



## Análise das componentes principais no processo de monitoramento ambiental

Amaury de SOUZA<sup>1</sup>, Débora Aparecida da Silva SANTOS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, Brasil

<sup>2</sup> Departamento de Enfermagem, Universidade Federal do Mato Grosso, Campus Rondonópolis, MT, Brasil  
E-mail: amaury.souza@ufms.br

Recebido em março/2018; Aceito em julho/2018.

**RESUMO:** O presente trabalho apresenta os resultados da medição das concentrações de ozônio, óxidos de nitrogênio (NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>) e SO<sub>2</sub> em ar ambiente em paralelo com o registro dos parâmetros meteorológicos: temperatura, radiação solar, umidade relativa, pressão barométrica, velocidade e direção do vento durante o ano de 2015. As medições foram efetuadas na estação de medição situada dentro do campus da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Os resultados são apresentados neste trabalho como valores médios em relação ao tempo do dia. Diversas correlações da concentração de ozônio vs. observação atmosféricas foram feitas, juntamente com a Análise de Componentes Principais. A análise estatística dos dados obtidos, com base na Análise de Componentes Principais (ACP), levou a que 73,2% da variância dos valores medidos pudessem ser descritos com quatro fatores. Foi determinado um alto grau de intercorrelação de NO<sub>x</sub>. Estes poluentes foram todos agrupados no fator 1 e 2, que descreveu 54,6% de variâncias dos valores medidos.

**Palavras-chave:** poluentes, ozônio, óxidos de nitrogênio.

### Principal component analysis in the environmental monitoring process

**ABSTRACT:** The present work presents the results of measuring the concentrations of ozone, nitrogen oxides (NO, NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>) and SO<sub>2</sub> in ambient air in parallel with the recording of meteorological parameters: temperature, solar radiation, relative humidity, barometric pressure, velocity and Wind direction during the year 2015. The measurements were taken at the measuring station located inside the campus of the Federal University of Mato Grosso do Sul. The results are presented in this work as mean values in relation to the time of day. Several correlations of the ozone concentration vs. Atmospheric observations were made along with Principal Component Analysis. Statistical analysis of the data obtained, based on Principal Component Analysis (PCA), led to 73.2% of the variance of the measured values could be described with four factors. A high degree of NO<sub>x</sub> intercorrelation was determined. These pollutants were all grouped in factor 1 and 2, which described 54.6% of variances of the measured values.

**Keywords:** pollutants, ozone, nitrogen oxides.

### 1. INTRODUÇÃO

A ocorrência de níveis elevados de ozônio troposférico (O<sub>3</sub>) é atualmente uma questão de interesse mundial devido à sua influência nociva sobre a saúde humana, culturas e ecossistemas derivados da sua natureza altamente oxidante (WHO, 2000; EEA, 2003). Os relatórios publicados pela Agência Europeia do Ambiente (AEA) indicam uma tendência global de aumentar as concentrações de ozônio nas regiões urbanas, especialmente na União Europeia e nos Estados Unidos. Esses relatórios também destacam a influência negativa do aumento da concentração de ozônio na saúde humana (EPA, 2009).

A tendência de aumentar as concentrações de ozônio também está sendo relatada em outras partes do mundo (ABDUL-WAHAB; AL-ALAWAI, 2002), ganhando cada vez mais atenção de cientistas e outros pesquisadores. Os episódios de aumento da concentração de ozônio no ar ambiente das zonas rurais são regularmente reportados. Isso está aumentando o risco de um desenvolvimento mais lento da produção agrícola nestas áreas aparentemente não-poluídas (GONZALES et al., 2010), bem como em regiões parcialmente industrializadas (CASTELL et al., 2010). O aumento da concentração de ozônio troposférico no ar

ambiente não é apenas um problema ambiental de um país; mas também apresenta uma fonte de problemas de saúde de sua população, bem como o aumento dos custos para a economia. Ao mesmo tempo, o aumento da concentração de ozônio troposférico representa um problema global que exige ações locais (PARNEL, 2006).

