



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

IGOR SOARES MANTOVANI

**O IMPACTO DE MEDIDAS RESTRITIVAS DEVIDO À
PANDEMIA POR COVID-19 NAS CONCENTRAÇÕES DE
POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM CIDADE DE MÉDIO
PORTE**

Londrina
2021

IGOR SOARES MANTOVANI

**O IMPACTO DE MEDIDAS RESTRITIVAS DEVIDO À
PANDEMIA POR COVID-19 NAS CONCENTRAÇÕES DE
POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM CIDADE DE MÉDIO
PORTE**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina – UEL, Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

I24 MANTOVANI, IGOR.

O IMPACTO DE MEDIDAS RESTRITIVAS DEVIDO À PANDEMIA POR COVID-19 NAS CONCENTRAÇÕES DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM CIDADE DE MÉDIO PORTE / IGOR MANTOVANI. - Londrina, 2021.56 f. : il

Orientador: Maria Cristina Solci.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

1. COVID-19 - Tese. 2. Material Particulado - Tese. 3. Black Carbon - Tese. 4. Cromatografia Iônica - Tese. I. Solci, Maria. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título

CDU 54

IGOR SOARES MANTOVANI

**O IMPACTO DE MEDIDAS RESTRITIVAS DEVIDO À
PANDEMIA POR COVID-19 NAS CONCENTRAÇÕES DE
POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM CIDADE DE MÉDIO
PORTE**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina – UEL, Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Graciela Arbillá
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 28 de abril de 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado.

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Maria Cristina Solci, por todos os ensinamentos e conselhos que recebi durante toda a jornada.

Ao Laboratório de Análises Cromatográficas e Ambientais (LACA) por possibilitar todas as análises.

Agradeço às agências de fomento CAPES e CNPq. Ao Museu Histórico de Londrina/UEL e à CMTU/Londrina por propiciarem a instalação dos coletores.

Ao Departamento de Química.

Aos meus pais, Antonio e Terezinha Mantovani, por toda a educação que me deram e todo apoio nos momentos mais difíceis.

As minhas irmãs além de estarem ao meu lado em todos os momentos da vida, são minhas melhores amigas e inspiração.

A Isadora, por me ajudar com as campanhas de coleta, e por todos os conselhos que me ajudaram a seguir em frente

**“A ciência está atrás do que o universo
realmente é, não do que nos faz sentir
bem.”
(Carl Sagan)**

MANTOVANI, I. **O impacto de medidas restritivas devido à pandemia por covid-19 nas concentrações de poluentes atmosféricos em cidade de médio porte.** 2021. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

O avanço da pandemia provocada pela COVID-19, além de causar danos à saúde humana, também teve efeitos indiretos, como na qualidade do ar, que nas grandes cidades apresentou melhorias significativas. A relação entre a transmissibilidade do vírus SARS-Cov-2 e a poluição do ar suscita a preocupação em estudar o impacto das medidas de proteção contra o avanço da doença na qualidade do ar. As coletas de material particulado (MP) foram realizadas de 2 a 24 de abril de 2020, período em que foram observadas medidas de restrição à circulação de veículos e sua relaxação. A amostragem foi realizada com amostradores tipo ciclone de baixo volume para as frações MP_{1,0} e MP_{2,5}. Análises gravimétricas foram realizadas, a quantificação do BC foi realizada por meio do refletômetro (EEL 43M) e a dos ânions majoritários foi realizada por cromatografia iônica através do cromatógrafo Sykam S1100. As medidas adotadas para combater a COVID-19, por reduzirem a mobilidade urbana e, conseqüentemente, a redução das fontes de emissão, contribuíram diretamente para a melhoria da qualidade do ar, resultando em uma diminuição na concentração de todos os analitos estudados neste trabalho. Houve uma variação na concentração de MP_{1,0} e MP_{2,5} de 31,5% e 27,4% respectivamente em MHL e 40,1% e 34,2% em TOU. Para os ânions avaliados esse aumento foi menor, considerando a fração fina, observou-se concentrações de 10 a 17% maiores no TOU e de 11 a 23% no MHL. As medidas adotadas para conter o avanço da COVID-19 contribuíram diretamente para a melhora na qualidade do ar.

Palavras-chave: COVID-19; material particulado; *black carbon*; cromatografia iônica.

Mantovani, I. **The impact of restrictive measures due to the pandemic by covid-19 on the concentrations of atmospheric pollutants in a medium-sized city.** 2021. 54 p. Dissertation (Master's in Chemistry) - Londrina State University, Londrina, 2021.

ABSTRACT

The advance of the pandemic caused by COVID-19, in addition to causing damage to human health, also had indirect effects, such as air quality, which in major cities showed significant improvements. The relationship between the transmissibility of the SARS-Cov-2 virus and air pollution raises concerns about studying the impact of protective measures against the spread of the disease on air quality. The collections of particulate matter (PM) were carried out from April 2 to 24, 2020, a period in which measures were observed to restrict the circulation of vehicles and their relaxation. Sampling was performed with low volume cyclone samplers for the MP1.0 and MP2.5 fractions. Gravimetric analyses were performed, the quantification of BC was performed by means of a reflectometer (EEL 43M) and that of major anions was performed by ion chromatography using the Sykam S1100 chromatograph. The measures adopted to combat COVID-19, as they reduce urban mobility and, consequently, the reduction of emission sources, directly contributed to the improvement of air quality, resulting in a decrease in the concentration of all analytes studied in this work. There was a variation in the concentration of MP1.0 and MP2.5 of 31.5% and 27.4% respectively in MHL and 40.1% and 34.2% in TOU. For the anions evaluated, this increase was smaller, considering the fine fraction, 10 to 17% higher concentrations were observed in the TOU and 11 to 23% in the MHL. The measures adopted to curb the advancement of COVID-19 contributed directly to the improvement in air quality.

Keywords: COVID-19; particulate material; black carbon; ion chromatography.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Capacidade de penetração do MP no trato respiratório em seus diferentes diâmetros aerodinâmicos.....20
- Figura 2** - Mapa contendo os três locais de amostragem e suas vizinhanças: Museu Histórico de Londrina (MHL), Terminal de Ônibus Urbano (TOU) e Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).23
- Figura 3** - Gráfico da variação da mobilidade urbana em diferentes tipos de lugar, para a cidade de Londrina-PR.....31
- Figura 4** - Intensidade e direção do vento observado na cidade de Londrina-PR, para o período de 02 a 24 de abril de 2020 e uma aproximação da região central do gráfico à direita.....33
- Figura 5** - Cromatograma obtido em uma amostra identificando os picos dos íons de interesse54

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Casos diários de COVID-19 para a cidade de Londrina-PR e a média movel de casos para um período de 15 dias	28
Gráfico 2 - Número diário de mortes causadas pela COVID-19 e a média movel para um período de 15 dias	29
Gráfico 3 - Taxa de mobilidade urbana para o estado do Paraná.	29
Gráfico 4 - Dados de temperatura média, máxima e mínima observadas na cidade de Londrina-PR no período do estudo	31
Gráfico 5 - Dados de umidade relativa (%) e precipitação (mm) em Londrina-PR no período do estudo	32
Gráfico 6 - Concentração diária de MP2,5 e MP1,0 em $\mu\text{g m}^{-3}$, no pátio do MHL	34
Gráfico 7 - Concentração diária de MP2,5 e MP1,0 em $\mu\text{g m}^{-3}$, no interior do TOU de Londrina.....	34
Gráfico 8 - Concentração diária de BC no MHL e no campus da UTFPR, Londrina	36
Gráfico 9 - Curva analítica para os ions de interesse	38
Gráfico 10 - Perfil diário de concentração dos ânions majoritários contidos no MP2,5 coletado no TOU.....	43
Gráfico 11 - Perfil diário de concentração dos ânions majoritários contidos no MP1,0 coletado no TOU.....	43
Gráfico 12 - Perfil diário de concentração dos ânions majoritários contidos no MP2,5 coletado no MHL.....	44
Gráfico 13 - Perfil diário de concentração dos ânions majoritários contidos no MP1,0 coletado no MHL.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de qualidade do ar em $\mu\text{g m}^{-3}$, de acordo com o poluente e o período de exposição em vigor no Brasil.....	17
Tabela 2 - Parâmetros cromatográficos para análise dos ânions em MP	26
Tabela 3 - Volume adicionado do Mix contendo os íons de interesse para diluição em 5 mL	27
Tabela 4 - Concentrações em ($\mu\text{g m}^{-3}$) de BC observadas nos três locais de amostragem em Londrina-PR no período de 02 a 24 de abril de 2020	37
Tabela 5 - Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para a determinação da concentração dos íons cloreto, nitrato e sulfato, determinados por cromatografia de íons.....	39
Tabela 6 - Concentração média, desvio padrão e intervalo de concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos ânions cloreto, nitrato e sulfato no MP fino atmosférico em Londrina-PR, no período de 02 a 24 de abril de 2020	40
Tabela 7 - Razões de diagnóstico entre nitrato e sulfato calculadas para MP1,0 e MP2,5 nos ambientes interno e externo em Londrina, abril de 2020.	41
Tabela 8 - Variação positiva (%) da concentração iônica nas frações MP1,0 e MP2,5 comparando os períodos de restrição e retorno às atividades em função da pandemia de Covid-19 em Londrina-PR. Período de 02 a 24 de abril de 2020.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Black Carbon
Bn	Diesel Com N% De Biodiesel Na Composição
CI	Cromatografia De Íons
CN	Carbono Negro
CO	Monóxido De Carbono
CONAMA	Conselho Nacional Do Meio Ambiente
DV	Desvio Padrão
EPA	Agência De Proteção Ambiental Dos EUA
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
IAPAR	Instituto Agrônômico Do Paraná
INMET	Instituto Nacional De Meteorologia
LD	Limite De Detecção
LQ	Limite De Quantificação
MHL	Museu Histórico De Londrina
MP	Material Particulado
NH ₃	Amônia
NO	Monóxido De Nitrogênio
NO ₂	Dióxido De Nitrogênio
NO ₃ ⁻	Nitrato
Nox	Óxidos De Nitrogênio
O ₃	Ozônio
OMS	Organização Mundial Da Saúde
PTS	Partículas Totais Em Suspensão
r ²	Coeficiente De Correlação
SO ₂	Dióxido De Enxofre
SO ₄ ²⁻	Sulfato
SO _x	Óxidos De Enxofre
UEL	Universidade Estadual De Londrina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal Do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	MATERIAL PARTICULADO	15
1.2	BLACK CARBON	17
1.3	ÍONS INORGÂNICOS	18
1.4	MATERIAL PARTICULADO E A SAÚDE	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	METODOLOGIA	22
3.1	ÁREA DE ESTUDO	22
3.2	LOCAIS DE AMOSTRAGEM	22
3.3	METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM	23
3.4	AMOSTRADORES PARA COLETA DE MP	23
3.5	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	24
3.6	BLACK CARBON	24
3.7	MOBILIDADE URBANA, DADOS METEOROLÓGICOS E CASOS ACUMULADOS DE COVID-19	25
3.8	DETERMINAÇÃO DOS ÍONS MAJORITÁRIOS CLORETO, NITRATO E SULFATO	25
3.8.1	Extração do Material Particulado Solúvel	26
3.9	IDENTIFICAÇÃO DOS ANALITOS EM ESTUDO	27
4	RESULTADOS	28
4.1	A EVOLUÇÃO DO NÚMERO DE CASOS E ÓBITOS POR COVID-19 EM LONDRINA	28
4.2	MOBILIDADE URBANA	29
4.3	DADOS METEOROLÓGICOS	31
4.4	CONCENTRAÇÃO DE MP FINO (MP _{2,5} E MP _{1,0}) E BC (BC _{2,5} E BC _{1,0})	33
4.5	ÍONS MAJORITÁRIOS	37
4.5.1	Parâmetros Analíticos	37
4.5.2	Concentração dos Íons Majoritários no MP	39

4.5.3	Cálculo das Razões de Diagnostico Entre Nitrato e Sulfato	41
4.5.4	Comparação do Período Durante e Após Restrições	42
5	CONCLUSÕES	46
	REFERÊNCIAS	47
	ANEXOS	53
	ANEXO A - Soluções empregadas no procedimento analítico	53
	ANEXO B – Figura 5.....	54

1. INTRODUÇÃO

Desde que o surto de COVID-19 foi decretado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em 11 de março de 2020 como pandemia (Barreto, 2020), foram adotadas medidas sanitárias e de restrição à mobilidade por autoridades governamentais, a fim de minimizar a propagação da doença. Os efeitos causados pela pandemia de COVID-19 no mundo, além de impactar diretamente na saúde das pessoas, causaram efeitos indiretos como na melhoria da qualidade do ar em grandes centros urbanos (HE *et al.*, 2021). As emissões diárias globais de dióxido de carbono (CO₂) diminuíram em 17% no início de abril de 2020 comparado com valores médios no ano de 2019 (LE QUÉRÉ *et al.*, 2020). No Brasil, de acordo com dados oficiais, o primeiro caso de COVID-19 foi reportado em 26 de fevereiro de 2020 e o estado de São Paulo foi o primeiro a adotar medidas restritivas levando conseqüentemente à queda expressiva da mobilidade urbana no período de 16 a 23 de março de 2020 (APPLE, 2020).

A redução da mobilidade e aumento da taxa de isolamento influenciaram nas concentrações de poluentes atmosféricos na cidade de São Paulo (FREITAS *et al.*, 2020; NAKADA; URBAN, 2020). Houve redução em 30% nas concentrações de monóxido de carbono (CO), 40% de monóxido de nitrogênio (NO), 22 % em dióxido de nitrogênio (NO₂), 26% em óxidos de nitrogênio (NO_x) e 0,3% em material particulado fino (\leq MP_{2,5}). No entanto, as concentrações de material particulado grosso (\leq MP₁₀) e ozônio (O₃) cresceram 7,7 e 11%, respectivamente. Na cidade do Rio de Janeiro, houve diminuição nas concentrações de poluentes, entretanto, esta variação não foi proporcional à redução do fluxo de veículos (DANTAS *et al.*, 2020).

É importante ressaltar que diversos estudos têm associado a poluição atmosférica a danos à saúde humana, como doenças respiratórias, cardiovasculares (NARDOCCI *et al.*, 2020), doenças mutagênicas e diabetes tipo-2 (RAJAGOPALAN; BROOK, 2012) e que a poluição atmosférica pode ser o principal fator de risco na incidência de doenças respiratórias em crianças (BEBER *et al.*, 2020). A poluição atmosférica foi associada à transmissão e gravidade da COVID-19, observando que regiões com maiores concentrações de MP₁₀ e MP_{2,5} foram mais afetadas pela doença viral que causa síndrome respiratória aguda (DOMINGO; ROVIRA, 2020). O material particulado (MP) pode operar como transportador de vírus, o que permite maior difusão e permanência no ar, além de alterar a imunidade do hospedeiro para

infecções virais respiratórias (MARTELLETTI; MARTELLETTI, 2020).

