

ESTUDO DA ASSOCIAÇÃO ENTRE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO E CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO COM PARÂMETROS METEOROLÓGICOS

Amaury De Souza¹
Flavio Aristone²
Ana Paula Garcia³
Debora A S Santos⁴

Resumo: O presente estudo investiga as relações das medidas tanto da concentração de ozônio (O_3) como de óxidos de nitrogênio ($NO_x = NO + NO_2$) em função das condições meteorológicas para a atmosfera de Campo Grande, MS, no período compreendido de janeiro a dezembro de 2015. Variações diurnas e sazonais de poluentes gasosos foram investigadas e comparadas usando os resultados da análise de séries temporais. Os ciclos diurnos de O_3 e de NO_x se relacionam inversamente com o O_3 superficial, que apresenta picos ao meio dia, e menores concentrações noturnas. Os resultados mostram que as concentrações máximas de O_3 e oxidantes ($O_x = O_3 + NO_x$) em Campo Grande geralmente aparecem no início da tarde, por volta das 15:00 horas. A variação diária das concentrações de NO mostra um ciclo muito claro com dois picos, um aparecendo por volta das 07:00 e outro às 11:00 horas. No nível mais baixo, o NO_2 é o principal componente do NO_x , enquanto o NO domina a maior taxa de mistura. Fortes correlações positivas foram observadas entre o O_3 com a temperatura e a radiação solar, e com forte correlação negativa com a umidade relativa do ar, durante o período estudado.

Palavras-chave: Óxidos de nitrogênio; Ozônio; Sazonalidade; Tendência

STUDY OF THE ASSOCIATION BETWEEN NITROGEN OXIDES AND OZONE CONCENTRATION WITH METEOROLOGICAL PARAMETERS

Abstract: The present study investigates the relationship between both the ozone concentration (O_3) and nitrogen oxides ($NO_x = NO + NO_2$) as a function of meteorological conditions for the atmosphere of Campo Grande, MS, from January to December, 2015. Daily as well as seasonal effects of pollutant gases were investigated and compared using results of time series analysis. The O_3 and NO_x diurnal cycles are inversely related to the superficial O_3 , which presents peaks at noon and lower nocturnal concentrations. The results show that the maximum concentrations of O_3 and oxidants ($O_x = O_3 + NO_x$) in Campo Grande usually appear in the early afternoon, around 3:00 P. M. The daily variation of NO concentration shows a very clear cycle with two peaks, the first one appearing around 07:00 a.m. and the second at 11:00 a.m. At the lowest level of NO_x , NO_2 is the main component, while NO dominates the highest blend rate. Strong positive correlations were observed between O_3 and

¹ Dr. em Tecnologia Ambientais, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Email: amaury.de@uol.com.br

² Dr. em Génie Physique pelo Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Email: flavio.aristone@ufms.br

³ Dra. em Tecnologia Ambientais, Universidade De Guarulhos. Email: apg.bio@gmail.com

⁴ Dra em Recursos Naturais, Universidade Federal de Mato Grosso, campus de Rondonopolis. Email: deboraassantos@hotmail.com

temperature and between O₃ and solar radiation, as well as a strong negative correlation was observed between O₃ and the relative humidity of the air, during the studied period.

Keywords: Nitrogen oxides; Ozone; Seasonality; Trend

ESTUDIO DE LA ASOCIACIÓN ENTRE ÓXIDOS DE NITROGENO Y CONCENTRACIÓN DE OZONO CON PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

Resumen: El presente estudio investiga la relación entre tanto la concentración de ozono (O₃) y el nitrógeno (NO_x = NO + NO₂) a la función de condiciones meteorológicas para el ambiente de Campo Grande, MS, de enero a diciembre de 2015. Daily así como los efectos adversos de los agentes contaminantes fueron investigados y comparados con resultados de análisis de tiempo. Los O₃ y los NO_x diurnos ritmos son inversamente relacionados con la superficie superficial O₃, que presenta peaks at noon and lower nocturnal concentrations. Los resultados muestran que las concentraciones máximas de O₃ y oxidantes (O_x = O₃ + NO_x) en Campo Grande suelen aparecer en la temprana temprana, alrededor de las 3:00 PM. La secuencia diaria de NO de la concentración muestra un cambio de ciclo con dos puntos, el primero En el nivel inferior de NO_x, NO₂ es el componente principal, mientras que no dominan la tasa de mezcla más alta. Las correlaciones positivas se observaron entre O₃ y la temperatura y entre O₃ y las radas solares, así como una fuerte correlación se observó entre O₃ y la relativa del aire durante el período de consulta.

Palabras clave: Oxido de nitrógeno; Ozono; Estacionalidad; Tendencia

INTRODUÇÃO

O ozônio (O₃) e os óxidos de nitrogênio (NO_x), compreendendo dióxido de nitrogênio (NO₂) e óxido nítrico (NO), estão entre os contaminantes mais importantes nas áreas urbanas, pois foram associados a efeitos adversos na saúde humana e no ambiente natural (Hagenbjörk *et al*, 2017). Os veículos automotores são as principais fontes de NO_x nos grandes centros urbanos. A principal proporção de NO_x é emitida como NO, enquanto uma proporção menor é emitida diretamente como NO₂. Mesmo que a quantidade total de NO_x tenha uma tendência descendente, a participação de NO₂ nas emissões de NO_x aumentou nos últimos anos, pois depende do veículo, tipo de combustível utilizado, tecnologia de tratamento de exaustão e condições de condução (Carslaw *et al*, 2005). Na cidade de Campo Grande, localizada no estado de Mato Grosso do Sul, a concentração de ozônio medida ao nível do solo foi iniciada em 2004. A concentração de ozônio tem mostrado uma tendência crescente no estado de Mato Grosso do Sul, desde as primeiras medições em 2004, e este tem sido o principal poluente em muitas áreas do estado (Souza *et al*, 2018; Souza e Fernandes, 2014; Pires *et al*, 2014).

Uma vez que a maioria das políticas existentes para reduzir os níveis troposféricos de O₃ nas áreas urbanas se concentra na redução das emissões de precursores, o seu sucesso depende fortemente no desenrolar, com precisão, da sensibilidade da produção de O₃. A

União Europeia (UE) estabeleceu normas de qualidade do ar em relação à concentração de ozônio ambiente. A diretiva 2008/50 define informação e limiares de alerta que se referem a valores horários igual a 180 e 240 mg/m³. A mesma diretiva também define uma orientação para a proteção da saúde humana de forma clara: o valor médio máximo obtido para 8 horas diárias não deve exceder o valor alvo de 120 mg/m³ por mais de 25 dias durante o ano civil, em um período de três anos (EC 2008). No Brasil, a Resolução do Conama de 28 de julho de 1990 define poluição atmosférica e estabelece como limite de poluição “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, capaz de causar danos aos materiais, à fauna e a flora, que seja prejudicial à segurança, ao uso e ao gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” (Brasil, MMA/Conama, 1990).

