece a formação de tal óxido. Durante o processo de queima de qualquer material como o ar, o calor gerado faz com que o nitrogênio se combine com o oxigênio, originando como produto, o gás NO; ademais, quanto maior a temperatura, maior a quantidade formada. (ROCHA *et al*, 2004)

O NO na atmosfera pode ser convertido em NO<sub>2</sub> em poucos minutos, dependendo da quantidade de ozônio disponível para oxidação (MARTINS *et al*, 2003).

A concentração dos compostos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) são dependentes das condições meteorológicas e químicas da atmosfera (MACKENZIE *et al*, 1995). Óxido Nítrico (NO) é o principal gás expelido seguido por NO<sub>2</sub> e ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>) (BOTKIN & KELLER, 2000). Os NO<sub>x</sub> são emitidos largamente em duas formas: óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), apesar da existência de óxidos de nitrogênio em várias formas na atmosfera, apenas essas duas são sujeitas a controle de emissão. É feito um controle mais rígido do NO<sub>2</sub> que pode ser convertido por reações complexas na atmosfera no íon nitrito (NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). O dióxido de nitrogênio é um dos principais poluentes que contribuem com a formação do *smog* e o NO é o maior contribuinte para formação da chuva ácida em alguns locais da terra (HEWITT, 1991).

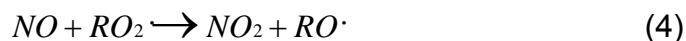
## 2.6 Reações do dióxido de nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>) desempenham um papel fundamental na formação de certos compostos na atmosfera, como o ozônio, aldeídos e compostos orgânicos nitrogenados. Um modelo simplificado da ação do NO<sub>x</sub> na atmosfera pode ser descrito por algumas reações gerais descritas abaixo:

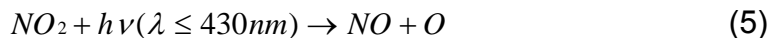
A oxidação do NO na atmosfera se dá principalmente pela reação com ozônio:



Uma segunda via para produção de NO<sub>2</sub> na atmosfera é a reação do NO com radicais peróxidos:



O NO<sub>2</sub> formado nessas etapas, na presença de luz solar ( $E = h\nu$ ) sofre reação oposta provocando a dissociação do NO<sub>2</sub> e regenerando NO e ozônio, segundo as reações apresentadas a seguir:



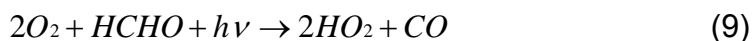
Com taxas iguais de formação e destruição de NO<sub>2</sub>, as equações 3, 5 e 6 descrevem um estado fotoestacionário. Nessa situação, os níveis de ozônio (oxidante) tendem a permanecer em um nível baixo, pois são consumidos na mesma velocidade em que são gerados. Sob condições naturais, isto é, em regiões remotas sem poluição, o ozônio é encontrado em concentrações de cerca de 30-40 ppb. Alguns estudos indicam que no passado, antes da Revolução Industrial, em regiões remotas o intervalo de concentração encontrado para o ozônio era de cerca de 10 a 15 ppb. Porém, medidas em locais poluídos mostraram valores próximos de 500 ppb, ou seja, fora do estado fotoestacionário descrito. Para entender porque o ozônio aumenta em níveis tão elevados, é preciso considerar a quantidade de compostos emitidos para atmosfera e que influem nas reações descritas anteriormente (ROCHA *et al*, 2004).

Diversos oxidantes podem ser encontrados no ar ambiente, sendo os principais O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO·, HO<sub>2</sub>·, nitrato radical (NO<sub>3</sub>·) e nitrato de peroxiacetila (PAN). Dessas espécies, o ozônio (O<sub>3</sub>), o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e o radical hidroxila (HO·) são considerados os mais importantes e, dentre eles, o ozônio tem um destaque especial, pois é responsável pelo início de todas as cadeias de oxidação primárias que ocorrem na atmosfera natural. A formação desses oxidantes acontece por processos que envolvem as seguintes reações:

O HO· radical hidroxila é formado pela fotólise do ozônio em presença de vapor de água:



Pode ser formado também pela fotodecomposição de compostos carbonílicos, como o formaldeído na presença de NO:



O peróxido de hidrogênio é formado pela recombinação de hidroxilperóxido formado na reação 9 por exemplo:



O nitrato radical ( $NO_3 \cdot$ ) é instável em presença de luz solar, só existe durante a noite e sua formação ocorre via reação entre ozônio e dióxido de nitrogênio: (ROCHA *et al*, 2004)



A Figura 1 é um resumo das principais reações que o  $NO_2$  participa na atmosfera.

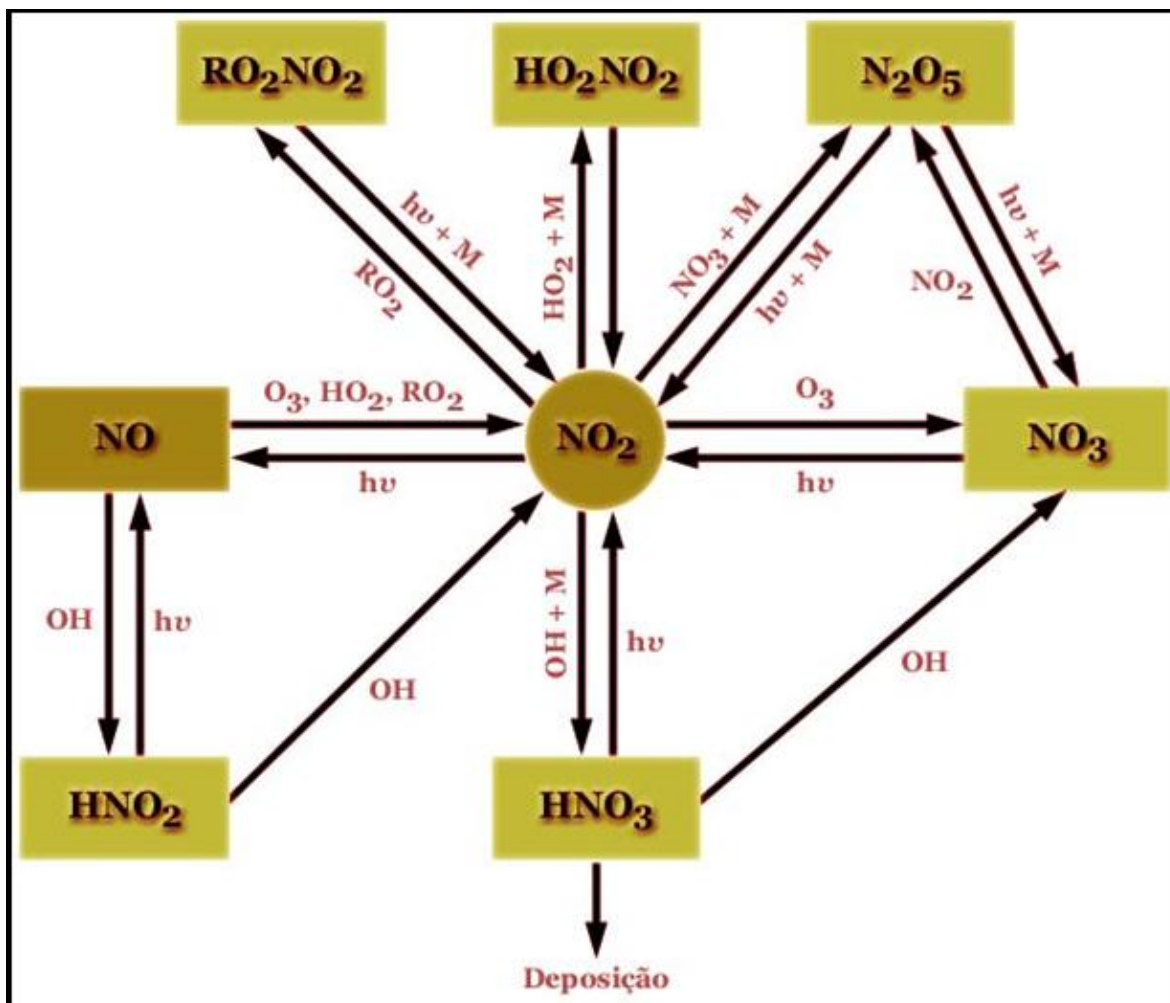


Figura 1 – Reações do  $\text{NO}_2$  na atmosfera  
FONTE: Adaptado de Pitts e Pitts, 1986

Nas reações do  $\text{NO}_2$ , a absorção da radiação ultravioleta conduz a destruição da ligação os átomos de oxigênio atômico e a formação de oxigênio e óxido nítrico. Reações subsequentes levam a formação do oxigênio molecular, ozônio e regeneração do  $\text{NO}_2$  (TONKELAAR *et al*, 1986).

O  $\text{NO}_2$  regenerado entra novamente no processo que pode ser repetido várias vezes antes de se transformar em ácido nítrico ou reagir com substâncias orgânicas para formar nitro compostos. Uma baixa concentração de dióxido de nitrogênio na atmosfera leva a um aumento considerável de oxigênio atômico e de ozônio o que

contribui para formação do *smog* fotoquímico. Os compostos orgânicos voláteis reagem com o NO<sub>2</sub> contribuindo para o aumento do aquecimento global (PIRES, 2005)

Na formação do ozônio, um papel notável é então desenvolvido da relação NO<sub>2</sub>/NO conforme mostra as reações:



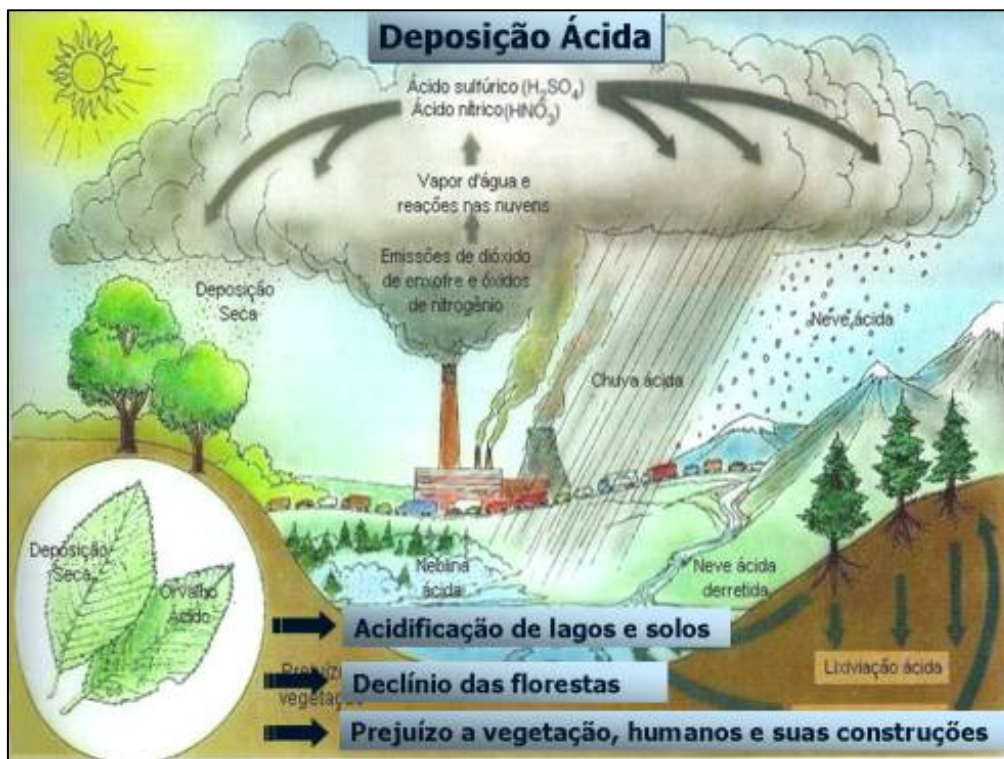
Ocorre a fotólise do NO<sub>2</sub> devido à reação do mesmo com radiações ultravioletas. O oxigênio liberado reage com o gás oxigênio em abundância no ar atmosférico formando o ozônio. A reação do ozônio com o óxido nítrico completa o ciclo de nitrogênio em poucos minutos, enquanto a acumulação de ozônio acontece em algumas horas. O ciclo do nitrogênio é bastante veloz para manter uma concentração de equilíbrio de O<sub>3</sub>, que é função da relação NO<sub>2</sub>/NO.

A reação 15 converte NO em NO<sub>2</sub>, mas uma molécula de ozônio é destruída. A reação 14 produz o oxigênio livre que contribui para a formação de uma molécula de ozônio, mas, ao mesmo tempo, NO<sub>2</sub> é convertido em NO. Então o ciclo de nitrogênio não destrói ou produz moléculas de ozônio (MOREIRA *et al*, 2004).

## 2.7 Ação dos compostos de NOx no ambiente

### 2.7.1 Chuva Ácida

A emissão de gases poluentes como os óxidos de nitrogênio, leva a posterior deposição desse poluente sobre os ecossistemas. A deposição ácida é a combinação da deposição seca e úmida, esta última comumente chamada de chuva ácida que está ilustrada na Figura 2. Na formação de chuva ácida, os óxidos com caráter ácido presentes na atmosfera reagem com o vapor d'água formando substâncias ácidas tais como ácido nítrico, que é precipitado junto com as chuvas no entanto, um dos maiores responsáveis pela chuva ácida é o ácido sulfúrico sendo que o ácido nítrico proveniente do  $\text{NO}_2$  também oferece grande contribuição nessa problemática (RIBEIRO, 2000).



**Figura 2** – Processos de formação da chuva ácida.  
FONTE: Adaptado de CAMPOS, 2006



De acordo com Ugucione (2002), durante o dia através das reações fotoquímicas envolvendo os compostos de nitrogênio, ocorre a formação do ozônio. Além disso, durante o dia, o ácido nítrico que é um importante componente da deposição ácida, é formado como produto de reações fotoquímicas envolvendo dióxido de nitrogênio e radical hidroxil conforme mostra as reações abaixo:



No início da noite, as concentrações de dióxido de nitrogênio atingem valores máximos, devido à contínua emissão direta de dióxido de nitrogênio e minimização dos processos de remoção via reações fotoquímicas. Em seqüência, as concentrações decrescem bruscamente possivelmente pelo aparecimento de outro processo de remoção, que leva a formação do pentóxido de dinitrogênio, através da reação em equilíbrio entre  $NO_3$  e  $NO_2$ . O  $N_2O_5$  tem um importante papel na química da troposfera, pois sofre hidrólise em fase gasosa ou líquida formando  $HNO_3$ , que contribui para formação da chuva ácida (UGUCIONE, 2002).

A presença da chuva ácida prejudica a fauna, a flora e deteriora os monumentos e construções. A Figura 3 mostra um monumento antes e após a ação da chuva ácida.



**Figura 3** - Desgaste de uma estátua devido a chuva ácida  
FONTE: Adaptado de PIRES, 2005

### 2.7.2 Smog Fotoquímico

Os compostos de nitrogênio e os oxidantes atmosféricos tem uma função essencial na formação do conhecido *smog* fotoquímico. Esse fenômeno ocorre principalmente em regiões industrializadas ou em grandes cidades que possuem tráfego intenso, o termo fotoquímico é utilizado porque a luz desempenha papel fundamental para ativar as reações. Esse termo provém do inglês e deriva das palavras *smoke* = fumaça e *fog* = neblina, nevoeiro. O termo *smog* caracteriza um estado atmosférico com diminuição da visibilidade em função do alto nível de emissão de

poluentes (BRETCHNEIRDER e KURFURST, 1987). Devido a esse efeito pessoas mais sensíveis sentem um desconforto visual provocado pelos oxidantes, aldeídos e nitrato de peroxilacetila (PAN) e seus olhos lacrimejam como se estivessem chorando. O *smog* fotoquímico é resultado da quebra do estado fotoestacionário descrito nas reações 3-6, e aqui novamente representado nas seguintes reações:

- Formação do oxigênio atômico por fotodissociação do dióxido de nitrogênio



- Reação de formação do ozônio via reação entre o oxigênio atômico e moléculas de oxigênio:

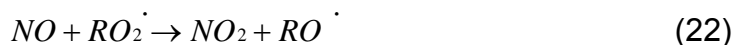


- Reação de decomposição do ozônio e formação de  $NO_2$ :

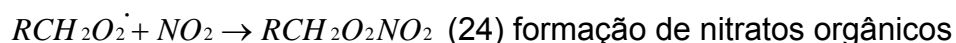
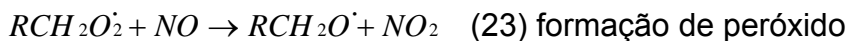


A concentração do ozônio permanece em equilíbrio, devido ao fato de o NO formado na reação 19 reagir consumindo o ozônio formado na reação 20. Ocorre acúmulo de ozônio na troposfera quando outros compostos competem com a reação 21, consumindo o NO ou favorecendo o acúmulo de  $NO_2$ , o qual produz ozônio via

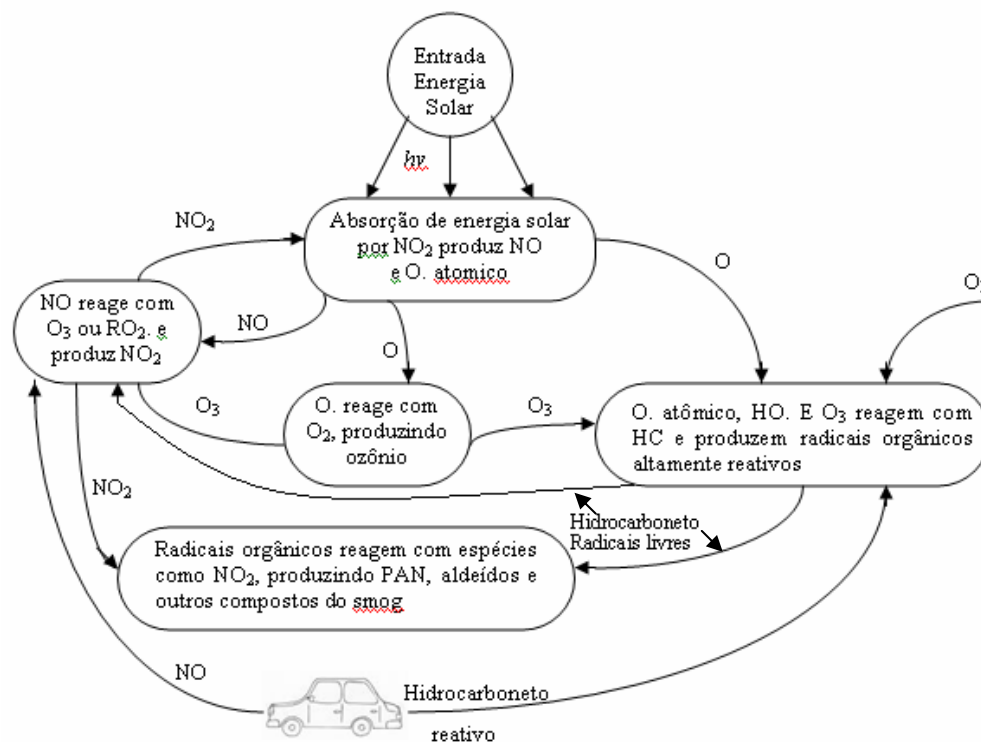
reações 19 e 20. A reação de NO com peróxidos resulta na regeneração de NO<sub>2</sub>, cumpre essa dupla função:



A formação e o acúmulo do ozônio depende não só de NO<sub>x</sub>, mas também da presença de peróxidos na atmosfera. Esses compostos peróxidos são nela formados como produto da reação entre compostos orgânicos voláteis (COV) e oxidantes. Existem várias possibilidades de reações de formação de peróxidos, pois é grande o número de diferentes compostos que podem estar presentes na atmosfera. Considerando-se, por exemplo, a classe de compostos conhecidos como hidrocarbonetos alcenos (RCH=CHR), na atmosfera eles podem reagir com oxidantes como o oxigênio atômico, gerado na reação 20 e desencadear as seguintes reações:



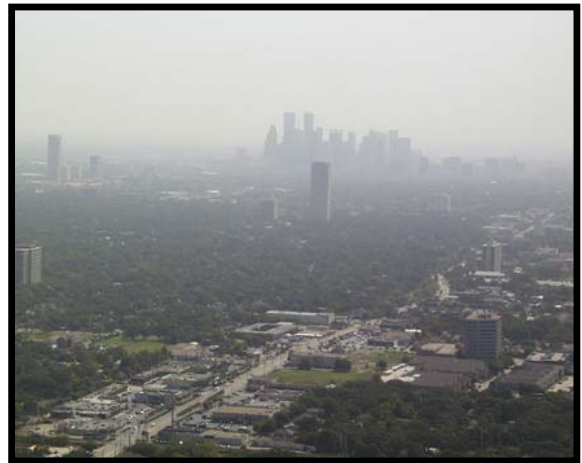
As principais reações envolvidas no processo do *smog* fotoquímico estão representados na Figura 4.



**Figura 4** – Processo de formação do *smog* fotoquímico  
FONTE: Adaptado de CAMPOS, 2006.

Os diversos produtos formados são compostos que podem ser encontrados na atmosfera de qualquer cidade. Sua quantidade e efeito, como a poluição, dependem de quanto material é emitido pelas diversas fontes. A função do NOx é de catalisar a reação, com exceção da reação 24. O NO e o NO<sub>2</sub> não foram consumidos no processo geral. O composto mais comum formado na reação 24 é conhecido como PAN (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) e pode significar uma forma de o NO<sub>2</sub> ser estabilizado e transportado a longas distâncias, sem sofrer reação na atmosfera. Sob diferentes condições ambientais, o equilíbrio da reação 24 pode ser deslocado, para regeneração de NO<sub>2</sub>, longe da fonte de emissão dos óxidos de nitrogênio. A característica dos compostos formados é que eles são geralmente mais solúveis em água que seus precursores e

são mais facilmente retirados da atmosfera por deposição úmida. Por outro lado, por muitas vezes são mais tóxicos e por isso causam problemas de poluição, com consequência na saúde das pessoas, animais e vegetais. Observou-se que no início do dia o crescente uso de veículos aumenta a emissão de NO e compostos orgânicos voláteis. Com o nascer do sol, o NO é oxidado a NO<sub>2</sub> e os COV sofrem reação formando aldeídos e oxidantes diversos. Quando as condições meteorológicas são desfavoráveis às dispersões dos poluentes, esta é a ocasião mais favorável para a formação do *smog* fotoquímico (ROCHA *et al*, 2004). Tem-se como exemplo o que está representado na Figura 5 na cidade de Los Angeles



**Figura 5** - Exemplo de *smog* fotoquímico na cidade de Houston

### 2.7.3 Danos à saúde, a flora e a fauna

Estudos toxicológicos apontam o NO<sub>2</sub> como o mais tóxico dentre os óxidos de nitrogênio, por ser um gás agressivo ao trato respiratório e sua presença no ambiente está relacionada aos casos de infecções respiratórias. Além disso, pode ser

transformado nos pulmões em nitrosaminas, sendo algumas dessas conhecidas como potencialmente carcinogênicas (WHO, 1999). Exposição a concentrações acima de 5 ppm, o NO<sub>2</sub> pode aumentar a susceptibilidade de agentes bronquioconstritores e infecções respiratórias por bactérias, principalmente em crianças (ZAKRZEWSK, 1997)

Ar poluído com óxidos de nitrogênio pode afetar indiretamente a vegetação, já que o NO<sub>2</sub> é um precursor do ozônio e este é um reconhecido composto fitotóxico. A deposição de compostos de nitrogênio no solo e na água pode afetar a sua acidez ou a sua composição natural. Um efeito do aumento da acidez do solo é o conseqüente aumento da biodisponibilidade do íon alumínio que resulta em danos para as raízes. A composição natural do solo é um fator importante para manter a biodiversidade vegetal. O nitrogênio é um nutriente limitante do crescimento de plantas em muitos ecossistemas. Muitas espécies de plantas estão adaptadas a condições de solo pobres em nitrogênio, e uma condição de enriquecimento de nitrogênio pode levar a mudanças na cobertura de vegetais de uma região afetando assim a biodiversidade das espécies locais (GATWARD & COLLS, 1990).

A resolução do CONAMA 003 de 28 de junho de 1990 regulamentou no Brasil, os padrões de qualidade do ar para o dióxido de nitrogênio e outros poluentes. Os padrões brasileiros seguem a mesma classificação dos padrões americanos, podendo ser de dois tipos: primários e secundários (CETESB, 2006)

Padrões primários de qualidade do ar – são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. São os níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos (CONAMA, 1990).

Padrões secundários de qualidade do ar – são as concentrações de poluentes abaixo dos quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população,

assim como o mínimo dano à fauna, a flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral (CONAMA, 1990). São níveis desejados de concentrações de poluentes.