O ozônio, entretanto, é único entre os poluentes porque não é emitido diretamente no ar. É um poluente secundário que resulta de reações químicas complexas na atmosfera. É um fenômeno bem conhecido que o ozônio resulta da interação química complexa de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COVs) na presença de radiação Ultra Violeta (UV) (TRAINER et al., 2000, LENGYEL et al., 2004, DUAN et al., 2008). A variação na concentração de ozônio também está relacionada a algumas variáveis meteorológicas (temperatura do ar, direção do vento na superfície, velocidade e radiação global) (KLAUS et al., 2001).

O mecanismo da produção de ozônio troposférico ainda não é totalmente compreendido. Supõe-se que a relação NO<sub>2</sub> / NO e a concentração de ozônio estão correlacionadas. Desta forma, se a correlação for positiva, considera-se que o processo de produção de ozônio é "sensível a NO<sub>x</sub>". Nesse

caso, a razão COVs / NOx é grande, levando a uma tendência para que os NOx produzam ozônio (SHAO et al., 2009).

Por outro lado, se a razão COVs / NOx for pequena, então NOx tende a inibir a produção de ozônio (DUAN et al., 2008). Nesses casos, a produção global de ozônio depende do conteúdo de COVs e a concentração de ozônio é considerada como "sensível a COVs" (LENGYEL et al., 2004; SHAO et al., 2009). Alguns pesquisadores relataram a influência de SO2 e PM2.5 na concentração de ozônio (ODMAN TALAT et al., 2009), enquanto outros consideraram parâmetros meteorológicos (ABDUL-WAHAB; AL-ALAWAI, 2002; LENGYEL et al., 2004) e outras influências como fatores importantes.

Para permitir uma previsão eficiente do ozônio troposférico, como funções de outros poluentes, as suas concentrações e condições meteorológicas, que influenciam a produção de ozônio no ar ambiente, foram largamente reportadas e assim inúmeras tentativas de modelagem matemática foram realizadas, com base em métodos estatísticos. Estes métodos são aplicados a dados obtidos a partir de medições em tempo real da concentração de ozônio no ar ambiente. Para análise estatística deste tipo de dados, pode-se utilizar o método de Análise de Regressão Linear Múltipla (ARLM) (LENGYEL et al., 2004; MIHAJLOVIC et al., 2010; DJORDJEVIC et al. 2010).

Outras ferramentas potenciais para modelagem matemática são: Análise de Componentes Principais / Pontuação do Componente Principal Absoluto ACP / PCPA) (DUAN et al., 2008) e modelagem ACP (Análise de Regressão Múltipla - ARLM, Parcialmente Mínimos Quadrados -PMQ) (LENGYEL et al., 2004, DJURIC et al., 2010). Para as dependências complexas, os métodos de análise de regressão não-linear são amplamente utilizados, entre os quais as Redes Neurais Artificiais (RNAs) são frequentemente aplicadas (ABDUL-WAHAB; AL-ALAWAI, 2002; ŽIVKOVIC et al., 2010).

O monitoramento da qualidade do ar é um mecanismo decisivo nas políticas de controle ambiental por permitir determinar o nível de concentração dos poluentes no ar e, consequentemente, viabilizar o acompanhamento sistemático da qualidade do ar de determinada região, fornecendo subsídios para a avaliação e implantação de estratégias de controle.

Quando ocorre alteração e degradação do ar, comprometem-se os processos fotossintéticos e prejudica-se a vegetação terrestre e a aquática; são agredidos os ciclos do nitrogênio, oxigênio e carbono, ocasionando mudanças climáticas; há uma diminuição da intensidade da luz; a água e o solo mostram-se afetados; prejudicando a saúde do homem e dos animais.

SOUZA et al. (2013) determinaram que a poluição atmosférica contribui para o aumento de inúmeras patologias, além de contribuir sensivelmente para o incremento da taxa de morbidade/mortalidade. Para complicar ainda mais o problema, a poluição atmosférica é transfronteiriça, de forma que o próprio vento cuida de espalhá-la a grandes distâncias da sua fonte.