O estudo combinado entre dados de satélite quanto à exposição a partículas finas contaminantes e dados de redes de vigilância e contaminação dos solos mostrou que a exposição a longo prazo à poluição atmosférica pode aumentar o risco por morte por COVID-19 em média de 15% no mundo. A exposição à poluição do ar teria contribuído com 12% das mortes por COVID-19 no Brasil, 29% na República Tcheca, 27% na China, 26% na Alemanha, 22% na Suíça, 21% na Bélgica, 19% na Holanda, 18% na França, 15% na Itália, 14% no Reino Unido, 11% em Portugal, 9% na Espanha, 6% em Israel, 3% na Austrália e 1% na Nova Zelândia. (LELIEVELD *et al.*, 2020)

O primeiro caso de COVID-19 no Estado do Paraná foi reportado na capital Curitiba em 11 de março e em Londrina em 17 de março de 2020 (SINIMBÚ, 2020). Nesta mesma data, medidas de contenção do avanço da pandemia foram implementadas, como a suspensão das aulas presenciais na UEL (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA, 2020) e na rede estadual e municipal de ensino, nos dias 20 e 23 de março respectivamente. Em 23 de março teve início o fechamento dos estabelecimentos comerciais. As indústrias permaneceram em funcionamento até o dia 27 de março, sendo fechadas por decreto municipal a partir dessa data. Essas ações impactaram diretamente no índice de mobilidade urbana durante o período de quarentena que no Estado do Paraná diminuiu em torno de 45 % (APPLE, 2020).

Londrina é caracterizada como cidade de médio porte com população estimada em 569.733 habitantes (IBGE, 2019). Dados oficiais que apresentem a variação temporal e espacial de poluentes atmosféricos legislados são escassos. Alguns trabalhos foram desenvolvidos na cidade mostrando os principais poluentes MP e óxidos de enxofre (SO_x) como provenientes predominantemente de fontes industriais, e CO e NO_x com origem de fontes veiculares (IAP, 2013). *Black Carbon* (BC), NO_x e MP_{2,5} foram medidos em Londrina apresentando resultados com maiores concentrações na área central da cidade quando comparado com a periferia (Krecl *et al.*, 2019). Estudo realizado visando a distribuição sazonal de MP_{2,5} e BC em área urbana de Londrina, no período de maio 2017 a julho de 2018, mostrou concentrações elevadas de partículas finas com média de 35,4 µg m⁻³ e BC de 1,7 µg m⁻³ (Santos *et al.*, 2020).

1.1. MATERIAL PARTICULADO

Material particulado é a denominação dada a partículas em suspensão na atmosfera. É constituído por uma mistura de partículas sólidas e gotículas líquidas suspensas no ar, ou seja, o MP é um sistema bifásico sendo variáveis a sua composição química e a distribuição por tamanho das partículas (HINDS, 2005)

A entrada dessas partículas na atmosfera ocorre por diversos mecanismos sendo possível observar fontes de origem antrópica e naturais. As principais fontes antrópicas de poluição em ar externo por MP são identificadas como sendo por tráfego veicular, usinas de geração de energia, indústrias, agricultura. As fontes naturais, que representam uma fração consistente de aerossóis em muitas regiões, contribuem principalmente em partículas mais grossas. Fontes antrópicas geram MP primários e secundários predominantemente finos, ultrafinos e em nano escala. (BO, 2017)

O material particulado primário recebe essa classificação quando é diretamente originado pela fonte de emissão, independentemente de ser antrópica ou natural, dispersando na atmosfera sem sofrer alterações químicas. Quando o MP é formado a partir de precursores gasosos que ao reagirem na atmosfera podem dar origem a novas partículas, estas partículas são classificadas como material particulado secundário. Estes gases precursores tanto podem ser de origem natural como antrópica. (SEINFELD; PANDIS, 2006).

O tamanho do material particulado é determinado pelo seu diâmetro aerodinâmico, que pode variar de poucos angstroms (Å) a dezenas de micrometros (μm), dependendo de sua fonte, mecanismos de formação e tempo de vida da partícula (SEINFELD; PANDIS, 2006; RODRIGUEZ, 2007). Os atributos de tamanho são medidos, geralmente, em micrometros (μm) (GOMISCEK, 2004).

A principal classificação do material particulado é em relação ao seu diâmetro aerodinâmico. É dividido em partículas totais em suspensão (PTS) cujas partículas possuem diâmetro de até 100 μm ; MP inalável (MP_{10}) com diâmetro menor ou igual a 10 μm ($\leq \text{MP}_{10}$); MP fino ($\leq \text{MP}_{2,5}$) que abrange partículas com diâmetro aerodinâmico de 2,5 μm a 1,0 μm . (FINLAYSON-PITTS; PITTS JUNIOR, 2000).

O tempo de permanência das partículas na atmosfera pode variar de poucas horas a semanas e com isso percorrem longas distâncias antes de sofrer deposição, variando de acordo com o seu tamanho. Partículas grossas tem menor tempo de

permanência, sendo removidas de alguns minutos a poucos dias, enquanto as finas podem ficar semanas em suspensão. (SEINFELD; PANDIS, 2006). Como as partículas finas podem apresentar tempos de residência maiores, pode-se sofrer transporte a longas distancias, não restringindo assim a fontes locais, podendo ser gerada de emissão local, regional e global. (McMURRY, 2000; KOMPALLI et al, 2014). Em escala global, as fontes que mais contribuem para a formação de MP são emissões industriais, transportes, domésticas, as resultantes da queima de biomassa, construção/demolição e as agrícolas Calvo *et al.* (2013). Na escala regional as fontes mais importantes são a queima de combustíveis fósseis e atividades industriais.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução Nº 491, de 19 de novembro de 2018 estabeleceu limites para os poluentes atmosféricos e estabeleceu padrões de qualidade do ar. O plano de controle de emissões foi dividido em quatro partes, sendo os padrões intermediários PI-1, PI-2 e PI-3 e PF o padrão de qualidade do ar final (CONAMA 491, 2018)

Tabela 1: Padrões de qualidade do ar em $\mu\text{g m}^{-3}$, de acordo com o poluente e o período de exposição em vigor no Brasil

Poluente Atmosférico	Período de referência	PI-1	PI-2	PI-3	PF
Material Particulado - MP10	24 horas	120	100	75	50
	Anual	40	35	30	20
Material Particulado - MP2,5	24 horas	60	50	37	25
	Anual	20	17	15	10
Dióxido de Enxofre - SO ₂	24 horas	125	50	30	20
	Anual	40	30	20	-
Dióxido de Nitrogênio - NO ₂	1 hora	260	240	220	200

Fonte: CONAMA 491, 2018

1.2. BLACK CARBON

O carbono negro (CN) ou *Black carbon (BC)* é uma espécie carbonácea que absorve luz em uma ampla faixa do espectro da luz visível (CHOW *et al.*, 2004; PETZOLD *et al.*, 2013) sendo um contribuinte para o aquecimento global (ZHENG *et al.*, 2017).

BC é formado durante a queima de combustíveis à base de carbono (ZHANG *et al.* 2021). As principais fontes de BC incluem emissões de veículos a diesel,

aquecimento residencial utilizando carvão ou madeira e queima de biomassa a céu aberto, como florestas, gramados e resíduos agrícolas (BRIGGS; LONG, 2016). Possui um tempo de vida curto na atmosfera, sendo assim resultantes de emissões primárias. (SHING, 2021)

É predominante nas frações fina e ultrafina do MP. Distinto de outras formas de carbono, BC apresenta a combinação das seguintes propriedades físicas: forte absorção em 550 nm, é refratário ($T_{\text{vap}} \approx 4000$ K), insolúvel em água e em solventes orgânicos e possui morfologia de pequenas esferas carbônicas agregadas. (MA; BIRMILI, 2015)

Há grandes evidências que a exposição prolongada ao BC pode favorecer a morbidade cardiovascular e outros impactos à saúde (HENNEBERGER *et al.*, 2005; OSTRO *et al.*, 2007)

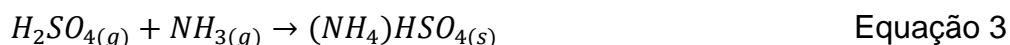
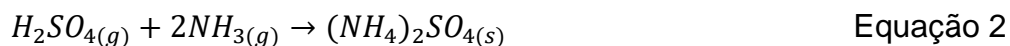
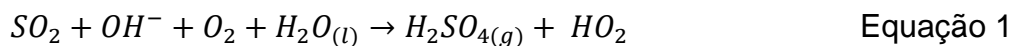
1.3. ÍONS INORGÂNICOS

A formação de espécies inorgânicas na atmosfera pode ocorrer por reações entre moléculas de gases, condensação de vapores em partículas preexistentes e reações envolvendo gases absorvidos para o interior de gotas líquidas (SANTOS, 2016). O fenômeno da nucleação ocorre quando há agregação de moléculas, formando aglomerados, se esse aglomerado atinge o raio crítico, torna-se estável, originando a partícula (ALBUQUERQUE, 2010). Este fenômeno pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea resulta de reações em fase gasosa e aumenta a concentração da molécula, enquanto a nucleação heterogênea ocorre quando há o envolvimento de uma partícula preexistente e resulta no crescimento da mesma (SANTOS, 2016).

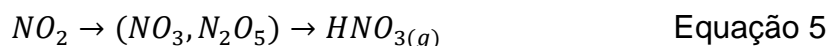
A composição química do MP determina sua higroscopicidade e solubilidade e, portanto, as mudanças de tamanho com o aumento da umidade relativa (UR). Íons inorgânicos solúveis em água são os principais componentes do MP, especialmente nas partículas finas, sendo os mais abundantes os íons sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+) (ZHANG *et al.*, 2014)

A formação do sulfato ocorre a partir do dióxido de enxofre que pode ser de origem antrópica como a queima de combustíveis fósseis ou natural como emissões vulcânicas e provenientes da crosta terrestre e dos oceanos. O dióxido de enxofre (SO_2) pode ser oxidado à ácido sulfúrico (H_2SO_4) na fase gasosa (Equação 1);

gotículas contendo H_2SO_4 podem absorver amônia gasosa (NH_3) e formar o sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) (equação 2) e bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) (Equação 3).



Partículas de nitrato de amônio (NH_4NO_3) (Equação 4) são formadas de modo similar pela oxidação do dióxido de nitrogênio a ácido nítrico (HNO_3) (equação 5).



O PM gerado por queima de combustíveis possui em sua composição espécies iônicas solúveis em água como nitrato e sulfato.

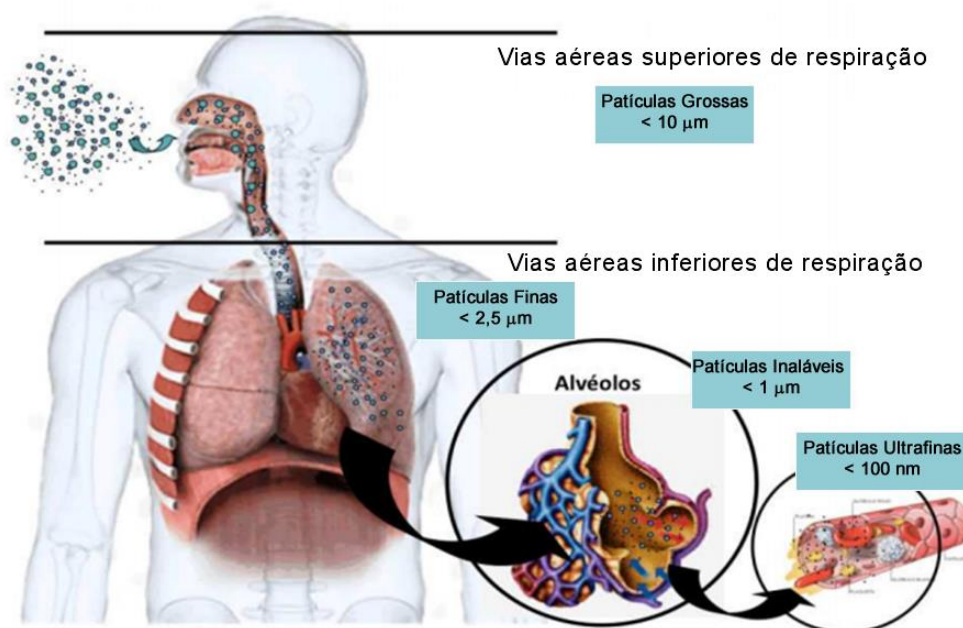
1.4. MATERIAL PARTICULADO E A SAÚDE

O material particulado tem sido causa de mortalidade e morbidade maior que qualquer outro poluente gasoso nos seus níveis atuais. (LEMOS, 2015, SANTOS 2016).

Dentre os impactos causados pelo MP na saúde humana, são relatados processos alérgicos, asma, ataques cardíacos e outras doenças cardiovasculares. (KAROTTKI, *et al.*, 2014)

As características físicas do MP estão diretamente ligadas ao potencial em causar danos à saúde, em especial o tamanho das partículas. Partículas menores que 2,5 micrometros representam os maiores problemas, pois podem penetrar no trato respiratório inferior e partículas ultrafinas, compostas por partículas menores que 0,1 micrometros, podem entrar na corrente sanguínea e uma vez inaladas, essas partículas podem afetar o coração e os pulmões e causar sérios efeitos à saúde. (GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013)

Figura 1: Capacidade de penetração do MP no trato respiratório em seus diferentes diâmetros aerodinâmicos



Fonte: GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como objetivo geral avaliar as mudanças na qualidade do ar causadas pelas medidas de contenção à COVID-19.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração em massa do MP atmosférico nas frações de 2,5 e 1,0 micrometros ($MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$) no interior do terminal de ônibus urbano e no pátio do Museu Histórico de Londrina
- Obter as razões de diagnóstico entre $MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$ de forma a inferir sobre fontes de MP
- Quantificar *black carbon* (BC) nas frações do MP atmosférico
- Obter as concentrações dos ânions inorgânicos majoritários (cloreto, nitrato e sulfato) nas frações do MP utilizando cromatografia de íons
- Comparar a concentração dos analitos em estudos prévios e após medidas restritivas contra COVID-19.

3. METODOLOGIA

3.1. ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado em sítios localizados na cidade de Londrina, que compõe a mesorregião norte central paranaense, localizada no norte do Paraná, sul do Brasil. A cidade de Londrina é caracterizada como cidade de médio porte, localizada entre 23°08'43" e 23°55'46" de latitude sul e 50°52'23" e 51°19'11" de longitude oeste. Segundo o censo de IBGE 2010, a cidade possui 506.701 habitantes e a estimativa para o ano de 2020 é de 575.377 pessoas residindo na área urbana da cidade. A densidade demográfica é de 306,52 habitantes km⁻², em área total de 1.653,075 km².

O município possui a frota de 412.755 veículos sendo 44,6% movidos a gasolina, 4,4% a álcool, 39,9% são veículos *flex* (gasolina/álcool), 7% a diesel e 4,1% são movidos a outros combustíveis. (MINISTERIO DA INFRAESTRUTURA, 2020)

3.2. LOCAIS DE AMOSTRAGEM

Foram realizadas amostragens em paralelo no pátio externo do Museu Histórico de Londrina (MHL) e no interior do terminal de ônibus urbano (TOU). MHL e TOU localizam-se em região com alto tráfego veicular com avenidas e ruas no entorno (Figura 2). As amostragens realizadas no MHL caracterizaram como amostras influenciadas por múltiplas fontes de emissão de poluentes. As amostragens realizadas no interior do TOU caracterizam-se como amostras influenciadas por fonte quase única com origem na combustão de diesel/biodiesel nos motores dos ônibus. Os dois locais encontram-se nas latitudes e longitude 23°18'29.05"S, 51° 9'34.08"O, 23°18'29.75"S, 51° 9'38.77"O para o MHL e TOU respectivamente.