O presente estudo tem como objetivo investigar as relações das medidas de concentração do ozônio (O₃) e óxidos de nitrogênio (NO_x = NO + NO₂), juntamente com as condições meteorológicas para a atmosfera de Campo Grande, MS, no período de janeiro a dezembro de 2015.

MÉTODOS

Área de estudo e dados observacionais

Campo Grande é a capital do estado de Mato Grosso do Sul (MS) e está situada no centro do Estado, na parte sul da região Centro-Oeste do Brasil. Geograficamente, o município de Campo Grande se situa próximo das fronteiras do Brasil com Paraguai e Bolívia. Localiza-se na latitude de 20°26'34" Sul e longitude de 54°38'47" Oeste. Ocupa uma superfície total de 8.096,051 km², que corresponde a 2,26% da área total do Estado. A área urbana totaliza 154,45 km².

Os principais problemas de poluição na cidade são atribuídos ao tráfego de veículos, à taxa de aumento da atividade de construção, aos depósitos de lixo, ao uso de pequenos geradores de energia usados para suprir a falta de energia elétrica, e às queimadas intencionais praticadas para limpeza de terrenos (Souza *et al*, 2010). A figura 1 representa a localização desse Município e a estação de monitoramento contínuo de ar localizada no campus da Universidade Federal do Sul do Mato Grosso (UFMS).

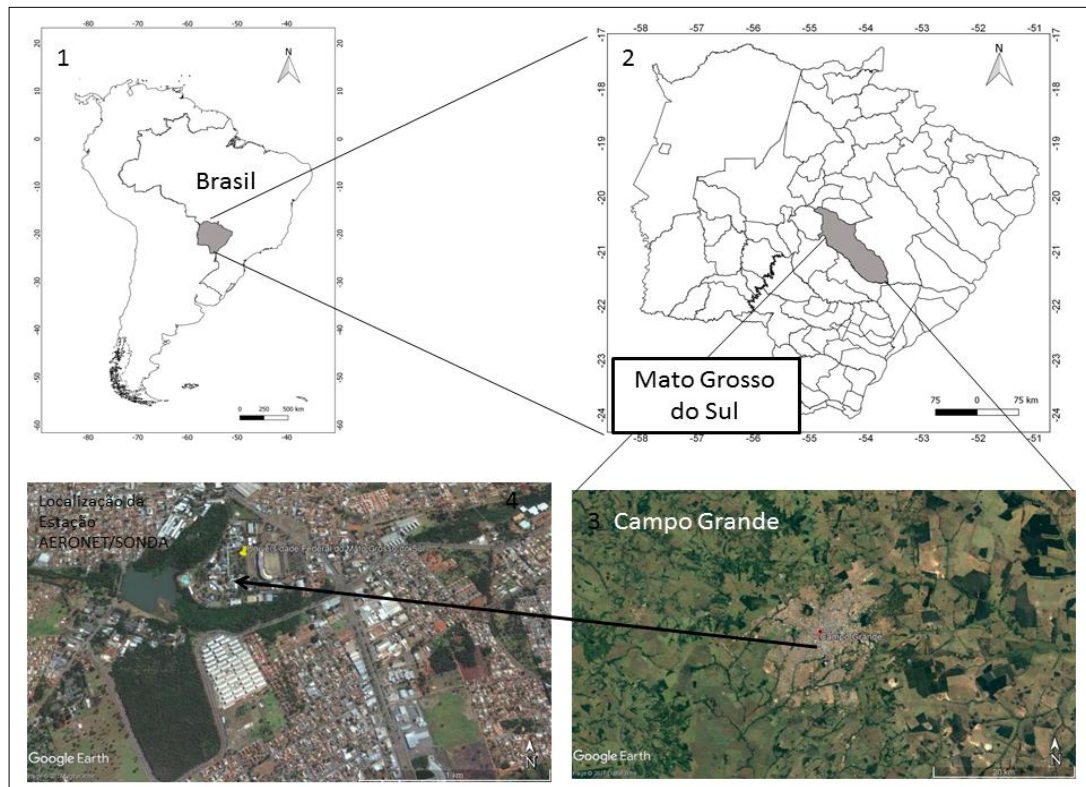


Figura 1. Localização do município de Campo Grande no estado do Mato Grosso do Sul, e a estação de monitoramento contínuo de ar localizada no campus da Universidade Federal do Sul do Mato Grosso.

Coleta de Dados

A Tabela 1 mostra as medias dos valores obtidos médios para os parâmetros meteorológicos considerados.

Tabela 1. Dados meteorológicos para o período de amostragem (2015).

Variável	Condição	Unidade	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Temperatura	mínima	°C	21,59	14,7	12,74	15,68
	media		25,22	22,51	22,82	25,61
	máxima		28,25	26,1	42	30,36

Umidade	mínima	%	29,8	30,8	14,9	32,8
	media		77,95	82,81	79,52	88,24
	máxima		98,4	98,5	98,5	98,4
Pressão atmosférica	mínima	mbar	907	905,7	904,3	903,3
	media		912,99	915,49	914,57	912,48
	máxima		918,6	925,8	919,9	919,2
Velocidade dos ventos	mínima	m/s	0,2	0,1	0,1	0,1
	media		1,93	1,77	1,75	2,16
	máxima		6,4	7,6	7,5	6,7
Direção dos ventos	mínima	graus	10,3	4,3	6,6	7,9
	media		158,18	149,06	138,46	140,37
	máxima		347,9	354	354	350,6
Radiação solar	mínima	W/m ²	0	0	0	0
	media		169,62	96,58	125,3	116,68
	máxima		973,5	839,5	793,6	935,9
Radiação Ultravioleta	mínima	W/m ²	0	0	0,01	0
	média		7,6	3,83	4,14	5,3
	máxima		40,26	28,85	28,27	34,23

Fonte: CEMTEC-MS

Análise estatística dos dados

Foram calculadas as concentrações horárias médias dos valores de NO, NO_x, NO₂ e O₃ para cada uma das quatro estações do ano. Além disso, as variações diárias médias dos poluentes estudados foram calculadas. Foram realizadas análises de correlação entre as concentrações médias horárias de O₃, NO, NO_x e O_x com os parâmetros meteorológicos. Um gráfico de dispersão da variação da média horária diária [NO₂]/[O_x] em função da

concentração de NO_x foi utilizado para fornecer uma melhor visão geral e interpretação das relações entre o NO_x e os poluentes NO_2 , NO_x e O_3 . A Tabela 2 mostra a instrumentação usada para medir poluentes atmosféricos e parâmetros meteorológicos.