## 2.8 Técnicas de amostragem

Existem alguns métodos que podem ser utilizados para determinação direta ou indireta da concentração de gases na atmosfera como os métodos espectrofotométricos, colorimétrico, condutimétrico ou cromatográfico. Para o monitoramento atmosférico da concentração de NO<sub>2</sub>, usualmente tem se utilizado técnicas ativas de amostragem, porém, devido a necessidade de utilização de bombas para succionar o ar e utilização de energia elétrica ocorre limitação do número de pontos de amostragem e para estes casos, tem sido desenvolvido métodos alternativos como a utilização de amostradores passivos (CAMPOS *et al*, 2006).

A determinação de compostos gasosos na atmosfera faz-se necessária em diversos estudos ambientais. Em alguns destes estudos, muitas vezes é suficiente o conhecimento da concentração média do composto ao longo de um período de tempo. É o caso da determinação da qualidade do ar em ambiente de trabalho ao longo do dia ou da necessidade de mapear uma cidade em busca da região onde a concentração de um determinado poluente é maior. Nestes casos, os amostradores passivos têm sido utilizados com vantagens com relação às técnicas ativas convencionais (MELCHERT & CARDOSO, 2006).



### 2.8.1 Técnica Ativa

A técnica ativa consiste na pré-concentração de NO<sub>2</sub> utilizando um tubo coletor contendo sílica gel imobilizada com grupos octadecil (C-18), que são sólidos com superfícies ativas para reter seletivamente o NO<sub>2</sub> e são impregnados com solução de Trietanolamina (TEA), para evitar a umidade e melhorar a eficiência da coleta. O preparo e utilização da coluna são relativamente simples, de fácil manipulação e pode ser reutilizada se tratada adequadamente. A técnica de amostragem ativa permite determinar concentrações de NO<sub>2</sub> ao longo do dia com boa sensibilidade em um curto período de tempo. Porém não é uma técnica adequada para monitoramento em vários pontos de uma região pois requer utilização de bombas para succionar o ar e uma manutenção diária por parte do operador em cada ponto de coleta (Ugucione, 2002).

### 2.8.2 Técnica Passiva

Os amostradores passivos foram inicialmente utilizados em monitoramentos de espécies químicas que contaminam ambientes fechados de trabalho, porém com uma certa frequência já são utilizados para monitorar gases e vapores em baixas concentrações em ambientes abertos. A literatura descreve vários usos possíveis e diferentes tipos de amostradores passivos para NO<sub>2</sub> (MELCHERT & CARDOSO, 2006) apud (NAVAS *et al*, 1997), (CRUZ & CAMPOS, 2002), (LEVIN & HAHN, 1986), (BROWN *et al*, 1995), (KROCHMAL & KALINA, 1997) e (FEIGLEY *et al*, 1994).

Os amostradores passivos são assim conhecidos porque a coleta das moléculas do gás de interesse na atmosfera é absorvida pelo fenômeno de difusão e/ou permeação molecular. A difusão molecular é resultante do movimento caótico das moléculas, que ocorre no meio onde o gás se encontra estagnado. Como consequência deste movimento molecular, existe uma tendência natural dos gases de ocuparem com a mesma concentração o volume do recipiente em que ele se encontra. Baseado neste princípio pode-se afirmar que um frasco vazio e aberto que foi levado para uma sala terá no seu interior, após certo tempo, a mesma composição da atmosfera local. A permeação molecular ocorre quando moléculas gasosas em contato com uma superfície tendem a se interpenetrar para o seu interior, através de seus poros. Diferentes fenômenos físicos são responsáveis pela taxa de permeação, como solubilidade do gás no material, porosidade do material e pressão parcial do gás. Um balão plástico cheio de gás hidrogênio perde o gás interior pela permeação do hidrogênio através da película plástica (MELCHERT & CARDOSO, 2006).

Quando comparados com amostradores ativos, apresentam algumas desvantagens: não fornecem concentrações instantâneas, apresenta baixa sensibilidade quando expostos a um curto período de tempo e podem ser roubados nos locais de amostragem. Como vantagem eles são leves, pequenos de baixo custo, necessitam de pouca manutenção, não exigem calibração de fluxo de ar, são de fácil operação e bastante indicados para uso em mapeamento de grandes regiões por longos períodos de tempo.

A concentração média dos gases na atmosfera durante o período de exposição do amostrador passivo é calculada pela integração da primeira lei de difusão de Fick (PALMES & LINDENBOOM, 1979)

$$\boxed{C - C_0 = \frac{mL}{DA t}} \quad (25)$$

1ª integração da Lei de Fick

Onde:

C é a concentração externa (ambiente) do gás ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

C0 é a concentração do gás na superfície de coleta ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

m é a massa total coletada ( $\mu\text{g}$ ), acumulada sobre o filtro

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

L = comprimento do percurso de difusão (cm)

A é a área da seção transversal do percurso de difusão ( $\text{m}^2$ )

t é o tempo de amostragem (s).

Se um meio de coleta eficiente for utilizado, a concentração do gás na superfície do coletor (C0) pode ser assumida como zero e a equação 1 se reduz a:

$$\boxed{C = \frac{mL}{DA t}} \quad (26)$$

1ª Integração da Lei de Fick

O coeficiente de difusão de cada gás é corrigido considerando-se a temperatura ambiente média de cada local durante o período de exposição dos amostradores passivos.

## 2.9 Técnicas de análise exploratória multivariada

As técnicas de análise exploratória AHA (Análise hierárquica de agrupamento) e ACP (Análise de componentes principais) são técnicas de análise exploratória utilizadas que têm como objetivo observar a formação de agrupamentos naturais das amostras a partir de suas similaridades, numa estrutura hierárquica num sistema de grupos e subgrupos dependendo desse grau de similaridade (HAIR *et al*, 1995).

Na AHA, a estrutura hierárquica é organizada na forma de um gráfico bidimensional chamado dendograma onde é possível observar as correlações e similaridades entre as amostras. A AHA pode ser igualmente aplicada nas variáveis, para avaliar as similaridades e correlações (RIBEIRO, 2001)

A escolha das componentes principais (CPs) a serem utilizadas na descrição dos dados é feita considerando-se a porcentagem de variância descrita pelas CPs e a variância residual. Geralmente a escolha do número de CPs deve permitir a descrição do sistema com um número mínimo de fatores os quais descrevem a variação máxima, sem introduzir informações desnecessárias. Mas isto não significa que o número de variáveis originais utilizadas para descrever o sistema será menor. Todas as variáveis originais serão utilizadas, a diferença é que serão escolhidas as combinações dessas variáveis que melhor descrevam o conjunto com o máximo de variação, sem introduzir ruído ou informações irrelevantes (HASWELL, 1992).

## 2.10 Distribuição do dióxido de nitrogênio no Brasil e no mundo

Em 1981, iniciou-se na região metropolitana de São Paulo o início do monitoramento automático e a instalação de estações, para a avaliação de SO<sub>2</sub>, material particulado inalável (MP<sub>10</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), óxidos de nitrogênio – (NO, NO<sub>2</sub> e Nox), monóxido de carbono – (CO) e hidrocarbonetos não-metânicos – (NMHC), além dos parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar.

O NO<sub>2</sub> tem sido amplamente quantificado em diversos países, no Reino Unido foi feito um estudo de NO<sub>2</sub> em áreas urbanas e rurais. A concentração média anual em áreas urbanas variou de 7 a 62 µg m<sup>-3</sup> os níveis mais altos encontrados foram em áreas bastante urbanizadas (KROCHMAL & KALINA, 1997). Em estudos realizados por LAXEN & NOORDALLY (1987) a concentração anual de NO<sub>2</sub> teve níveis variando entre 65-70 µg m<sup>-3</sup> medidos nos anos de 1984-1985. Amostras efetuadas em 4 países do continente Europeu mostraram níveis variando de 20 a 54 µg m<sup>-3</sup>. No Brasil estudos sobre níveis de NO<sub>2</sub> tem sido efetuados em São Paulo pelo CETESB, os resultados obtidos confirmam os dados obtidos no Reino Unido onde verifica-se níveis maiores no verão (período menos chuvoso) e em locais onde o fluxo de veículos é intenso. No entanto, em muitas cidades brasileiras não é feito o monitoramento de poluentes atmosférico. Em Manaus, este é o primeiro mapeamento de dióxido de nitrogênio na área urbana, sendo um estudo de fundamental importância para comparação dos níveis obtidos com os estabelecidos na legislação brasileira de controle, listados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Níveis de padrão primário e secundário da concentração de NO<sub>2</sub> estabelecidos pelo CONAMA em 28 de junho de 1990.

Dióxido de Nitrogênio	Padrão primário ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Padrão secundário( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
1hora (1)	320	190
Anual (2)	100	100

Fonte: Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/1990

Para minimizar os efeitos de poluição atmosférica utiliza-se catalisadores que são necessários para decomposição desses gases contaminantes. Os catalisadores chamados de três vias permitem o controle da emissão de NO<sub>x</sub> por motores de gasolina convencionais, sempre que a relação ar-combustível seja mantida perto da estequiométrica (CÓNSUL *et al*, 2004). A combustão catalítica constitui a alternativa mais conveniente para eliminar compostos orgânicos, em baixas concentrações, em fase vapor. As principais vantagens desse processo, comparado com outras formas de descontaminação são a alta eficiência em baixas concentrações de poluentes, pouco consumo de energia, uso de umidade de depuração de pequeno porte e baixa produção de poluentes secundários, principalmente óxidos de nitrogênio. Grande parte dos sistemas de catalisadores produzidos são constituídos por dois conversores; o primeiro catalisa a redução de óxidos de nitrogênio para nitrogênio, enquanto o segundo oxida monóxido de carbono e hidrocarbonetos não-carburados a dióxido de carbono e água.

## 2.11 A cidade de Manaus

Manaus está localizada a margem do rio Negro, perto do encontro com o rio Solimões. Em poucos anos, Manaus passou da categoria de médio porte para metrópole e com isso aumentam os problemas relacionados à poluição. Em apenas um ano - de 2001 para 2002 - Manaus registrou o maior índice de crescimento populacional do país, 2,54%. De acordo com números do IBGE, Recife registrou 0,83%, Porto alegre 0,74% e Rio de Janeiro 0,67%, sendo que a média nacional é de 1,3%.(PREFEITURA DE MANAUS, 2006)

Em Manaus observou-se que há a necessidade de estudos e grupos de pesquisa em Química Ambiental Atmosférica, especialmente levando-se em consideração o crescimento populacional que influencia na quantidade de emissão de NO<sub>2</sub>, a quantidade de energia produzida por termelétrica (cerca de 80%), a presença de terminais de ônibus (fluxo constante de veículos pesados) e condições meteorológicas bastante diferenciadas das demais cidades do país.

### 2.11.1 Características Meteorológicas da Região

A Amazônia situa-se na região equatorial e possui um clima quente e úmido, embora este comportamento não tenha sido uma constância durante os últimos 15.000 anos. Alterações da relação Terra-Sol provocaram mudanças significativas na quantidade de energia solar recebida pelo planeta Terra, modificando a composição dos sistemas atmosféricos predominantes e, conseqüentemente, o clima. O clima atual

da região Amazônica é uma combinação de vários fatores, sendo que o mais importante é a disponibilidade de energia solar, através do balanço de energia. Medidas realizadas na Amazônia Central (Manaus-AM) indicam que os maiores totais de radiação que chegam na superfície ocorrem nos meses de setembro/outubro, sendo que os mínimos são nos meses de Dezembro à Fevereiro. Esta distribuição é controlada pela nebulosidade advinda da migração sudeste/nordeste da convecção amazônica (FICSH *et al*, 1996).

Devido aos altos valores de energia solar que incide na superfície da Amazônia, o comportamento da temperatura do ar mostra uma pequena variação ao longo do ano. A amplitude térmica sazonal é da ordem de 1-2 °C, sendo que Manaus (AM), possui seus extremos de temperatura nos meses de setembro (27,9 °C) e abril (25,8 °C) (RIBEIRO *et al*, 2000).

Devido às constantes chuvas geradas pelo clima quente e úmido, as estações do ano são um pouco diferentes. O verão é considerado o período em que não chove constantemente na região compreendido entre os meses de junho a novembro. O calor é constante o ano inteiro (RIBEIRO *et al*, 2000).

A proposta deste trabalho foi fazer um mapeamento da distribuição das concentrações do dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus, avaliando a influência de fontes diretas como usinas termelétricas e alto fluxo de veículos, utilizando-se técnica passiva de amostragem em 20 pontos da cidade.



## 3 OBJETIVO

### 3.1 Objetivo Geral

Levantar dados sobre a concentração e distribuição espacial do dióxido de nitrogênio atmosférico na cidade de Manaus no período de 1 ano.

### 3.2 Objetivo Específico

Escolher, montar e testar amostradores passivos para NO<sub>2</sub> ;

Elaborar uma rede de monitoramento na cidade de Manaus baseado em uma amostragem sistemática;

Realizar continuamente a amostragem de NO<sub>2</sub> por um período de um ano utilizando os amostradores passivos testados;

Tratar e interpretar os dados gerados durante as amostragens utilizando-se da estatística e de informações sobre as fontes emissoras móveis e estacionárias.

## **4 SÍTIOS DE AMOSTRAGEM**

## 4.1 Desenho amostral

Definiu-se uma malha de amostragem com 20 pontos distribuídos de maneira estratégica e sistemática usando-se os seguintes parâmetros: o maior número dos pontos de amostragem foi colocado em delegacias escolhidas pelo seu posicionamento geográfico e pela viabilização de coleta; fez-se o preenchimento de espaços geográficos que ficaram vazios com pontos próximos as indústrias, termoelétricas, terminais de ônibus, residências e comércios. O Sítio Ponta Verde foi escolhido como ponto de referência devido a sua localização em uma área com vegetação abundante, pouca influência urbana e de pouco tráfego de veículos.

A Figura 7 mostra o mapa da cidade de Manaus e a localização dos locais de coleta. A Tabela 2 (Apêndice) lista os pontos de amostragem e os dados coletados de altura, distância e altitude que foram coletados com o GPS.



**Figura 6** – Pontos de amostragem em Manaus; coordenadas obtidas através do GPS; cor verde (pontos de amostragem): 1 – INPA, 2- Colônia Japonesa, 3 – 9° DP, 4 – 26° DP, 5- 6° DP, 6 – Parque das Nações, 7 – 18°DP, 8 – Aeroporto, 9 – Sitio Ponta Verde, 10 – Ponta Negra, 11 – 5° DP, 12 – DPRF, 13 – Delegacia das Mulheres, 14 – 3°DP, 15 – Estadual, 16 – 25°DP, 17 – Equador, 18 – 2° DP, 19 – Caloi, 20 – Honda; pontos vermelhos: fontes de emissão direta de NOx; triângulos amarelos: estações meteorológicas  
FONTE: Google earth

## 4.2 Amostradores

Os amostradores foram colocados em 20 pontos na cidade de Manaus. A Figura 8 mostra as plataformas afixadas em alguns dos pontos de amostragem.

a)



b)



c)



d)



**Figura 7** – Plataformas de alguns pontos de amostragem. a e b) 26º DP; c) Aeroporto e d) Ponta Negra

Pode-se observar na Figura 8 os detalhes da colocação dos amostradores nos pontos de amostragem. Na Figura 8a visualiza-se como eles foram fixados nas delegacias levando-se em consideração que a estrutura física das mesmas é semelhante. Na Figura 8 b verifica-se o detalhe da plataforma que foi construída para afixar os amostradores e nota-se uma grade que foi confeccionada afim de se evitar a queda dos mesmos no chão. Nas Figuras 8C e 8 D pode-se ter uma noção da altura em que os amostradores foram colocados. A seta indica um saco plástico que foi colocado na plataforma com os brancos da análise.

#### 4.2.1 INPA

Localizado na Av. André Araújo no bairro do Aleixo, O Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, ponto (1), está localizado em meio há uma vegetação e rodeado por avenidas extremamente movimentadas, especialmente nos horários de grande tráfego de veículos (de 7 as 9 e por volta das 18h). Instalou-se uma estação agrometeorológica no local, para verificação dos efeitos de umidade e temperatura nos níveis de NO<sub>2</sub>.

#### 4.2.2 Colônia Japonesa

O Manaus Country club fica localizado na Colônia Japonesa no bairro do Parque 10 próximo ao bairro do Tiradentes. A Figura 9 mostra detalhes da área do ponto de amostragem.





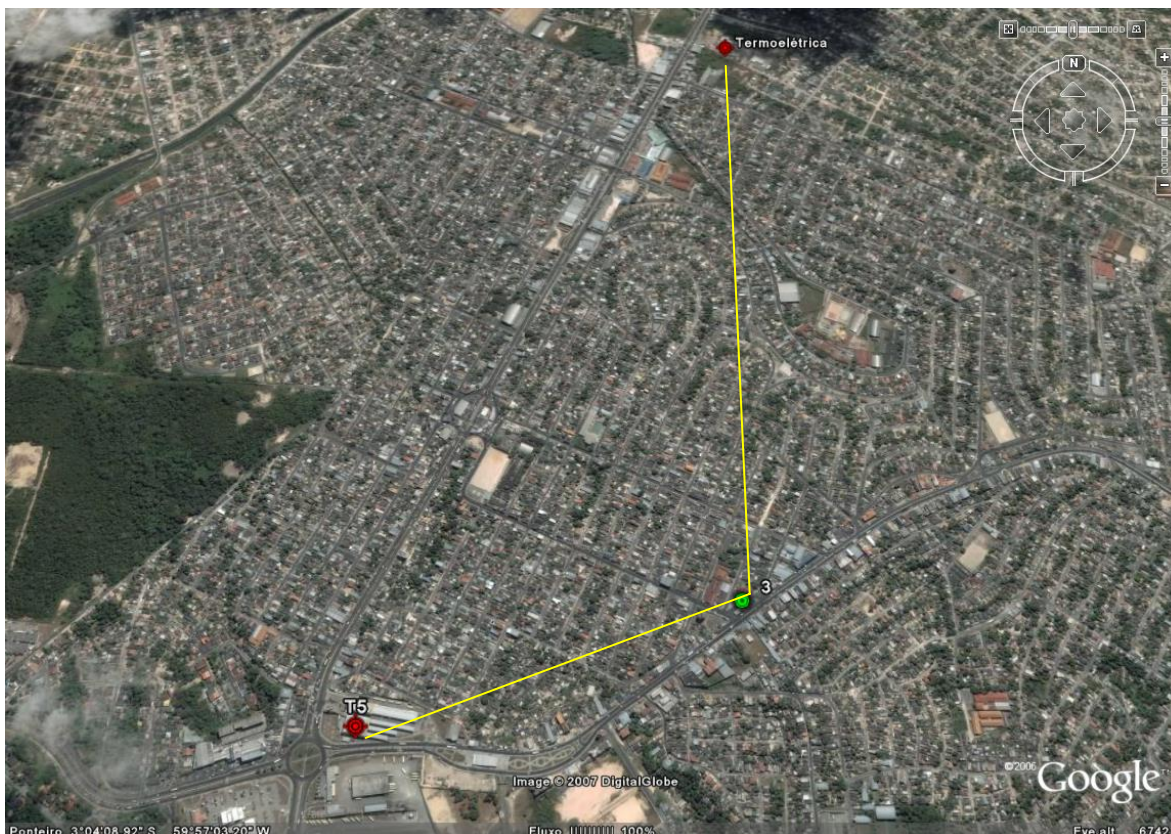
**Figura 8** – Imagem das imediações do ponto 2 situado na Colônia Japonesa.  
FONTE: Google earth

Observa-se que o ponto de amostragem (2) fica localizado na Colônia Japonesa que é uma área isolada e arborizada. Na parte inferior da Figura 9, visualiza-se características de áreas urbanas de Manaus.

#### 4.2.3 9º DP

Localizado na Av Uraria s/nº no bairro de São José, o 9º Distrito Policial fica numa rua paralela a Alameda Cosme Ferreira que é uma avenida de grande tráfego, próximo a sinaleira e a pouca distância da rotatória do Bairro São José. A

Figura 10 mostra as características urbanas dos arredores do ponto e também o terminal de integração de ônibus (T5) que é uma fonte de emissão de dióxido de nitrogênio.

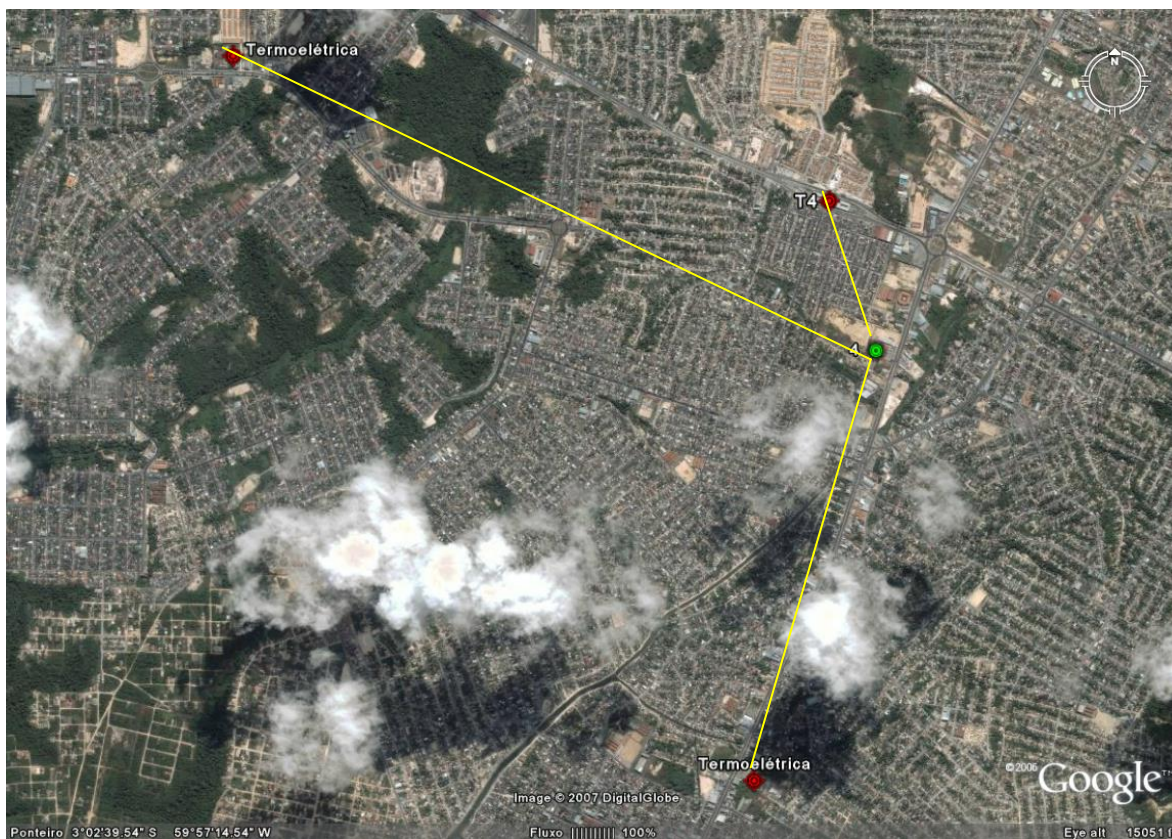


**Figura 9** – Imagem do ponto (3) de amostragem no 9º DP; Linha amarela: distância de 815 m do 9º DP ao Terminal de Integração de ônibus (T5) e distância de 1,5 Km a Termoelétrica.  
FONTE: Google earth

#### 4.2.4 26º DP

Situado na Av. Altaz Mirim nº 76 (Avenida Grande Circular), este ponto de amostragem fica numa rua principal com grande fluxo de veículos automotores que dá acesso a bairros da zona leste e zona norte de Manaus (Figura 11).