O TOU possui dois andares, sendo o andar superior aberto e o inferior considerado como local semifechado. No piso inferior há a circulação exclusiva dos ônibus e não há sistema de exaustão. As amostragens foram realizadas no piso térreo, próximo à saída dos ônibus para a avenida principal de acesso.

O terceiro ponto de amostragem foi instalado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) localizada na região leste da cidade (23°18'26.49"S, 51°06'53.48"O). Trata-se de um lugar mais afastado da área central, com pouca circulação de veículos.

baseia-se nas propriedades aerodinâmicas das partículas (HINDS, 1998). Na passagem do pelo ciclone, por meio da força centrífuga criada, as partículas maiores não conseguem percorrer o caminho sendo depositadas em um coletor abaixo da câmara do ciclone. No sentido do fluxo de ar sugado, seguem as partículas de menor tamanho que são recolhidas em meio apropriado, como um filtro ou membrana de material e porosidade específicos. A eficiência de coleta dos ciclones depende da vazão empregada (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2011; MARQUEZINI, 2012).

Os ciclones foram conectados a bomba de vácuo e a vazão de cada dispositivo foi controlada por válvulas de agulha. A vazão foi mantida em $16,7 \text{ L min}^{-1}$ para cada ciclone. As amostras foram obtidas no período de 24 h de coleta integrada (ANDRADE, 2012; LEMOS, 2015). Foram utilizados filtros de fibra de quartzo (QM-A Whatman) com 47 mm de diâmetro e $2 \mu\text{m}$ de porosidade (SANTOS, 2016). Os filtros foram previamente tratados sendo submetidos à tratamento térmico por 3h em mufla a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para retirada de possíveis interferentes. Os filtros foram condicionados sendo mantidos em sala com condições controladas com temperatura de $24 \pm 3^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $30 \pm 2 \%$ por 24 h antes e depois da coleta. (DA SILVA *et al.*, 2018)

3.5. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Para a análise gravimétrica, os filtros foram pesados antes e após a coleta em balança ultra analítica (Mettler Toledo, Modelo AX26) com precisão de $1,0 \mu\text{g}$. A massa do MP foi calculada com base na diferença entre as massas iniciais e finais dos filtros. Após a análise gravimetria, os filtros foram embalados em papel alumínio previamente tratado termicamente e armazenados em embalagem plástica sob refrigeração.

3.6. BLACK CARBON

Para a determinação de carbono negro, no local UTFPR foi utilizado o aetalômetro AE42 (Magee Scientific, Berkeley, CA, EUA) na vazão de 5 L min^{-1} e com entrada selecionada de $2,5 \mu\text{m}$.

Nas amostras em MHL e TOU a concentração de BC foi determinada por meio do método de refletância da luz, com o auxílio de reflectômetro EEL 43D (DiffusionSystems Ltd., London, UK) (EDWARDS *et al.*, 1967; BISWAS *et al.*, 2003; COHEN *et al.*, 2011; BILKIS *et al.*, 2011). A concentração de BC foi obtida a partir do

valor de refletância, área do filtro e volume da amostra. A luz refletida é inversamente proporcional à luz absorvida, que é função da quantidade de material absorvente presente na amostra (DA SILVA *et al.*, 2018). As medidas foram feitas em 5 pontos diferentes da área do filtro em que o MP foi impactado para que a média da medida do refletômetro fosse calculada e então aplicada na seguinte equação fornecida pelo manual do fabricante (Diffusion Systems Ltd.):

$$C = \frac{F}{V} (214.245,1 - 15.130,512R + 508,181R^2 - 8,831144R^3 + 0,0628057R^4) \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

C = concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)

V = Volume de ar coletado (ft^3)

F = 0,288

R = medida do reflectômetro

3.7. MOBILIDADE URBANA, DADOS METEOROLÓGICOS E CASOS ACUMULADOS DE COVID-19

Os dados de mobilidade urbana foram obtidos a partir dos relatórios de tendências de movimentação fornecidos pela Apple e pelo Google. Os dados são gerados a partir de solicitações feitas pelos usuários ao sistema de mapas da fabricante para obter rotas e pela variação no tempo de permanência em locais diferentes mudam em comparação com um valor base. (APPLE, 2020; GOOGLE, 2020)

Os dados meteorológicos foram disponibilizados pelo Instituto nacional de meteorologia (INMET) e pelo Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná, por meio do aplicativo IAPAR Clima que fornece os dados ao público geral. (IAPAR, 2020, INMET, 2020)

Dados de casos acumulados de COVID-19, assim como o número de óbitos causados pela doença, foram obtidos pelo portal “Corona vírus Brasil” mantido pelo Ministério da Saúde. (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020)

3.8. DETERMINAÇÃO DOS ÍONS MAJORITÁRIOS CLORETO, NITRATO E SULFATO

Os analitos estudados foram os íons cloreto, nitrato e sulfato, identificados e quantificados por cromatografia de íons (CI). A cromatografia de íons por ser um

método versátil, seletivo e sensível é amplamente utilizada para a medição de íons inorgânicos, uma vez que oferece vantagens em termos de sensibilidade e determinação de analitos (CHOW *et al.* 2002). A técnica de cromatografia iônica consiste para separação de íons e detecção condutométrica. Na técnica CI são utilizadas duas colunas, uma separadora e outra supressora. Esta última diminui quimicamente a condutividade dos íons do eluente (supressão do sinal de fundo) que saem da coluna separadora. (SANTOS, 2016)

Na realização desse estudo empregou-se o cromatógrafo de íons (Sykam S1100) equipado com detector de condutividade elétrica e sistema de supressão. A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados.

Tabela 2: Parâmetros cromatográficos para análise dos ânions em MP

Parâmetros	
Volume de injeção; Canal	50 µL
Tempo de análise	Condutividade 6 minutos
Integração:	Automática
Tipo de Coluna	Separação: Dionex AS11 (4x250 mm), Pré-coluna: Dionex AG11 (4x50 mm)
Supressor Químico	Dionex AMMS 300
Composição do Eluente	NaOH: 5 mmol L ⁻¹
Fluxo	1,0 mL min ⁻¹
Solução Regenerante:	H2SO4 a 12,5 mmol L ⁻¹
Fluxo:	7 mL min ⁻¹
Pressão:	15,6 MPa

Fonte: do autor

3.8.1. Extração do Material Particulado Solúvel

Os filtros foram submetidos à extração aquosa com auxílio de sonicação. Os filtros foram dobrados com auxílio de uma pinça de modo que a face impactada permanecesse para fora e foram colocados em tubo de ensaio com 2 mL de água ultra pura e levados em banho de ultrassom (Ultrassom Thornton Modelo T7) por 45 min a temperatura ambiente. Em seguida, os extratos foram filtrados em membrana PVDF 0,22 µm de diâmetro (Millipore) acoplada diretamente em seringa para retirada de sólidos e transferidos para tubos de reação Eppendorf de 1,5 ml até a determinação

cromatográfica. (LEMOS, 2015)

3.9. IDENTIFICAÇÃO DOS ANALITOS EM ESTUDO

As soluções analíticas dos analitos estudados foram preparadas a partir de padrões certificados (SpecSol®) de cada ânion com concentração de 1000 mg L⁻¹, posteriormente foi preparado um mix contendo os três íons de interesse (cloreto, nitrato e sulfato)

Para a preparação do mix, foram diluídos, em um mesmo balão volumétrico, 1 mL de cada padrão e completou-se o volume para 10 mL com água ultrapura.

Desse mix foram transferidas alíquotas para balão de 5,0 mL completando seu volume com água ultrapura, para que a concentração final dos íons nas soluções fosse de 1 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹.

Tabela 3: Volume adicionado do Mix contendo os íons de interesse para diluição em 5 mL

Concentração final do padrão (mg L ⁻¹)	Volume do mix adicionado (mL)
1	0,05
2	0,1
5	0,25
10	0,5
20	1

Fonte: O próprio autor

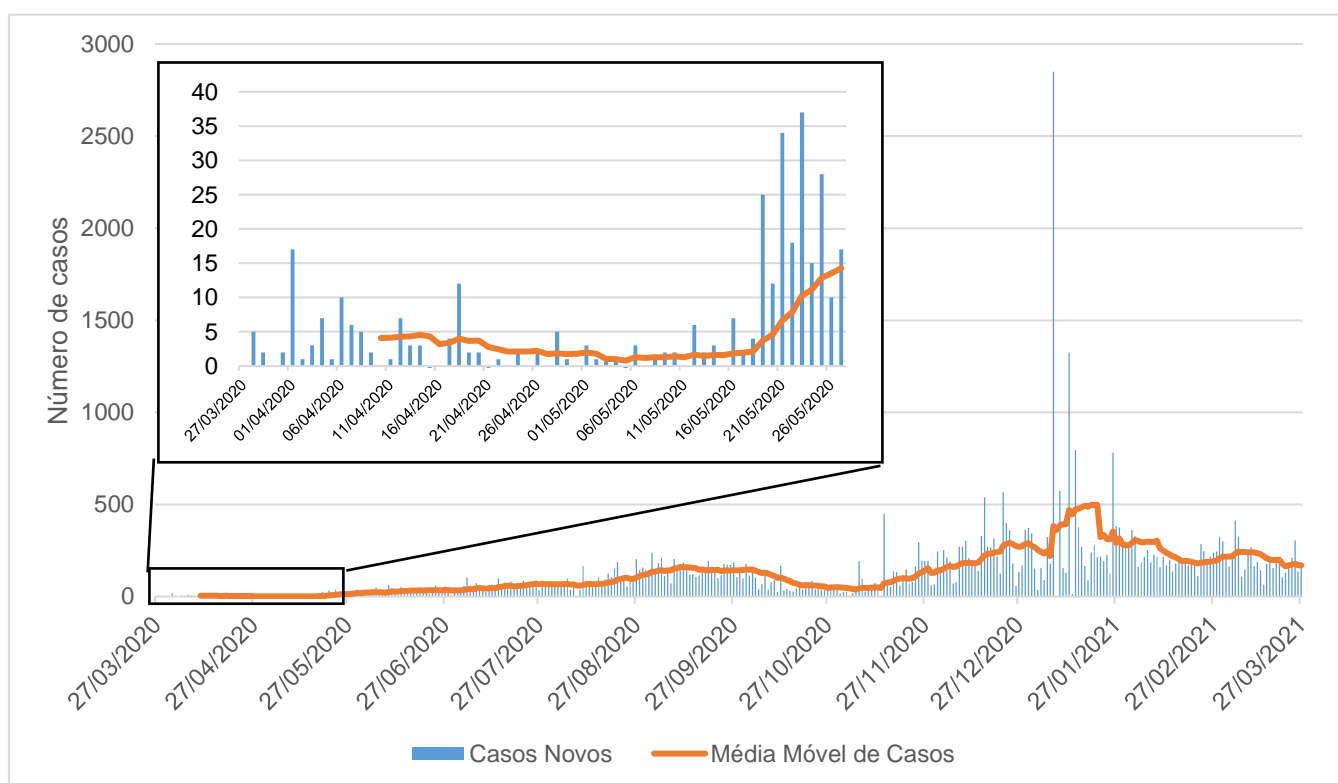
A partir do tempo de retenção de cada analito de interesse isolado, é possível identificar os ânions no cromatograma da mistura de padrões (Anexo 2) e das amostras obtidas após extração dos substratos.

4. RESULTADOS

4.1. A EVOLUÇÃO DO NÚMERO DE CASOS E ÓBITOS POR COVID-19 EM LONDRINA

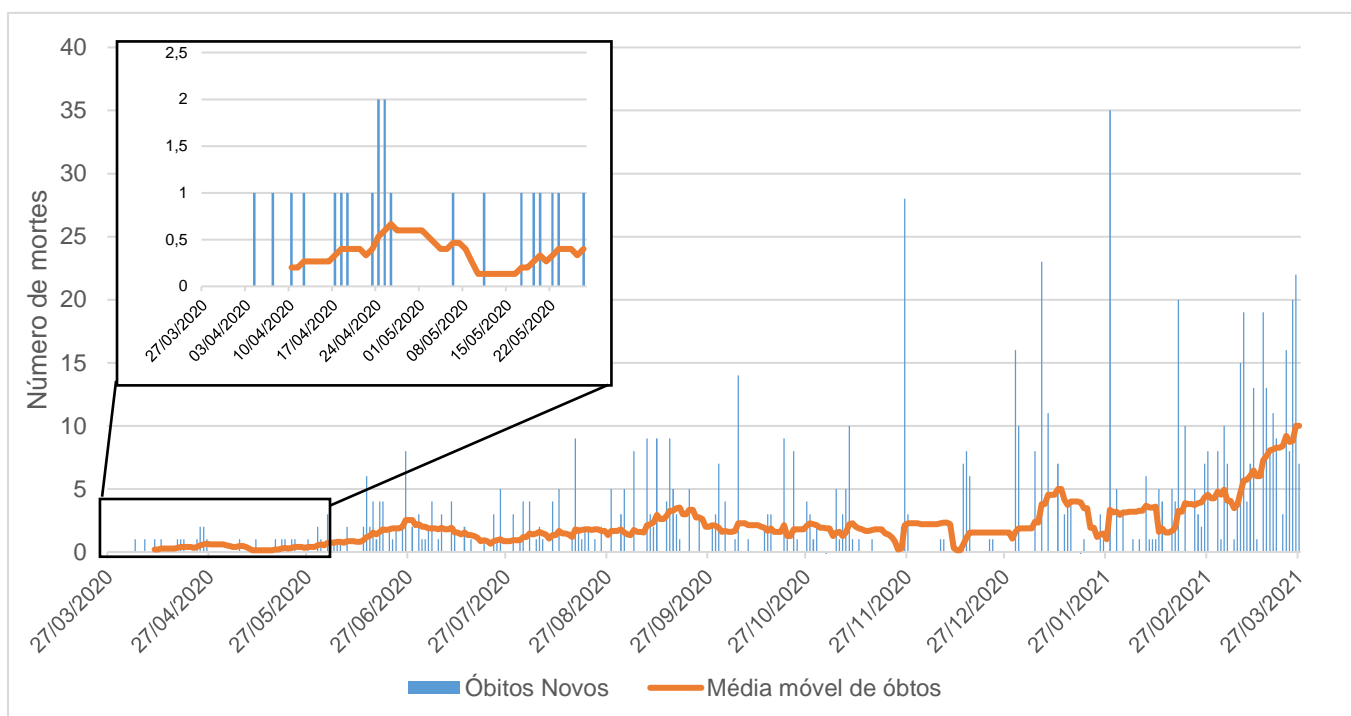
Os gráficos 1 e 2 apresentam os números diários de casos de COVID-19 e o de mortes pela doença, respectivamente, assim como a média móvel para um período de 15 dias. Os dados foram analisados no período de 27 de março de 2020 a 27 de março de 2021, na cidade de Londrina-PR, destacando no gráfico o período de 27 de março a 27 de maio de 2020. Os casos de COVID-19 começaram a aumentar em maio quando houve um relaxamento nas medidas de segurança com a abertura das indústrias e posteriormente do comércio.