Quando se determina a concentração de um poluente na atmosfera mede-se o grau de exposição dos receptores (seres humanos, outros animais, plantas, materiais) como resultado final do processo de lançamento deste poluente na atmosfera por suas fontes de emissão e suas interações na atmosfera, do ponto de vista físico (diluição) e químico (reações químicas).

É importante frisar que, mesmo mantidas as emissões, a qualidade do ar pode mudar em função basicamente das condições meteorológicas que determinam uma maior ou menor diluição dos poluentes. É por isso que a qualidade do ar piora durante os meses de inverno, quando as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão dos poluentes. A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores.

As medições da concentração de ozônio no ar ambiente começaram em Campo Grande em 2014. No entanto, até à data não foi realizado um estudo abrangente sobre a sua gênese, nível de concentração e possíveis riscos que apresenta para a saúde humana, uma vez que as informações sobre as dependências do ozônio nesta região são limitadas (SOUZA et al. 2017; SOUZA et al., 2018).

O objetivo deste estudo foi obter uma visão sobre as concentrações de ozônio no nível do solo na região de Campo Grande, MS, uma importante região agroindustrial do Estado do Mato Grosso do Sul, com importante produção de culturas potencialmente sensíveis a esse poluente (como uva, vegetais, cereais e frutas) e onde existe um grande número de espécies protegidas. Um modelo do mecanismo químico foi aplicado para avaliar a sensibilidade da formação de ozônio sobre NOx e VOCs na região. Simultaneamente, foi explorada a repercussão que a concentração de ozônio pode ter na qualidade do ar e os seus potenciais efeitos na saúde humana e na vegetação.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Área de estudo e dados observacionais

Campo Grande é a capital do estado de Mato Grosso do Sul (MS) e está situada no sul da região Centro-Oeste do Brasil, no centro do Estado. Geograficamente, o município de Campo Grande se situa próximo da fronteira 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 km<sup>2</sup> e 2,26% da área total do Estado, com uma população de 860.000 habitantes e um IDH de 0,78. A área urbana totaliza 154,45 km<sup>2</sup>. Predomina o clima tropical com estação seca, com duas estações muito bem definidas: quente e úmida no verão e menos chuvosa e mais amena no inverno. Nos meses de inverno a temperatura pode cair bastante, em certas ocasiões a sensação térmica pode chegar a 0 °C, com geadas ocasionais e leves. A precipitação média é de 1.534 milímetros (mm) ao ano, com variações durante certos anos (para mais ou para menos). Os principais problemas de poluição na cidade são atribuídos ao tráfego de veículos, com a taxa de aumento da atividade de construção, para depósitos de lixo e ao uso de pequenos geradores devido à falta de energia elétrica e queimadas para limpeza de terrenos.

### 2.2. Conjunto de dados observacional

A qualidade do ar e as variáveis meteorológicas são monitoradas por uma estação automática operada pelo Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). A estação está situada no campus da UFMS, a uma distância de 8 km a oeste do centro da cidade. A principal fonte de poluição nessa área é a atividade de construção; por conseguinte não há fontes significativas de precursores de ozônio identificadas na área. Níveis de ozônio na área de Campo Grande são monitorados em uma base

regular desde 2004. O instrumento de medição foi instalado no topo de uma torre e as amostras de ar foram extraídas através dos tubos que estava a cerca de 2 m acima do solo. As concentrações de O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, irradiação ultravioleta (UV) e outros fatores meteorológicos (temperatura do ar ambiente, umidade relativa, velocidade do vento e direção do vento) foram medidas e nesse estudo foram utilizadas as observações do ano de 2015.

### 2.3. Medições e Instrumentação

Através do método de absorção de UV, enquanto NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> foram medidos com um analisador EC9841B NO / NO<sub>2</sub> / NO<sub>x</sub> que combina o controle do microprocessador com tecnologia de quimioluminescência em fase gasosa para fornecer medições precisas de NO / NO<sub>2</sub> / NO<sub>x</sub> na faixa de 0-20 ppm com uma detecção limite de <0,4 ppb. O NO foi calculado com NO<sub>x</sub> e NO<sub>2</sub> (NO = NO<sub>x</sub> - NO<sub>2</sub>).