Tabela 2. Instrumentação usada para medir poluentes atmosféricos e parâmetros meteorológicos durante o ano de 2015 em Campo Grande.

Parâmetro	Modelo do instrumento	Detector	Número de Método Equivalente da PA	Erro
O_3	ThermoEnvironmental 49C	Chemiluminescence	EQOA-0880-047	1 ppb
NO , NO_2 e NO_x	ThermoEnvironmental 42C	Chemiluminescence	RFNA-1289-074	0,4 ppb
SO_2	ThermoEnvironmental 43C	Fluorescence	EQSA-0486-060	1 ppb
Velocidade dos ventos	Met One 010C	Anemometer	N.A.	1%
Direção dos ventos	Met One 020C	Potentiometer	N.A.	3°
Temperatura	Met One 060A	Multistage thermistor	N.A.	0,5 °C
Pressão	Met One 090D	Barometric sensor	N.A.	1,35 mbar
RH	Met One 083E	Capacitance sensor	N.A.	2%
SR	Met One 095	Pyranometer	N.A.	1%

(N.A.: não aplicado)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A velocidade dos ventos foi maior na primavera e menor no verão, outono e inverno, com a taxa média ligeiramente inferior às normais climatológicas. A velocidade média foi de 1,90 m/s com um mínimo de 0,10 e máximo de 7,90 m/s. A pressão atmosférica foi maior no outono e no inverno, com valores ligeiramente abaixo das normais climatológicas.

As temperaturas médias (Tabela 1) apresentaram comportamento semelhante às normais climatológicas. As temperaturas (média, máxima e mínima) no verão foram cerca de 9 a 10 ° C maiores do que as do inverno. A temperatura diária máxima média no verão foi de 26° C e no inverno de 21° C, enquanto a temperatura média mínima diária no verão foi de 21° C e 12 ° C no inverno. Esse mesmo intervalo entre as temperaturas máxima e mínima diária foi observado em todas as estações.

A umidade relativa estava ligeiramente abaixo das normais climatológicas, e não mostrou muita variação entre as diferentes estações. No entanto, a variação entre as médias diárias de umidade relativa máxima e mínima foi de 46% no verão e 38% no inverno.

Variabilidade da série temporal de NO_x e O₃

A variabilidade das concentrações de poluentes atmosféricos depende de emissões específicas e condições meteorológicas gerais. NO_x (NO₂ + NO) é um contaminante primário e O₃ é um contaminante secundário que se origina na atmosfera através de um conjunto de reações complexas (Seinfeld e Pandis, 2006). As concentrações de O₃ são influenciadas por precursores de NO_x e condições meteorológicas (temperatura e radiação solar). No presente trabalho foram examinadas séries temporais de concentrações de poluentes atmosféricos (NO, NO₂, NO_x e O₃) para o período de estudo de um ano (1 ano). As tendências das séries indicam as seguintes variações: SO₂ estável; NO estável; NO₂ crescente; NO_x levemente crescente; O_x levemente crescente; O₃ crescente.

As concentrações elevadas de NO_x e NO foram observadas durante todo o período estudado. Além disso, os resultados apresentam maiores concentrações de NO, o que pode ser atribuído à maior influência veicular, caracterizada por frota “pesada”. Na Figura 2 se pode ver os níveis aumentados de concentração de O₃, provavelmente devido à diminuição dos níveis de NO e, conseqüentemente, ao menor consumo de O₃, produzindo um acúmulo de O₃ troposférico. O aumento dos níveis de NO e NO_x podem causar uma redução de O₃. Em uma atmosfera limitada de NO_x (com altas concentrações de NO_x), o O₃ pode depender do nível

global de NO_x (Seinfeld e Pandis, 2006). Além disso, a concentração ambiente de O_3 é fortemente influenciada pela flutuação diária do NO_2 e a proporção de NO_2 para NO (Sebald *et al*, 2000).

A variação sazonal desses poluentes pode ser melhor avaliada através dos resultados apresentados na Tabela 3, onde estão descritas as concentrações médias de NO , NO_x , NO_2 e O_3 , no inverno, primavera, verão e outono. Em geral, os níveis de concentrações de óxidos de nitrogênio (NO , NO_2 , NO_x) nas estações frias (outono e inverno) e de O_3 nas estações quentes (verão e primavera) foram maiores. As maiores concentrações de O_3 durante a primavera e o verão foram consequências da temperatura favorável e abundância de radiação solar, promovendo as reações fotoquímicas.

As concentrações mais baixas de O_3 durante os meses mais frios podem ser atribuídas à presença de maiores concentrações de NO , NO_2 e NO_x e condições climáticas específicas, como radiação solar mais baixa, menor camada de mistura e ventos fracos (Notario *et al*, 2012). Nesses dias mais frios, a formação fotoquímica de O_3 é inibida pela falta de radiação solar intensa (Sadanaga *et al*, 2008; Geddes *et al*, 2009).

Tabela 3 - Valores médios, máximos e mínimos para as estações do ano para os parâmetros de poluição estudados em 2015.

Estações/variáveis (ppb)		SO_2	NO	NO_2	NO_x	OX	O_3
verão	MEDIA	1,61	3,36	4,64	8,00	22,96	18,32
	MAX	33,20	49,90	23,80	54,50	95,40	79,70
	MIN	0,00	0,10	0,10	0,90	5,30	1,90
outono	MEDIA	0,94	10,12	2,84	12,96	16,56	13,72
	MAX	18,30	165,00	28,10	165,00	63,50	61,20
	MIN	0,00	0,00	0,00	0,00	2,10	2,00
inverno	MEDIA	1,96	8,41	7,45	15,86	23,50	16,05
	MAX	46,60	144,80	60,20	144,80	71,30	57,70
	MIN	0,10	0,00	0,00	0,00	2,00	1,60

	MEDIA	2,24	6,25	7,64	13,89	23,97	16,33
primavera	MAX	14,70	57,30	51,70	100,60	65,70	47,70
	MIN	0,10	0,00	0,01	1,46	5,42	1,00

Fonte: UFMS

Na Figura 2 estão representados os resultados obtidos para as medidas da variação diária das concentrações médias horárias de NO, NO₂, NO_x, O_x e O₃. NO₂ e O₃ podem ser observados em conjunto como O_x (O_x = NO₂ + O₃), isto é, a quantidade total de oxidantes fotoquímicos. Na verdade, o O_x é uma representação mais correta, pois é menos sensível às emissões e suas incertezas. O_x não é influenciado pelo equilíbrio foto-estacionário rápido entre NO, NO₂ e O₃ (Monteiro *et al*, 2005). A concentração de O_x no período estudado aumenta lentamente após o nascer do Sol (Figura 2), atinge um máximo durante o dia e diminui até a manhã seguinte. O aumento da concentração de O_x é devido à formação de O₃ fotoquímica.