Gráfico 1: Casos diários de COVID-19 e média móvel de casos no período de 27 de março de 2020 a 27 de março de 2021 em Londrina-PR



Fonte: Ministério da Saúde

Gráfico 2: Número diário de óbitos e média móvel causadas pela COVID-19 no período de 27 de março de 2020 a 27 de março de 2021 em Londrina-PR



Fonte: Ministério da saúde

4.2. MOBILIDADE URBANA

Os dados de mobilidade urbana para o Estado do Paraná foram obtidos para o período de janeiro a outubro de 2020 e podem ser verificados no Gráfico 3. São apresentados os dados referentes à mobilidade com uso de automóveis, para pessoas em caminhada e a taxa de referência. Observa-se a diminuição da mobilidade urbana em torno de 41% em 15 de março coincidente com a data de restrição implementada no Estado alcançando 70 e 80% em 22 de março com o uso de veículos e pedestres, respectivamente. A taxa de mobilidade foi aumentando ao longo dos meses mostrando o relaxamento das medidas de restrição. Para pedestres, a taxa de mobilidade teve um aumento menos acentuado comparado com pessoas motorizadas.

Observa-se, a partir da Figura 3, que houve um aumento de 25% na permanência em locais residenciais, mantendo-se com um aumento médio de 10% até dezembro, significando que as pessoas estão ficando mais em suas residências que no ano passado. Os Locais de trabalho tiveram uma redução de 45% de permanência no período que coincide com as restrições impostas pela administração

municipal, entretanto, com o retorno das atividades comerciais e industriais, esta taxa de permanência voltou a apresentar valores próximos à média 0%. Estações de transporte público e locais de varejo e lazer tiveram uma redução de 80% e 60% respectivamente de permanência das pessoas, ambos mantendo uma média de 20% até o final do ano, valor que os parques mantiveram como média para todo o período de 2020, mesmo com o fim das ações restritivas, mostrando que parte da população está mantendo as ações de prevenção mesmo depois do fim das limitações. Os mercados e farmácias tiveram uma leve diminuição no período onde as restrições estavam vigentes, entretanto, com o fim das mesmas começaram a apresentar um aumento constante, obtendo aproximadamente 50% em dezembro.

Gráfico 3: Taxa de mobilidade urbana para o Estado do Paraná

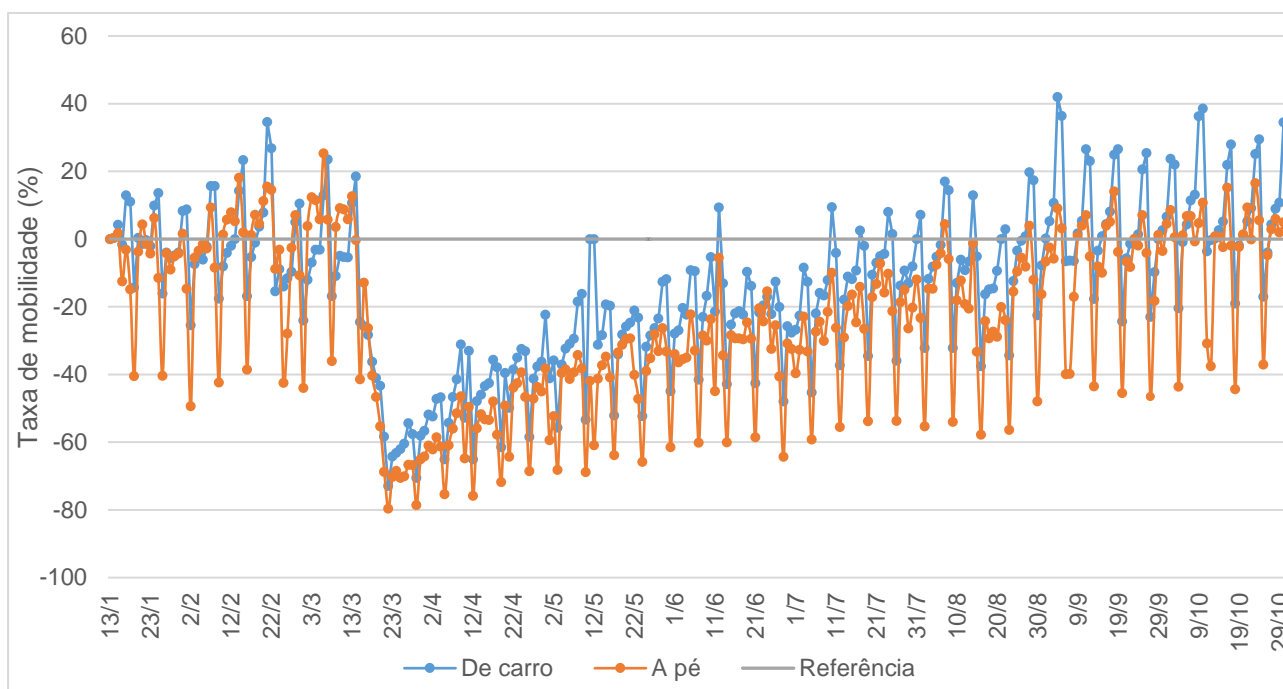
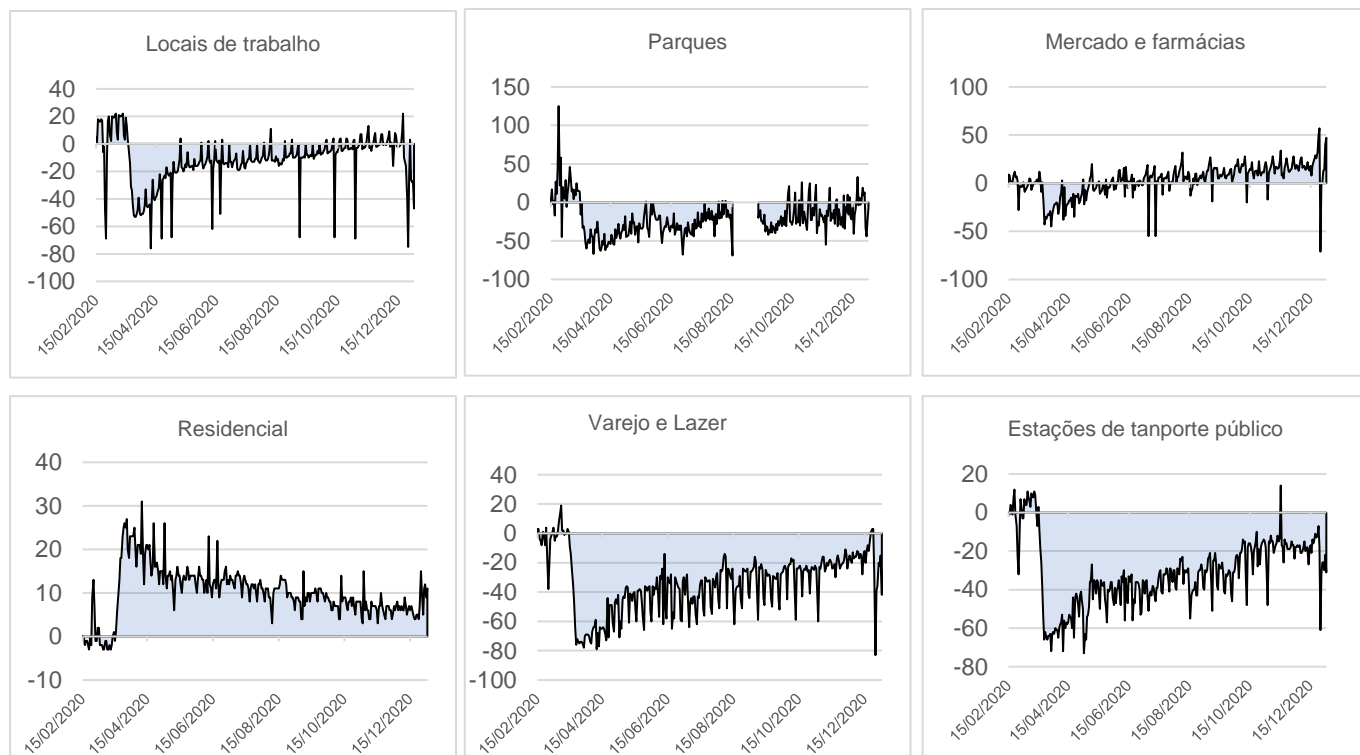


Figura 3: Gráfico da variação da mobilidade urbana em diferentes tipos de lugar, para a cidade de Londrina-PR



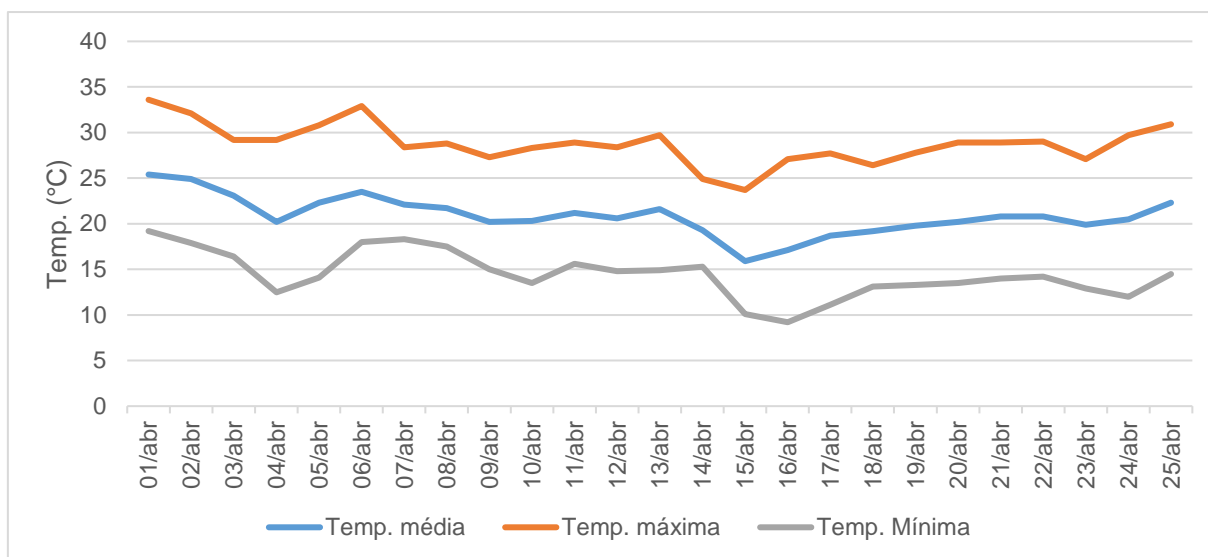
Fonte: GOOGLE, 2020

4.3. DADOS METEOROLÓGICOS

No período das amostragens as condições meteorológicas se mantiveram estáveis (Gráficos 4 e 5), com temperaturas variando entre 9,2 °C e 33,3 °C. Foram observadas precipitações apenas nos dias 06 e 14 de abril e apesar de pouca chuva, a umidade relativa do ar se manteve elevada, variando entre 56% e 85%. Pode-se

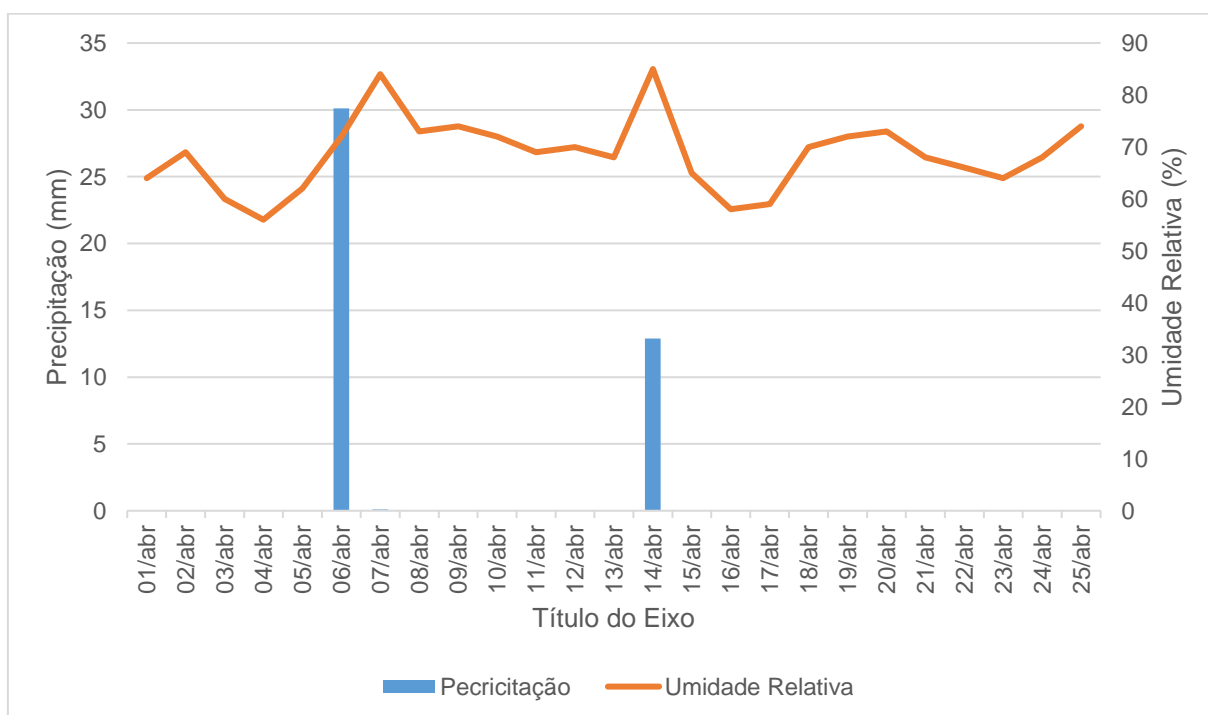
observar que o fator climático não foi decisivo para o aumento na concentração do MP.