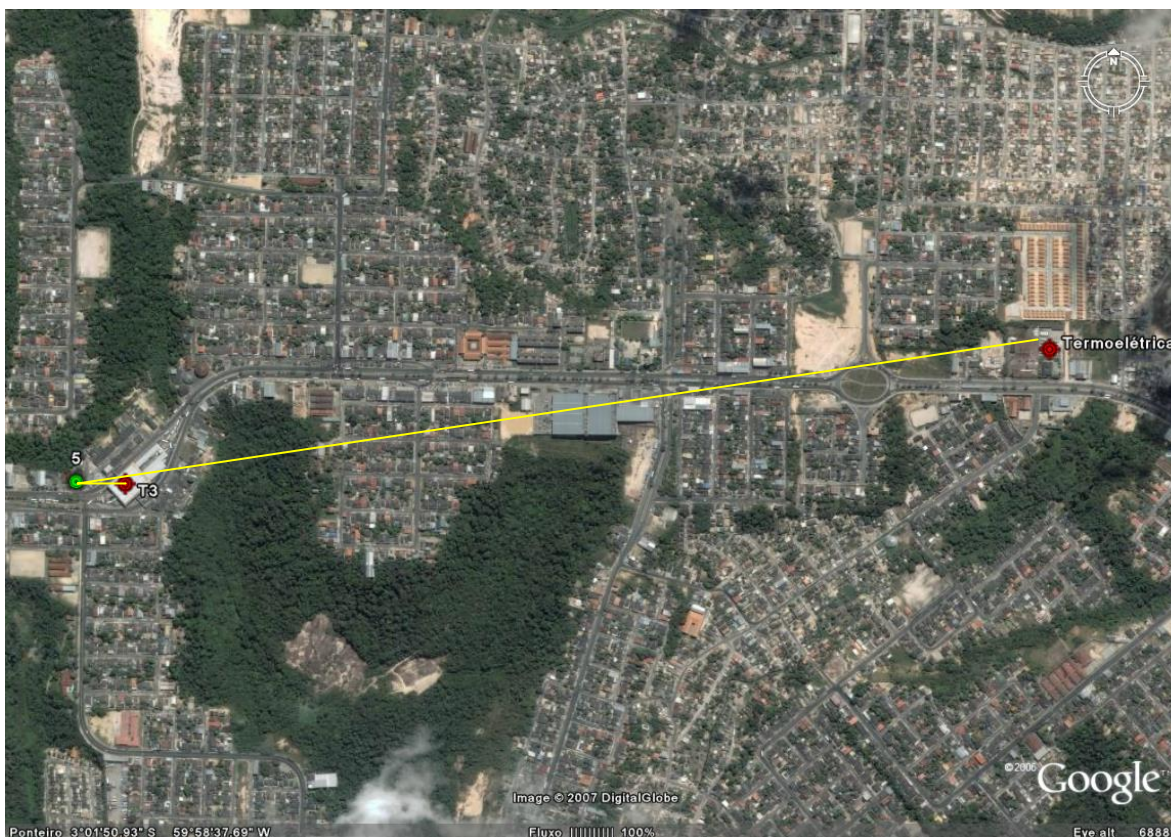


**Figura 10** – Imagem do ponto de amostragem (4) no 26º DP; Linha amarela: distância do ponto 4: Terminal de integração de ônibus (T4), 700m; Termoelétricas, 3 e 4 Km  
FONTE: Google earth

Observa-se na Figura 11 detalhes dos arredores do ponto de amostragem, como uma rotatória que dá acesso à avenidas de grade fluxo de veículos, área bastante urbanizada nas imediações do local e a distância do terminal de integração de ônibus (T4) que é uma fonte de emissão direta de  $\text{NO}_2$ .

#### 4.2.5 6º DP

O 6º Distrito Policial fica localizado na Av. Noel Nutels no Conjunto da Cidade Nova I, Bairro de Flores (Figura 12). Esta Avenida é a principal via de acesso a bairros adjacentes, como Manoa, Renato Souza Pinto e outros.



**Figura 11** – Imagem do ponto de amostragem (5) no 6º DP; Linha amarela: distância do ponto 5: ao Terminal de integração de ônibus (T3), 100 m; a termoelétrica 2 Km  
FONTE: Google earth

Verifica-se na Figura 12 que nas proximidades do ponto (5) existem áreas não urbanizadas (presença de grandes extensões de vegetação). Na Av. Noel Nutels o fluxo de veículos é constante e próximo ao ponto de amostragem existem duas sinaléticas e um terminal de integração de ônibus (T3).

#### 4.2.6 Parque das Nações

Os amostradores do ponto (6) situado no bairro Parque das Nações foram afixados em uma residência. O local é uma área com baixo fluxo de veículos.

#### 4.2.7 18º DP

Localizado no bairro do Novo Israel em uma área longe das vias principais, na parte central do bairro. Nas proximidades do 18º Distrito Policial ponto (7), há um fluxo médio de veículos automotores.

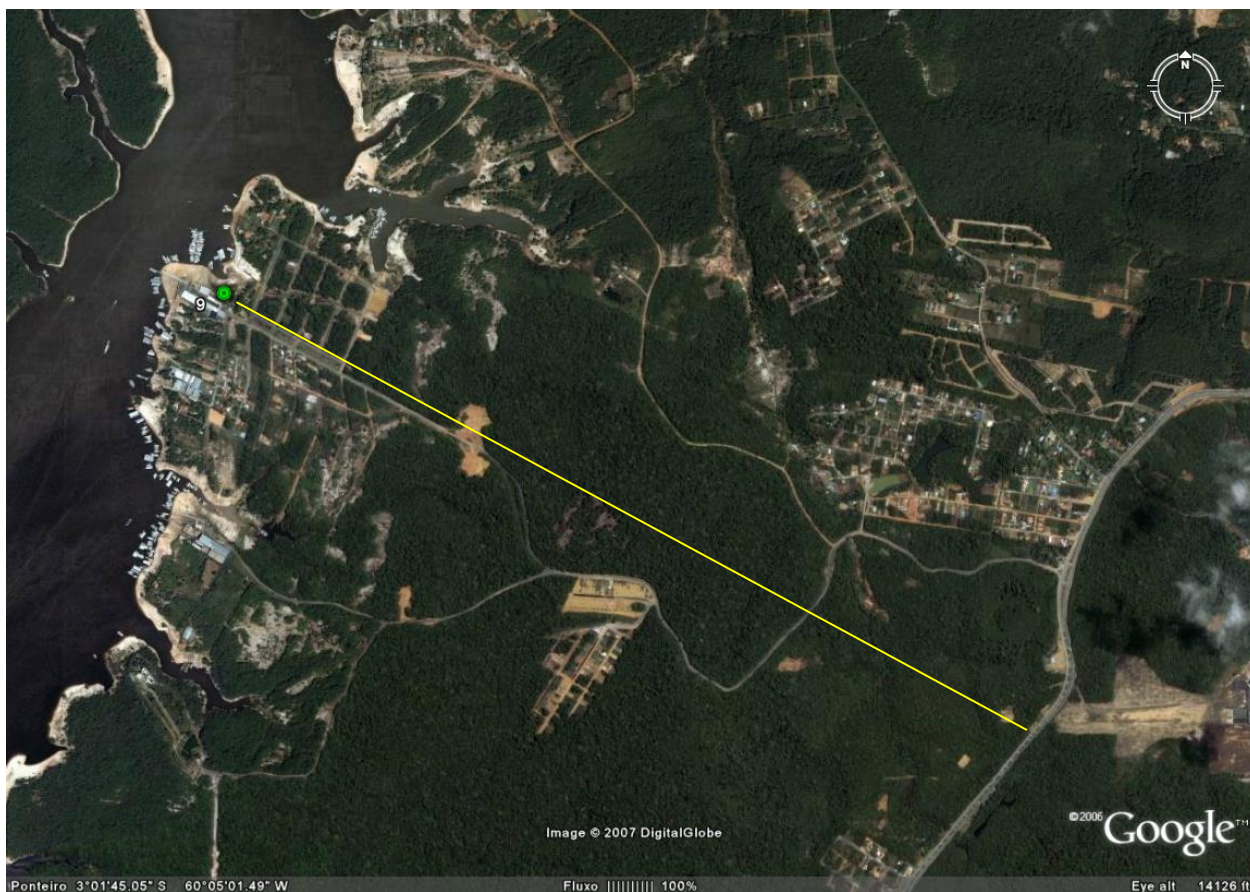
#### 4.2.8 Aeroporto

O Aeroporto Internacional Eduardo Gomes, ponto (8), foi escolhido como ponto de amostragem pelo seu posicionamento geográfico e para estudo comparativo por ser gerador de uma fonte de emissão direta dos óxidos de nitrogênio devido a combustão que ocorre nos motores das aeronaves.

#### 4.2.9 Sítio Ponta Verde

O Sítio ponta verde localiza-se próximo ao Rio Tarumã, na Marina Tauá (Figura 13).





**Figura 12** – Imagem do ponto de amostragem (9) no Sítio Ponta Verde; linha amarela: distância de 3 Km do ponto de amostragem à avenida principal (Estrada do Aeroporto)  
FONTE: Google earth

O Sítio Ponta Verde ponto (9) localiza-se numa área isolada da área urbana de Manaus. A esquerda do ponto de amostragem situa-se o Rio Tarumã. Observa-se também uma vasta vegetação ao redor do ponto que dista aproximadamente 3 km da via principal (Estrada do Aeroporto). Esta via não apresenta fluxo intenso de veículos.

#### 4.2.10 Ponta Negra

O Ponto de amostragem está localizado no calçadão da praia da Ponta Negra no bar amarelinho. Este é um ponto turístico de Manaus. A Figura 14 mostra os arredores do local.



**Figura 13** – Imagem do ponto de amostragem (10) na Ponta Negra; parte inferior da figura: Rio Negro.  
FONTE: Google earth

Observa-se no local de amostragem a presença constante de correntes de ar provavelmente devido a proximidade ao Rio Negro (Figura 14). Nos dias de coleta, verificou-se a constante parada de ônibus próximo ao local de amostragem.



#### 4.2.11 5º DP

Localizado na Av. São José s/n no bairro de Santo Antônio é um ponto que se localiza em uma depressão na parte central do bairro, onde ocorre fluxo baixo de veículos. No entanto, este ponto localiza-se próximo a área central e comercial de Manaus conforme mostra a Figura 15



**Figura 14** – Imagem do ponto de amostragem (11) do 5º DP; linha amarela: distância do ponto de amostragem 11 ao: ao Terminal de integração de ônibus (T<sub>1</sub>) 1,7 km; a termoeletrica 1,4 Km; linha vermelha: longitude de 2,7 Km do 5º DP ao ponto de amostragem Estadual ponto (15), parte central e comercial da cidade  
FONTE: Google earth

A análise da Figura 15 mostra os pontos do 5º DP ponto (11) e do Estadual ponto (15). O 5º DP apesar, de estar localizado num bairro cujo fluxo de veículos não é intenso, pode apresentar características de uma área com níveis de NO<sub>2</sub>

mais elevados, devido à proximidade da zona central e comercial de Manaus, e do Terminal de integração de ônibus (T1).

#### 4.2.12 DPRF

A Delegacia de Polícia de Roubos e Furtos, ponto (12) localiza-se na Av. J. s/n no bairro do Alvorada II. Em frente ao local de amostragem tem um cruzamento com uma sinaleira no entroncamento de três ruas com constante e alto tráfego de veículos.

#### 4.2.13 Delegacia da Mulher

A Av. Recife, onde este ponto está localizado é uma das mais movimentadas da cidade, especialmente próximo ao local de amostragem ponto (13), onde há entrada e saída para os bairros do Eldorado, Parque 10 e adjacências. O fluxo de veículos também pode seguir direto na Recife no sentido do centro da cidade e da Torquato Tapajós que vai no sentido do Aeroporto. O fluxo de veículos é alto e acontece longos congestionamentos nos horários de grande movimentação das 06 às 9h da manhã e de 17 as 20h.

#### 4.2.14 3º DP

O 3º Distrito Policial está localizado na rua Benjamin Constant s/n no bairro de Petrópolis. O ponto (14) situa-se em uma rua de alto tráfego que gera acesso aos bairros adjacentes.

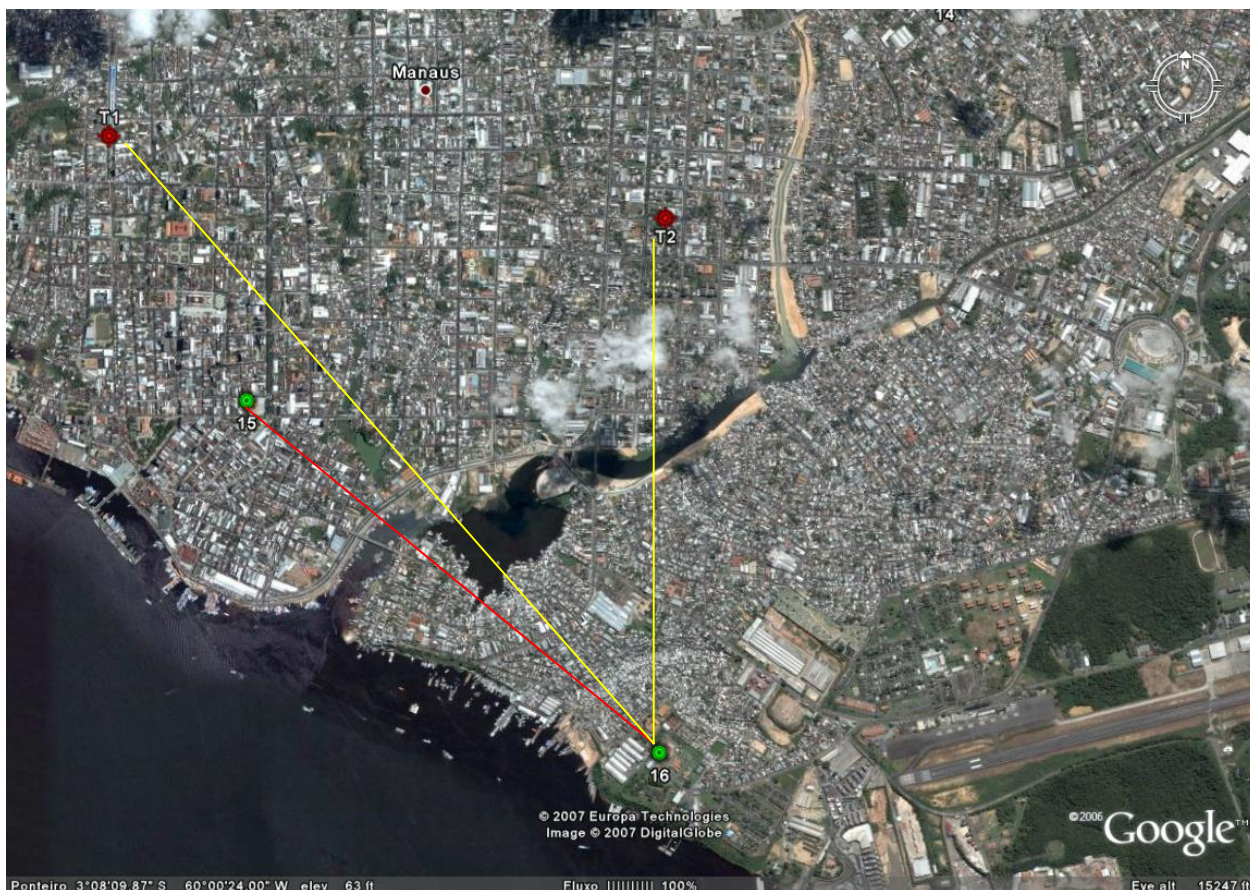
#### 4.2.15 Estadual

O Ginásio Amazonense Dom Pedro II, mais conhecido como Colégio Estadual ponto (15), situa-se na Av. sete de setembro, s/n na parte central e comercial da cidade. Sua localização possui nos arredores alto fluxo, constante e intenso de veículos ao longo do dia.

#### 4.2.16 25º DP

Localizado na Av. Desembargador Felíssissimo Soares s/n no bairro da Colônia Oliveira Machado. O ponto (16) possui tráfego razoável, e provavelmente deve estar sendo influenciado pelos níveis de poluição de seus arredores, conforme pode-se visualizar na Figura 16.





**Figura 15** – Imagem do ponto de amostragem (16) do 25º DP; linha amarela: distância de 3,5 Km do ponto de amostragem aos Terminais de integração de ônibus (T1) e 2,20 Km do Terminal de ônibus (T2); linha vermelha: longitude de 2,30 Km do 25º DP ao ponto de amostragem Estadual (ponto 15), parte central e comercial da cidade.  
FONTE: Google earth

Na parte superior da Figura 16 observa-se que a atmosfera ambiente ao redor do ponto de amostragem pode estar sofrendo influência da parte central e comercial da cidade e de locais onde ocorrem combustões constantemente como nos terminais de integração 1 e 2. A distância do 25º DP aos Terminais de integração 1 e 2 e ao Estadual ponto (15) é de aproximadamente 3,5; 2,20 e 2,30 Km respectivamente. A direita da figura está localizado o Aeroporto Ponta Pelada.

#### 4.2.17 Equador

A Distribuidora de Petróleo Equador localiza-se na Estrada do paredão a aproximadamente 700 m de uma Refinaria de Petróleo. Este local foi escolhido pelo seu posicionamento geográfico e para avaliação dos níveis de  $\text{NO}_2$  nas proximidades de refinarias (Figura 17).



**Figura 16** – Imagem da Distribuidora Equador ponto (17); linha amarela: distância de 700 m do ponto 17 a refinaria de petróleo  
FONTE: Google earth



#### 4.2.18 2º DP

Localizado no 2º Distrito Policial no bairro do Mauzinho numa área de pouco tráfego de veículos. A Figura 18 mostra a imagem do ponto de amostragem.



**Figura 17** – Imagem das imediações do 2º DP ponto (18); linha amarela: distância de 512 m do 2º DP até a usina Termoeletrica.

FONTE: Google earth

Este ponto foi definido como parte da malha de amostragem e por estar situado a aproximadamente 512 m de uma termoeletrica.

#### 4.2.19 Caloi

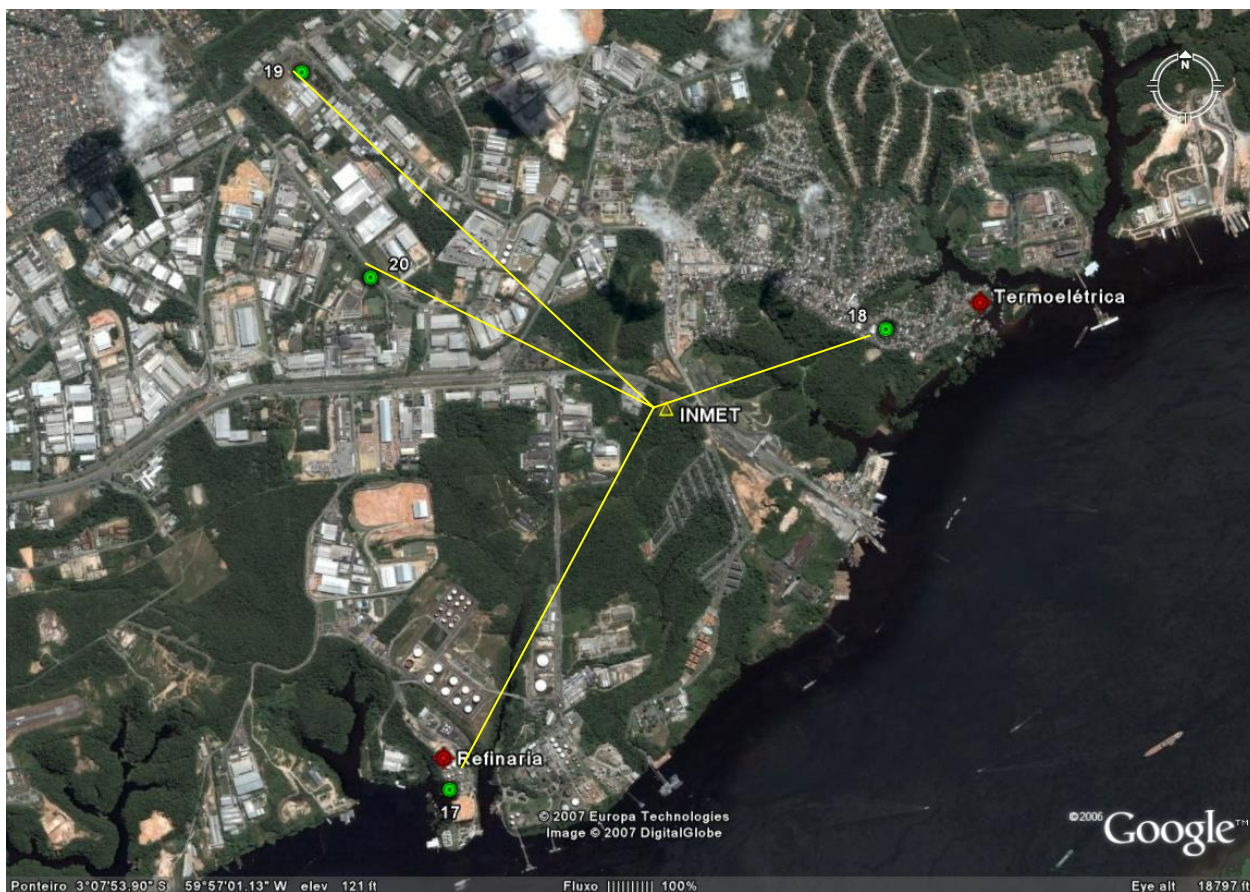
A Indústria e Comércio de Bicycletas Caloi S. A é uma empresa Localizada no bairro do Distrito Industrial. O ponto faz parte da rede de amostragem para se observar a distribuição dos níveis de NO<sub>2</sub> sob influência da área industrial.

#### 4.2.20 Honda

Empresa localizada no bairro do Distrito Industrial na Rua Benjamin Constant, a Moto Honda da Amazônia foi escolhida para confirmar e comparar os níveis de NO<sub>2</sub> obtidos com os níveis obtidos na área industrial de Manaus, na empresa Caloi.

### 4.3 Estações Meteorológicas

Para levantamento dos fatores meteorológicos, obteve-se dados de uma estação instalada no INPA ponto (1) e da estação do INMET situada próximo a 4 pontos de amostragem num raio de 3 Km conforme mostra a Figura 19



**Figura 18** – Imagem da Estação do INMET; linhas amarelas: raio de 3 Km dos pontos de Amostragem: Equador ponto (17), 2º DP ponto (18), Caloi ponto (19) e Honda ponto (20).  
FONTE: Google earth

## **5 METODOLOGIA**

## 5.1 Metodologia amostral

O amostrador passivo é constituído de um corpo cilíndrico fechado no fundo para evitar transporte convectivo, o qual produz erros positivos nas concentrações do gás amostrado. De acordo com Cruz & Campos (2002), a alta umidade no local de amostragem pode afetar a capacidade de adsorção implicando em uma diminuição no tempo de amostragem, uma vez que competindo com o analito pelos sítios de adsorção, a água provocará saturação do adsorvente antes do tempo previsto. Isso causa prejuízo na capacidade de amostragem do amostrador passivo.

### 5.1.1 Escolha do Reagente de Impregnação

A metodologia descreve alguns métodos de impregnação de filtros para amostragem passiva. Foi feito um teste com três reagentes diferentes:

Reagente 1: 0,44g hidróxido de sódio e 3,95 g de iodeto de potássio em metanol

Reagente 2: 10% KI, 5% etilenoglicol e 1% Arsenito de sódio em metanol

Reagente 3: Trietanolamina (TEA) 5% em água

Foram impregnados 3 filtros com cada reagente e os mesmos foram expostos por 7, 14, 21 e 28 dias. Após o período de exposição os filtros foram retirados e analisados por espectrofotometria molecular em 540 nm pelo método de Griess-Saltzman modificado.

A trietanolamina foi utilizada como reagente de impregnação pois apresentou menores erros relativos e desvio padrão e também por ser de fácil preparação, baixo custo. Os resultados podem ser visualizados no item 4 (Apêndice).

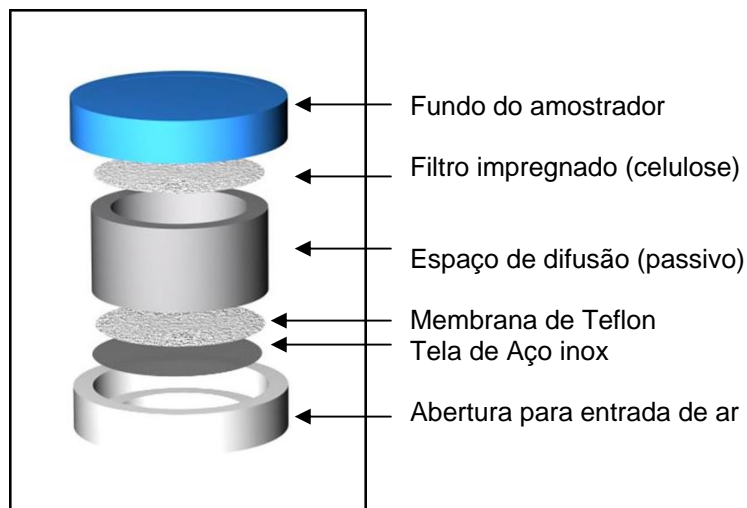
### 5.1.2 Impregnação dos filtros

Foram colocados 200 µL da solução impregnadora de Trietanolamina (TEA) em papel de filtro Watman n.5 (15 mm de diâmetro) e levados à estufa na temperatura de 60 °C até ficar completamente secos. Retirou-se cada filtro, acondicionando-os em frascos coletores para evitar a contaminação por exposição ao ar.

### 5.1.2 Montagem dos amostradores

O amostrador passivo utilizado (Figura 19) é baseado em difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar, e consiste de um eletroduto de PVC Rígido (15 mm de altura e 20 mm de diâmetro interno) fechado no fundo com a tampa e o filtro impregnado com solução de TEA 5%. Para minimizar a interferência de partículas e difusão turbulenta, uma membrana porosa de Teflon (Milipore 1,0 µm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica) é usada na entrada de ar. Essa membrana é protegida de danos mecânicos por uma tela de aço inox (CAMPOS *et Al*, 2006). Todas as partes dos amostradores foram cuidadosamente lavadas com água abundante e tríplice lavagem com água deionizada e em seguida colocados em banho de ultra-som por 10 minutos.