Han *et al* (2011) relataram que a variação de O_x durante o dia e a noite pode ser esperada se os processos fotoquímicos influenciarem os níveis de O_x em áreas poluídas. A variação na superfície de O₃, dentro de um dia, pode ser útil na delimitação dos processos responsáveis pela formação de O₃ em um local particular (Singla *et al*, 2011).

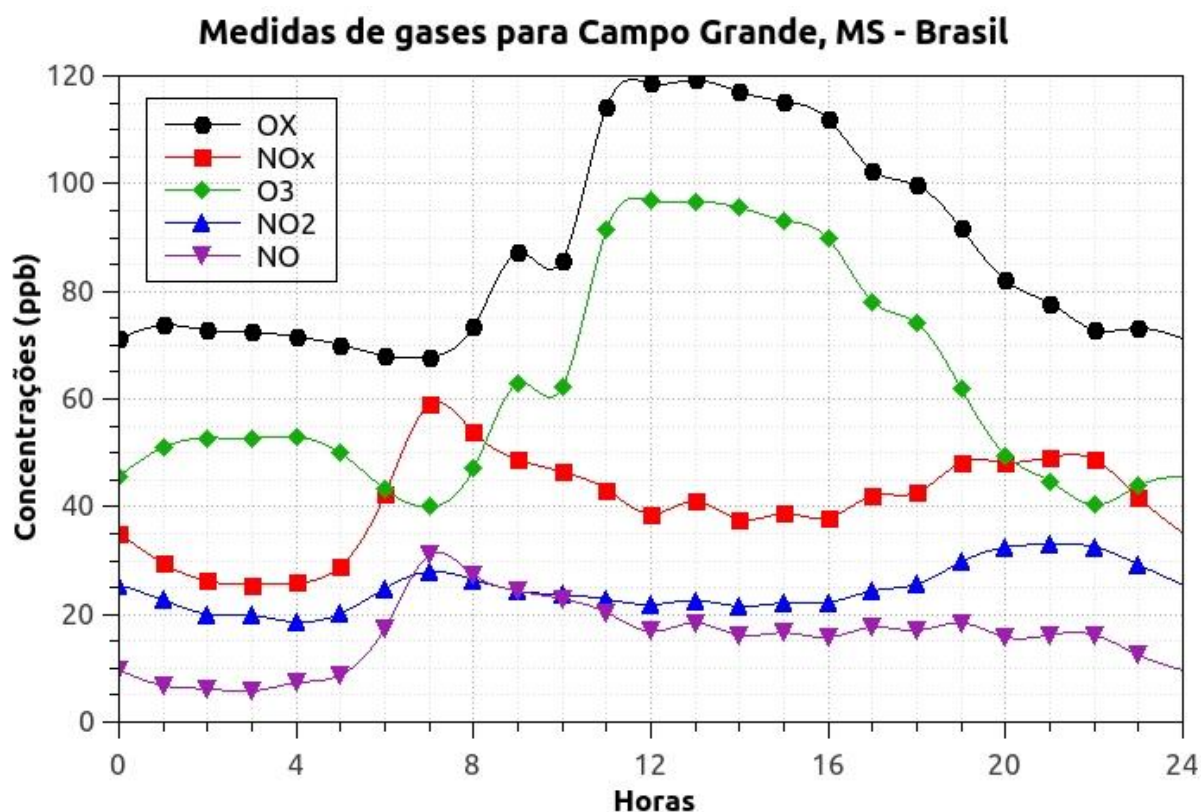


Figura 2. Variação diária horária dos valores médios da concentração de SO₂, NO, NO₂, NO_x e O₃ (tempo de média: 1 hora).

O NO, gás emitido majoritariamente pela exaustão de veículos, se mostra presente em concentrações elevadas, conforme os dados exibidos na Figura 2, tendo apresentado valores de pico igual a 10,97 ppb às 08:00. As concentrações máximas de NO₂ foram de 8,85 também às 8:00. No período da manhã, o NO₂ é produzido por oxidação de NO (Jenkin e Clemitshaw, 2000), pois o NO pode ser convertido em NO₂ na presença de radicais de peróxidos (Dallarosa *et al*, 2007). Durante os períodos noturnos, as concentrações de NO e NO₂ apresentaram um ligeiro aumento causado pelo aumento do tráfego veicular no horário de ponta, ou seja, às 18:00. Na sequência se dá a estabilidade da camada limite noturna. Nesse momento, o NO₂ atingiu picos às 19:00 e às 20:00, da ordem de 10 ppB. Essas concentrações foram semelhantes aos picos exibidos pela manhã. Jenkin e Clemitshaw (2000) relataram que, à noite, o radical OH pode ser ignorado, pois é produzido principalmente a partir da fotólise de moléculas estáveis. Portanto, o NO₂ não pode ser fotolisado para regenerar NO, ou removido por reação com OH, que reagirá com O₃ para formar NO₃, removendo assim O₃.

Da mesma forma, a Figura 2 exibe um aumento nas concentrações de O_3 durante o dia, começando às 8:00 e atingindo seu máximo às 14:00, quando atinge o valor de 26,99 ppB. O NO é convertido em NO_2 através de reação com O_3 , e durante as horas diurnas o NO_2 é convertido de volta para NO como resultado da fotólise, o que leva à regeneração de O_3 (Han *et al*, 2011). Ainda segundo Han *et al* (2011), que relataram resultados semelhantes, o O_3 em atmosferas urbanas atinge picos durante o dia, geralmente entre as 14:00 e 15:00, quando ocorre o máximo na intensidade de radiação solar e da temperatura. Esse aumento provavelmente é marcado pela fotólise do NO_2 e pela expansão da altura da camada limite durante o dia, que pode resultar na mistura de O_3 devido à estratificação térmica e à transferência de calor por convecção para a superfície do ar em altitudes mais elevadas (Swamy *et al*, 2012). Após atingir a concentração máxima às 14:00, a concentração de O_3 diminui lentamente, devido à diminuição da atividade fotoquímica.

As concentrações de O_x representadas na Figura 2 estão “marcadas” por concentrações de NO_2 , especialmente no início da manhã, quando as concentrações são majoradas, principalmente devido ao aumento do tráfego de veículos. As maiores concentrações de O_x ocorreram durante o período da tarde, revelando assim uma influência dos processos fotoquímicos (Han *et al*, 2011; Notario *et al*, 2012). À noite, o O_x diminui devido à ausência de radiação solar. Essa falta de radiação dificulta a formação de NO_2 e de O_3 por reações fotolíticas, bem como as reações de NO_2 com NO_3 e de NO_2 com O_3 (Jenkin e Clemitshaw, 2000). Os dados relatados no presente estudo são consistentes com os de vários estudos (Park *et al*, 2008; Hagler *et al*, 2009; Teixeira *et al*, 2009; Carslaw *et al*, 2011), que descrevem a influência das emissões veiculares no aumento da concentração de alguns poluentes, principalmente óxido de nitrogênio.