Gráfico 4: Dados de temperatura média, máxima e mínima observadas em Londrina-PR no período de 01 a 25 de abril de 2020



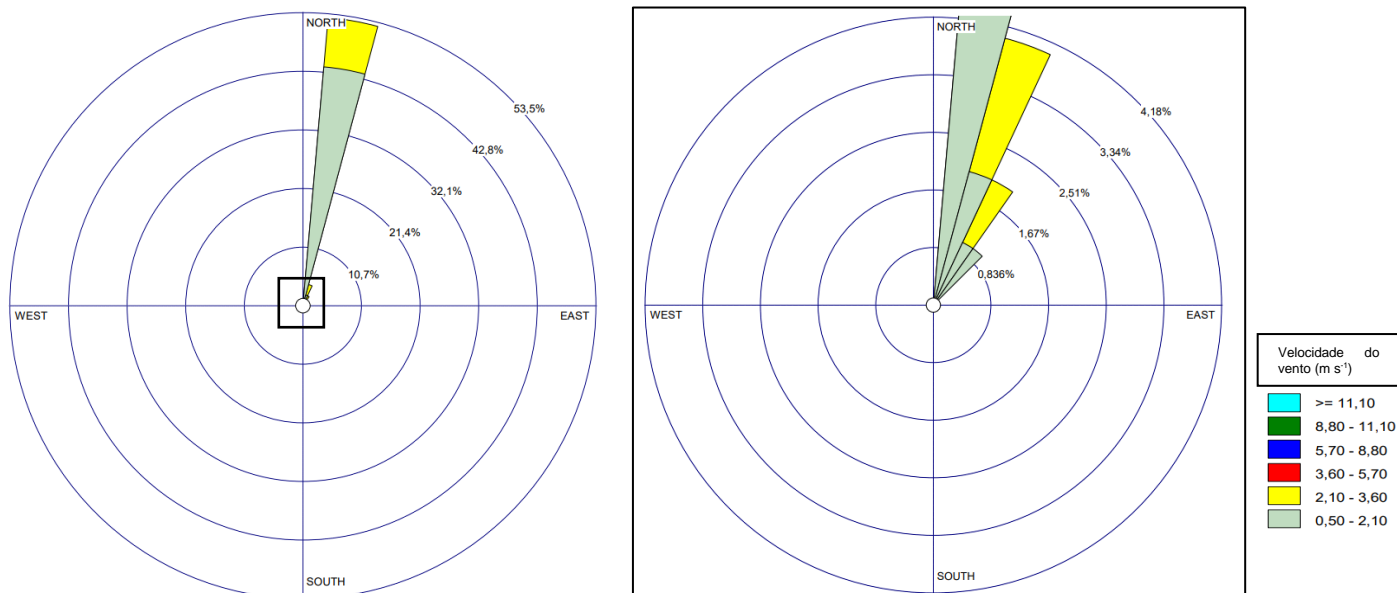
Fonte: IAPAR

Gráfico 5: Dados de umidade relativa (%) e precipitação (mm) em Londrina-PR no período de 01 a 25 de abril de 2020



Fonte: IAPAR

Figura 4: Intensidade e direção do vento observado na cidade de Londrina-PR, para o período de 01 a 24 de abril de 2020 e uma aproximação da região central do gráfico à direita

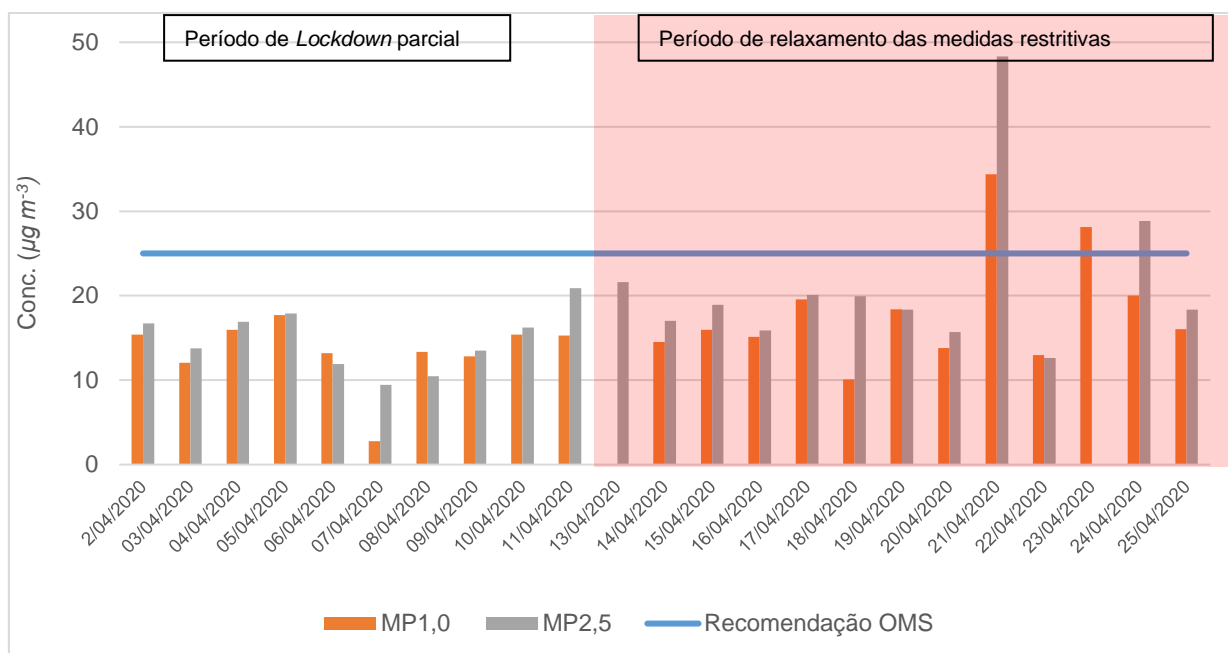


Fonte: INMET

4.4. CONCENTRAÇÃO DE MP FINO (MP_{2,5} E MP_{1,0}) E BC (BC_{2,5} E BC_{1,0})

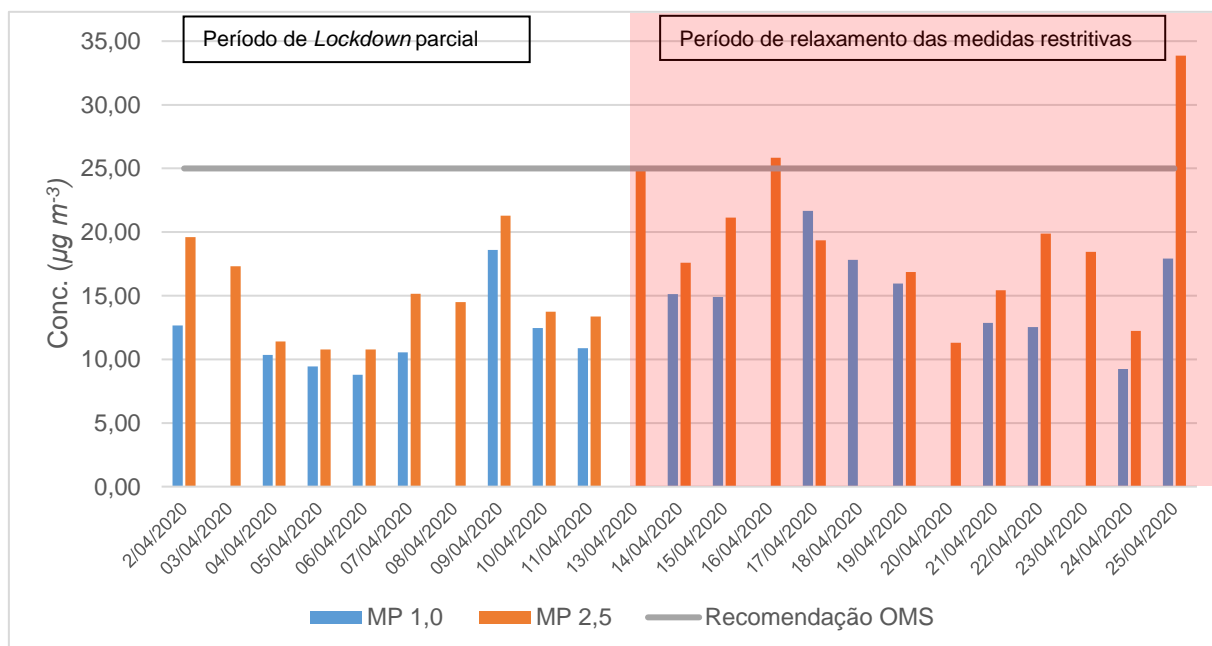
No período de amostragem compreendido entre os dias 02 e 24 de abril de 2020 foram obtidas 42 amostras no MHL e 39 amostras no TOU. Foram determinadas as concentrações de MP_{2,5}, MP_{1,0} e BC para cada fração de tamanho (BC_{2,5} e BC_{1,0}). Os valores de MP_{2,5} e MP_{1,0} foram organizados nos Gráficos 6 e 7.

Gráfico 6: Concentração diária de MP_{2,5} e MP_{1,0} em $\mu\text{g m}^{-3}$, no pátio do MHL no período de 02 a 24 de abril de 2020 em Londrina-PR



Fonte: O próprio autor

Gráfico 7: Concentração diária de MP_{2,5} e MP_{1,0} em $\mu\text{g m}^{-3}$, no interior do TOU de Londrina



Fonte: O próprio autor

No MHL, as concentrações de MP_{2,5} variaram de 9,4 a 48,3 $\mu\text{g m}^{-3}$, com média

no período de $18,3 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto o $\text{MP}_{1,0}$ variou de 2,8 a $34,4 \mu\text{g m}^{-3}$, com média de $16,0 \mu\text{g m}^{-3}$ correspondendo a 87% do $\text{MP}_{1,0}$ na fração fina. Resultados obtidos em amostras coletadas no mesmo local nos meses de março e abril de 2007 (FREITAS; SOLCI, 2009) mostraram concentração média de $17,5 \mu\text{g m}^{-3}$ de $\text{MP}_{2,5}$.

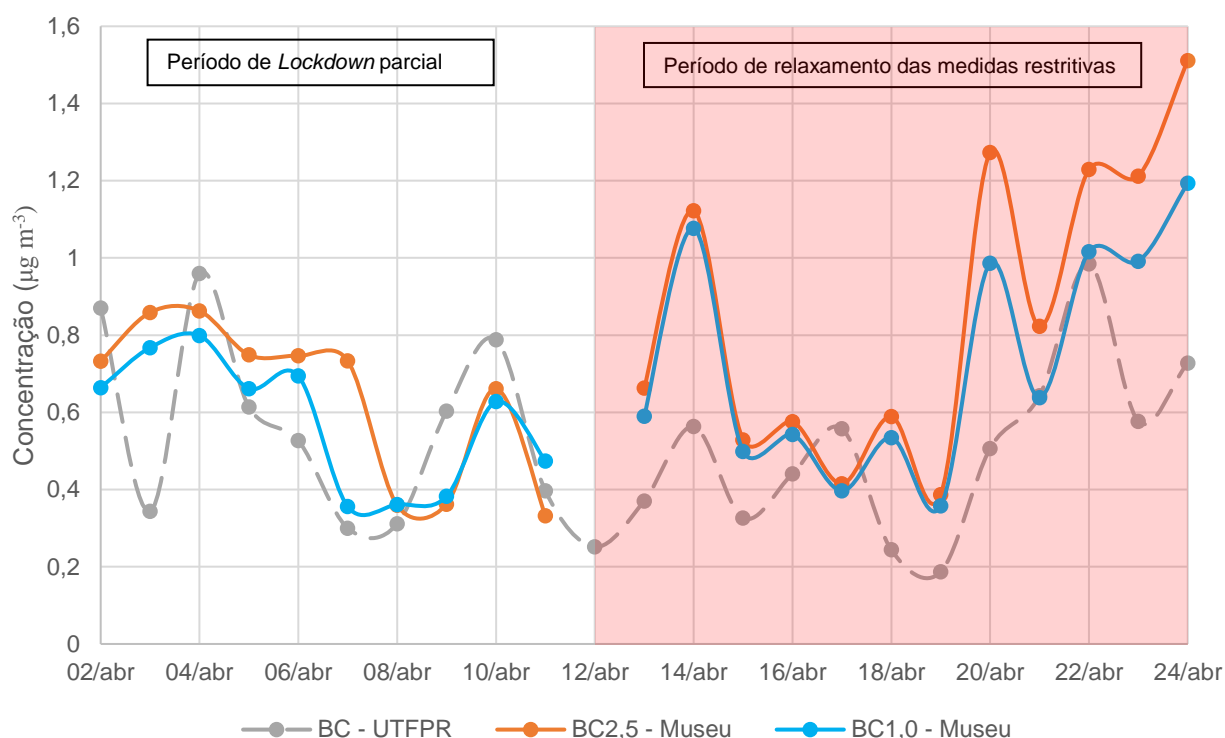
As amostras do terminal urbano apresentaram concentrações variando de 10,8 a $33,9 \mu\text{g m}^{-3}$ para o $\text{MP}_{2,5}$ e de 8,8 a $21,7 \mu\text{g m}^{-3}$ para o $\text{MP}_{1,0}$, sendo 14,3 e $17,4 \mu\text{g m}^{-3}$ as concentrações médias de $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$, respectivamente, e 82% de $\text{MP}_{1,0}$ correspondente ao MP fino. Resultados obtidos em amostras coletadas no mesmo local ao longo de cinco campanhas de amostragem (2008 a 2017) acompanhando o acréscimo do biodiesel ao diesel de B3 a B8 (SILVA JR. *et al.*, 2019) mostraram que em média 83% da fração fina correspondeu ao $\text{MP}_{1,0}$. Em 2017 (B8) a concentração média de $\text{MP}_{2,5}$ foi de $25,3 \mu\text{g m}^{-3}$.

Ao considerar os períodos de restrição (02/04 a 11/04) e a subsequente reabertura das atividades comerciais e industriais (12/04 a 24/04), houve uma variação média da concentração do $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ de 31,5 e 27,4%, respectivamente, no ambiente externo do MHL. No TOU a variação foi de 40,1% para o $\text{MP}_{1,0}$ e 34,2% para o $\text{MP}_{2,5}$.

Considerando as médias das concentrações do MP fino, observa-se, em sua maioria, que os níveis não excedem os valores recomendados pela OMS no período de 24 horas ($25 \mu\text{g m}^{-3}$). Valores superiores à recomendação da OMS aparecem no período após 12/04 com a reabertura do setor industrial da cidade. Esta intervenção pode ser atribuída à direção dos ventos nos dias de amostragem, que sopravam da região industrial para a região central da cidade.

Na UTFPR, foram realizadas somente medidas de BC na fração $\text{MP}_{2,5}$. A figura 8 mostra a variabilidade do BC relativo às frações $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ comparadas entre os dois locais de amostragem no período estudado.

Gráfico 8: Concentração diária de BC no MHL e no campus da UTFPR, Londrina-PR no período de 02 a 24 de abril de 2020



Fonte: O próprio autor

Por se tratar de um local mais afastado do centro da cidade, as concentrações de BC observadas no campus da UTFPR mostraram-se em média, menores que as observadas no MHL. Observa-se o aumento em BC quando do relaxamento da restrição. Da mesma forma, as concentrações de MP fino aumentaram mostrando a influência provável de fontes de combustão como emissoras de poluentes.

A tabela 4 apresenta as faixas de concentração de BC no MP fino nos três pontos de amostragem no período. A fração BC_{1,0} correspondeu a 86% da fração fina do MP coletado no pátio do MHL. Em estudo prévio realizado em Londrina nos anos de 2013 e 2014 no mesmo local de amostragem (UTFPR) (BEAL *et al.*, 2017) foram relatadas concentrações médias de BC com intervalo de concentração de 0,9 a 1,9 $\mu\text{g m}^{-3}$. Em 2020, no mesmo local foi obtido o intervalo de concentração de 0,19 a 0,98 $\mu\text{g m}^{-3}$. A concentração de BC depende da intensidade das fontes de emissão, da dispersão e do transporte a longas-distâncias. Contribuição de fontes veiculares e queima de biomassa são fatores a serem considerados.