**Figura 19** – Componentes de montagem de um amostrador passivo

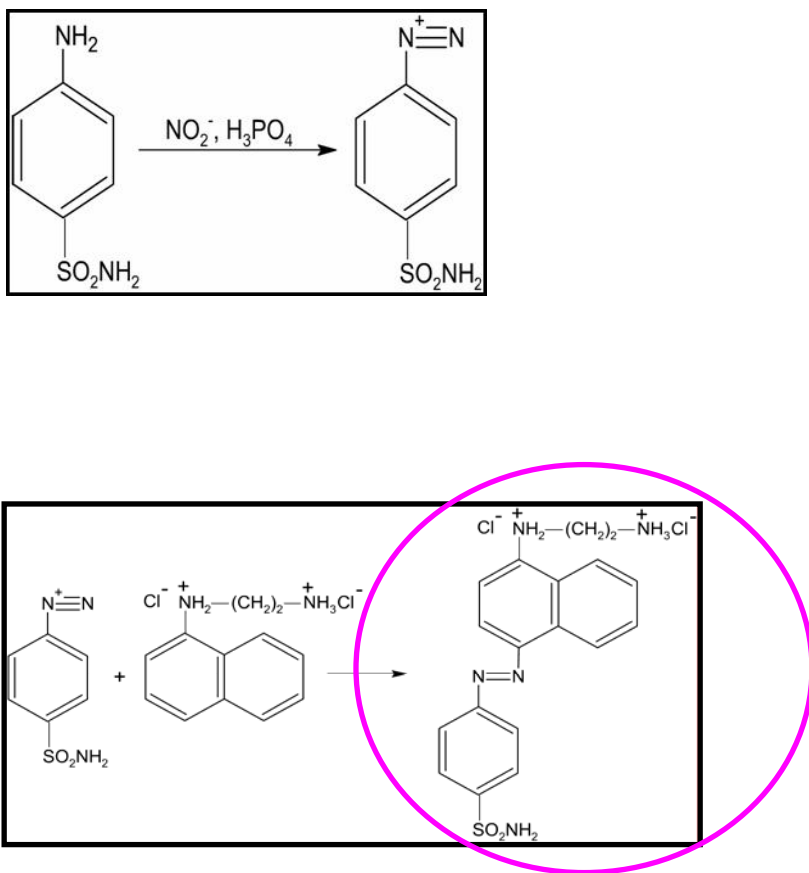
Para cada ponto de amostragem (item 4.2.1-4.2.20) foi montado um conjunto com oito amostradores. Três amostradores de cada conjunto foram utilizados como branco e permaneceram lacrados e condicionados em um frasco coletor no local da amostragem. Cinco amostradores foram fixados em plataformas construídas especificamente para essa finalidade conforme mostra as imagens da Figura 8 b (Capítulo 4) e ficaram expostos por 30 dias nos 20 pontos de amostragem no período de janeiro de 2006 a dezembro de 2006.

## 5.2 Metodologia analítica

### 5.2.1 Levantamento dos níveis de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus

Após o período de exposição dos amostradores, cada filtro absorvedor de NO<sub>2</sub>, foi transferido para um microtubo eppendorf de 1,5 mL de capacidade e adicionado 1 mL de água deionizada..

A técnica utilizada para determinação de NO<sub>2</sub> atmosférico foi a espectrofotometria molecular em 540 nm, pelo método de Griess-Saltzman modificado. Retirou-se 50 µL de alíquota do material extraído e adicionou-se 1000 µL da solução de Saltzman modificada (sulfanilamida/dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina/ácido fosfórico), aguardando 15 minutos para que a reação se completasse e quantificado pelo método espectromérico. O íon nitrito extraído em condições ácidas causa a diazotação da sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida) e o produto é acoplado com o dicloreto de N-(1naftil)-etilenodiamina de acordo com as reações apresentadas na Figura 20 (NONOMURA &HOBO, 1998)



**Figura 20** – Reação entre o  $\text{NO}_2^-$  e a solução de Saltzman modificada. A absorvância do produto vermelho violeta foi medida a 540 nm

A curva de calibração foi preparada para cada análise nas concentrações de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  da solução padrão de nitrito de sódio. Calculou-se a concentração do  $\text{NO}_2^-$  utilizando-se a primeira integração da Lei de Fick (Equação 26 capítulo 2). O limite de detecção foi calculado a partir dos dados de análise dos amostradores utilizando-se a média do menor nível de  $\text{NO}_2^-$  obtido,  $\pm$  três vezes a média do desvio padrão de todos os brancos analisados (THOMPSON *et al*, 2002).

Com os resultados obtidos foi feito o estudo dos níveis médios de dióxido de nitrogênio nos 20 pontos da cidade de Manaus, durante o ano de 2006.

### **5.3 Tratamento de dados para os níveis de dióxido de nitrogênio quantificados**

Para a melhor interpretação dos dados experimentais (item 5.2.1) foram utilizadas técnicas de análise hierárquica de agrupamento, AHA (do inglês HCA “*Hierarchical cluster analyses*”) e análise de componente principal, ACP (do inglês PCA “*Principal component analyses*”).

#### **5.3.1 Estudo da influência dos locais de amostragem nos níveis de dióxido de nitrogênio obtidos na cidade de Manaus no ano de 2006**

Fez-se um estudo multivariado por AHA e ACP, agrupando-se os níveis de NO<sub>2</sub> obtidos com os locais de amostragem para verificar a influência de características locais de quantidade de veículos e da localização em áreas centrais e comerciais da cidade ou em áreas mais afastadas.

Para análise dos dendogramas obtidos por AHA verificou-se a similaridade através da avaliação simultânea dos agrupamentos formados, comparando-os com as distâncias das ligações (distâncias euclidianas). Para as análises de ACP utilizou-se análise baseada em covariância. Nos gráficos de ACP obtidos foram avaliadas as variáveis e as amostras em função da magnitude de seus valores em cada CP (componente principal).

### 5.3.2 Estudo da influência dos meses de janeiro a dezembro de 2006 nos níveis de dióxido de nitrogênio obtidos na cidade de Manaus

Fez-se um estudo multivariado por AHA e ACP, no qual agrupou-se os níveis de NO<sub>2</sub> obtidos com os meses de amostragem. As interpretações dos gráficos obtidos foram feitas conforme descrito no item 5.3.1

## 5.4 Tratamento de dados para os fatores meteorológicos obtidos

### 5.4.1 Metodologia utilizada para obtenção dos dados meteorológicos na cidade de Manaus

Os dados meteorológicos foram obtidos em duas estações meteorológicas. Uma estação agrônômica foi instalada na portaria de entrada principal do INPA. Os dados foram coletados mensalmente fornecendo dados de umidade e temperatura a cada 5 minutos diariamente. Os outros dados foram obtidos a partir da estação meteorológica do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Estes dados, são disponibilizados pelo site do INMET e foram consultados mensalmente.

#### 5.4.2 Análise exploratória dos dados meteorológicos agrupados com os níveis de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus

Os dados meteorológicos obtidos são expressos em grandezas diferentes quando correlacionados entre si e com os níveis de NO<sub>2</sub>, podendo gerar dificuldade na interpretação da análise estatística de dados. Optou-se por pré-processar os dados utilizando-se a técnica de autoescalamento, permitindo que cada variável apresente média zero e variância igual a um, independentemente da sua dimensão, conforme a equação:

$$x_{ij}(as) = \frac{\bar{x}_j}{S_j} ; \text{ onde:}$$

$X_{ij}(as)$  = Valor autoescalado da variável j para amostra i,

$\bar{x}_j$  = média dos valores das amostras na coluna j, e

$S_j$  = desvios padrão dos valores da variável j calculados a partir da variância.

Após o pré-tratamento dos dados fez-se o estudo multivariado por AHA e ACP, correlacionando-se os níveis de NO<sub>2</sub> obtidos com os dados meteorológicos obtidos. As interpretações dos gráficos obtidos foram feitas conforme descrito no item 5.3.1.

## 5.5 Avaliação da distribuição do dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus

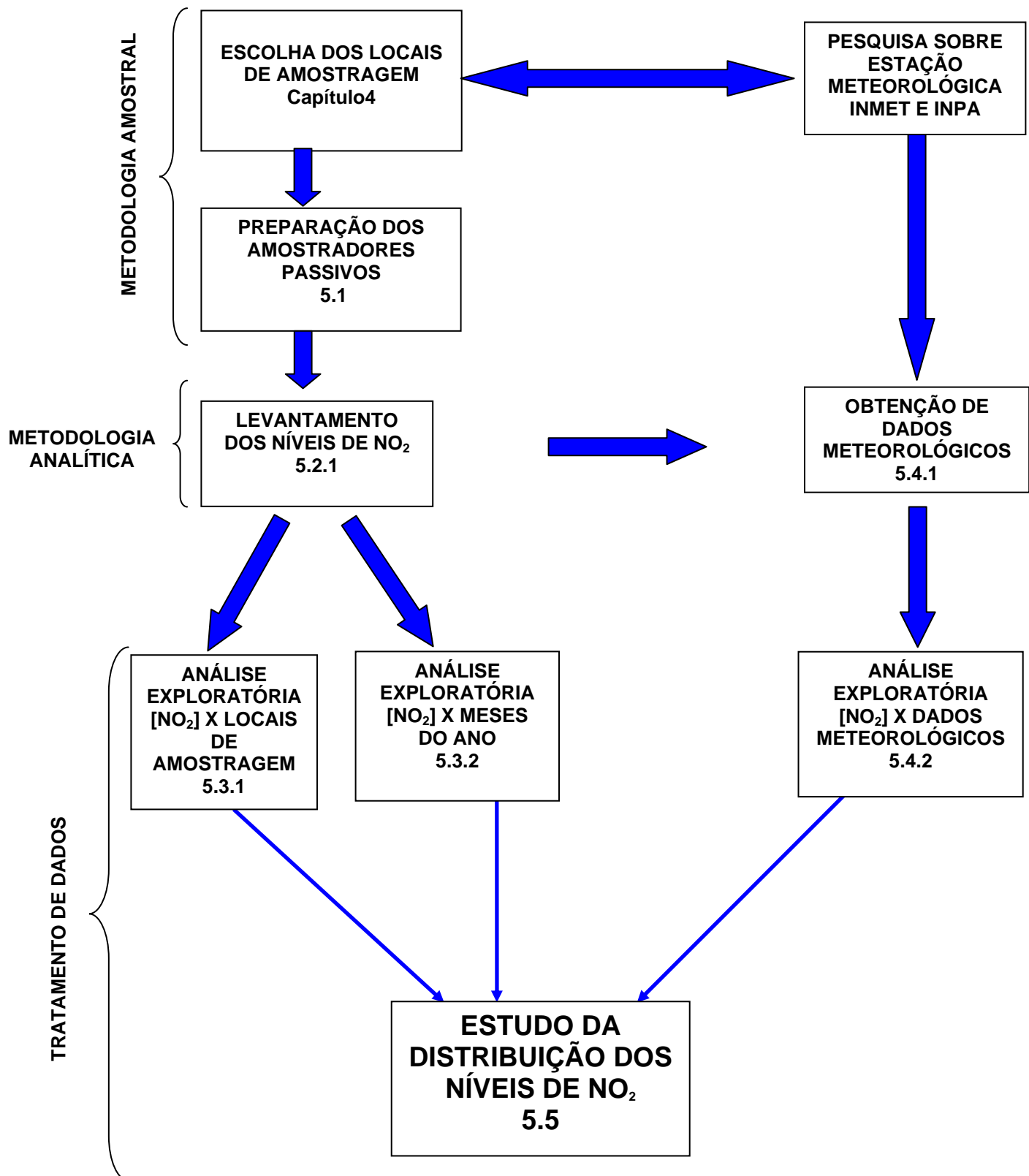
Para avaliação da distribuição do NO<sub>2</sub> na cidade de Manaus foi desenvolvido um mapa por gradiente de cor de acordo com a seguinte metodologia: os 20 pontos foram combinados três a três para formar uma rede triangular; para cada triângulo foi encontrada uma equação do plano em função da longitude, latitude e concentração de NO<sub>2</sub>.

A concentração de NO<sub>2</sub> é expressa em função linear da saturação de cor no sistema HSB (*Hue Saturation Bright\**). A resolução do mapa foi definida por uma malha quadrangular com segmentação variável entre 30 e 50.

---

\* do inglês

## 5.6 Diagrama metodológico

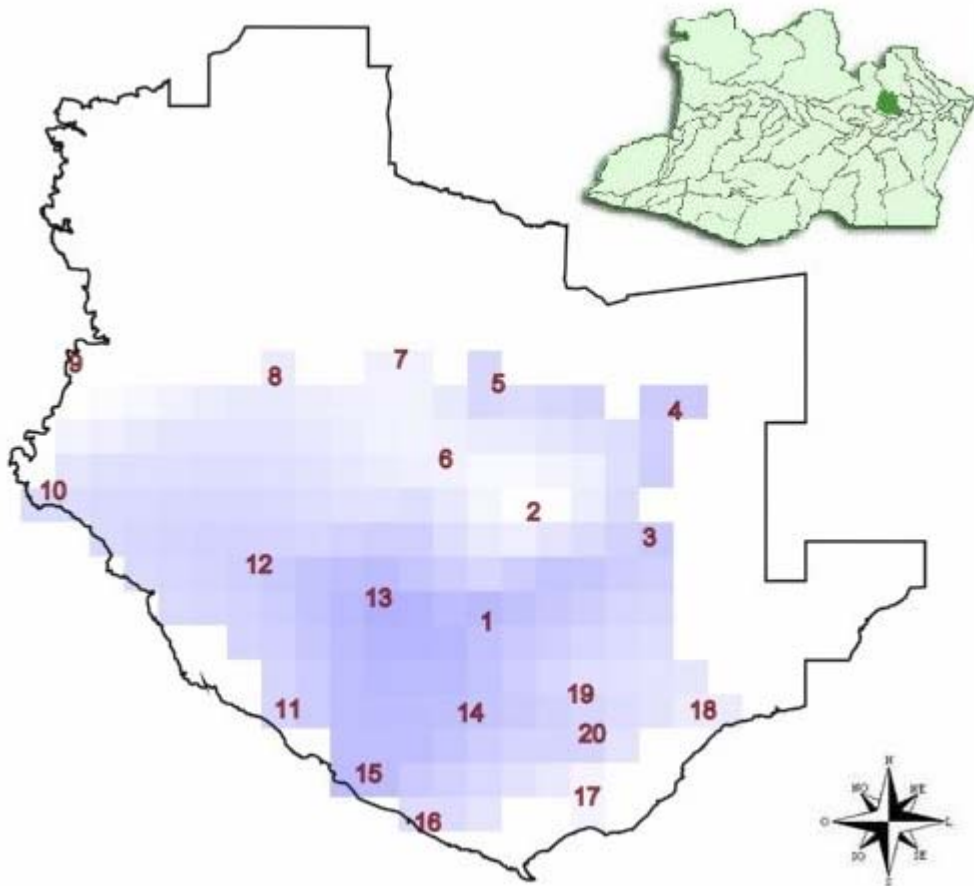




## **6 RESULTADOS**

## 6.1 Características gerais dos dados de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus

Os níveis médios de dióxido de nitrogênio obtidos em 20 pontos da cidade de Manaus, durante o ano de 2006 podem ser visualizados na Figura 22. A intensidade de coloração é proporcional aos níveis obtidos e os valores estão listados na Tabela 4 do apêndice.



**Figura 22** - Níveis e distribuição da concentração de NO<sub>2</sub> em  $\mu\text{g m}^{-3}$  em 20 pontos localizados na cidade de Manaus. O gradiente de coloração é proporcional à média da concentração obtida em cada ponto de amostragem no período de janeiro a dezembro de 2006. Pontos de amostragem: 1 – INPA, 2- Colônia Japonesa, 3 – 9º DP, 4 – 26º DP, 5- 6º DP, 6 – Parque das Nações, 7 – 18ºDP, 8 – Aeroporto, 9 – Sítio Ponta Verde, 10 – Ponta Negra, 11 – Delegacia das Mulheres, 12 – DPRF, 13 – 5º DP, 14 – 3ºDP, 15 – Estadual, 16 – 25ºDP, 17 – Equador, 18 – 2º DP, 19 – Caloi, 20 – Honda.

A média anual de concentração nos 20 pontos de amostragem foi de  $14,73 \pm 4,52 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ . O nível mínimo no ano de 2006 foi de  $2,65 \pm 0,13 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$  e o máximo foi de  $33,58 \pm 0,62 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ .

Observa-se na Figura 22, os maiores níveis na área central e comercial de Manaus nos Pontos (1, 11, 13, 14, 15 e 16). Nos pontos (3, 4 e 5) verifica-se que, apesar de se encontrarem afastados da região central, eles apresentam um nível elevado de  $\text{NO}_2$ , provavelmente devido à localização próxima a terminais de integração de ônibus. Para avaliar a influência dos terminais nos níveis de  $\text{NO}_2$ , foram feitas amostragens passivas mensais durante o ano de 2006 no Terminal de ônibus (T1). O resultado mostrou um nível muito elevado de concentração quando comparado com os outros 20 pontos, obtendo a média anual de  $46,28 \pm 5,31 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ .

O nível de concentração do  $\text{NO}_2$  sofre influência das características do local de amostragem, sendo assim, fez-se um estudo utilizando-se análise exploratória multivariada para observar a similaridade entre os locais de amostragem e a concentração do  $\text{NO}_2$  e também a influência dos meses do ano de 2006 nos níveis de concentração.

## **6.2 Análise exploratória multivariada dos níveis de dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus**

A análise exploratória multivariada foi feita a partir dos níveis de  $\text{NO}_2$  obtidos conforme listados na Tabela 4 (apêndice), agrupando-os com os 20 locais de

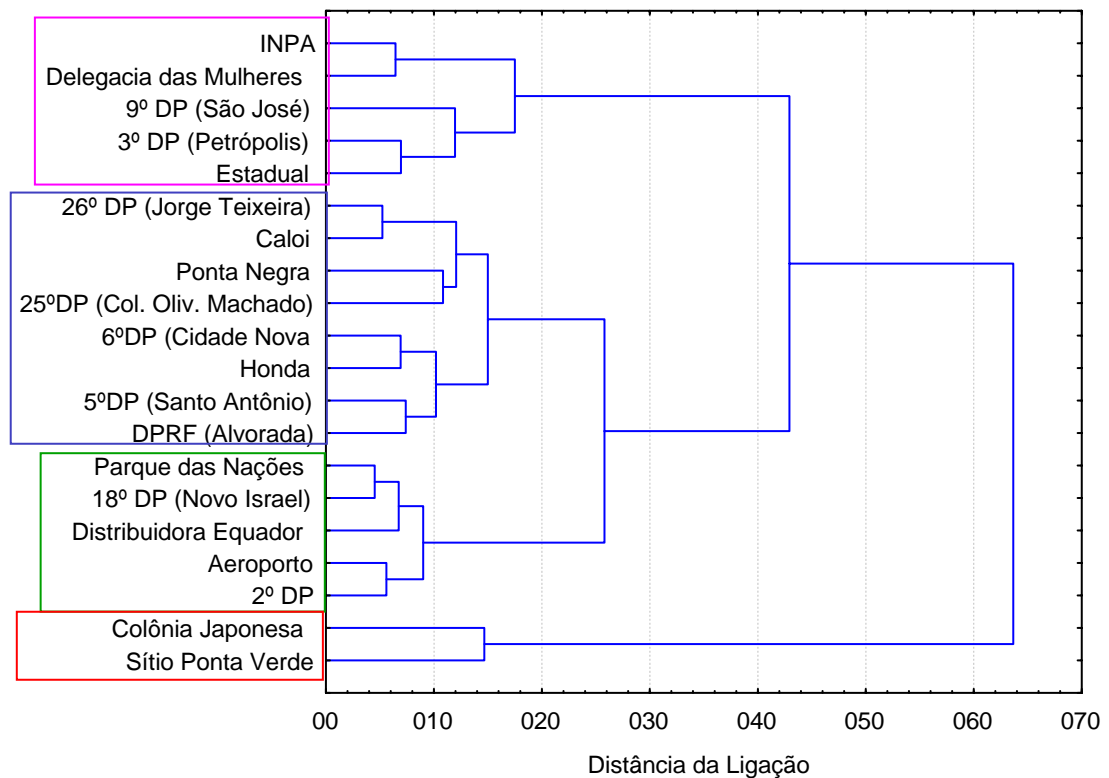
amostragem e os meses do ano de 2006. Foram usadas como ferramentas para interpretação dos resultados as técnicas de análise exploratória AHA e ACP.

### 6.2.1 Estudo da influência dos locais de amostragem nos níveis de dióxido de nitrogênio obtidos na cidade de Manaus no ano de 2006

O NO<sub>2</sub> é proveniente principalmente das combustões. Para observar a influência de fontes emissoras nos locais de amostragem, direcionou-se alguns pontos em áreas onde há grande quantidade de veículos, termoelétrica, terminais de ônibus, e Distrito Industrial.

A região do Sítio Ponta Verde ponto (9) e da Colônia Japonesa ponto (2) fizeram parte da malha de amostragem como pontos de referência de pouca influência urbana.

Os resultados por AHA entre os dados de NO<sub>2</sub> e os locais de amostragem estão representados na Figura 23.



**Figura 23** - Dendrograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em  $\mu\text{g m}^{-3}$  no período de janeiro a dezembro de 2006, agrupados com 20 locais de amostragem.

Observa-se na Figura 23 a formação de 4 agrupamentos:

Grupo A: INPA, Delegacia das Mulheres, 9º DP, 3º DP e Estadual

Grupo B: 26º DP, Caloi, Ponta Negra, 25º DP, 6º DP, Honda, 5º DP e DPRF;

Grupo C, Parque das Nações, 18º DP, Equador, Aeroporto e 2º DP;

Grupo D, Colônia Japonesa e Sítio Ponta Verde.

Observou-se na formação dos grupos que os níveis de NO<sub>2</sub> decrescem no sentido do grupo A ao grupo D.

#### 6.2.1.1 Características dos grupos A-D

**Grupo A** - Apresenta os mais elevados níveis de NO<sub>2</sub>. A média anual do grupo A variou de 22,5 ± 4,7 µg m<sup>-3</sup> de NO<sub>2</sub> na Delegacia da Mulher a 17,8 ± 3,6 µg m<sup>-3</sup> NO<sub>2</sub> no 9º DP. Os valores mais elevados foram obtidos na Delegacia da Mulher e no INPA e podem ser explicados pela localização dos pontos de amostragem, que estão situados em avenidas onde ocorrem congestionamentos diários especialmente nos horários de maior tráfego de veículos (7 às 9h e 17 às 19h). Nota-se na Figura 22 que os pontos deste agrupamento localizam-se na parte central da cidade. O nível considerado elevado no 9º DP, quando comparado com os demais resultados, pode estar relacionado à localização do ponto próximo de sinaleiras, com constante e alto fluxo de veículos, de um terminal de ônibus (T5) e de uma termoeletrica (Figura 10). O 3º DP está localizado na área central da cidade, em uma avenida que dá acesso a vários bairros da cidade. Essa avenida possui fluxo intenso de automóveis e veículos pesados. O Colégio Estadual está localizado na parte central e comercial da cidade onde há fluxo intenso e constante de veículos durante os dias úteis.

**Grupo B** - Os níveis são mais baixos do que no grupo A. A média anual dos integrantes do agrupamento variou de 17,43 ± 3,23 µg m<sup>-3</sup> NO<sub>2</sub> na Honda a 13,79 ± 3,29 µg m<sup>-3</sup> NO<sub>2</sub> no 26º DP. Apesar do 26º DP ser afastado da parte central da cidade, o mesmo fica localizado próximo ao terminal de ônibus T4, e de duas termoeletricas (Figura 11), em uma rua onde o fluxo de veículos é intenso. Porém não se caracteriza a ocorrência frequente de congestionamentos sendo esta a principal diferença entre o grupo B e o grupo A. Os pontos da Caloi e Honda mostram níveis de NO<sub>2</sub> elevados em relação ao Sítio Ponta Verde, porém não se caracteriza um nível elevado que possa

ser atribuído a influência de áreas industriais. Provavelmente a concentração de NO<sub>2</sub> nessa região está relacionada com o fluxo de veículos no local. Na Ponta Negra sua localização está afastada do centro, próximo ao Sítio Ponta Verde e às margens do Rio Negro (Figura 14), onde provavelmente existe a influência de correntes de ar que poderiam estar arrastando o poluente do local. Foi observado uma concentração média anual de  $14,34 \pm 2,46 \mu\text{g m}^{-3}$  de NO<sub>2</sub>, obtendo um nível intermediário, quando comparado aos demais pontos. Este fato pode ser atribuído ao fluxo intenso de veículos especialmente nos fins de semana e a localização dos amostradores passivos em local muito próximo ao ponto final de linha dos ônibus. Esses veículos permaneciam parados com os motores ligados até o momento da saída. O 6º DP apesar de estar afastado da região central da cidade, fica numa avenida de fluxo intenso de veículos automotivos e próximo ao Terminal de Ônibus da Cidade Nova T3 e de uma termoeletrica (Figura 12). Estes fatores podem estar contribuindo para o aumento dos níveis de NO<sub>2</sub>. No 5º DP, há um fluxo pequeno de veículos, porém fica localizado próximo a uma termoeletrica e a região central (Figura 15) que possui níveis de NO<sub>2</sub> elevados e pode estar sofrendo contribuição dos efeitos da localização. O ponto de amostragem da DPRF, localizada no bairro da Alvorada, faz parte da localização central da cidade, e está próximo a um cruzamento com sinaleira no entroncamento de três ruas com constante e alto tráfego de veículos.