Os níveis de SO_2 aumentam ligeiramente nas horas centrais do dia, embora esses níveis estejam muito próximos do limite de detecção, de modo que esses incrementos se encontram na mesma ordem de grandeza de erro de medição. Esses aumentos ao meio-dia também são detectados nas concentrações de NO_x e podem estar associados à evolução da altura do Camada Limite Planetária (CLP). O desenvolvimento de uma CLP instável com aumento da altitude nas horas centrais facilita o transporte de poluentes de áreas urbanas e industriais para regiões de fundo que se encontram na direção dos ventos predominantes no topo dessa CLP. Em alguns parques, os valores máximos de NO_x são observados pela manhã e à noite. Esses estão associados às emissões de veículos transitando nas horas de pico, indicando exposição ao tráfego.

A variabilidade diária de O_3 é condicionada por fatores meteorológicos e padrões de emissões de gases precursores. Os picos de concentração são observados durante o período vespertino, após a atividade fotoquímica máxima. As reduções das concentrações durante a noite não são particularmente marcadas, elas respondem a processos envolvendo massas de ar previamente carregadas com O_3 produzidas local ou regionalmente durante o dia. Essas massas de ar sofrem recirculação e geram concentrações notáveis de ozônio em áreas remotas durante a noite (Escudero *et al*, 2014).

Os coeficientes de correlação de Pearson entre os poluentes atmosféricos e os parâmetros meteorológicos medidos durante o ano de 2015 são apresentados na Tabela 4. A análise estatística revelou a existência de uma correlação positiva significativa entre a concentração de ozônio e a radiação total, a radiação UV e a temperatura: $R = 0,618$; $0,625$ e $0,642$ para $p < 0,001$, respectivamente. Existe uma correlação negativa significativa entre a concentração de ozônio e a umidade relativa ($R = -0,703$; $p < 0,001$). As dependências da concentração de ozônio com a radiação solar, com a temperatura e com a umidade relativa, considerando os preditores mais importantes influenciando a variação de seu conteúdo no ar ambiente, estão apresentadas na Tabela 4. Os valores obtidos do coeficiente de determinação (R^2) para as dependências da concentração de ozônio com a radiação solar, com a temperatura e com a umidade relativa são $0,38$; $0,41$ e $0,49$, respectivamente. Esses valores indicam grandes influências catalíticas de todos os três parâmetros na produção troposférica de ozônio. Esses resultados encontram-se dentro do mesmo intervalo de correlação que os reportados por Gonzales *et al*, (2010) e Martin *et al*, (2010).

As concentrações de SO_2 , de NO , NO_2 e NO_x têm correlação negativa com a concentração de ozônio: $R = -0,032$ e $p < 0,01$; $R = -0,312$ e $p < 0,01$; $R = -0,103$ e $p < 0,01$ e $R = -0,305$ respectivamente, e uma correlação positiva para o O_x : $R = 0,855$ e $p < 0,001$. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores relatados por Lengyel *et al*, (2004). Por outro lado, suas correlações com NO , NO_2 e NO_x são altamente positivas: $R = 0,748$ e $p < 0,01$; $R = 0,844$ e $p < 0,01$; $R = 0,844$ e $p < 0,01$ respectivamente, indicando que todos esses gases são originários da mesma fonte. O único preditor que não tem correlação estatisticamente significativa com a concentração de ozônio é a velocidade do vento. Considerando as condições climáticas, existe uma grande correlação positiva entre a temperatura do ar e a radiação solar, por um lado, e a sua correlação negativa com a umidade relativa. A correlação entre umidade relativa e radiação solar também é negativa.

A Tabela 4 mostra os coeficientes de correlação entre as concentrações dos poluentes NO, NO₂, NO_x, O₃, O_x e os parâmetros meteorológicos medidos para a cidade de Campo Grande. Foram encontradas correlações positivas (> 0,5) entre os óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, NO_x), evidenciando que esses poluentes tinham a mesma fonte e confirmando a influência de fontes móveis. Os óxidos de nitrogênio apresentam correlação significativa com o ozônio (< 0,5), embora inversa. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por He e Lu (2012). Por ser um poluente fotoquímico, o ozônio também teve uma correlação significativa com a radiação solar e a temperatura. Essas relações de ozônio também foram descritas nos estudos de Teixeira *et al* (2009) e Pudasainee *et al* (2006). Além disso, os resultados do presente estudo mostraram correlação do O_x com a radiação solar e a temperatura ambiente, indicando a influência dos processos fotoquímicos neste poluente em áreas urbanas (Han *et al*, 2011).

Tabela 4. Os coeficientes de correlação de Pearson entre os poluentes atmosféricos e os parâmetros meteorológicos medidos durante o ano de 2015.

	O ₃	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	O _x	Temp.	Umid.	Press.	Vel. Vent.	Dir. Vent.	RadG
SO ₂	-0,032	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
NO	-0,312	0,099	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
NO ₂	-0,103	0,156	0,174	**	**	**	**	**	**	**	**	**
NO _x	-0,305	0,148	0,914	0,559	**	**	**	**	**	**	**	**
O _x	0,855	0,053	-0,192	0,428	0,015	**	**	**	**	**	**	**
Temp.	0,642	0,042	-0,15	0,111	-0,08	0,641	**	**	**	**	**	**
Umid.	-0,703	-0,023	0,032	-0,005	0,024	-0,642	-0,743	**	**	**	**	**
Press.	-0,082	0,08	0,097	-0,166	0,013	-0,161	-0,358	0,019	**	**	**	**
Vel. Vent.	0,456	0,029	-0,281	-0,12	-0,286	0,352	0,249	-0,257	-0,034	**	**	**
Dir. Vent.	0,115	-0,045	-0,181	-0,219	-0,242	-0,01	-0,001	-0,049	-0,047	0,07	**	**
RadG	0,618	0,035	-0,037	-0,05	-0,052	0,536	0,637	-0,729	-0,01	0,245	0,034	**

UV	0,624	0,042	-0,044	-0,062	-0,063	0,535	0,676	-0,723	-0,039	0,282	0,046	0,965
----	-------	-------	--------	--------	--------	-------	-------	--------	--------	-------	-------	-------

Fonte:elaboração própria

A velocidade dos ventos mostrou uma correlação significativa com o ozônio e uma correlação inversa com os óxidos de nitrogênio, como indicado na Tabela 4. Essa relação é explicada pelo fato que velocidades dos ventos mais altas aumentam a dispersão e a mistura desses poluentes atmosféricos emitidos em fontes mais próximas, isto é, em rodovias e fontes estacionárias, otimizando assim a formação do ozônio a partir de precursores. Ventos muito fortes, no entanto, fogem à essa regra. Estes dados mostram concordância com outros estudos, como os apresentados por Jones *et al* (2010) e Guerra e Miranda (2011).