Tabela 4: Concentrações em ($\mu\text{g m}^{-3}$) de BC observadas nos três locais de amostragem em Londrina-PR no período de 02 a 24 de abril de 2020

	Conc. Máxima	Conc. Mínima	Conc. Média
BC UTFPR	0,98	0,19	0,53
BC _{2,5} – MHL	1,51	0,33	0,76
BC _{1,0} – MHL	1,19	0,36	0,66

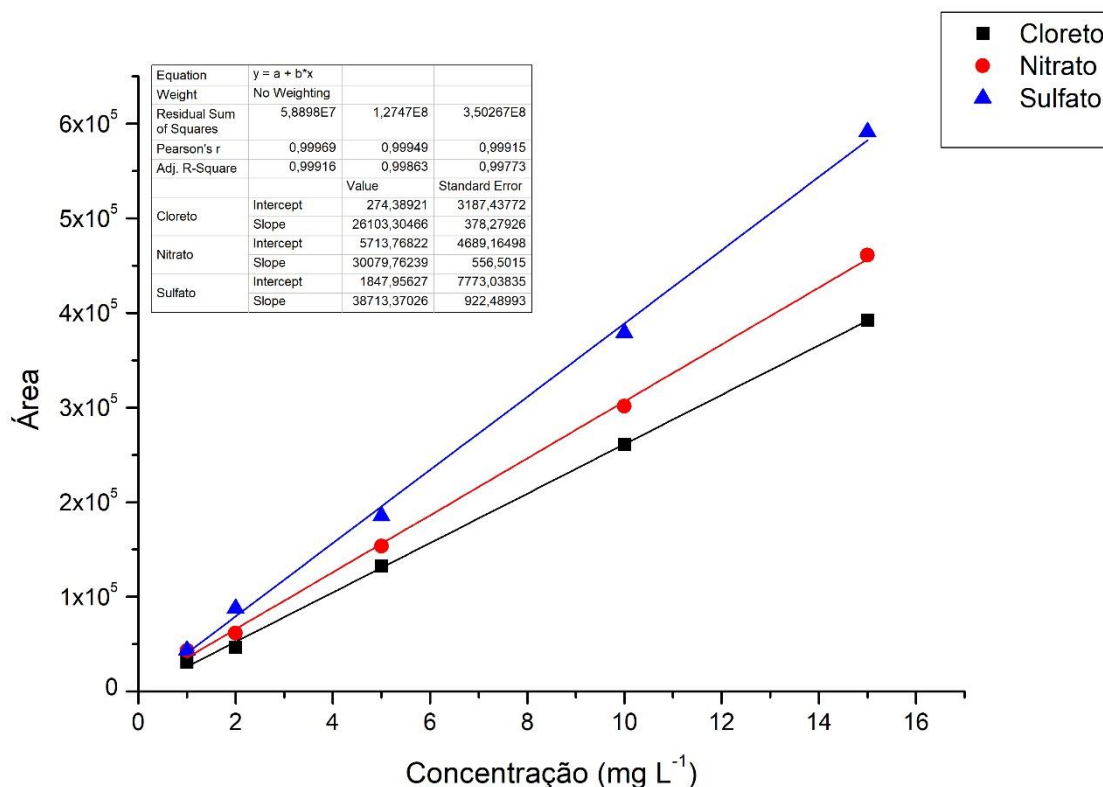
Fonte: O próprio autor

4.5. ÍONS MAJORITÁRIOS

4.5.1. Parâmetros Analíticos

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma faixa de aplicação e pode ser verificada pelo valor do coeficiente de correlação linear da curva analítica (r^2) (RIBANI *et al.*, 2004). A linearidade foi avaliada a partir de padrões certificados para os íons de interesse. A construção da curva analítica foi realizada variando a concentração dos padrões de 1 a 15 mg L^{-1} com injeções em triplicata.

Gráfico 9: Curvas analíticas para a determinação de cloreto, nitrato e sulfato em amostras de MP atmosférico



Fonte: O próprio autor

Os valores obtidos para r^2 das curvas analíticas foram superiores a 0,999 para o três analitos, e a faixa linear que corresponde ao intervalo entre o valor superior e inferior da substância em exame atendendo aos requisitos de precisão dentro da linearidade da técnica (RIBANI *et al.*, 2004). foi de 4 a 24 mg L⁻¹.

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. Os limites de detecção e quantificação (LQ) foram calculados pelo método baseado nos parâmetros da curva analítica, (RIBANI, *et al.*, 2004). sendo expressos conforme as equações 7 e 8:

$$LD = 3,3 \frac{\sigma}{S} \quad \text{Equação 7}$$

$$LQ = 10 \frac{\sigma}{S} \quad \text{Equação 8}$$

Onde, s é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão, ou do coeficiente linear da equação. S é a inclinação ou o coeficiente angular da curva analítica. Neste trabalho, LD e LQ foram calculados com base no desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica. Os valores de LD e LQ obtidos para os ânions estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para a determinação da concentração dos íons cloreto, nitrato e sulfato, determinados por cromatografia de íons

Ânion	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Cloreto	0,40	1,22
Nitrato	0,51	1,56
Sulfato	0,66	2,01

Fonte: O próprio autor

O método analítico de extração se mostrou confiável, apresentando recuperação no intervalo de 80% a 120% conforme recomendação da EPA (2006). (LEMOS, 2015; SANTOS, 2016)

4.5.2. Concentração dos Íons Majoritários no MP

A Tabela 6 apresenta os intervalos de concentração e médias dos íons cloreto, nitrato e sulfato nas amostras de MP obtidas no período de 02 a 24 de abril de 2020.

As concentrações de cloreto nas frações 1,0 e 2,5 do MP foram inferiores comparadas aos íons nitrato e sulfato. A fração 1,0 representou 85% do MP fino no ambiente interno (TOU) e 115% no ambiente externo (MHL). A fração 2,5 necessariamente inclui a fração 1,0 do MP, logo, este resultado é certamente resultante de erro analítico inerente à determinação de cloreto por Cl. A presença de cloreto no MP em regiões distantes de oceanos indica a contribuição de queima de biomassa como fonte principal de emissão.

Nitrato em MP_{1,0} representou 87% da fração fina em TOU e 84% nas amostras obtidas no MHL. Sulfato em TOU teve a maior concentração entre os íons sendo 96% correspondente à fração mais fina (MP_{1,0}). No ambiente externo, 81% do sulfato

correspondeu à fração MP_{1,0}. Em geral, a contribuição dos íons majoritários nas amostras representou valores superiores a 80% das espécies presentes na fração MP_{1,0} quando comparada à concentração do MP fino.

Tabela 6: Concentração média, desvio padrão e intervalo de concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos ânions cloreto, nitrato e sulfato no MP fino atmosférico em Londrina-PR, no período de 02 a 24 de abril de 2020

Espécies	TOU (N = 39)			
	MP _{1,0}		MP _{2,5}	
	Média \pm DP	Min – Max	Média \pm DP	Min – Max
Cloreto	0,40 \pm 0,12	0,24 – 0,67	0,47 \pm 0,15	0,23 – 0,63
Nitrato	1,29 \pm 0,17	1,10 – 1,60	1,49 \pm 0,35	1,01 – 2,52
Sulfato	1,64 \pm 0,55	0,87 – 2,61	1,70 \pm 0,45	0,9 – 2,45
MHL (N = 42)				
Cloreto	0,60 \pm 0,21	0,26 – 1,04	0,52 \pm 0,22	0,26 – 0,93
Nitrato	1,22 \pm 0,23	0,72 – 1,61	1,45 \pm 0,31	1,11 – 2,14
Sulfato	0,89 \pm 0,54	0,08 – 1,77	1,10 \pm 0,44	0,22 – 1,81

N = número de amostras

Fonte: O próprio autor

Em estudo anterior (LEMOS, 2015) realizado no interior do terminal, os íons cloreto, nitrato e sulfato foram determinados nas frações grossa e fina do MP. Na ocasião foram obtidas amostras ambientais durante o uso de diesel/biodiesel B5 e B6 nos motores dos ônibus urbanos. Em geral, as concentrações de cloreto variaram de 0,05 a 0,38 $\mu\text{g m}^{-3}$ enquanto com o uso de B12, o intervalo de concentração para cloreto foi de 0,23 a 0,67 $\mu\text{g m}^{-3}$. Para o nitrato, para B5 e B6 foi obtido o intervalo de concentração de 0,21 a 1,37 $\mu\text{g m}^{-3}$ e para B12, 1,01 a 2,52 $\mu\text{g m}^{-3}$. Para o sulfato foi determinado o intervalo de 0,42 a 1,94 $\mu\text{g m}^{-3}$ para B5 e B6 e 0,87 a 2,61 $\mu\text{g m}^{-3}$ na campanha B12. Ao serem comparados os valores médios de concentração utilizando os dados das campanhas B6 e B12 observa-se o aumento de 240% do cloreto, 174% de nitrato e 140% de sulfato no MP fino presente no ar interior do ambiente impactado por emissões de fonte quase única e em tempo real de operação. A apresentação destes dados comparativos tem o objetivo de dar suporte a conclusões sobre a qualidade do ar no período de restrições de mobilidade no início da pandemia de

Covid-19 em Londrina, considerando a ausência de dados oficiais sobre os indicadores de qualidade do ar na cidade.

Em estudo realizado no pátio do MHL no ano de 2007 (FREITAS; SOLCI, 2009), foram observadas concentrações dos íons cloreto, nitrato e sulfato no $MP_{2,5}$ na ordem de 0,15, 0,20 e 0,38 $\mu\text{g m}^{-3}$. Comparados com as médias obtidas no período a partir do dia 12 de abril de 2020 (relaxamento da restrição) observa-se o acréscimo de 380% do cloreto, 770% do nitrato e 303% do sulfato. Estes dados são aqui apresentados por serem os únicos dados divulgados sobre medidas realizadas no mesmo local para os íons majoritários no MP fino na cidade de Londrina.

4.5.3. Cálculo das Razões de Diagnostico NO_3^-/SO_4^{2-}

A razão entre os íons nitrato e sulfato (NO_3^-/SO_4^{2-}) pode ser usada para indicar a contribuição de fontes móveis e estacionárias de nitrogênio e enxofre na atmosfera (ARIMOTO *et al.*, 1996; YAO *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2006; LAI *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2012) observa em seu trabalho que quando há maiores valores da razão há a predominância de fontes móveis em relação às fontes das estacionárias. No entanto, é necessário cautela na interpretação dos valores de razões considerando as principais fontes existentes em determinada região (Beal *et al.*, 2017)

A Tabela 7 apresenta valores das razões NO_3^-/SO_4^{2-} calculadas para o $MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$ nos ambientes externo (MHL) e interno (TUO).

Tabela 7: Razões de diagnóstico entre nitrato e sulfato calculadas para $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ nos ambientes interno e externo em Londrina, abril de 2020

	MHL	TUO
$MP_{1,0}$	1,32	0,95
$MP_{2,5}$	1,37	0,79

Fonte: O próprio autor

Os valores obtidos para as razões de diagnóstico no ambiente externo mostram que as emissões de NO_x são maiores que as emissões de SO_x provenientes da queima de misturas gasolina/etanol, diesel/biodiesel e etanol hidratado utilizadas como combustíveis na frota veicular. No ambiente interno, caracterizado quase

exclusivamente pela queima de mistura diesel/biodiesel (B12) em uso na frota de ônibus urbano em Londrina, as razões NO_3^-/SO_4^{2-} inferiores a um sugerem a direta contribuição em enxofre da frota veicular pesada.

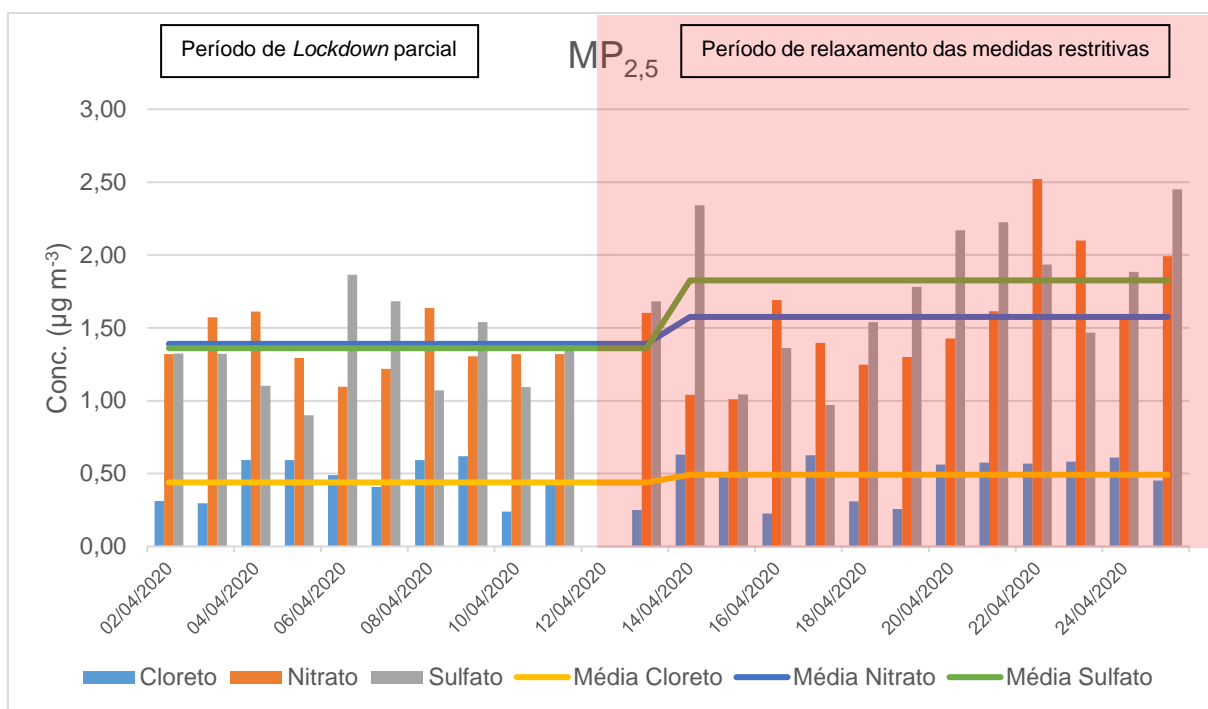
Em comparação com trabalho anterior (LEMOS, 2015) realizado no interior do terminal com misturas diesel/biodiesel B5 e B6, foram obtidas razões 0,50 e 0,54 para $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ em B5, respectivamente, e valores de 0,68 e 0,65 em $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ em B6, respectivamente. A comparação dos valores de razão de diagnóstico NO_3^-/SO_4^{2-} entre as campanhas B6 e B12 mostram o aumento de 140% na fração $MP_{1,0}$ e 121% na fração $MP_{2,5}$. Este aumento nas razões de diagnóstico NO_3^-/SO_4^{2-} podem indicar a alteração da assinatura para a queima de misturas combustíveis diesel/biodiesel em utilização no país.