**Grupo C** - Os níveis de NO<sub>2</sub> apresentam valores mais baixos que nos grupos A e B. A média anual variou de  $10,24 \mu\text{g m}^{-3}$  de NO<sub>2</sub> na Distribuidora Equador a  $12,42 \mu\text{g m}^{-3}$  de NO<sub>2</sub> no Aeroporto e desvio padrão variando entre  $2,06$  a  $2,71 \mu\text{g m}^{-3}$  de NO<sub>2</sub>. Esses valores provavelmente justificam-se pela localização dos pontos em ruas secundárias, onde o fluxo de veículos não é muito intenso. Nesse agrupamento os

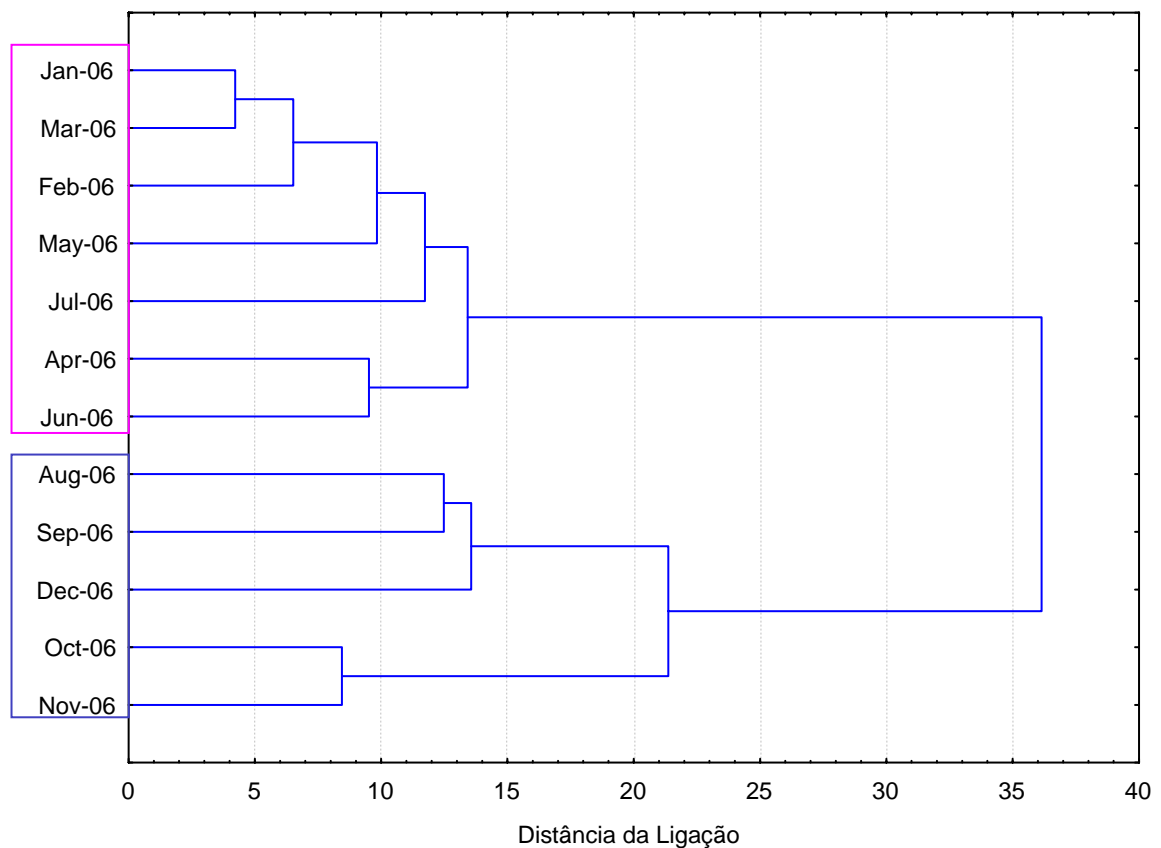
maiores níveis foram no Aeroporto que teve média anual  $12,42 \pm 2,71 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$  e no 2º DP com nível anual médio de  $11,85 \pm 2,08 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ . O índice do Aeroporto provavelmente justifica-se devido à contribuição da queima de combustíveis provenientes das aeronaves e também do fluxo constante de veículos. No 2º DP o índice pode ser devido à presença de uma Usina Termoelétrica localizada próximo ao ponto de amostragem (Figura 18).

**Grupo D** - Observa-se os menores níveis obtidos. A Colônia Japonesa apresentou média anual de  $8,20 \pm 1,99 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$  e o Sítio Ponta Verde média de  $4,56 \pm 1,29 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ . Essas duas áreas foram escolhidas como referência de pouca influência urbana, pois se localizam em áreas onde há vasta vegetação ao redor e pouco tráfego de veículos (Figuras 9 e 13). Apesar disso, no caso específico do nível de  $\text{NO}_2$  na Colônia Japonesa, ocorre influência da contribuição de sua localização próximo a área central da cidade, onde tem-se locais com índices elevados de  $\text{NO}_2$ .

## 6.2.2 Estudo da influência dos meses de janeiro a dezembro de 2006 nos níveis de dióxido de nitrogênio obtidos na cidade de Manaus

Utilizando-se os dados de níveis de concentração, agrupados com os meses analisados no ano de 2006 e aplicando o estudo da análise multivariada AHA, obtemos os resultados apresentados na Figura 24.



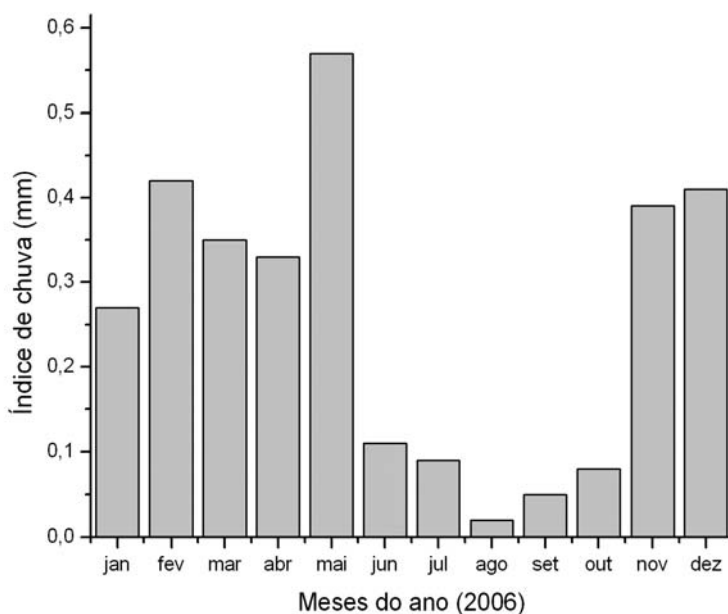


**Figura 24** - Dendrograma obtido a partir dos dados das concentrações de NO<sub>2</sub> em µg m<sup>-3</sup>; período de janeiro de 2006 a dezembro de 2006 em 20 locais de amostragem.

Na Figura 24 observa-se a formação de dois grupos. O primeiro grupo compreende os meses de janeiro a julho de 2006 e o segundo agrupamento os meses de agosto a dezembro de 2006.

De acordo com Fisch *et al*, (1996), o clima da Amazônia não apresenta grandes variações de temperatura e umidade e também não possui quatro estações definidas. Existe um período do ano que tem maior ocorrência de chuvas, temperaturas mais baixas e umidade mais elevada. Confirmando o estudo de Fisch *et al* (1996), verificou-se que a variação das médias de temperatura e de umidade mensais é muito pequena em Manaus. Nos 20 pontos estudados observou-se que os menores níveis foram no 1º grupo (janeiro a julho), com maior ocorrência de chuva. A média obtida foi

de  $12,93 \pm 4,0 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ . Para o 2º grupo, compreendido entre os meses de agosto a dezembro a média foi  $18,87 \pm 5,6 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ . Nesse período, a incidência de chuvas foi menor e as temperaturas foram mais elevadas. Os níveis de  $\text{NO}_2$  estão listados na Tabela 4 (apêndice) e os dados do INMET na Tabela 5 (apêndice). A Figura 25 mostra o índice de chuvas nos meses de 2006.



**Figura 25** – Índice de chuva obtido no ano de 2006 através de dados da estação do INMET

### 6.3 Características gerais dos dados meteorológicos na cidade de Manaus

Nos estudos de concentração de NO<sub>2</sub> agrupados com meses do ano de 2006 (item 6.2.2), verificou-se similaridades e formação de dois agrupamentos, o primeiro grupo compreende os meses de janeiro a julho e o segundo os meses de agosto a dezembro.

Os dados meteorológicos obtidos da estação do INMET estão listados na Tabela 5 (apêndice) e foram comparados com os níveis de NO<sub>2</sub> dos pontos próximos de amostragem eleitos pela localização de um raio de 3Km da estação (Figura 19). A partir dos dados meteorológicos comparados com os grupos do período de janeiro a julho e de agosto a dezembro, a temperatura média é praticamente constante ( $27,30 \pm 0,41$  °C) para o primeiro período e  $28,86 \pm 0,76$  °C para o segundo grupo. A variação da umidade instantânea foi um pouco mais acentuada no período de janeiro a julho, com valores de  $81,97 \pm 2,56$  % e no período de agosto a dezembro com  $74,43 \pm 3,80$  %. No período de janeiro a julho a quantidade de chuvas foi de 1493,53 mm e no período de agosto a dezembro apenas 694,2 mm. Esses índices pluviométricos caracterizam o período chuvoso (janeiro a julho) e não chuvoso (agosto a dezembro).

A média da concentração de NO<sub>2</sub> obtidas nos pontos; Equador ponto (17), Caloi ponto (19), Honda ponto (20) e 2º DP ponto (18), localizados próximos a estação do INMET foi de  $11,54 \pm 0,41$  µg m<sup>-3</sup> de NO<sub>2</sub> no período de janeiro a julho e de  $15,25 \pm 0,66$  µg m<sup>-3</sup> de NO<sub>2</sub> para o segundo período. Extrapolando os resultados da média de todos os pontos distribuídos na cidade de Manaus, obteve-se valores de  $14,37 \pm 0,68$

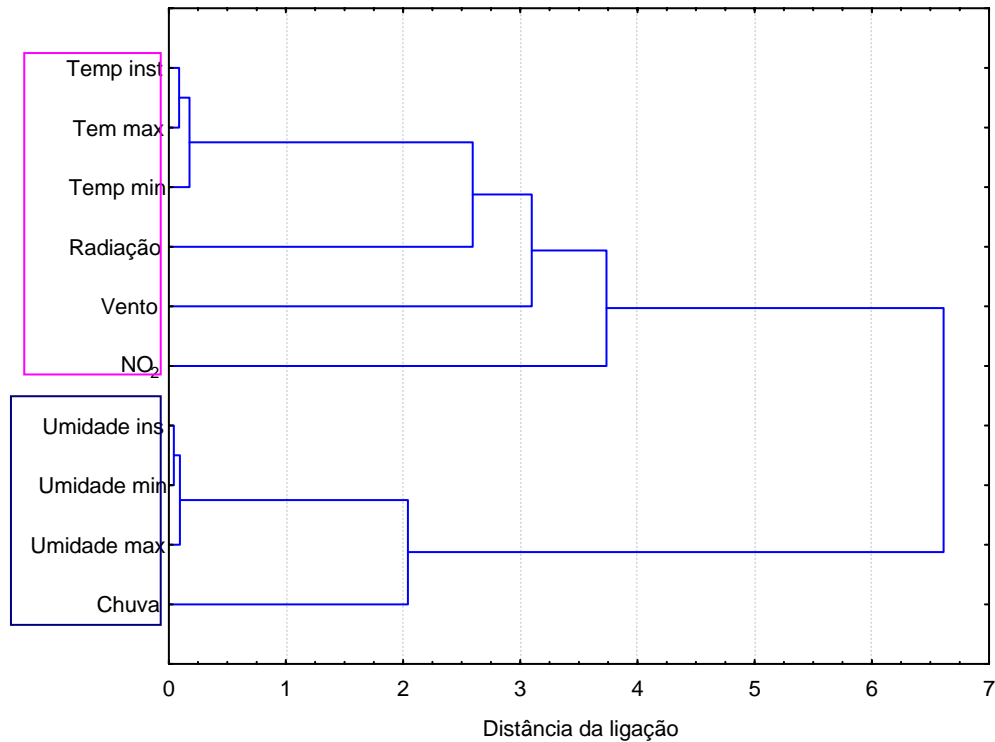
$\mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$  no 1º período e  $18,87 \pm 0,69 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$  no segundo período. Com estas observações verifica-se uma tendência ao aumento dos níveis de  $\text{NO}_2$  no segundo período associados com as características de temperatura mais alta, umidade mais baixa e menor índice de chuva. Os dados meteorológicos apresentados acima confirmam a dificuldade de se analisar a influência dos fatores meteorológicos na cidade de Manaus, especialmente considerando-se que as variações nesses fatores são muito pequenas. Sendo assim, utilizou-se o tratamento estatístico por análise exploratória multivariada como ferramenta de ajuda na compreensão das observações da interferência dos dados meteorológicos nos níveis de  $\text{NO}_2$  no ano de 2006.

#### **6.4 Análise exploratória dos níveis de dióxido de nitrogênio agrupados com dados meteorológicos das estações do INMET e do INPA**

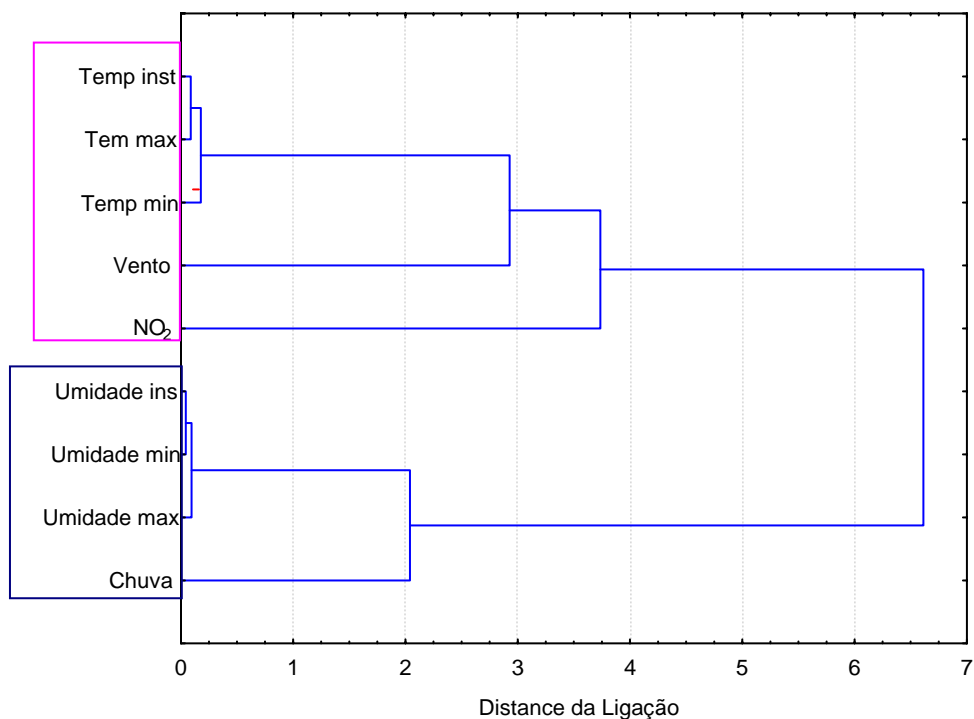
A análise exploratória multivariada foi feita correlacionando os dados dos níveis de  $\text{NO}_2$  dos pontos de amostragem da Caloi ponto (19), Distribuidora Equador ponto (17), Honda ponto (20) e 2º DP ponto (18) com os dados da estação meteorológica do INMET. A partir dos dados da estação agrônômica do INPA foi feito um estudo de agrupamento com os níveis de  $\text{NO}_2$  obtidos no mesmo local.

Na estação meteorológica do INMET obteve-se dados de temperatura, umidade, chuva, radiação e ventos. Com a estação agrônômica do INPA são fornecidos os dados de temperatura e umidade. Para os dados de vento e chuva não foram obtidos para todos os meses, devido a problemas operacionais.

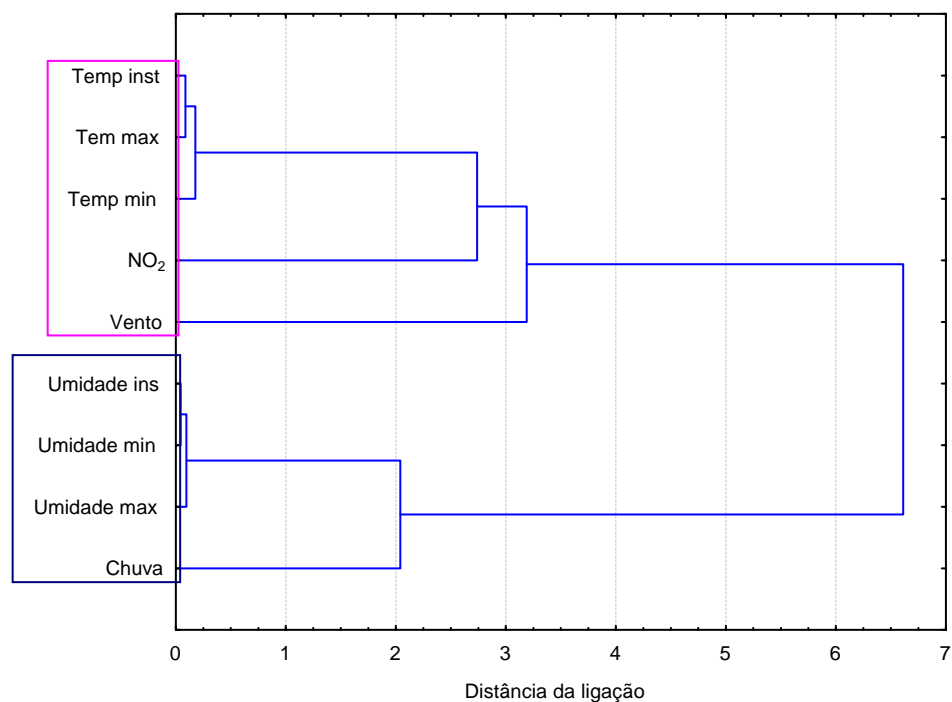
Tratando os dados por AHA, obtemos os resultados para agrupamento entre os níveis de  $\text{NO}_2$  dos locais de amostragem com os dados meteorológicos obtidos conforme mostra os a Figura 26 a 30.



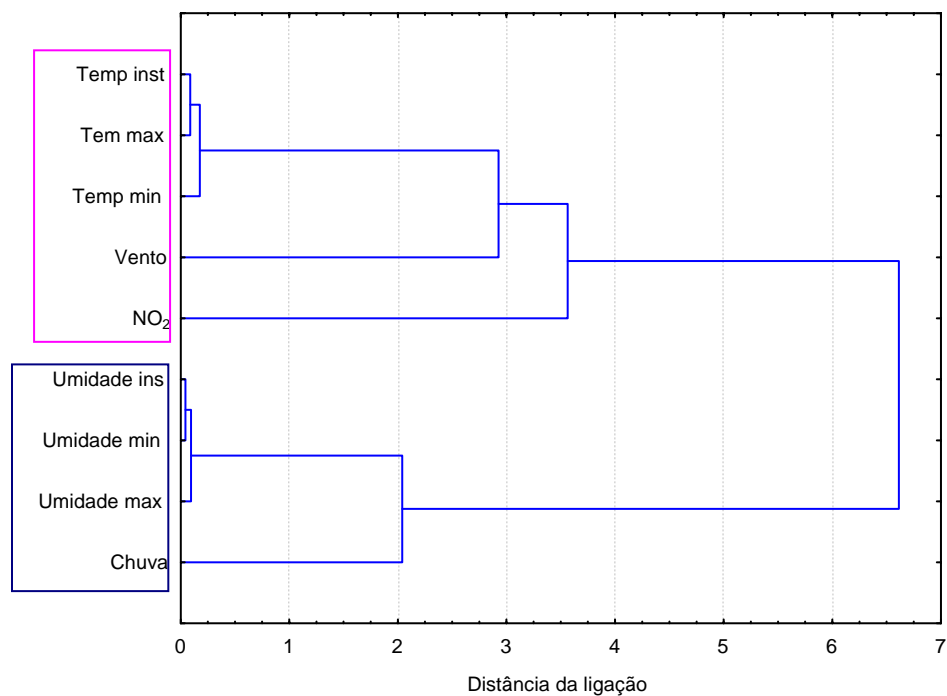
**Figura 26:** Dendrograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em  $\mu\text{g m}^{-3}$  do ponto de amostragem (19) na Caloi no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos das estações meteorológicas do INMET.



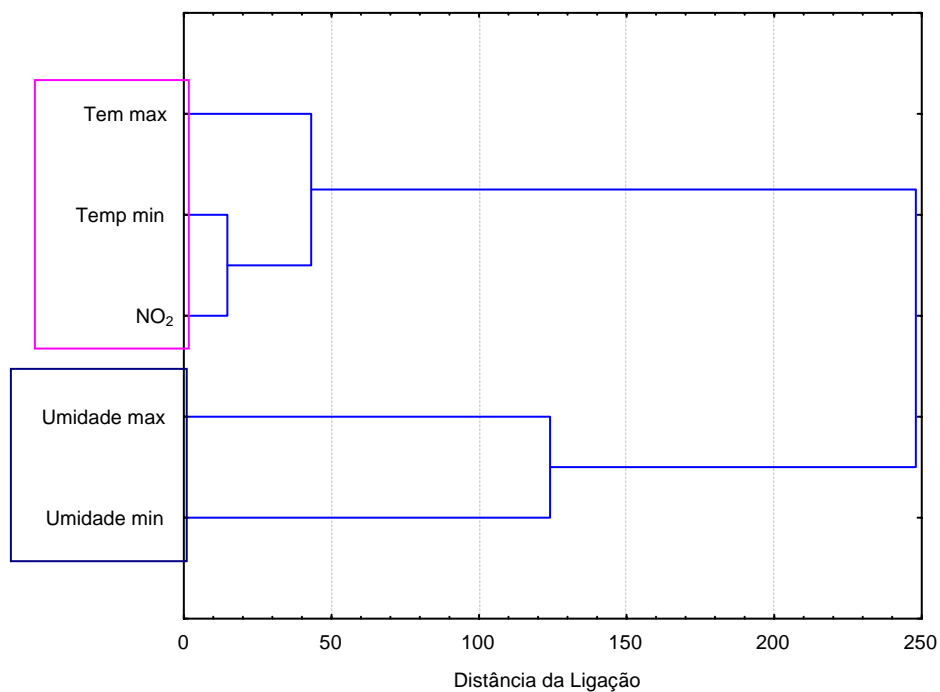
**Figura 27** – Dendrograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em  $\mu\text{g m}^{-3}$  do ponto de amostragem (17) na Distribuidora Equador no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos das estações meteorológicas do INMET.



**Figura 28** – Dendrograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em  $\mu\text{g m}^{-3}$  do ponto de amostragem (20) na Honda no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos das estações meteorológicas do INMET.



**Figura 29** – Dendrograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em  $\mu\text{g m}^{-3}$  do ponto de amostragem (18) do 2º DP no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos das estações meteorológicas do INMET.



**Figura 30** – Dendrograma obtido a partir das concentrações de dióxido de nitrogênio em  $\mu\text{g m}^{-3}$  do ponto de amostragem (1) do INPA no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupadas com dados obtidos da Estação Agrônômica do INPA.

Nas Figuras 26 a 30 observa-se que em todos os dendogramas houve formação de dois grupos. Nos casos das Figuras de 27 a 30, ocorreu a formação de dois agrupamentos onde visualiza-se a similaridade que é maior na relação da concentração de NO<sub>2</sub> com temperatura, e velocidade dos ventos do que com a umidade. No gráfico 26 observa-se também que há similaridade entre a concentração de NO<sub>2</sub> com a radiação.