### 2.4. Análise estatística

A análise estatística consistiu do cálculo das medidas de posição e dispersão das variáveis (médias horárias, mensais e anuais), elaboração de gráficos de linha, filtragem de médias móveis, análise de componentes principais (ACP), análise de cluster e coeficiente de correlação de Pearson.

A ACP é uma técnica multivariada de redução de dados na qual o objetivo principal é a construção de uma combinação linear das variáveis originais gerando novos componentes ortogonais que representam e captam a variabilidade do conjunto original de variáveis. Este método foi utilizado com o objetivo de reduzir o número de variáveis gerando novos componentes captando as dependências entre as variáveis (JOHNSON; WICHERN, 2002; MINGOTI, 2005), buscando assim uma relação natural, com análise de independência ou dependência, entre as variáveis.

Além disso, a ACP consiste no cálculo dos autovalores e respectivos autovetores de uma matriz de variâncias e covariâncias ou de uma matriz de coeficientes de correlação entre variáveis. Sendo esta última matriz mais adequada ao presente estudo em função das unidades de medidas desiguais e da variância apresentar grande diferença entre as variáveis (JOHNSON; WICHERN, 2002; MINGOTI, 2005; WILLKS, 2006). Sua aplicação ocorre por meio de uma transformação linear de “n” variáveis originais em “n” novas variáveis, de modo que a primeira nova variável (1a componente) seja responsável pela maior variação existente no conjunto de dados, e assim por diante, até que toda a variação do conjunto tenha sido captada (MINGOTI, 2005; WILLKS, 2006).

## 3. RESULTADOS

A faixa de temperatura do ar registrada durante o período de medição acima definido em 2015 foi de 6,4 °C a 33,8 °C, o valor estatístico médio foi de 17,8 °C. A velocidade de vento registrada variou de valores insignificantes, correspondendo a períodos de calma (valor mínimo 0,1 m/s) até um valor máximo de 7,6 m/s, o valor médio para o período de medição foi de 1,9 m/s. As direções predominantes do vento durante o período investigado foram: SE, 58%; NW, 31% e N, 11%, na orientação SE-NW da região de Campo Grande.

A pressão atmosférica variou de 903 mbar a 925,8mbar, com um valor médio de 913,8 mbar. A intensidade da radiação solar variou durante o ano de medição de 0 W/m<sup>2</sup> a 973,5 W/m<sup>2</sup>, com um valor médio estatístico de 126,90 W/m<sup>2</sup>. A umidade do ar variou de 14,9% a 98,5%, com um valor médio de 82,2%. As variações nas variâncias estavam dentro de limites satisfatórios para toda a montagem estatística, assim como o valor do desvio padrão. Isso indica que todas as variáveis se comportaram de acordo com distribuições normais (gaussianas) (Tabela 1).

As alterações diárias na concentração de ozônio apresentaram o seguinte padrão: a partir das 7:00 a concentração começou a aumentar, atingindo um valor máximo as 12:00 e às 16:00 e depois diminuía até as 20:00, após esse horário permaneceu constante até a manhã seguinte. Essa tendência foi a mesma ao longo do ano. Os resultados apresentados indicam que dois períodos podem ser definidos: o período de tempo chuvoso (outubro a abril) e o período de tempo seco (maio a setembro), dependendo do tempo de medições durante o dia. Deve-se enfatizar que os episódios de aumento das concentrações de ozônio foram registrados durante o ano de 2015: 0,03% valores medidos acima de 79 ppb, 7% dos valores entorno da media 16,1 ppb com um desvio de 9,79 com tendência de crescimento.