As correlações de óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, NO_x) com a umidade relativa foram significativas ao nível de 0,01. Isso pode ser atribuído à influência da migração de novas massas de ar sobre a área de estudo, principalmente as massas de ar polares, que podem trazer ar limpo atmosférico e minimizar as concentrações cumulativas (de fundo) desses poluentes. Esses resultados são semelhantes aos relatados em outros estudos, como os de Elminir (2005) e Mavroidis e Ilia (2012).

Além disso, a Tabela 4 mostra a correlação negativa obtida entre o O₃ com a umidade relativa do ar. Essa relação pode ser explicada pelo fato de que quando a umidade relativa aumenta, os principais caminhos fotoquímicos para a remoção de O₃ são reforçados (Reddy *et al*, 2012). No entanto, altos valores de umidade relativa podem estar associados à instabilidade atmosférica e grande cobertura de nuvens, o que pode retardar processos fotoquímicos, com o O₃, que acaba sendo esgotado por deposição úmida (Nishanth *et al*, 2012), e também pelo fato de que ambos têm um comportamento oposto. A umidade relativa tem seu pico noturno com a diminuição da temperatura do ar, enquanto o ozônio mostra seu valor mínimo devido à ausência de radiação solar, e vice-versa. Agudelo-Castaneda *et al* (2013) também relataram esse comportamento. Song *et al* (2011) relataram em seu trabalho resultados semelhantes, alta umidade relativa pode retardar a produção de O₃.

Os óxidos de nitrogênio, principalmente NO₂, apresentaram uma correlação negativa e positiva (< 0,5) com a temperatura, respectivamente. Essas relações podem ser explicadas pelo fato de que os NO_x favorecem a produção de O₃ na presença de luz solar e altas temperaturas (Jacib e Winner, 2009).

Relação entre NO₂, NO_x e O_x

A análise dos valores da relação [NO₂]/[O_x] foi utilizada para explorar as variações de concentração de O₃ ao nível do solo e a relação entre os dados O_x e NO_x (Clapp e Jenkin, 2001; Han *et al*, 2011). Existe uma relação de estado fotoestacionária entre NO, NO₂ e O₃ (Clapp e Jenkin, 2001; Han *et al*, 2011). Com base nisso, pode-se inferir uma variação esperada. A Figura 3 mostra a análise de regressão com média diária da relação [NO₂]/[O_x] como função de NO_x. Os dados revelam que, para valores mais baixos da relação [NO₂]/[O_x], existem valores baixos de NO_x, o que implica que, nesses instantes, as concentrações de O_x são predominantemente marcadas por altas concentrações de O₃. Além disso, com o aumento das concentrações de NO_x, uma grande parte do O_x está presente na forma de NO₂. Os valores elevados de [NO₂]/[O_x] também podem ser explicados pelo processo de oxidação de NO a NO₂, com concentrações de NO_x marcadas principalmente pela concentração de NO₂.

As equações apresentam valor de intercepção de -0,46; R² = 55.7% e p < 0.00001. No entanto, estudos adicionais devem ser realizados para entender de forma mais precisa e determinada a relação entre NO, NO₂ e O₃, a fim de se obter funções adequadas.

A exposição da população a níveis elevados de poluentes por vários meses carece de uma investigação mais aprofundada, utilizando uma análise de risco adequada ao ser humano. Além disso, o O₃ tem o potencial de ser um problema no futuro com o aumento das atividades antropogênicas (Souza *et al*, 2016).

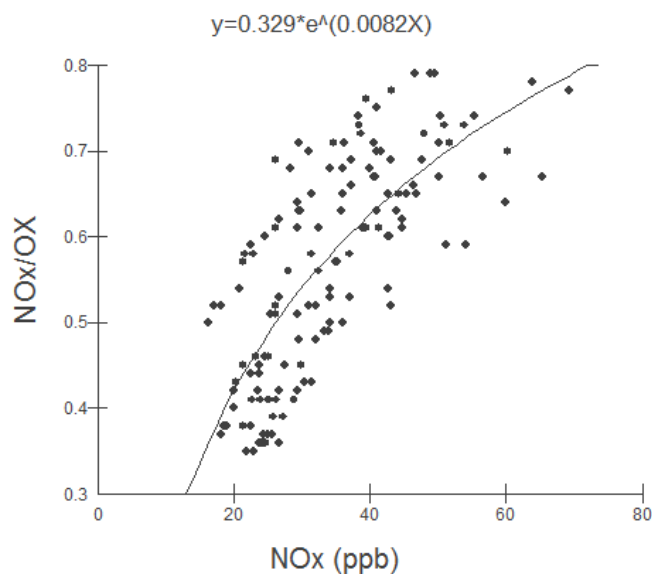


Figura 3 - Médias diárias da razão de concentração de NO_x/O_x e de NO_x

CONCLUSÃO

A componente sazonal mostrou concentrações de NO, NO₂ e NO_x acima da média durante o inverno, devido a condições meteorológicas adversas, enquanto as concentrações de O₃ foram acima da média durante o verão, devido ao aumento da atividade fotoquímica. As correlações positivas (> 0,5) entre óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, NO_x) indicam que esses poluentes provêm da mesma fonte, evidenciando a influência de fontes móveis em Campo Grande. Na correlação de [NO₂]/[O_x] com NO_x, observou-se que, para baixos valores de [NO₂]/[O_x], existem baixos valores de NO_x, indicando que as concentrações são predominantemente marcadas por O₃. Para valores elevados de [NO₂]/[O_x], as concentrações de NO_x foram marcadas principalmente por concentrações de NO₂, o que pode ser explicado pelo processo de oxidação de NO e NO₂.

O presente estudo analisou as concentrações de NO, NO₂, NO_x e O₃ medidas na cidade de Campo Grande durante um ciclo completo de 365 dias (medidas horárias e diárias), para o ano específico de 2015. Os resultados indicam que o ciclo diurno da concentração de ozônio tem um pico ao meio dia. A concentração de ozônio aumenta lentamente após o nascer do sol, atingindo um máximo durante o dia e depois diminui até a manhã seguinte. Isso é devido à formação fotoquímica do O₃. A forma e a amplitude dos ciclos de ozônio são fortemente influenciadas pelas condições meteorológicas e pelos níveis prevalentes de precursores (NO_x). Na região de estudo, o ciclo diário de concentração de NO decorre de emissões de veículos, e sua conversão para NO₂, tendo um grande impacto no ciclo diário de níveis de ozônio. É interessante, em estudos futuros, analisar a relação entre NO₂ e NO_x, bem como NO e NO_x, e entre O₃ e [NO₂]/[NO], o que poderia ser útil na previsão de O₃ e estratégias de controle de poluição do ar. Além disso, as relações entre UV e O₃ durante o dia ainda não são bem compreendidas e justificam um estudo mais aprofundado.