4.5.4. Comparação do Período Durante e Após Restrições

As medidas implementadas pela administração da cidade de Londrina influenciaram diretamente nas fontes de poluição do ar decorrentes das atividades humanas através do fluxo veicular e das atividades industriais. Em geral, a concentração dos poluentes aumentou com o relaxamento do período de quarentena que ocorreu a partir de 12 de abril de 2020. Devido ao fato da escassez de dados oficiais quanto à qualidade do ar em Londrina, os dados obtidos em abril de 2020 serão comparados entre si, isto é, de 02 a 11 de abril (restrição) e de 12 a 24 de abril de 2020 (relaxamento) e com alguns resultados publicados em anos anteriores. O aumento dos poluentes não está necessariamente relacionado somente ao aumento da atividade veicular pois depende de outros fatores como os parâmetros meteorológicos, o transporte de massas de ar e de outras fontes de emissão (SICILIANO *et al.*, 2020)

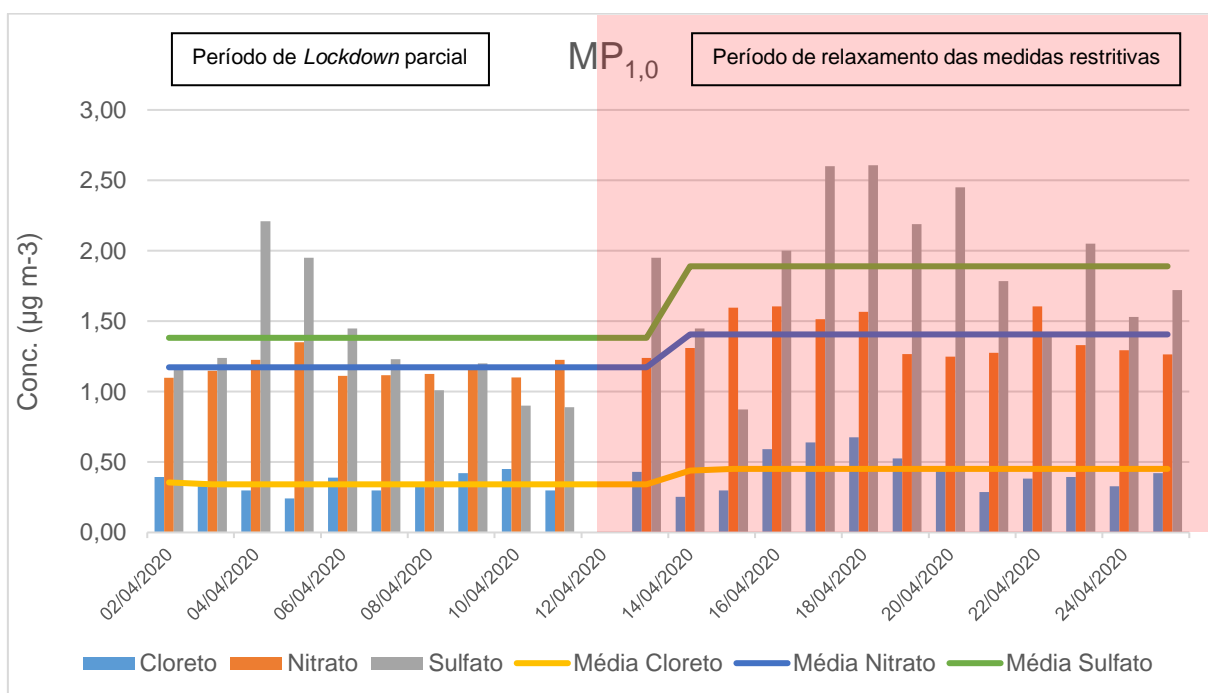
Nos gráficos a seguir, estão ilustrados os perfis diários observados com e sem as medidas de contenção implementadas em Londrina em abril de 2020, no início da pandemia de Covid-19.

Gráfico 10: Perfil diário de concentração dos ânions majoritários na fração $MP_{2,5}$ no interior do TOU no período de 02 a 24 de abril de 2020, Londrina-PR



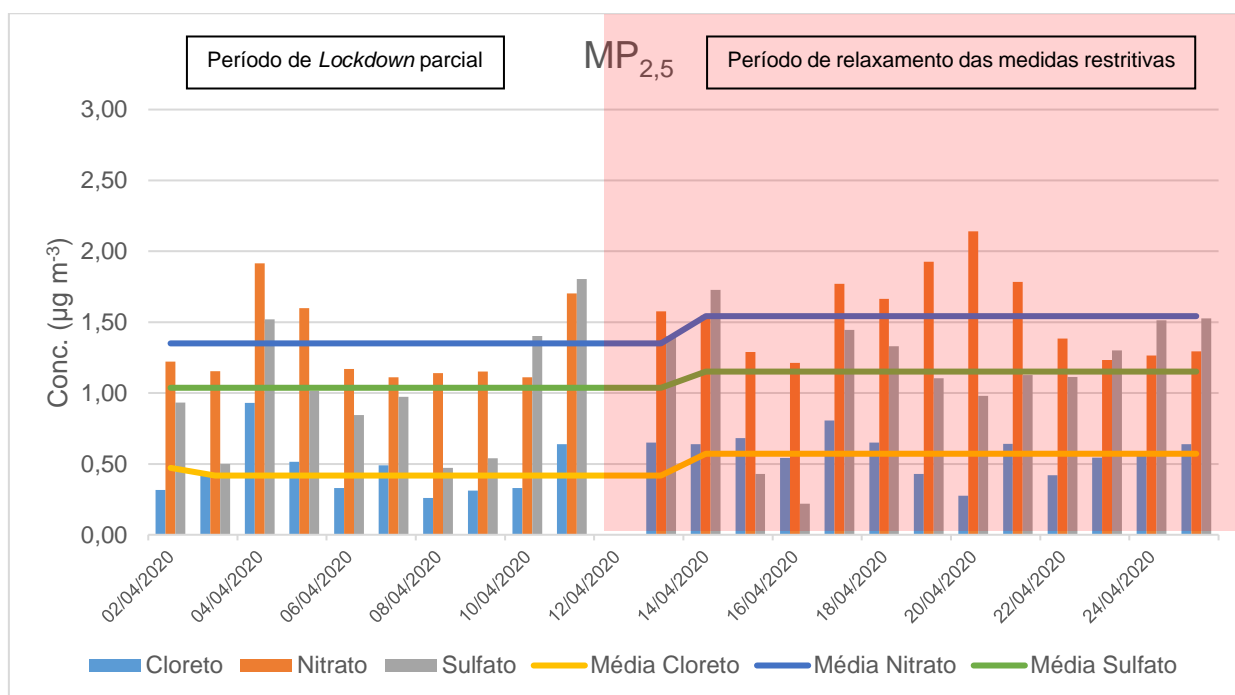
Fonte: O próprio autor

Gráfico 11: Perfil diário de concentração dos ânions majoritários na fração $MP_{1,0}$ no interior do TOU no período de 02 a 24 de abril de 2020, Londrina-PR



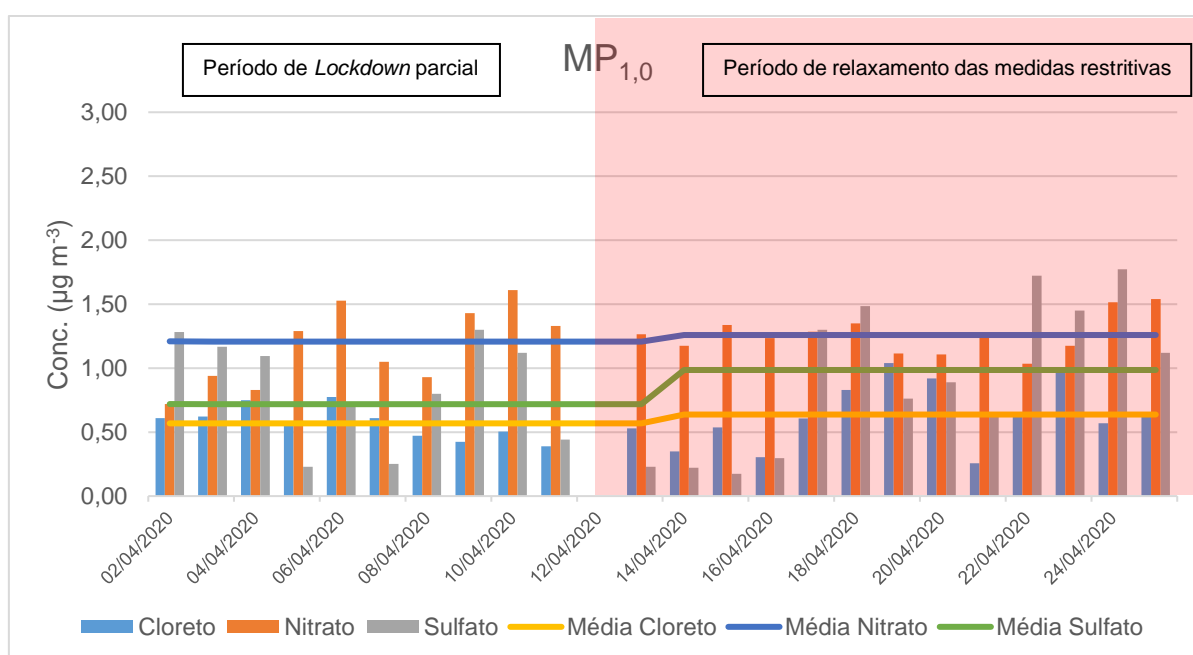
Fonte: O próprio autor

Gráfico 12: Perfil diário de concentração dos ânions majoritários na fração $MP_{2,5}$ no ambiente externo (MHL) no período de 02 a 24 de abril de 2020, Londrina-PR



Fonte: O próprio autor

Gráfico 13: Perfil diário de concentração dos ânions majoritários na fração $MP_{1,0}$ no ambiente externo (MHL) no período de 02 a 24 de abril de 2020, Londrina-PR



Fonte: O próprio autor

Considerando os períodos de restrição (02 a 11/04) e a reabertura das atividades comerciais e industriais (12 a 24/04), todos os ânions demonstraram um pequeno aumento em suas concentrações. Com enfoque na fração fina, houve variação de 10 a 17% dos íons nas amostras obtidas no pátio do MHL e de 11 a 23% nas amostras obtidas no inteiro do terminal. A tabela 8 apresenta a variação positiva dos íons comparando os dois períodos.

Tabela 8: Variação positiva (%) da concentração iônica nas frações MP_{1,0} e MP_{2,5} comparando os períodos de restrição e retorno às atividades em função da pandemia de Covid-19 em Londrina-PR. Período de 02 a 24 de abril de 2020

Espécie	MHL		TOU	
	MP _{2,5}	MP _{1,0}	MP _{2,5}	MP _{1,0}
Cloreto	17	11	11	19
Nitrato	13	7	12	16
Sulfato	10	20	23	27

Fonte: O próprio autor

Observando os valores das frações 1,0 e 2,5 do MP coletadas no interior do terminal fica evidente o acréscimo das espécies iônicas em função do retorno às atividades e consequente aumento do número de ônibus em circulação, que desde o dia 23 de março de 2020 estava atuando com 30% da frota de ônibus. (LONDRINA, 2020)

No ambiente aberto, observa-se aumento na fração 2,5 para os íons cloreto e nitrato, enquanto sulfato teve maior aumento na fração 1,0. Nesta área, as fontes de emissão são mistas com contribuição da frota veicular, possíveis fontes estacionárias como queima de biomassa (lixo) e atividades de preparo de alimentos e ainda o transporte por massas de ar.

5. CONCLUSÕES

Foram obtidas 42 amostras no MHL e 39 no TOU, onde estas apresentaram concentrações médias de $MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$ respectivamente iguais a 18,3 e 16,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ no MHL e 14,3 e 17,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ no TOU. No MHL a fração de 1,0 micrometro do MP corresponde a 87% da fração de 2,5 micrometros, enquanto no TOU esta proporção é de 82%. Os resultados obtidos no TOU apresentaram uma pequena diminuição na concentração de $MP_{2,5}$ se comparado a trabalhos anteriores, entretanto, a razão entre $MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$ obteve um aumento de 1%.

O BC obteve um valor menor no sítio amostral da UTFPR quando se comparado ao MHL, pois encontra-se em um local mais afastado na cidade. Na UTFPR a média observada para o BC foi de 0,53 $\mu\text{g m}^{-3}$ enquanto no MHL foi de 0,76 e 0,66 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o $BC_{2,5}$ e $BC_{1,0}$ respectivamente. Observou-se em ambos os pontos de amostragem o aumento da concentração do BC subsequente ao relaxamento das medidas restritivas adotadas na cidade.

Dos íons analisados, o cloreto apresentou o menor valor de todos analisados. O nitrato apresentou valores maiores que o sulfato no MHL, enquanto no TUO esta relação se inverteu. Comparando campanhas realizadas com B6 e B12 no TUO, observou-se um aumento de 240% do cloreto, 174% do nitrato e 140% de sulfato no MP fino em um ambiente impactado por emissões de fontes quase únicas. Em estudos realizados em 2007 no MHL, obteve-se concentrações de cloreto, nitrato e sulfato 380, 770 e 330% respectivamente menores se comparadas com os valores obtidos em 2020.

Todos os analitos avaliados neste trabalho tiveram um acréscimo na concentração após o relaxamento das restrições. O MP teve um aumento médio de 31,5 e 27,4% nas frações de 1,0 e 2,5 respectivamente no ambiente externo. No Tou a variação foi de 40,1 e 34,2% para o $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ respectivamente. Para os ânions avaliados esse aumento foi menor, considerando a fração fina, observou-se concentrações de 10 a 17% maiores no TOU e de 11 a 23% no MHL.

As medidas adotadas pela administração da cidade de Londrina-PR, para o combate ao avanço da COVID-19, contribuiriam diretamente para a diminuição dos poluentes avaliados neste estudo. A interrupção das atividades industriais e do comercio implicaram na diminuição das fontes de emissão de poluentes atmosféricos.

REFERÊNCIAS

ARIMOTO R.; DUCE R.A.; SAVOIE D.L.; PROSPERO J.M.; TALBOT R.; CULLEN J.D.; TOMZA U.; Lewis N.F.; Ray B.J.; Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 101(D1), p. 2011-2023, 1996.

APPLE mobility trends. Disponível em: <https://www.apple.com/covid19/mobility>

BARRETO, C. OMS declara doença pelo novo coronavírus como pandemia. **Portal PEBMED**, Rio de Janeiro, 11 de Mar. de 2020. Disponível em: < <https://pebmed.com.br/oms-declara-doenca-pelo-novo-coronavirus-como-pandemia/> >. Acesso em: 15 de nov de 2020

BEAL, A.; BUFATO, C. A.; ALMEIDA, D. S. de; SQUIZZATO, R.; ZEMIANI, A.; VERNILO, N.; BATISTA, C. E.; SALVADOR, G.; BORGES, D. L.G.; SOLCI, M. C.. Inorganic Chemical Composition of Fine Particulates in Medium-Sized Urban Areas: a case study of brazilian cities. **Aerosol And Air Quality Research**, [S.L.], v. 17, n. 4, p. 920-932, 2017. Taiwan Association for Aerosol Research. <http://dx.doi.org/10.4209/aaqr.2016.07.0317>.

BEBER, L. C. C; GEWEHR, D. M.; CECCONELLO, L.; SULZBACHER, M. M.; HECK, T. G.; BERLEZI, E. M. Fatores de risco para doenças respiratórias em crianças brasileiras: Revisão **Integrativa**. p. 26–38, [s. d.]. <https://doi.org/10.33362/ries.v9i1.1660>

Bo, M.; Salizzoni, P.; Clerico, M.; Buccolieri, R. Assessment of Indoor-Outdoor Particulate Matter Air Pollution: A Review. **Atmosphere** 2017, 8, 136. <https://doi.org/10.3390/atmos8080136>

BRASIL, Resolução CONAMA nº491, de 19 de novembro de 2018. estabelece padrões de qualidade do ar. Publicado no D.O.U. de 21 novembro de 2018

BRASIL. MINISTÉRIO DA INFRAESTRUTURA. Frota veicular 2020 por UF – município e combustível. 2020. Disponível em: https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/arquivos-denatran/estatisticas/renavam/2020/dezembro/d_frota_por_uf_municipio_combustive_l_dezembro_2020.xlsx. Acesso em: 09 abr. 2021.