Tomando-se por base os agrupamentos formados por AHA é possível avaliar a influência de cada fator meteorológico (Temperatura, umidade, chuva, vento e radiação) da estação do INMET nos níveis de NO<sub>2</sub> dos pontos de amostragem correlacionados à estação.

#### 6.4.1 Efeito da temperatura na concentração de dióxido de nitrogênio

Para avaliar a influência da temperatura mostrada nas Figuras de 28 a 31, buscou-se na Tabela 5 (apêndice) que lista os dados meteorológicos o menor valor de temperatura (maio de 2006) e o maior valor (outubro 2006) e comparou-se com os níveis de NO<sub>2</sub> nos respectivos meses (maio e outubro). Observou-se que para o dado de maior temperatura tem-se também a tendência a níveis maiores de NO<sub>2</sub>. Isso pode ser explicado baseando-se na relação da integração da 1ª Lei de Fick (equação 26 capítulo 3) com o coeficiente de difusão:

$$C = \frac{mL}{DAT}$$

Que pode ser reescrito na forma:



$$m = \frac{DATC}{L} \quad (27)$$

A temperatura pode influenciar o desempenho dos amostradores passivos de várias maneiras. O coeficiente de difusão para um gás ideal é teoricamente proporcional a  $T^{3/2}$ . Assim a taxa de amostragem aumenta com o aumento da temperatura devido ao aumento do coeficiente de difusão (CRUZ & CAMPOS, 2002). A equação (27) mostra que quanto maior o coeficiente de difusão (D) maior será a massa de  $\text{NO}_2$  obtida na amostragem.

#### 6.4.2 Efeito da chuva nos níveis de concentração de dióxido de nitrogênio

Analisando-se os índices mensais de  $\text{NO}_2$  listados na Tabela 4 (Apêndice) para os locais próximos a estação do INMET com a somatória do índice pluviométrico no primeiro e segundo período (descrito no item 6.3), pode-se verificar que a concentração de  $\text{NO}_2$  tende a diminuir à medida que aumenta a quantidade de chuvas, provavelmente devido dissolução do  $\text{NO}_2$  pela água da chuva.

#### 6.4.3 Efeito da umidade relativa nos níveis de dióxido de nitrogênio

Durante o ano de 2006, obteve-se valores de umidade maiores no mês de outubro e menores no mês de maio. Comparando-se com os dados dos níveis de NO<sub>2</sub> dos pontos de amostragens próximo da estação do INMET, nos respectivos meses, pode-se verificar que para os maiores valores de umidade, têm-se os menores níveis de NO<sub>2</sub>.

Comparando-se com a avaliação feita para temperatura percebe-se que a umidade se comporta de forma contrária à mesma e ao nível de NO<sub>2</sub>, ou seja o efeito de aumento da temperatura gera aumento nos níveis de NO<sub>2</sub>. No caso da umidade relativa ocorre o inverso. De acordo com Gerboles *et al*, (2005), a umidade não exerce uma mudança no coeficiente de difusão para o NO<sub>2</sub>. No entanto, a diminuição do nível de NO<sub>2</sub> em altas umidades pode estar relacionada à quantidade de chuvas já que o período mais úmido foi também o mais chuvoso.

#### 6.4.4 Efeito de ventos nos níveis de concentração do dióxido de nitrogênio

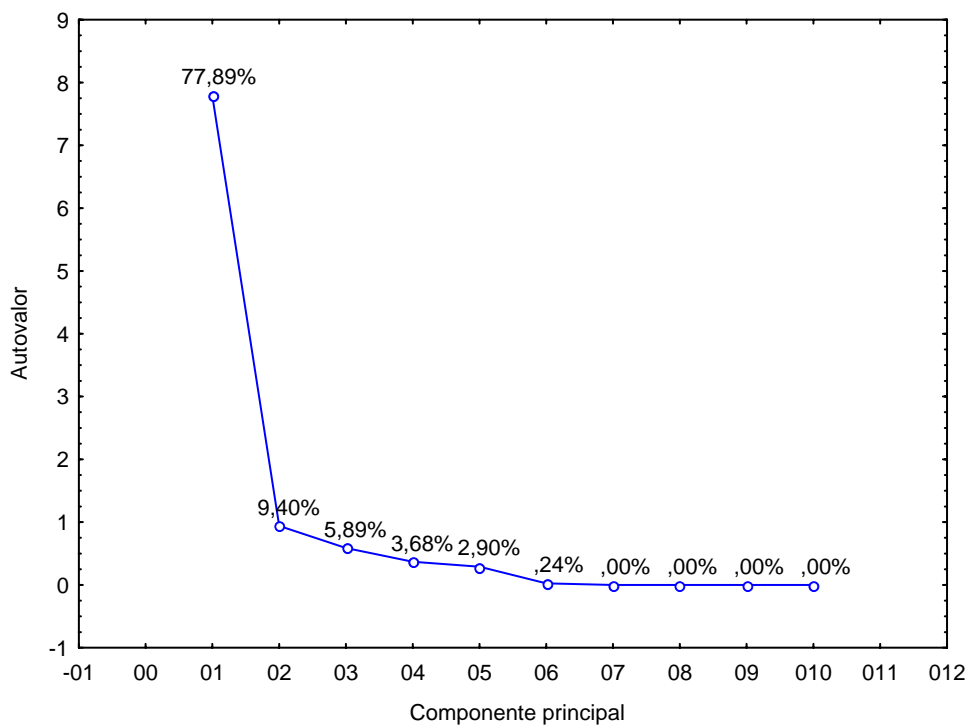
De acordo com Plaisance *et al* (2003), o aumento na velocidade dos ventos provoca um aumento na coleta do NO<sub>2</sub> pelos amostradores passivos, devido a diminuição do percurso de difusão. Nas Figuras de 26 a 30 observa-se que vento e níveis de NO<sub>2</sub> apresentam similaridade, confirmando o resultado obtido por Plaisance. Isto pode estar relacionado à velocidade do vento na face do amostrador e à orientação

do ar, que podem afetar o desempenho de um amostrador passivo porque influenciam no comprimento efetivo do caminho de difusão. A taxa de amostragem é função do comprimento do percurso de difusão (termo  $L$  nas equações 26 e 27) e da área da seção transversal (termo  $A$  nas equações 26 e 27) do amostrador. Sob condições de estagnação do ar na face externa do amostrador, o percurso de difusão efetivo pode aumentar, diminuindo conseqüentemente a velocidade de amostragem e gerando erros negativos. Esse efeito, também chamado de efeito de "inanição", ocorre devido à existência de uma resistência adicional à transferência de massa criada por uma "camada limite" que se forma entre a atmosfera externa e aquela próxima à superfície de entrada do ar no amostrador. Em geral verifica-se que quanto maior a velocidade do ar na face do amostrador menor a "camada limite", chegando conseqüentemente mais gás ou vapor à superfície do mesmo (CRUZ & CAMPOS, 2002).

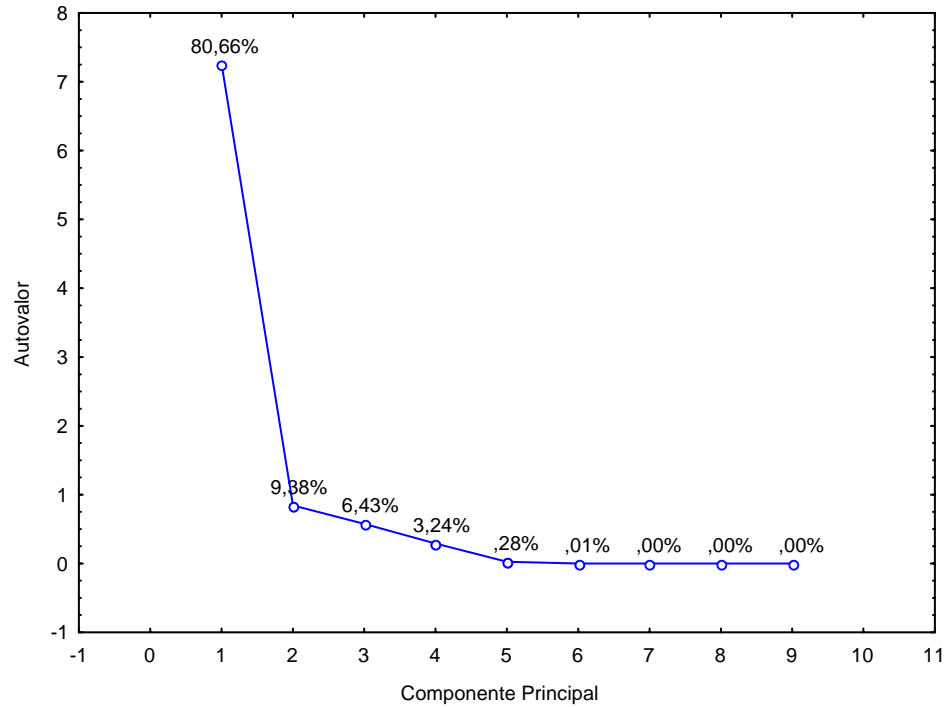
6.4.5 Análise exploratória dos níveis de dióxido de nitrogênio agrupados com dados meteorológicos das estações do INMET e do INPA obtidos por ACP

Na Figura 30, observando-se os níveis de  $\text{NO}_2$  obtidos no INPA e agrupando-se com os dados meteorológicos, confirma-se os efeitos de temperatura e umidade no aumento e/ou diminuição dos níveis de  $\text{NO}_2$ .

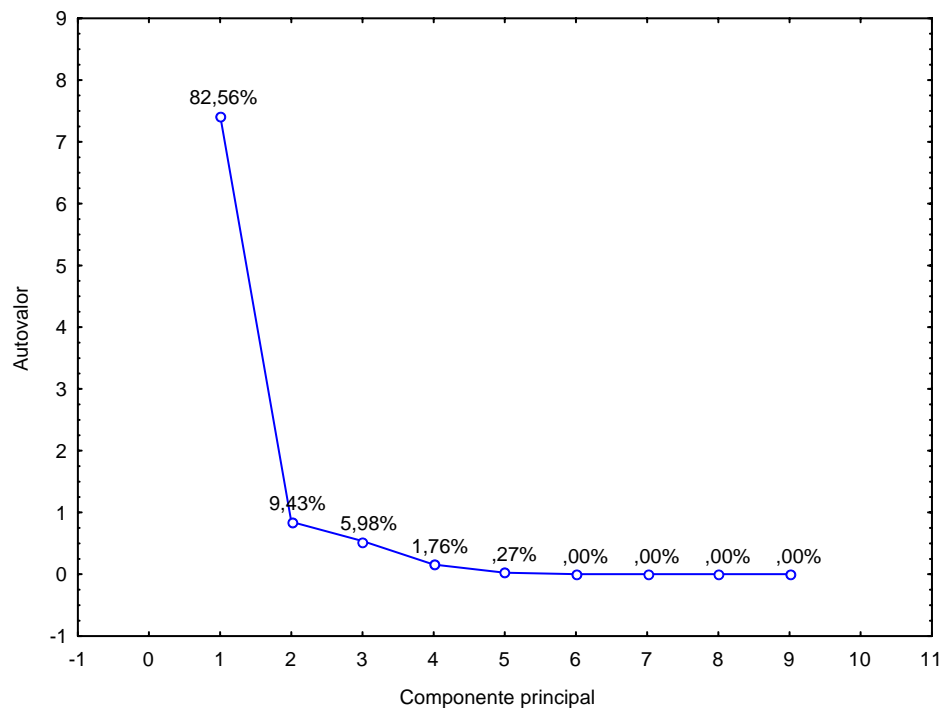
As Figuras de 31 a 35 mostram as variâncias e os autovalores calculados para as CPs na ACP obtida através dos níveis de NO<sub>2</sub> dos pontos de amostragem correlacionados as estações, agrupados aos dados das estações meteorológicas do INMET e do INPA.



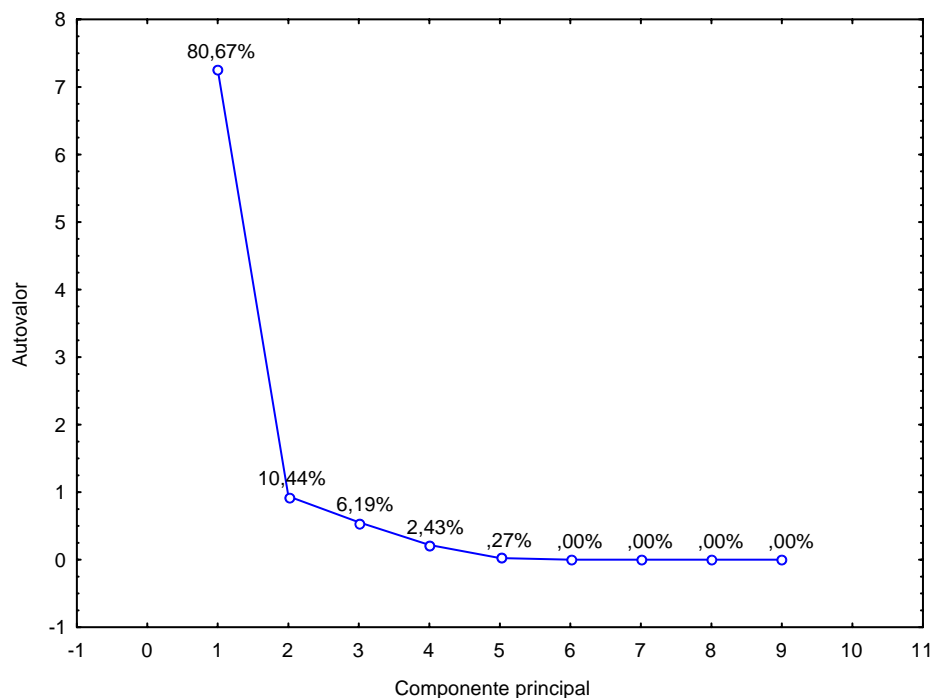
**Figura 31** – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de NO<sub>2</sub> em µg m<sup>-3</sup> no ponto de amostragem (19) na Caloi no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET.



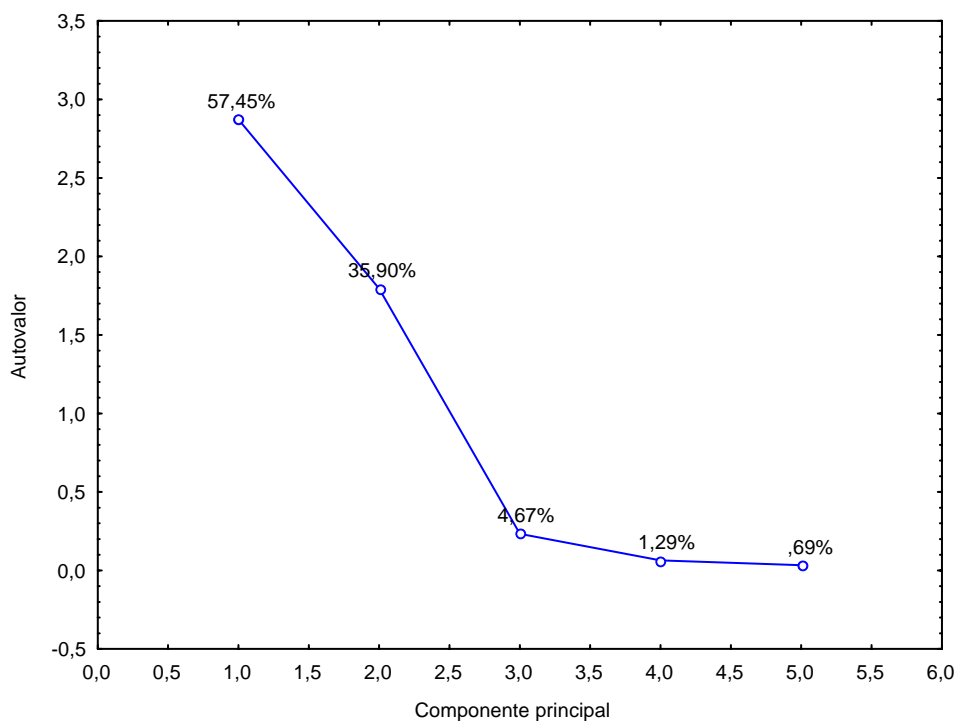
**Figura 32** – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de  $\text{NO}_2$  em  $\mu\text{g m}^{-3}$  no ponto de amostragem (17) da Distribuidora Equador no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET.



**Figura 33** – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de  $\text{NO}_2$  em  $\mu\text{g m}^{-3}$  no ponto de amostragem (20) da Honda no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET.



**Figura 34** – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de  $\text{NO}_2$  em  $\mu\text{g m}^{-3}$  no ponto de amostragem (18) do 2º DP no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET.

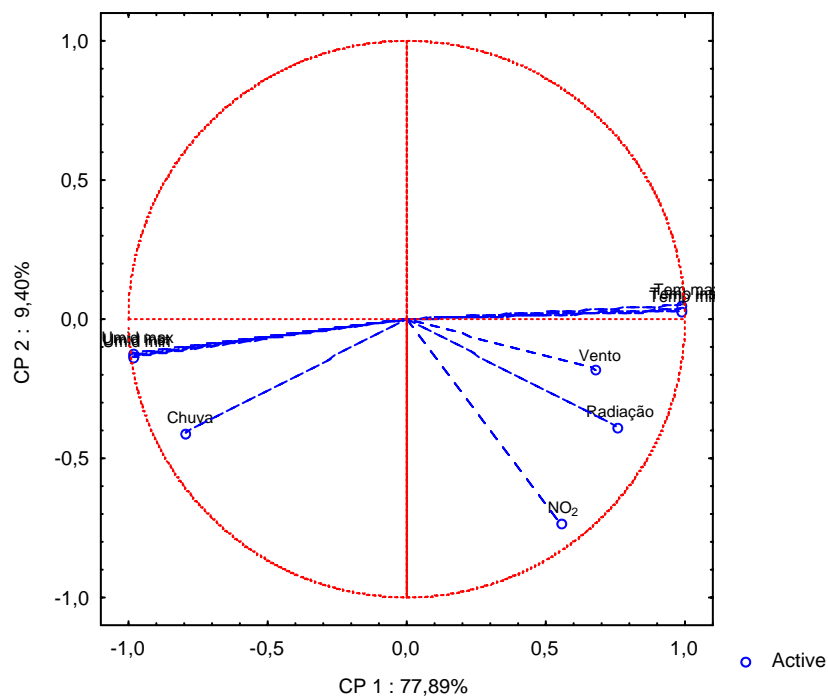


**Figura 35** – Autovalores e suas porcentagens obtidas pelas componentes calculadas a partir das determinações de  $\text{NO}_2$  em  $\mu\text{g m}^{-3}$  no ponto de amostragem (1) do INPA no período de janeiro a dezembro de 2006 agrupados com dados da estação meteorológica do INMET

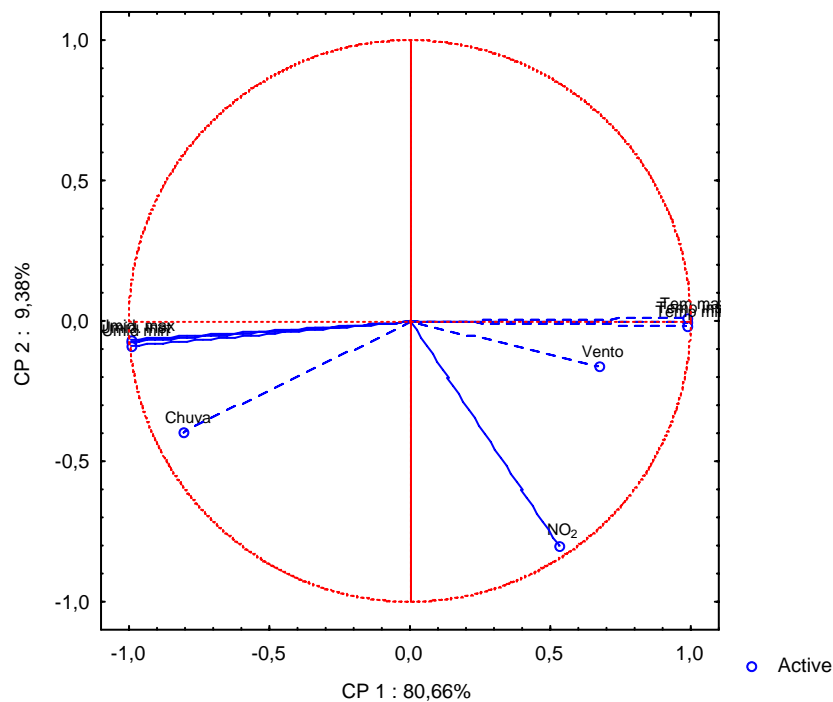
Conforme foi descrito no item 6.2.1 e de acordo com Hair *et al*, (1995); para um grupo com menos de 50 amostras, só autovalores acima de 1,0 podem ser explicados com certeza. Nas Figuras de 31 a 34, pode-se explicar apenas a 1ª CP e no caso da Figura 35 pode-se considerar as duas primeiras CPs como suficientes para entender a relevância dos fatores meteorológicos nos níveis de NO<sub>2</sub>.

As CP<sub>1</sub> apresentados nas Figuras de 31 a 34, indicam uma variação percentual em torno de 75 a 83% da variância total dos dados. Ou seja, algum fator meteorológico possui em torno de 75 a 83% de explicação nos efeitos dos níveis de NO<sub>2</sub>. Confirmando o que foi descrito no item 6.3 sendo que provavelmente o fator meteorológico que influencia com maior magnitude os dados de NO<sub>2</sub> é a quantidade de chuvas, isto pode também estar atribuído a uma maior faixa de variabilidade para chuva.

As Figuras de 36 a 40 demonstram os gráficos em função das CPs e apresentam os valores tanto dos pesos quanto dos escores para o estudo dos níveis de NO<sub>2</sub> correlacionado aos dados das estações meteorológicas.

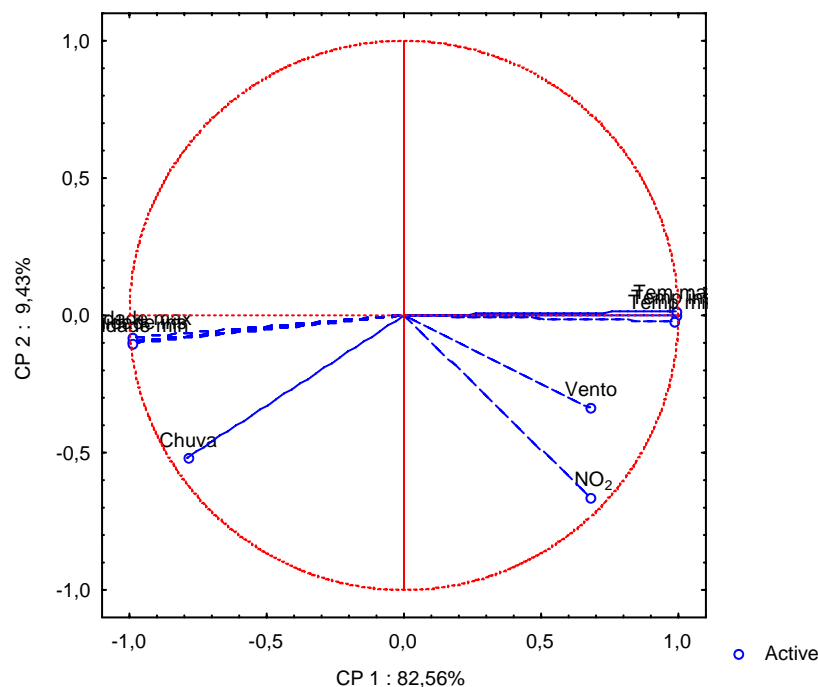


**Figura 36** - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de NO<sub>2</sub> no ponto de amostragem (19) na Caloi agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.