O padrão diurno da concentração de ozônio superficial indica claramente sua dependência do processo fotoquímico, processo de produção, enquanto as variações sazonais foram principalmente devidas à fotoquímica. A evolução diurna dos NO_x também apresenta diferenças sazonais. Conforme mencionado anteriormente, os níveis obtidos durante o inverno são maiores do que os obtidos durante o verão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agudelo–Castaneda, D. M.; Teixeira, E. C.; Rolim, S. B. A.; Pereira, F. N.; Wiegand, F. Measurement of particle number and related pollutant concentrations in an urban area in South Brazil. *Atmospheric environment*, V. 70, p. 254–262, 2013.
- Brasil; Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 3/1990. Brasília, 1990.
- Carlsaw D. C.; Beevers S. D.; Tate J. E.; Westmoreland E. J.; Williams M. L. Recent evidence concerning higher NO_x emissions from passenger cars and light duty vehicles. *Atmospheric environment*, V. 45, N. 39, p. 7053–7063, 2011.
- Carlsaw, D. C. Evidence of an increasing NO₂ / NO_x emissions ratio from road traffic emissions. *Atmospheric environment*, V. 39, N. 26, p. 4793–4802, 2005.
- Clapp, L. J.; Jenkin, M. E. Analysis of the relationship between ambient levels of O₃, NO₂ and NO as a function of NO_x in the UK. *Atmospheric environment*, V. 35, p. 6391–6405, 2001.
- Coronado C. R.; Carvalho J. A.; Silveira J. L. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian Market. *Fuel Processing Technology*, V. 90, N. 2, p. 204–211, 2009.
- Dallarosa, J. B.; Teixeira, E. C.; Alves, R. C. M. Application of numerical models in the formation of ozone and its precursors in areas of influence of coal–fired power station – Brazil. *Water air and soil pollution*, V. 178, N. 1–4, p. 385–399, 2007.
- E. C. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official journal*, V. 152, p. 1–44, 2008.
- Elminr, H. K. Dependence of urban air pollutants on meteorology. *Science of the total environment*, V. 350, N. 1–3, p. 225–237, 2005.
- Escudero, M.; Lozano, A.; Hierro, J.; Del Valle, J.; Mantilla, E. Urban influence on increasing ozone concentrations in a characteristic Mediterranean agglomeration. *Atmospheric environment*, V. 99, p. 322–332, 2014.
- Geddes, J. A.; Murphy, J. G.; Wang, D. K. Long term changes in nitrogen oxides and volatile organic compounds in Toronto and the challenges facing local ozone control. *Atmospheric environment*, V. 43, N. 21, p. 3407–3415, 2009.
- Gonzales, L.; Bermejo, R. O.; Parra, A.; Elustondo, D.; Garrigo, J.; Santamaria. J. M. Rural O₃ levels in the Middle Ebro Basin during the plant growing season. *Water air soil pollut. V.* 226, N. 1, p. 23–34, 2010.
- Guerra, F. P.; Miranda, R. M. Influence of meteorology in the concentration of atmospheric pollutant PM_{2.5} in RJRM and MRSP. *Proceedings of the II Congress Brazilian Environmental Management*, Parana, Brazil, p. 6–9, 2011.
- Hagenbjörk, A.; Malmqvist, E. K.; Sommar, N. J.; Modig, L. The spatial variation of O₃, NO, NO₂ and NO_x and the relation between them in two Swedish cities. [Environ monit. assess.](#), V. 189, N. 4, p. 161, 2017.
- Hagler, G. S. W.; Baldauf, R. W.; Thoma, E. D.; Long, T. R.; Snow, R. F.; Kinsey, J. S.; Oudejans, L.; Gullett, B. K. Ultrafine particles near a major roadway in Raleigh, North Carolina: downwind attenuation and correlation with traffic–related pollutants. *Atmospheric environment*, V. 43, N. 6, p. 1229–1234, 2009.
- Han, S. Q.; Bian, H.; Feng, Y. C.; Liu, A. X.; Li, X. J.; Zeng, F.; Zhang, X. L. Analysis of the relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China. *Aerosol and air quality research*, V. 11, p. 128–139, 2011.
- He, H. D.; Lu, W. Z. Decomposition of pollution contributors to urban ozone levels concerning regional and local scales. *Building and environment*, V. 49, p. 97–103, 2012.

- Jacob, D. J.; Winner, D. A. Effect of climate change on air quality. *Atmospheric environment*, V. 43, N. 1, p. 51–63, 2009.
- Jenkin, M. E.; Clemitshaw, K. C. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric environment*, V. 34, N. 16, p. 2499–2527, 2000.
- Jones, A. M.; Harrison, R. M.; Baker, J. The wind speed dependence of the concentrations of airborne particulate matter and NO_x. *Atmospheric environment*, V. 44, N. 13, p. 1682–1690, 2010.
- Lenguyel, A.; Heberger, K.; Paksy, L.; Banhidi, O.; Rajko, R. Prediction of ozone concentration in ambient air using multivariate methods. *Chemosphere*, V. 57, N. 8, p. 889–896, 2004.
- Martin, P.; Cabanas, B.; Villanueva, F.; Gallero, P. M.; Colmenar, I.; Salgado, S. Ozone and nitrogen dioxide levels monitored in an urban area (ciudad real) in central-southern Spain. *Water, air and soil pollution*, V. 208, p. 305–316, 2010.
- Mavroidis, I.; Iliá, M. trends of NO_x, NO₂ and O₃ concentrations at three different types of air quality monitoring stations in Athens, Greece. *Atmospheric environment*, V. 63, p. 135–147, 2012.
- Monteiro, A.; Vautard, R.; Borrego, C.; Miranda A. I. Long-term simulations of photo oxidant pollution over Portugal using the CHIMERE model. *Atmospheric environment*, V. 39, N. 17, p. 3089–3101, 2005.
- Moura, M. A. L.; Meixner, F. X.; Trebs, I.; Molion, L. C. B.; Nascimento Filho, M. F. Medições de NO - NO₂ - O₃ na Amazônia central durante o experimento LBA / Claire 2001. *Revista brasileira de meteorologia*, V. 19, N. 1, p. 49–58, 2004.
- Nishanth, T.; Kumar, M. K. S.; Valsaraj, K. T. Variations in surface ozone and NO_x at Kannur: a tropical, coastal site in India. *Journal of atmospheric chemistry*, V. 69, N. 2, p. 101–126, 2012.
- Notario, A.; Bravo, I.; Adame, J. A.; Diaz-de-Mera, Y.; Aranda, A.; Rodriguez, A.; Rodriguez, D. Analysis of NO, NO₂, NO_x, O₃ and oxidant (O_x=O₃+NO₂) levels measured in a metropolitan area in the southwest of Iberian Peninsula. *Atmospheric research*, V. 104–105, p. 217–226. 2012.
- Papanastasiou, D. K.; Melas, D.; Bartzanas, T.; Kittas C. Estimation of ozone trend in central Greece, based on meteorologically adjusted time series. *Environmental modeling & assessment*, V. 17, N. 4, p. 353–361, 2012.
- Park, K.; Park, J. Y.; Kwak, J. H.; Cho, G. N.; Kim, J. S. Seasonal and diurnal variations of ultrafine particle concentration in urban Gwangju, Korea: observation of ultrafine particle events. *Atmospheric environment*, N. 42, p. 788–799, 2008.
- Pires, J. C. M.; Souza, A.; Pavão, H. G.; Martins, F. G. Variation of surface ozone in Campo Grande, Brazil: meteorological effect analysis and prediction. *Environmental science and pollution research international*, V. 21, n. 17, p. 10550–10559, 2014.
- Pudasainee, D.; Sapkota, B.; Shrestha, M. L.; Kaga, A.; Kondo, A.; Inoue, Y. Ground level ozone concentrations and its association with NO_x and meteorological parameters in Kathmandu valley, Nepal. *Atmospheric environment*, V. 40, N. 40, p. 8081–8087, 2006.
- Reddy, B. S. K.; Kumar, K. R.; Balakrishnaiah, G.; Gopal, K. R.; Reddy, R. R.; Sivakumar, V.; Lingaswamy, A. P.; Arafath, S. M.; Umadevi, K.; Kumari, S. P.; Ahammed, Y. N.; Lal, S. Analysis of diurnal and seasonal behavior of surface ozone and its precursors (NO_x) at a semiarid rural site in southern India. *Aerosol and air quality research*, V. 12, p. 1081–1094, 2012.