CALVO, A. I., ALVES, C., CASTRO, A., PONT, V., VICENTE, A. M., FRAILE, R., Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. **Atmospheric Research**, p. 120-121, 2013.

CHOW, J. C., J. G. WATSON, L. W. CHEN, W. P. ARNOTT, H. MOOSMULLER, K. K. FUNG. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols. (R831086). **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**. 26434.pdf, 38(16):4414-4422, (2004)

DAVIDSON, C. I.; PHALEN, R. F.; SOLOMON P. A.; Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review, **Aerosol Science and Technology**, 39:8, 737-749, DOI: 10.1080/02786820500191348

DANTAS, G.; SICILIANO, B.; FRANÇA, B.; DA SILVA, C. M.; ARBILLA, G. The impact of COVID-19 partial lockdown on the air quality of the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, vol. 729, p. 139085, 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.139085. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139085>.

DA SILVA, C.; LEMOS, B.; PINTO, J.; AMADOR, I.; SOLCI, M. *Black Carbon* Associated to PM1.0 and PM2.5: Mass Variation due to Combustion of Biodiesel/Diesel Blends (B5, B6, B7 and B8). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 786-792, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180209>

DOMINGO, J.L.; ROVIRA, J. Effects of air pollutants on the transmission and severity of respiratory viral infections. **Environmental Research**, vol. 187, no. May, p. 109650, 2020. DOI 10.1016/j.envres.2020.109650. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109650>

FINLAYSON-PITTS B. J.; PITTS, JR., J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications. **Academic Press**, 2000.

FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C. Caracterização do mp10 e mp2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de londrina. **Química Nova**, [s. l], v. 32, n. 7, p. 1750-1754, ago. 2019.

GUARIEIRO, L. L. N.; GUARIEIRO, A. L. N. Vehicle Emissions: what will change with use of biofuel?. **Biofuels - Economy, Environment And Sustainability**, [S.L.], 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/52513>.

GOMISCEK, B.; HAUCK, H.; STOPPERA, S.; PREINING, O. Spatial and temporal variations of PM1, PM2.5, PM10 and particle number concentration during the AUPHEP— project. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 38, p. 3917-3934, 2004

Google LLC. *Google COVID-19 Community Mobility Reports*. <https://www.google.com/covid19/mobility/> Acesso em: 10 abr. 21

HINDS, W. C.; Aerosol properties. In: Aerosols Handbook, Measurement, Dosimetry, and Health Effects. 1. ed. Los Angeles: **CRC Press**. 2005. p. 19 – 34.

He, C.; Hong, S.; Zhang, L.; Mu H.; Xin, A.; Zhou, Y.; Liu, J.; Liu, N.; Su, Y.; Tian, Y.; Ke, B.; Wang, Y.; Yang L.; Global, continental, and national variation in PM2.5, O3, and NO2 concentrations during the early 2020 COVID-19 lockdown, **Atmospheric Pollution Research**, v. 12, 2021, Pag. 136-145, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.02.002>.

HENNEBERGER, A.; ZAREBA, W.; IBALD-MULLI, A.; RÜCKERL, R.; CYRYS, J.; COUDERC, J.; MYKINS, B.; WOELKE, G.; WICHMANN, H.; PETERS, A. Repolarization Changes Induced by Air Pollution in Ischemic Heart Disease

Patients. **Environmental Health Perspectives**, [S.L.], v. 113, n. 4, p. 440-446, abr. 2005. Environmental Health Perspectives. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.7579>.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ (IAP), INVENTÁRIO ESTADUAL DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE POLUENTES (MP, CO, NOX, SOX) E PROPOSTA PARA REVISÃO E AMPLIAÇÃO DA REDE DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DO ESTADO DO PARANÁ, 2013. Disponível em: http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/INVENTARIO/INVENTARIO_E_STADUAL_DE_EMISSOES_ATM_versaofinal.pdf

KAROTTKI, D. G.; BEKÖ, G.; C., G.; MADSEN, A. M.; ANDERSEN, Z. J.; MASSLING, A.; K., MATTHIAS; E., T.; L., RIKKE; S., T.; MØLLER, P. H.; Loft, S. Cardiovascular and lung function in relation to outdoor and indoor exposure to fine and ultrafine particulate matter in middle-aged subjects. **Environment International**, 73, p. 372-381, 2014

KOMPALLI, S. K., BABU, S. S. MOORTHY, K. K., MANOJ, M. R. KRECL, P.; TARGINO, A.C.; KETZEL, M.; CIPOLI, Y.; CHARRES, I. Potential to reduce the concentrations of short-lived climate pollutants in traffic environments: A case study in a medium-sized city in Brazil. *Transportation Research Part D: **Transport and Environment***, vol. 69, p. 51–65, 2019. DOI 10.1016/j.trd.2019.01.032. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trd.2019.01.032>.

LAI, S.-C.; ZOU, S.-C.; CAO, J.-J.; LEE, S.-C.; HO, K.-F., Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 939-947, 2007.

LE QUÉRÉ, C.; JACKSON, R.B.; JONES, M.W.; SMITH, A.J.P.; ABERNETHY, S.; ANDREW, R.M.; DE-GOL, A.J.; WILLIS, D.R.; SHAN, Y.; CANADELL, J.G.; FRIEDLINGSTEIN, P.; CREUTZIG, F.; PETERS, G.P. Temporary reduction in daily global CO₂ emissions during the COVID-19 forced confinement. **Nature Climate Change**, vol. 10, no. 7, p. 647–653, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0797-x>.

LELIEVELD, J.; POZZER, A.; PÖSCHL, U.; FNAIS, M.; HAINES, A.; MÜNDEL, T. Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: A worldwide perspective. **Cardiovascular Research**, vol. 116, no. 11, p. 1910–1917, 2020. <https://doi.org/10.1093/cvr/cvaa025>.

LEMOS, B. L., **Ânions Inorgânicos E Black Carbon Em Material Particulado Proveniente Da Combustão De Mistura Diesel E Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2015.

TRABALHADORES do transporte coletivo de Londrina aprovam proposta para redução salarial e de jornada. **RPC Londrina**, 2020. Disponível em: <https://g1.globo.com/pr/norte-noroeste/noticia/2020/04/07/trabalhadores-do-transporte-coletivo-de-londrina-aprovam-proposta-para-reducao-salarial-e-de-jornada.ghtml>. Acesso em: 10 abr. 2021

MA, N.; BIRMILI, W.. Estimating the contribution of photochemical particle formation

to ultrafine particle number averages in an urban atmosphere. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 512-513, p. 154-166, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.009>.

MANIGRASSO, M.; PROTANO, C.; GUERRIERO, E.; VITALI, M.; AVINO, P. May SARS-CoV-2 Diffusion be favoured by Alkaline Aerosols and Ammonia Emissions? **Atmosphere**, vol. 11, no. 9, p. 1–10, 2020. <https://doi.org/10.3390/atmos11090995>.

MARTELLETTI, L.; MARTELLETTI, P. Air Pollution and the Novel Covid-19 Disease: a Putative Disease Risk Factor. **SN Comprehensive Clinical Medicine**, vol. 2, no. 4, p. 383–387, 2020. <https://doi.org/10.1007/s42399-020-00274-4>.

McMURRY, P. H. A Review of atmospheric aerosol measurements, **Atmospheric environment**, vol. 34, p. 1959-1999. 2000.

MIKOMA, S. L.; DA ROCHA, G. O.; REGIS, A. C. D.; DOMINGOS, J. S. S.; SANTOS, J. V. S.; DE ANDRADE, S. J.; CARVALHO, L. S.; DE ANDRADE, J. B., Major ions in PM_{2.5} and PM₁₀ released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. **Fuel**, v. 115, p. 109-117, 2014.

NAKADA, L.Y.; URBAN, R.C. COVID-19 pandemic: Impacts on the air quality during the partial lockdown in São Paulo state, Brazil. **Science of the Total Environment**, vol. 730, p. 139087, 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.139087. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139087>.

NARDOCCI, A.C.; FREITAS, C.U.; PONCE DE LEON, A.C.M.; JUNGER, W.L.; GOUVEIA, N. Poluição do ar e doenças respiratórias e cardiovasculares: estudo de séries temporais em Cubatão, São Paulo, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, vol. 29, no. 9, p. 1867–1876, Sep. 2013. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00150012>

Nicole L. Briggs, Christopher M. Long, CRITICAL REVIEW OF *BLACK CARBON* AND ELEMENTAL CARBON SOURCE APPORTIONMENT IN EUROPE AND THE UNITED STATES, **Atmospheric Environment**, V. 144, p. 409-427, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.002>.

Ning L.; Georas S., Alexis N., Fritz P., Xia T., Williams M. A., Horner E., Nel A., . A work group report on ultrafine particles (American Academy of Allergy, Asthma & Immunology): Why ambient ultrafine and engineered nanoparticles should receive special attention for possible adverse health outcomes in human subjects. **J allergy clin immunol**, 30, p. 1-11 2016.

Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., and Zhang, X.-Y.: Recommendations for reporting "*Black Carbon*" measurements, **Atmos. Chem. Phys.**, 13, 8365–8379, <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>, 2013

RAJAGOPALAN, S.; BROOK, R.D. Air pollution and type 2 diabetes: Mechanistic insights. **Diabetes**, vol. 61, no. 12, p. 3037–3045, 2012. <https://doi.org/10.2337/db12-0190>.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n.5, p. 771-780, 2004.

Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A. *et al.* Atmospheric particulate matter and air quality in the Mediterranean: a review. **Environ Chem Lett** 5, 1–7 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0071-0>

SANTOS, D. R. F., **Qualidade Do Ar Em Ambiente Interno E Externo Em Relação Ao Material Particulado Grosso E Fino Em Escola Pública**, (Mestrado em Química) – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2016.

SANTOS, D. R. F.; Mantovani, I. S.; Souza, J.; Solci, M. C. SAZONALIDADE DO MATERIAL PARTICULADO FINO E *BLACK CARBON* NO AR AMBIENTE DE LONDRINA/PARANÁ. **Brazilian Journal of Development**, Vol 6, no. 10, 2020. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n10-736>

SEINFELD, John H., PANDIS N., Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, 2. ed. **Spyros**, 2006.

SINGH, N.; MHAWISH, A.; BANERJEE, T.; GHOSH, S.; SINGH, R.s.; MALL, R.K.. Association of aerosols, trace gases and *Black Carbon* with mortality in an urban pollution hotspot over central Indo-Gangetic Plain. **Atmospheric Environment**, [S.L.], v. 246, p. 118088, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118088>.

SICILIANO, B.; DANTAS, G.; DA SILVA, C. M.; ARBILLA, G.; Increased ozone levels during the COVID-19 lockdown: analysis for the city of rio de janeiro, brazil. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 737, p. 139765, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139765>.

SINIMBÚ, F. Saúde confirma primeiro caso provável de coronavírus em Curitiba e espera exames de um segundo. **Bem Paraná**, Paraná, 11 de Mar. de 2020. Disponível em: < <https://www.bemparana.com.br/noticia/curitiba-registra-primeiro-caso-provavel-de-coronavirus#.X7Gz2mhKiUk>>. Acesso em: 15 de nov de 2020

OSTRO, B.; FENG, W.; BROADWIN, R.; GREEN, S.; LIPSETT, M. The Effects of Components of Fine Particulate Air Pollution on Mortality in California: results from calfine. **Environmental Health Perspectives**, [S.L.], v. 115, n. 1, p. 13-19, jan. 2007. Environmental Health Perspectives. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.9281>.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA. Ato executivo nº 22/2020, de 16 de março de 2020. Dispõe sobre a suspensão das atividades da UEL. [S. I.], 2020. Disponível em: http://www.uel.br/com/agenciaueldenoticias/index.php?arg=ARQ_not&id=30122. Acesso em: 7 jun. 2020

WANG, Y.; ZHUANG, G.; ZHANG, X.; HUANG, K.; XU, C.; TANG, A.; CHEN, J.; AN, Z., The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai. **Atmospheric Environment**, v. 40(16), p. 2935-2952, 2006

XU, L.; CHEN, X.; CHEN, J.; ZHANG, F.; HE, C.; ZHAO, J.; YIN, L., Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China. **Atmospheric Research**, v. 104–105, p. 264-272, 2012.

YAO, X.; CHAN, C.K.; FANG, M.; CADLE, S.; CHAN, T.; MULAWA, P.; HE, K.; YE, B., The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 36(26), p. 4223-4234, 2002

Zhang, L.; Luo, Z.; Li, Y.; Chen, Y.; Du, W.; Li, G.; Cheng, H.; Shen, G.; Tao, S, OPTICALLY MEASURED BLACK AND PARTICULATE BROWN CARBON EMISSION FACTORS FROM REAL-WORLD RESIDENTIAL COMBUSTION PREDOMINANTLY AFFECTED BY FUEL DIFFERENCES. **Environmental Science & Technology**, 55, n^o 1, p. 169 – 178, 2021. doi.org/10.1021/acs.est.0c04784

Zheng, X.; Zhang, S.; Wu, Y.; Zhang, K. M.; Wu, X.; Li, Z.; Hao, J.; Characteristics of *Black Carbon* emissions from in-use light-duty passenger vehicles, **Environmental Pollution**, Volume 231, Part 1, 2017, Pages 348-356, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.002>.

ANEXOS

ANEXO A

Soluções empregadas no procedimento analítico

Solução eluente (NaOH)

- a) Solução estoque de NaOH 9M: diluiu-se 36 g de NaOH em 100 mL de água ultrapura, armazenado em frasco plástico.
- b) Fase móvel NaOH 5 mmol L⁻¹: dilui-se 0,5 ml da solução estoque em 1 L de água ultrapura.

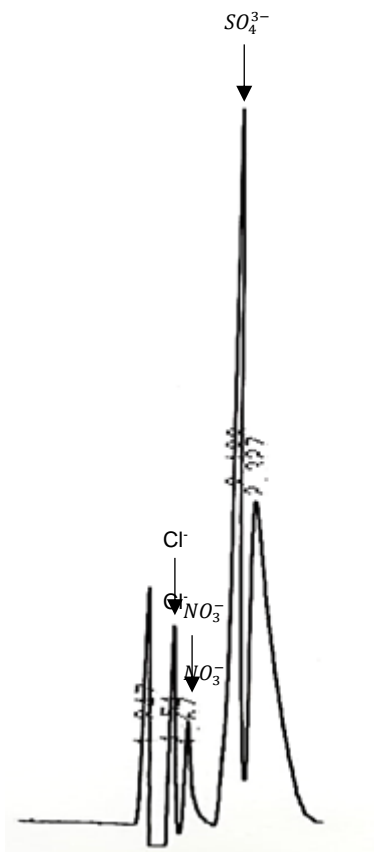
Solução regenerante (H₂SO₄)

- a) Solução estoque de H₂SO₄ 4,5 mol L⁻¹ foi diluído a partir de H₂SO₄ (97%) concentrado em 100 mL de água ultrapura.
- b) Solução regenerante H₂SO₄ 15,2 mmol L⁻¹ foi diluído 3,4 mL da solução estoque em 1 L de água ultrapura.

Soluções padrão

ANEXO B

Figura 5: Cromatograma obtido em uma amostra identificando os picos dos íons de interesse



Fonte: o próprio autor