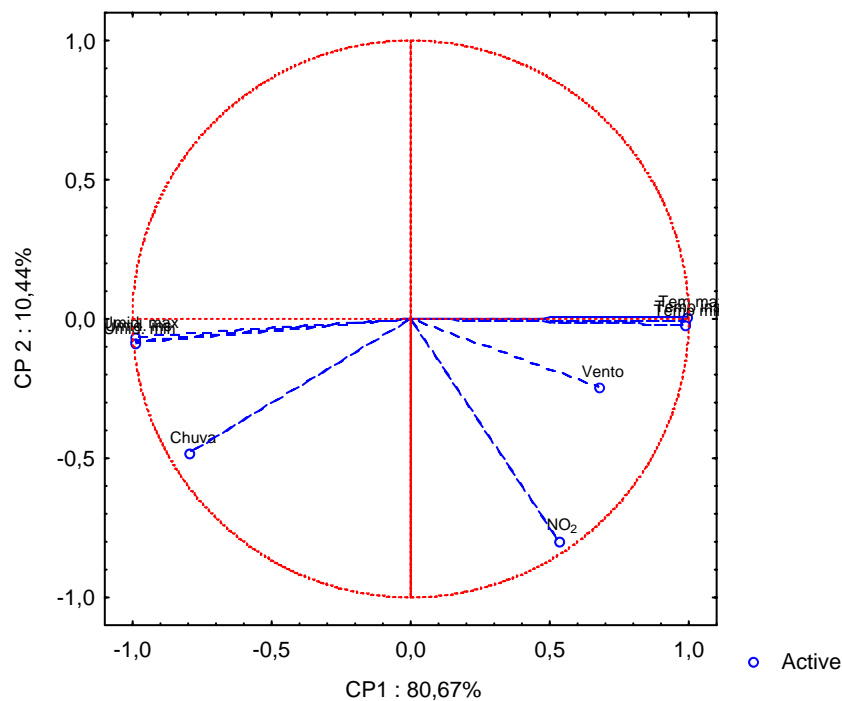


**Figura 37** - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de NO<sub>2</sub> no ponto de amostragem (17) Distribuidora Equador agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.

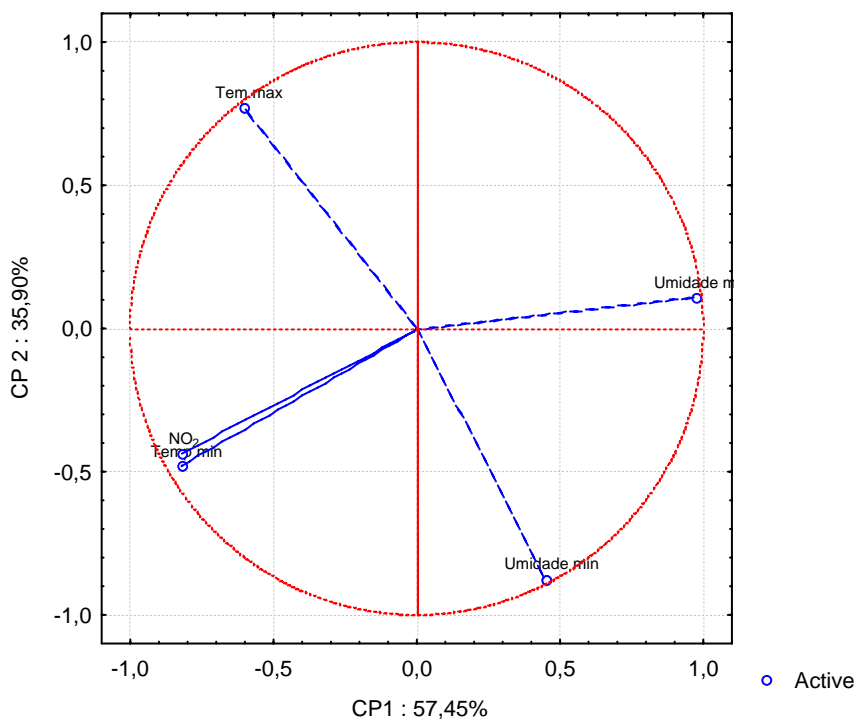




**Figura 38** - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de NO<sub>2</sub> no ponto de amostragem (20) da Honda agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.



**Figura 39** - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de NO<sub>2</sub> no ponto de amostragem (18) no 2º DP agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.

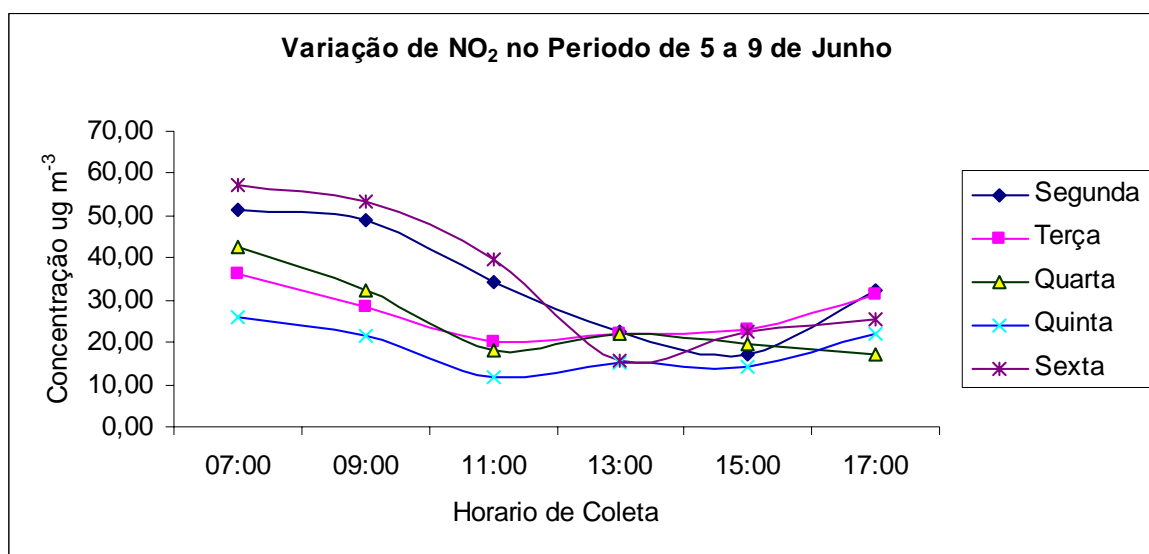


**Figura 40** - Pesos das variáveis e escores das amostras nas componentes principais 1 e 2 obtidas a partir das determinações de NO<sub>2</sub> no ponto de amostragem (1) do INPA agrupados com dados da estação meteorológica do INMET no período de janeiro a dezembro de 2006.

Nas Figuras de 36 a 39, considerando-se que a CP<sub>1</sub> provavelmente esteja em função dos níveis de NO<sub>2</sub> e a CP<sub>2</sub> esteja relacionada com a quantidade de chuvas. Observa-se na CP<sub>1</sub>, pesos positivos para as variáveis de temperatura, vento, radiação e quantidade de NO<sub>2</sub> e, negativos para os dados de umidade e chuva essa relação confirma-se o que já foi discutido no item 6.4 nas Figuras de 26 a 30.

Observa-se na Figura 36 que o efeito da radiação solar aparece como sendo positivo em relação aos níveis de NO<sub>2</sub>, ou seja, quando ocorre aumento da radiação aumenta a concentração de NO<sub>2</sub>. No entanto, é importante observar que todos os dados que estão sendo discutidos neste capítulo foram obtidos por amostragem passiva, obtendo a concentração média de NO<sub>2</sub> no período de um mês, nos locais de amostragem. Sendo assim, foi retirada média mensal dos dados meteorológicos obtidos

nas estações. Como a maior incidência de radiação ocorre em um curto período compreendido entre 11 e 17h, quando se calcula a média da incidência de radiação para o período de um mês este efeito de maior incidência entre 11 e 17h não é perceptível. Para observar a variação do NO<sub>2</sub> ao longo do dia, observando as variações nos períodos de maior ou menor insolação fez-se um levantamento dos níveis de NO<sub>2</sub> por amostragem ativa utilizando-se a metodologia descrita por Ugucione *et al*, (2002). A Figura 41 mostra os resultados obtidos no período de 5 a 9 de junho de 2006.



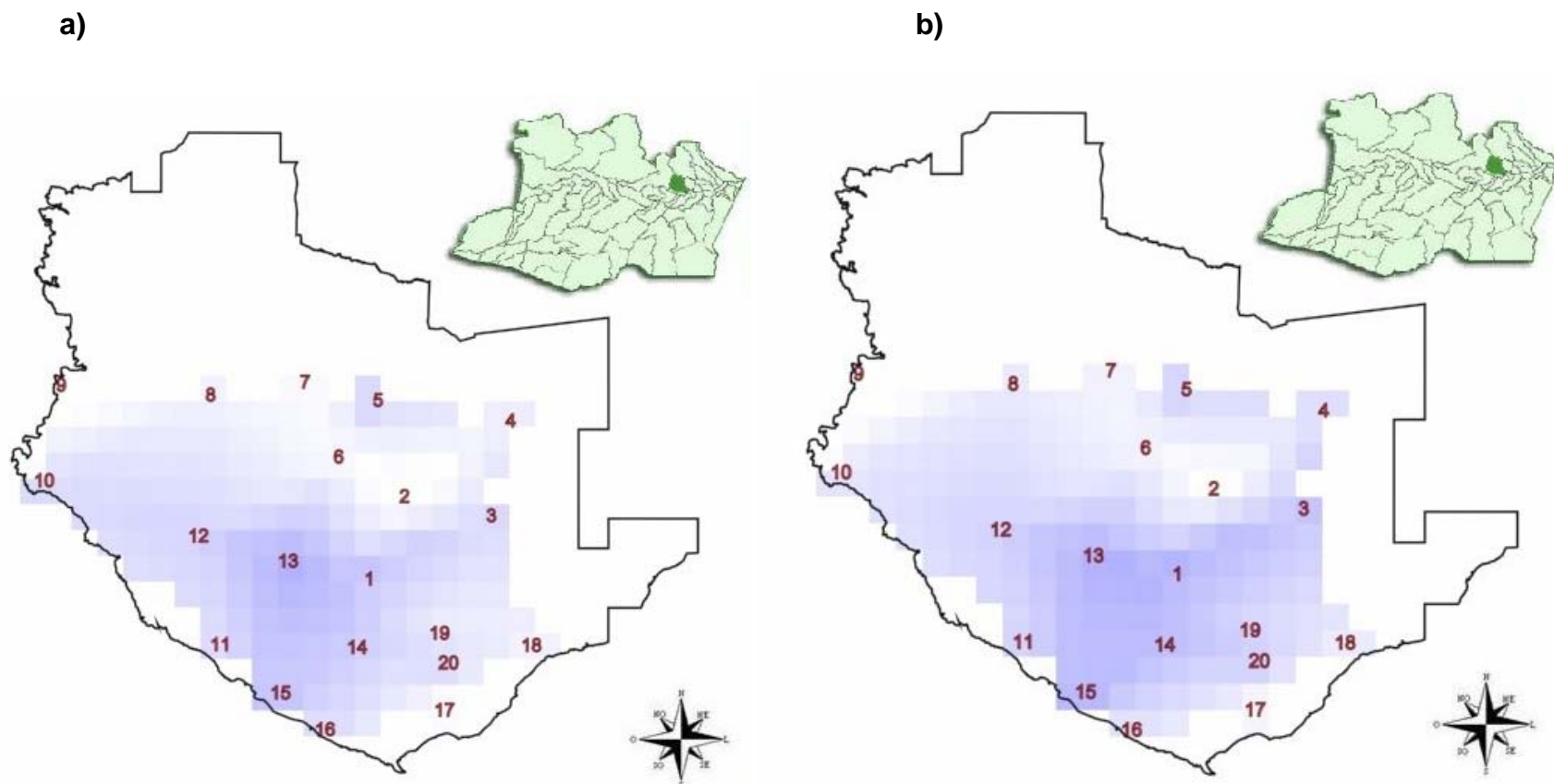
**Figura 41** - Variação da concentração de dióxido de nitrogênio obtidas a cada 2h nos dias 5 a 9 de junho de 2006.

Pode-se observar na Figura 41 que ocorre uma diminuição dos níveis de NO<sub>2</sub> no período de maior radiação solar 11 as 17h listados na Tabela 7 (apêndice). Estes resultados são similares aos obtidos por Ugucione *et al*, (2002), que afirmam que as concentrações de NO<sub>2</sub> são menores no período de maior insolação, e que este fato pode ser explicado pelo modelo usual de reações fotoquímicas envolvendo compostos de nitrogênio, como o que resulta na formação do ozônio (capítulo 2 equações 5 e 6).

## 6.5 Distribuição do dióxido de nitrogênio na cidade de Manaus

A cidade de Manaus possui características muito específicas no que se refere ao clima. Diferentemente de outras cidades do país, Manaus não possui quatro estações e pode se considerar que o clima subdivide-se em dois períodos, sendo uma estação chuvosa e a outra não chuvosa, com características de mais úmidas e menos úmidas, respectivamente (FISCH *et al*, 1996).

O estudo da influência dos meses de janeiro a dezembro de 2006 nos níveis de dióxido de nitrogênio obtidos na cidade de Manaus (item 6.2.2) apresentou a formação de dois grupos que compreende os meses de janeiro a julho de 2006 e os meses de agosto a dezembro de 2006. Os níveis e a distribuição da concentração média anual de  $\text{NO}_2$  em  $\mu\text{g m}^{-3}$  nos 20 pontos da cidade de Manaus estão representados com gradiente de coloração na Figura 44.



**Figura 42** – Níveis e distribuição da concentração de NO<sub>2</sub> em µg m<sup>-3</sup> obtidos por amostragem passiva representados por gradiente de coloração, obtidos em 20 pontos da cidade de Manaus: **a)** período de janeiro a julho de 2006; **b)** agosto a dezembro de 2006. Pontos de amostragem: 1 – INPA, 2- Colônia Japonesa, 3 – 9° DP, 4 – 26° DP, 5- 6° DP, 6 – Parque das Nações, 7 – 18°DP, 8 – Aeroporto, 9 – Sitio Ponta Verde, 10 – Ponta Negra, 11 – 5° DP, 12 – DPRF, 13 – Delegacia das Mulheres, 14 – 3°DP, 15 – Estadual, 16 – 25°DP, 17 – Equador, 18 – 2° DP, 19 – Caloi, 20 – Honda.

A Figura 44a refere-se às médias dos níveis de NO<sub>2</sub> no período de janeiro a julho que se relaciona ao período chuvoso com temperaturas médias mais baixas ( $27,30 \pm 0,41$  °C) e umidade média mais elevada ( $81,97 \pm 2,56\%$ ) comparando com os meses de agosto a dezembro de 2006 que obteve a temperatura de  $28,86 \pm 0,76$  °C e umidade  $74,43 \pm 3,80\%$  (Figura 44 b).

Nos 20 pontos estudados observou-se que os menores níveis foram no período chuvoso (Figura 44a), a média obtida foi de  $12,93 \pm 4,0$  µg m<sup>-3</sup> de NO<sub>2</sub> no período de janeiro a julho de 2006. Na Figura 44b (período não chuvoso) a média foi  $18,87 \pm 5,6$  µg m<sup>-3</sup> de NO<sub>2</sub> nos 20 pontos estudados de agosto a dezembro de 2006.

Na figura 44 a e b observa-se a região que apresenta o maior gradiente de concentração localizada na parte comercial da cidade (Pontos 1, 11, 13, 14, 15 e 16). Observando-se os mapas em linhas diagonais imaginárias verifica-se que há um aumento na concentração de NO<sub>2</sub> até o centro da diagonal. Na parte final deste segmento ocorre uma diminuição da concentração. Este comportamento pode ser explicado pela localização dos pontos que estão afastados da parte central da cidade e nesta região há uma diminuição no fluxo de veículos automotores. Nos pontos 3,4 e 5 apesar de serem afastados da área central, observa-se o aumento da concentração de NO<sub>2</sub> que pode ser explicado pelo grande fluxo de veículos em avenidas principais de acesso aos bairros periféricos e devido a localização próxima a terminais de integração de ônibus.

Analisando-se em linhas imaginárias verticais, confirma-se o aumento na concentração de NO<sub>2</sub> na parte central, da diagonal, com exceção do ponto 9 que foi considerado como referência de pouca influência urbana por estar praticamente isolado de fontes emissoras de NO<sub>2</sub> e processos de combustão, e do ponto 2 que também

apresenta uma concentração mais baixa devido à localização próximo a áreas verdes e longe de influências diretas de emissão. O nível mais elevado para o ponto 2 quando comparado com o ponto 9 pode ser atribuído à influência da região central de Manaus.

A distribuição de NO<sub>2</sub> em Manaus está principalmente relacionada ao fluxo de veículos, sendo que nos pontos de amostragem analisados apresentaram índices bem elevados nos locais onde ocorrem congestionamentos frequentes e/ou tráfego intenso de veículos. Na parte central e comercial da cidade os índices elevados têm influência em níveis de bairros próximos como ocorre nos pontos (16) na Colônia Oliveira Machado e ponto (11) no Santo Antônio.

Os fatores meteorológicos não puderam ser estudados em toda a cidade, pois não há estações meteorológicas em todos os pontos. Mas de acordo com o estudo feito através de dados obtidos do INMET, observa-se que fatores como chuva e umidade podem estar contribuindo para diminuição dos níveis de NO<sub>2</sub>. A temperatura pode gerar aumento no coeficiente de difusão, produzindo maiores níveis de NO<sub>2</sub>. O Efeito de radiação foi estudado também por amostragem ativa, mostrando a variação de NO<sub>2</sub> ao longo do dia e a diminuição dos níveis no período de maior insolação.

## **7 CONCLUSÃO**



- Hoje a cidade de Manaus possui um mapeamento das concentrações de dióxido de nitrogênio indicando a influência do tipo de atividades antrópicas nas regiões estudadas.
- Os níveis médios de concentração de NO<sub>2</sub> em Manaus variaram de  $2,7 \pm 0,1$  a  $29,3 \pm 1,2 \mu\text{g m}^{-3}$  no ano de 2006. Esses níveis encontram-se abaixo do padrão normalizado pela resolução 003 do CONAMA;
- A técnica de amostragem passiva possibilitou trabalhar com grande quantidade de pontos de amostragem, possibilitando observar a influência de fontes direta de emissão. O limite de detecção para o método usado foi de  $0,4 \pm 1,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ;
- A análise exploratória dos níveis de NO<sub>2</sub> mostrou que esses níveis podem ser menor ou maior de acordo com a localização do ponto de amostragem e o período do ano;
- Observou-se valores mais elevados para os pontos de amostragem localizados na região central e comercial da cidade de Manaus, onde há um maior fluxo de veículos e congestionamentos em horários de grande tráfego;
- Os pontos localizados próximos a terminais de ônibus, apresentam valores intermediários de concentração de NO<sub>2</sub> confirmando-se a grande emissão de NO<sub>x</sub>, devido ao congestionamento e a descarga dos ônibus nos locais de parada;

- Em bairros como o Santo Antônio e a Colônia Oliveira Machado, onde há tráfego de baixo fluxo de veículos automotores, observou-se níveis intermediários de concentração, podendo estar relacionado com a localização próxima a região central da cidade;
- O menor valor encontrado para o ponto localizado na Marina Tauá confirma a diminuição da concentração de  $\text{NO}_2$  em locais onde há pouca influência urbana. O tratamento de dados mostrou que este ponto é diferente de todos os demais, podendo assim, ser considerado como ponto de referência em Manaus;
- O tratamento estatístico dos dados meteorológicos agrupados com os níveis de  $\text{NO}_2$  em Manaus mostrou que fatores como temperatura e velocidade dos ventos podem estar influenciando diretamente no aumento da concentração;
- A análise exploratória mostrou que em Manaus os níveis de  $\text{NO}_2$  formam agrupamentos similares em dois períodos do ano. O período mais úmido e com maior ocorrência de chuva apresenta níveis menores de  $\text{NO}_2$ . Esses níveis tendem a aumentar no período com menor índice de chuva;
- Os testes feitos por amostragem ativa comprovaram que as emissões do  $\text{NO}_2$  variam ao longo do dia e sazonalmente acompanhando as mudanças da intensidade da luz solar;

- Os resultados obtidos reforçam a hipótese de que os níveis de NO<sub>2</sub> são influenciados principalmente pela combustão proveniente de fontes móveis e pelos fatores meteorológicos;

## **8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BOTKIN, D. B.; KELLER, E. A. Environmental Science: earth as a living planet. 3ª ed. John Willey & Sons, Inc, 2000.

BROWN, R.C.; HEMINGWAY, M. A.; WAKE, D.; THOMPSON, J. 1995. Field trials of an electret-based passive dust sampler in metal-processing industries. The Annals of Occupational Hygiene, v. 39, n. 5, p. 603-622, outubro 1995.

BRETXCHNEIRDER, B.; KURFURST, J. Air Pollution Control Technology. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier, 1987.

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 JR, J. I.; CONCEIÇÃO, K. C. S.; RAMOS, M. S.; PONTES, M. C. G.; AMARAL, M. F.; MATTOS, R. R. Monitoramento atmosférico passivo de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. Química Nova, v. 29, n. 4, 2006.

CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. XLVI, 2006, Salvador. Curso sobre Fundamentos da Química Atmosférica: componentes, efeitos de poluentes e técnicas de amostragem do ar. Vania Palmeira Campos, setembro de 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Secretaria de Meio Ambiente do Governo Paulista. Apresenta dados de padrão de qualidade do ar. Disponível em: <[www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br)>. Acesso em: vinte de agosto de 2006.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Institui o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar - PRONAR, como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar das populações e melhoria da qualidade de vida com o objetivo de permitir o desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica. Resolução n. 005, de 15 de junho de 1989.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Aprova normalização para padrões primários e secundários de poluentes atmosférico. Resolução n. 003, de 28 de junho de 1990.

CÓNSUL, J. M. D.; THIELE, D.; VESES, R. C.; BAIBICH, I. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. Química nova, v. 27, n. 3, p. 433-440, 2004.

CRUZ, L. P.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos: aplicação ao SO<sub>2</sub>. Química Nova, v. 25, n. 3, 2002.

DEN TONKELAAR, W. A.M.; BAARS, H. P.; VAND DEN HOUT, K. D. Effect of driving conditions and structure of built-up areas on average levels of air pollution in urban roads. The Science of the Total Environment. v. 59, p. 233-242. 1986.

EMPRESA MUNICIPAL DE TRANSPORTES URBANOS – EMTU. Dados fornecidos pela empresa sobre a quantidade de veículos nas principais ruas de Manaus. Fevereiro. 2006.

FEIGLEY, C. E.; RILEY, T. D.; UNDERHILL, D. W.; VADEN, K. I. Correlation of mass transfer rates for a diffusive sampler with air speed and incidence angle. Talanta, v. 41, n.11, p. 2003-2010, 1994.

FISCH, G.; MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A. Clima da Amazônia. Revista Brasileira de Meteorologia, 1996.

GATWARD, J. ; COLLS, J. J.; Environ. Technol, v. 11, p. 381. 1990.

GERBOLES, M.; BUZICA, D.; AMANTINI, L. Modification of the Palmes diffusion tub and semi-empirical modelling of the uptake rate for monitoring nitrogen dioxide. Atmospheric Environment, v. 39, p. 2579-2592, 2005.

GOOGLE EARTH. Programa obtido gratuitamente na internet. Apresenta opções de localização via satélite. Disponível em: <[www.earth.google.com](http://www.earth.google.com)>. Acesso em: cinco de janeiro de 2007.

HAIR Jr, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. Multivariate data analysis with readings. 4.ed. New Jersey: Prentice Hall, 1995. 745p.

HASWELL, S. J. Practical guide to chemometrics. New York: Marcel Dekker, 1992. 895p.

HEWIT, C. N. Spatial variations in nitrogen dioxide concentrations in an urban area. Atmospheric Environment. v. 25B, n. 3, p. 429-434. 1991.

KROCHMAL, D.; KALINA, A. A method of nitrogen dioxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and ion chromatography. *Atmospheric Environment*, v. 21, n. 20, p. 3473-3479, 1997.

LAXEN, D. P. H.; NOORDALLY, E. Nitrogen dioxide distribution in street canyons. *Atmosphere Environment*, v. 21, n. 9, p. 1899-1903, 1987.

LEVIN, H.; HAHN, J. Pentachlorophenol in indoor air: Methods to reduce airborne concentrations. *Environment International*, v. 12, n. 1-4, p. 333-341, 1986.

MACKENZIE, A. R.; HARRISON, R. M.; COLBECK, I.; CLARK, P. A.; VAREY, R. H. The ozone increments in urban plumes. *The Science of Total Environmental*, v.159, p. 91-99. 1995.

MARTINS, L. P.; PHAM, A. Q.; GLASS, R. S. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrode morphology on the nitric oxide response of a stabilized zirconia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.96, n.1-2, p. 53-60, 2003.

MELCHERT, W. R.; CARDOSO, A. A. Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio. *Química Nova*, Araraquara SP, v. 29, n. 2, 2006.

MOREIRA, D.; TIRABRASSI, T. Modelo matemático de dispersão de poluentes na atmosfera: um instrumento técnico para a gestão ambiental. *Ambiente & Sociedade*, v.7, n. 2. 2004.

NIELSEN, S. N.; ANASTÁCIO, P. M.; FRIAS, A. F.; MARQUES, J. C. CRISP-crayfish rice integrated system of production: Simulation of nitrogen dynamics. *Ecological Modelling*, v. 123, n.1.1, p. 41-52, 1999.

NIELSEN, T.; PILEGAARD, K.; EGELOV, A. H.; GRANBY, K.; HUMMELSHOJ, N. O.; SKOV, H. Atmospheric nitrogen compounds: occurrence, composition and deposition. *The Science of the Total Environment*. v. 189/190, p. 459-465. 1996.