- Sadanaga, Y.; Shibata, S.; Hamana, M.; Takenaka, N.; Bandow, H. Weekday/weekend difference of ozone and its precursors in urban areas of Japan, focusing on nitrogen oxides and hydrocarbons. *Atmospheric environment*, V. 42, N. 19, p. 4708–4723, 2008.
- Sebal, L.; Treffeisen, R.; Reimer, E.; Hies, T. Spectral analysis of air pollutants. Part 2: ozone time series. *Atmospheric environment*, V. 34, p. 3503–3509, 2000.
- Seinfeld, J. H.; Pandis S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change (2nd)*, John Wiley & sons, New Jersey, US, p.1203, 2006.
- Singla, V.; Satsangi, A.; Pachauri, T.; Lakhani, A.; Kumari, K. M. Ozone formation and destruction at a sub-urban site in north central region of India. *Atmospheric research*, V. 101, p. 373–385, 2011.
- Song, F.; Shin, J. Y.; Jusino–Atresino, R.; Gao, Y. Relationships among the springtime ground-level NO_x, O₃ and NO₃ in the vicinity of highways in the US east coast. *Atmospheric pollution research*, V. 2, p. 374–383, 2011.
- Souza, A.; Aristone, F.; Gonçalves, F. V. Modeling of surface and weather effects ozone concentration using neural networks in west center of Brazil. *Journal of climatology & weather forecasting*, V. 3, p. 1–44, 2015.
- Souza, A.; Aristone, F.; Kumar, U.; Andric, E. K.; Arsic, M.; Ikefuti, P.; Sabbah, I. Analysis of the correlations between NO, NO₂ and O₃ concentrations in Campo Grande, MS, Brazil. *Eur. chem. bull.*, V. 6, p. 284–291, 2017.
- Souza, A.; Aristones, F.; Pavão, H. G.; Fernandes, W. A. Development of a short-term ozone prediction tool in Campo Grande – MS, Brazil area based on meteorological variables. *Open journal of air pollution*, V. 3, N. 2, p. 42–51, 2014.
- Souza, A.; Fernandes, W. A. Surface ozone measurements and meteorological influences in the urban atmosphere of Campo Grande. *Acta scientiarum technology*, V. 36, N. 1, p. 141–146, 2014.
- Souza, A.; Kovac-Matasovi, E.; Matasovic, B.; Markovi, B. Assessment of ozone variations and meteorological influences in west center of Brazil, from 2004 to 2010. *Water, air and soil pollution*, p. 227–313, 2016.
- Souza, A.; Olaofe, Z. O.; Kumar, S. P.; Ikefuti, P.; Nobrega, L.; Sabbah, I. Probability distributions assessment for modeling gas concentration in Campo Grande, MS, Brazil. *Eur. chem. bull.*, V. 6, N. 12, p. 569–578, 2018.
- Souza, A.; Pavão, H.; Lastoria, G.; Gabas, S. G.; Cavazzana, G. H. Modelo de Thom para o zoneamento bioclimático de Mato Grosso do Sul. *Revista de geografia norte grande (impresa)*, V. 46, p. 137–147, 2010.
- Souza, A.; Santos, D. A. S. Temperature as a risk factor for hospital admissions in 70 cities of MS. *Ciência e natura*, V. 38, p. 1512–1522, 2016.
- Stedman D. H. Photochemical ozone formation, simplified. *Environmental chemistry*, V. 1, p. 65–66, 2004.
- Swamy, Y. V.; Venkanna, R.; Nikhil, G. N.; Chitanya, D. N. S. K.; Sinha, P. R.; Ramakrishna, M.; Rao, A. G. Impact of nitrogen oxides, volatile organic compounds and black carbon on atmospheric ozone levels at a semiarid urban site in Hyderabad. *Aerosol and air quality research*, V. 12, p. 662–671, 2012.
- Teixeira E. C.; Mattiuzi, C. D. P.; Feltes, S.; Wiegand, F.; Santana, E. R. R. Estimated atmospheric emissions from biodiesel and characterization of pollutants in the metropolitan area of Porto Alegre–RS. *Anais da academia brasileira de ciências*, V. 84, p. 245–261, 2012.
- Teixeira, E. C.; Santana, E. R.; Wiegand, F.; Fachel, J. Measurement of surface ozone and its precursors in an urban area in south Brazil. *Atmospheric environment*, V. 43, p. 2213–2220, 2009.

Vieira, L. C.; Korf, E. P.; Brandli, L. L. Passive samplers for air quality monitoring in a Brazilian university. *Int. j. environment and pollution*, V. 53, N. 1/2, p. 148–158, 2013.

Recebido em 25 de julho de 2017.

Aceito em 04 de maio de 2018.