NONOMURA, M.; HOBBO, T. Simultaneous determination of sulphur oxides, nitrogen oxides and hydrogen chloride in flue gas by means of an automated ion chromatographic system. *Journal of Chromatography A*, v. 804, p. 151-155, 1998.

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

PIRES, Dílson Ojeda. Inventário de emissões atmosféricas de fontes estacionárias e sua contribuição para a poluição do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro. 2005. 188F. Tese (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Coordenação de Programas de Pós Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro

PITTS, B. J.; PITTS Jr, J. N. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, New York, 1986.

PLAISANCE, H.; PIECHOCKI-MINGUY, A.; GARCIA-FOUQUE, S.; GALLO, J. C. Influence of meteorological factors on the NO<sub>2</sub> measurements by passive diffusion tube. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 573-580, 2002.

PREFEITURA MUNICIPAL DE MANAUS. *Estatística e Informações*. Apresenta dados de e crescimento populacional na cidade de Manaus. Disponível em: <[www.am.gov.br](http://www.am.gov.br)>. Acesso em: 26 de agosto de 2006.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química Nova*, v. 26, n. 2, p. 265-277, 2003.

RIBEIRO, S.K.; COSTA, C. V.; DAVID, E. G.; REAL, M. V.; DÁGOSTO, M. A. *Transporte e Mudanças Climáticas*. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Mauad, 2000.

RIBEIRO, F. A. L. Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2001. 196 f. Dissertação (mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ROCHA, Júlio César; ROSA, André Henrique; CARDOSO, Arnaldo Alves. *Introdução a Química Ambiental*. 1. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154p.

THOMPSON, M., ELLION, S. R.; WOOD, R. validação de Metodologia na área Química. *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, p. 835-855, 2002.



UGUÇIONE, C.; GOMES, J. A.; CARDOSO, A. A. Método colorimétrico para determinação de NO<sub>2</sub> atmosférico com pré-concentração em coluna de C-18. Química Nova, v. 25, p. 353-357. 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Nitrogen Oxides. Environmental Health Criteria. Geneva, 1997. 188p.

ZAKRZEWSK, S.P.; Principles of Environmental Toxicology; American Chemical Society, p. 133, 1997.

# APÊNDICE

## 1 MATERIAIS

- Espectrofotômetro UV/VIS Varian, modelo 634;
- 1 par de cubetas de vidro de 1 mL e 1 cm de comprimento;
- Compressor de ar J.U.P engineering, modelo TJ 36;
- Cartuchos C-18 (SEP-PAK) VARIAN;
- Rotâmetro, CAP-Meter (0,1 a 1,20 L min<sup>-1</sup>);
- Vidrarias em geral;
- Bomba Peristáltica Ismaltec, modelo MP1 13 GJ-4;
- Balança Analítica Sientech max. 210 g, min.10 mg, e=1 mg e d=0,1 mg;
- Termômetros incoterm (0 a 260 °C);
- Medidor de volume de gás cole parmer de 0,1 a 1.2 LPM;
- Tampas para garrafa plástica Cicley utilidades;
- Membrana porosa de Teflon (Milipore 1,0µm de poro, 25mm de diâmetro, hidrofóbica);
- Telas de aço inox 15 mm diâmetro;
- Filtros de celulose 15 mm diâmetro;
- Aparelho de ultra-som Branson, B-220, 50/60Hz;
- Centrífuga Minispin para eppendorf rotação 13500 RPM;
- eletroduto de PVC Rígido (15mm de altura e 20 mm de diâmetro interno);
- Ultra-som Branson 50/60 Hz;
- Sistemas purificador de água Elga, modelo Purelab-ultra;
- Estufa sem ventilação Blue M;
- Estação Meteorológica ISIS Modelo S1220 SQUITTER;
- Paquímetro eletrônico digital Worker 0 a 150 mm;
- Fraco coletor de exames biológicos Universal.

## 2 REAGENTE

Trietanolamina P. A., (TEA),  $C_6H_{15}NO_3$ ,  $d^{20} = 1,22 - 1,30 \text{ g mL}^{-1}$ , teor = 85%, MM = 149,19  $\text{g mol}^{-1}$  Cromatos produtos Químicos LTDA;

Sulfanilamida,  $C_6H_8N_2O_2S$ , MM = 172,21  $\text{g mol}^{-1}$  Merck;

Diidrocloreto de N – (1 – nafitil) – etileno diamina P. A. (NEDA),  $C_{12}H_{16}Cl_2N_2$ , MM = 259,18  $\text{g mol}^{-1}$  Merck;

Ácido Fosfórico P. A., 85%,  $H_3PO_4$ , MM = 98,00  $\text{g mol}^{-1}$  Cromatos produtos Químicos LTDA;

Ácido Sulfúrico P. A., 95 – 99%,  $H_2SO_4$ , MM = 98,08  $\text{g mol}^{-1}$  Cromoline Química Fina;

Etilenoglicol P.A, 99,5%,  $C_2H_6O_2$ , MM = 62,07  $\text{g mol}^{-1}$  Cromoline Química Fina;

Acetona P.A., 99,5%,  $(CH_3)_2CO$ , MM = 58,08  $\text{g mol}^{-1}$  Cromoline Química Fina;

Álcool Metílico P. A, 99,85%,  $CH_3OH$ , MM = 32,04  $\text{g mol}^{-1}$  Quimex;

Nitrito de Sódio,  $NaNO_2$ , MM = 69,00  $\text{g mol}^{-1}$  Merck;

Permanganato de Potássio,  $KMNO_4$ , MM = 158,04  $\text{g mol}^{-1}$  Merck.

## 3 SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a água utilizada foi previamente destilada e purificada em sistema de desionizador de água (18,2 M ohm  $\text{cm}^{-1}$  a 23°C).

As soluções foram preparadas por dissoluções e/ou diluições dos respectivos reagentes. Após transferências para balões volumétricos, os volumes foram completados com água desionizada.

### 3.1 Vidrarias

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se vidraria previamente lavada com água comum, água destilada e água desionizada e posteriormente levadas ao

ultra-som por 10 minutos durante três vezes. Antes da utilização a vidraria foi novamente enxaguada com água.

### **3.2 Solução impregnadora dos filtros de celulose**

Dissolveu-se 2,5 mL de TEA e avolumou-se com água até 50 mL em balão volumétrico.

### **3.3 Solução impregnadora dos cartuchos C-18**

Foram dissolvidos 11 mL de TEA, 3,6 mL de etilenoglicol e 25 mL de acetona em água até o volume de 100 mL.

### **3.4 Solução de Griess-Saltzman modificada**

Foram dissolvidos 4 g de sulfanilamida, 0,1 g de NEDA e 4 mL de  $H_3PO_4$  em água deionizada até o volume de 500 mL.

### **3.5 Padrão de $NO_2$ ( $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ )**

Foram dissolvidos 0,8624 g de nitrito de sódio em balão volumétrico de 250 mL e completado com água deionizada. A padronização foi feita com solução padrão de permanganato de potássio  $0,02 \text{ Mol.L}^{-1}$  (VOGEL, 2002).

#### 4 ESCOLHA DO REAGENTE DE IMPREGNAÇÃO

TEMPO (Dias)	REAGENTE 1			REAGENTE 2			REAGENTE 3		
	Média (ug m-3)	desvio padrão	erro relativo	Média (ug m-3)	desvio padrão	erro relativo	Média (ug m-3)	desvio padrão	erro relativo
7	30,7	5,8	19,0	22,5	1,3	5,8	25,6	0,7	2,5
14	22,4	1,2	3,2	28,7	0,5	1,6	27,3	0,1	0,3
21	28,9	0,9	3,3	27,3	1,1	4,0	28,7	0,5	2,0
28	26,5	1,5	4,1	27,6	1,2	4,2	27,3	0,1	0,3

## 5 TABELAS

Tabela 2 – Pontos de amostragem, dados obtidos pelo GPS

Ponto	Local	Altura Nível do mar (m)	Distância da rua (m)	Altura dos Amostradores (m)	Dados GPS					
					S (Latitude)			W (Longitude)		
					graus	min	seg	graus	Min.	Seg.
1	INPA	86	10	4	03	05	660	059	59	388
2	Colônia. Japonesa	11	4,6	2,8	03	03	883	059	58	670
3	9º D.P (São José)	96	4,5	3,10	03	04	366	059	56	887
4	26º D.P (Jorge Teixeira)	56	80	3,4	03	02	477	059	56	570
5	6º DP (Cidade Nova)	77	20	3,3	03	01	913	059	59	206
6	Residência (Parque das Nações)	54	4,3	2,5	03	03	070	060	0	38
7	18º DP(Novo Israel)	95	7	3	03	01	509	060	0	702
8	Aeroporto	83	4	2,9	03	01	825	060	02	764
9	Sítio Ponta Verde	25	50	2,65	03	01	408	060	05	899
10	Ponta Negra	32	15	4	03	03	766	060	06	208
11	5º DP (Santo Antonio)	44	16	3,5	03	07	153	060	02	8
12	DPRF (Alvorada)	65	16	2,6	03	04	732	060	02	989
13	Delegacia da Mulher	56	15,5	2,9	03	05	291	060	01	111
14	3º DP (Petrópolis)	54	9	3,30	03	07	109	059	59	687
15	Colégio Estadual (Centro)	44	3,7	3	03	08	050	060	01	288
16	25º DP (Colônia Oliveira Machado)	46	13,6	3,4	03	08	842	060	0	342
17	Distribuidora Equador	49	23	2,9	03	08	687	059	057	583
18	(Mauazinho)	76	4	3,2	03	07	552	059	56	314
19	Caloi S. A	49	85	3,1	03	06	820	059	57	956
20	Moto Honda da Amazônia	39	14,8	3	03	07	401	059	57	773

**Tabela 3** – Dados qualitativos de observação dos pontos de amostragem

Ponto de Amostragem	Congestionamento	Fluxo de veículos	Semáforo	Terminal de integração	Vegetação	Rios	Refinaria de petróleo	Termoelétricas
1	X	ALTO	X		X			
2		BAIXO			X			
3	X	ALTO	X	X				
4	X	ALTO		X				X
5		MÉDIO	X	X				
6		BAIXO						
7		BAIXO			X			
8		MÉDIO			X			
9		BAIXO			X	X		
10		MÉDIO		X	X	X		
11		BAIXO						
12		ALTO	X					
13	X	ALTO	X					
14		ALTO						
15	X	ALTO	X					
16		BAIXO						
17		BAIXO			X		X	
18		BAIXO			X			X
19		BAIXO			X			
20		MÉDIO						

**Tabela 4** – Dados de localização das Estações Meteorológicas, dados obtidos pelo GPS

Estação Meteorológica	Dados GPS			
	S (Latitude)		W (Longitude)	
	graus	minutos	graus	Minutos
INPA	03	05	059	59
INMET	03	07	059	57



**Tabela 5 – Níveis de NO<sub>2</sub> nos pontos de amostragem da cidade de Manaus no ano de 2006**

Local	jan/06	fev/06	mar/06	abr/06	mai/06	jun/06	jul/06	ago/06	set/06	out/06	nov/06	dez/06	Média Anual
INPA	18,21±0,34	15,67±0,57	18,44±0,57	17,75±0,71	17,96±0,87	21,30±0,24	20,24±0,58	23,30±0,26	23,79±0,56	30,79±1,26	28,64±0,73	24,19±0,12	21,69
CJ	7,18±0,20	5,68±0,24	5,79±0,11	6,91±0,27	7,73±0,23	8,10±0,39	8,47±0,39	7,52±0,16	8,57±0,24	12,67±0,32	10,97±0,29	8,78±0,31	8,20
9º DP	15,61±0,52	14,19±1,02	15,28±0,09	16,07±0,65	16,24±0,91	17,99±0,61	8,15±0,18	18,77±0,78	21,03±0,59	25,00±1,29	24,07±0,60	21,62±0,52	17,84
26º DP	12,37±0,33	10,73±0,37	11,29±0,45	10,30±0,84	12,44±0,62	13,06±0,66	10,20±0,46	17,30±0,11	15,02±0,34	20,48±0,26	17,66±0,29	14,57±0,29	13,79
6º DP	14,06±0,56	11,65±0,67	13,78±0,39	15,84±0,50	16,67±0,64	13,22±0,27	13,60±0,62	20,22±0,79	17,48±0,58	19,65±0,94	21,52±1,08	15,03±0,32	16,06
PQ NAÇ	9,4±0,32	8,10±0,16	8,51±0,12	11,62±0,62	9,66±0,11	11,01±0,33	11,35±0,52	12,30±0,21	12,77±0,36	13,9±0,25	14,79±0,80	10,78±0,19	11,18
18º DP	9,73±0,30	7,40±0,35	9,79±0,25	10,61±0,40	10,61±0,63	13,21±0,63	10,85±0,34	11,71±0,24	12,85±0,34	13,27±0,45	15,90±0,35	13,82±0,28	11,65
AEROP.	10,62±0,20	9,14±0,34	10,62±0,27	11,30±0,31	9,90±0,27	11,82±0,63	11,99±0,44	13,93±0,05	10,93±0,55	18,30±0,42	15,46±0,60	15,03±0,32	12,42
SPV	3,82±0,13	3,95±0,11	4,41±0,11	5,87±0,19	5,10±0,11	6,48±0,29	5,35±0,06	4,48±0,32	3,19±0,10	6,35±0,32	3,03±0,14	2,65±0,06	4,56
P. NEGRA	12,21±0,22	13,12±0,28	14,15±0,32	14,02±0,10	13,64±0,54	16,07±0,23	13,58±0,15	9,50±0,81	13,44±0,78	15,97±0,44	18,37±0,75	17,98±0,24	14,34
5º DP	14,75±0,48	13,85±0,42	15,01±0,27	14,02±0,52	11,68±0,23	15,44±0,32	12,98±0,17	19,56±0,31	14,52±0,76	17,95±0,70	20,00±0,45	19,69±0,89	15,79
DPRF	15,39±0,28	13,66±0,47	15,76±0,12	15,19±0,77	13,94±0,07	17,82±0,65	17,92±0,45	17,87±0,33	15,87±0,54	20,38±0,97	22,10±0,98	21,16±0,69	17,26
D. M	19,52±0,78	17,76±0,73	19,67±0,34	21,36±1,01	19,96±0,38	22,62±0,81	18,57±0,09	22,66±0,86	22,57±0,85	29,31±1,22	28,69±1,01	27,06±0,82	22,48
3º DP	18,12±1,35	17,64±0,44	16,4±0,58	18,26±0,65	13,77±0,64	17,43±0,15	15,97±0,20	24,02±0,55	17,51±0,41	27,74±0,55	25,85±0,94	22,44±0,69	19,60
ESTADUAL	16,65±0,99	17,33±0,68	18,39±0,86	17,74±0,49	14,47±0,40	17,10±0,52	17,63±1,43	21,63±0,52	22,71±0,36	25,37±0,65	26,22±0,89	22,37±1,05	19,80
25º DP	12,04±0,56	11,96±0,33	13,55±0,37	12,9±0,42	10,29±0,48	14,20±0,39	12,46±1,57	16,57±0,70	11,31±0,78	17,68±0,92	18,15±0,51	15,15±0,71	14,44
EQUADOR	8,12±0,32	8,00±0,25	8,48±0,42	11,42±0,45	7,96±0,32	10,13±0,44	9,09±0,46	8,88±0,08	9,95±0,26	13,59±0,04	13,98±0,55	13,23±0,30	10,24
MAUZINHO	10,5±0,15	10,9±0,20	11,06±0,19	10,67±0,38	9,33±0,46	10,16±0,13	10,34±0,51	13,79±0,58	11,42±0,59	13,85±0,71	16,23±0,65	13,9±0,65	11,85
CALOI	12,19±0,01	10,77±0,16	11,63±0,13	10,85±1,85	11,30±0,45	10,95±0,06	11,67±0,09	15,85±0,46	17,06±0,46	19,45±0,76	20,27±0,47	16,75±0,65	14,06
HONDA	15,91±0,19	14,06±1,04	15,36±0,49	16,19±1,02	15,38±0,63	15,54±0,83	13,58±0,44	19,23±0,31	19,17±1,40	22,84±0,66	23,46±0,86	18,38±0,22	17,43

**Tabela 6 - Dados Meteorológicos da Estação do INMET.**

Meses 2006	Temperatura (°C)			Umidade (%)			Ventos	Radiação	Chuva
	instantânea	máxima	mínima	instantânea	Máxima	mínima	Velocidade (m s-1)	kjm2	(mm)
janeiro	27,24	27,75	26,74	82,01	84,66	79,22	1,27	705,66	0,27
fevereiro	26,96	27,44	26,53	83,77	86,16	81,09	1,19	596,18	0,42
março	27,20	27,67	26,73	83,06	85,65	80,33	1,13	1006,40	0,35
abril	27,10	27,57	26,68	83,55	85,98	80,94	1,07	594,38	0,33
maio	26,82	27,27	26,42	84,93	87,26	82,31	0,91	564,92	0,57
junho	27,67	28,21	27,17	79,34	82,14	76,40	1,02	740,97	0,11
julho	28,11	28,69	27,56	77,14	80,17	74,00	1,04	749,36	0,09
agosto	28,91	29,53	28,33	73,07	76,28	69,94	1,18	842,26	0,02
setembro	29,31	29,96	28,71	70,98	74,22	67,66	1,31	895,65	0,05
outubro	30,00	30,59	29,41	70,22	73,47	66,94	1,35	1019,41	0,08
novembro	27,84	28,35	27,36	78,99	81,62	76,21	1,17	849,12	0,39
dezembro	28,26	28,79	27,76	78,91	81,68	75,99	1,08	820,96	0,41

**Tabela 7 - Dados meteorológicos da estação agrônômica instalada no INPA no ano de 2006**

Meses 2006	Temperatura (°C)		Umidade (%)	
	máxima	Mínima	máxima	Mínima
janeiro	31,07	22,78	78,15	56,15
fevereiro	31,50	22,88	90,23	58,32
março	31,62	23,95	85,56	53,69
abril	31,47	23,52	77,60	46,35
maio	31,60	23,54	92,33	59,50
junho	34,00	23,86	90,08	54,22
julho	34,30	24,00	89,23	51,88
agosto	35,64	24,53	86,50	47,67
setembro	36,23	24,57	85,59	45,01
outubro	35,60	25,40	85,23	49,03
novembro	30,53	26,34	55,39	65,99
dezembro	32,31	24,19	88,19	61,84

**Tabela 8 - Dados de radiação solar obtidos no período de 5 a 9 de junho pela estação do INMET**

Data	Hora	Radiação (KJm <sup>2</sup> )	Data	Hora	Radiação (KJm <sup>2</sup> )	Data	Hora	Radiação (KJm <sup>2</sup> )
5/6/2006	0	-3,41	7/6/2006	0	-3,54	9/6/2006	0	-3,54
5/6/2006	1	-3,52	7/6/2006	1	-3,54	9/6/2006	1	-3,54
5/6/2006	2	-2,9	7/6/2006	2	-3,54	9/6/2006	2	-3,54
5/6/2006	3	-1,59	7/6/2006	3	-3,54	9/6/2006	3	-3,54
5/6/2006	4	-2,95	7/6/2006	4	-3,54	9/6/2006	4	-3,53
5/6/2006	5	-3,1	7/6/2006	5	-3,54	9/6/2006	5	-3,53
5/6/2006	6	-2,89	7/6/2006	6	-3,53	9/6/2006	6	-3,52
5/6/2006	7	-3,51	7/6/2006	7	-3,52	9/6/2006	7	-3,5
5/6/2006	8	-3,5	7/6/2006	8	-3,53	9/6/2006	8	-3,51
5/6/2006	9	-3,5	7/6/2006	9	-3,45	9/6/2006	9	-3,53
5/6/2006	10	-1,86	7/6/2006	10	-3,03	9/6/2006	10	-2,67
<b>5/6/2006</b>	<b>11</b>	<b>192</b>	<b>7/6/2006</b>	<b>11</b>	<b>119,4</b>	<b>9/6/2006</b>	<b>11</b>	<b>138,7</b>
<b>5/6/2006</b>	<b>12</b>	<b>829</b>	<b>7/6/2006</b>	<b>12</b>	<b>808,7</b>	<b>9/6/2006</b>	<b>12</b>	<b>834</b>
<b>5/6/2006</b>	<b>13</b>	<b>1365</b>	<b>7/6/2006</b>	<b>13</b>	<b>1553</b>	<b>9/6/2006</b>	<b>13</b>	<b>1470</b>
<b>5/6/2006</b>	<b>14</b>	<b>1277</b>	<b>7/6/2006</b>	<b>14</b>	<b>2256</b>	<b>9/6/2006</b>	<b>14</b>	<b>1591</b>
<b>5/6/2006</b>	<b>15</b>	<b>2464</b>	<b>7/6/2006</b>	<b>15</b>	<b>2050</b>	<b>9/6/2006</b>	<b>15</b>	<b>2655</b>
<b>5/6/2006</b>	<b>16</b>	<b>2163</b>	<b>7/6/2006</b>	<b>16</b>	<b>847,3</b>	<b>9/6/2006</b>	<b>16</b>	<b>2957</b>
<b>5/6/2006</b>	<b>17</b>	<b>2633</b>	<b>7/6/2006</b>	<b>17</b>	<b>1617</b>	<b>9/6/2006</b>	<b>17</b>	<b>3110</b>
<b>5/6/2006</b>	<b>18</b>	<b>2658</b>	<b>7/6/2006</b>	<b>18</b>	<b>2736</b>	9/6/2006	18	2599
5/6/2006	19	1429	7/6/2006	19	2344	9/6/2006	19	2321
5/6/2006	20	763,5	7/6/2006	20	1589	9/6/2006	20	1630
5/6/2006	21	404,2	7/6/2006	21	889,3	9/6/2006	21	832,6
5/6/2006	22	77,82	7/6/2006	22	191,3	9/6/2006	22	160,3
5/6/2006	23	-3,54	7/6/2006	23	-3,52	9/6/2006	23	-3,54
6/6/2006	0	-3,54	8/6/2006	0	-3,19			
6/6/2006	1	-3,54	8/6/2006	1	-3,52			
6/6/2006	2	-3,52	8/6/2006	2	-3,49			
6/6/2006	3	-3,48	8/6/2006	3	-3,48			
6/6/2006	4	-3,23	8/6/2006	4	-2,74			
6/6/2006	5	-3,37	8/6/2006	5	-3,42			
6/6/2006	6	-3,48	8/6/2006	6	-3,54			
6/6/2006	7	-3,37	8/6/2006	7	-3,54			
6/6/2006	8	-3,52	8/6/2006	8	-3,54			
6/6/2006	9	-2,96	8/6/2006	9	-3,53			
6/6/2006	10	-2,11	8/6/2006	10	-2,81			
<b>6/6/2006</b>	<b>11</b>	<b>206,7</b>	<b>8/6/2006</b>	<b>11</b>	<b>101,2</b>			
<b>6/6/2006</b>	<b>12</b>	<b>849,9</b>	<b>8/6/2006</b>	<b>12</b>	<b>396,8</b>			
<b>6/6/2006</b>	<b>13</b>	<b>1630</b>	<b>8/6/2006</b>	<b>13</b>	<b>1226</b>			
<b>6/6/2006</b>	<b>14</b>	<b>2331</b>	<b>8/6/2006</b>	<b>14</b>	<b>2444</b>			
<b>6/6/2006</b>	<b>15</b>	<b>2760</b>	<b>8/6/2006</b>	<b>15</b>	<b>1770</b>			
<b>6/6/2006</b>	<b>16</b>	<b>3017</b>	<b>8/6/2006</b>	<b>16</b>	<b>1996</b>			
<b>6/6/2006</b>	<b>17</b>	<b>3033</b>	<b>8/6/2006</b>	<b>17</b>	<b>3063</b>			
6/6/2006	18	2808	8/6/2006	18	2712			
6/6/2006	19	2327	8/6/2006	19	2308			
6/6/2006	20	1636	8/6/2006	20	1607			
6/6/2006	21	801,6	8/6/2006	21	877,6			
6/6/2006	22	135,2	8/6/2006	22	205,6			
6/6/2006	23	-3,54	8/6/2006	23	-3,51			

## **6 DADOS DA EMPRESA MUNICIPAL DE TRANSPORTES URBANOS**

A Empresa Municipal de Transportes Urbanos (EMTU) foi consultada acerca do fluxo de veículos em Manaus, no entanto a contagem volumétrica de tráfego é feita apenas em dias e locais críticos onde é detectada a presença de congestionamentos. Os dados obtidos foram enviados ao INPA e através deles, observou-se áreas onde ocorrem congestionamentos constantes, como na Av. Recife, próximo a Delegacia das Mulheres e na Av. André Araújo, em frente ao INPA. Sendo assim, para fazer a comparação dos dados mensais de NO<sub>2</sub> obtidos com os dados de fluxo de veículos determinou-se empiricamente através de observações nos locais de amostragem as características do ponto em relação ao tráfego.