Os coeficientes de correlação de Pearson entre os poluentes atmosféricos e os parâmetros meteorológicos medidos durante o ano de 2015 são apresentados na Tabela 2. A análise estatística revelou a existência de uma correlação positiva significativa entre a concentração de ozônio e radiação, UV e temperatura (r=0,618; 0,625 e 0,642 para p<0,001). Existe uma correlação negativa significativa entre a concentração de ozônio e a umidade relativa (r=-0,703; p<0,001). A dependência da concentração de ozônio com a radiação solar, temperatura e umidade relativa, como os preditores mais importantes influenciando a variação de seu conteúdo no ar ambiente, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1. Estatística descritiva das variáveis estudadas no ano de 2015.  
Table 1. Descriptive statistics of the variables studied in the year 2015.

|             | SO <sub>2</sub> | NO   | NO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> | OX    | O <sub>3</sub> | Temp  | Umid  | Press  | VV   | DV     | RadG   | UV    |
|-------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|-------|----------------|-------|-------|--------|------|--------|--------|-------|
| Média       | 1,69            | 7,05 | 10,5            | 12,7            | 21,75 | 16,1           | 17,79 | 82,15 | 913,77 | 1,9  | 146,43 | 126,91 | 5,21  |
| Desv Pad    | 0,02            | 0,12 | 4,9             | 0,15            | 0,12  | 0,1            | 0,05  | 0,2   | 0,12   | 0,01 | 0,8    | 2,27   | 0,08  |
| Mínimo      | 0               | 0    | 0               | 0               | 0     | 1              | 6,4   | 14,9  | 903    | 0,1  | 4,3    | 0      | 0     |
| Máximo      | 46,6            | 165  | 42867           | 165             | 95,4  | 79,7           | 33,8  | 98,5  | 925,8  | 7,6  | 354    | 973,5  | 40,26 |
| Observações | 8771            | 8771 | 8771            | 8771            | 8771  | 8771           | 8771  | 8771  | 8771   | 8771 | 8771   | 8771   | 8771  |

Tabela 2. Coeficientes de correlação de Pearson entre os poluentes atmosféricos e os parâmetros meteorológicos durante o ano de 2015.  
Table 2. Pearson correlation coefficients between atmospheric pollutants and meteorological parameters during the year 2015.

|                 | O <sub>3</sub> | SO <sub>2</sub> | NO     | NO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> | OX      | Temp   | Umid   | Press  | VV    | DV    | RadG  |
|-----------------|----------------|-----------------|--------|-----------------|-----------------|---------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| SO <sub>2</sub> | -0,032         | *               | *      | *               | *               | *       | *      | *      | *      | *     | *     | *     |
| NO              | -0,312         | 0,099           | *      | *               | *               | *       | *      | *      | *      | *     | *     | *     |
| NO <sub>2</sub> | -0,103         | 0,156           | 0,174  | *               | *               | *       | *      | *      | *      | *     | *     | *     |
| NO <sub>x</sub> | -0,305         | 0,148           | 0,914  | 0,559           | *               | *       | *      | *      | *      | *     | *     | *     |
| OX              | 0,855          | 0,053           | -0,192 | 0,428           | 0,015           | *       | *      | *      | *      | *     | *     | *     |
| Temp            | 0,642          | 0,042           | -0,150 | 0,111           | -0,080          | 0,641   | *      | *      | *      | *     | *     | *     |
| Umid            | -0,703         | -0,023          | 0,032  | -0,005          | 0,024           | -0,642  | -0,743 | *      | *      | *     | *     | *     |
| Press           | -0,082         | 0,080           | 0,097  | -0,166          | 0,013           | -0,161  | -0,358 | 0,019  | *      | *     | *     | *     |
| VV              | 0,456          | 0,029           | -0,281 | -0,120          | -0,286          | 352,000 | 0,249  | -0,257 | -0,034 | *     | *     | *     |
| DV              | 0,115          | -0,045          | -0,181 | -0,219          | -0,242          | -0,010  | -0,001 | -0,049 | -0,047 | 0,070 | *     | *     |
| RadG            | 0,618          | 0,035           | -0,037 | -0,050          | -0,052          | 536,000 | 0,637  | -0,729 | -0,010 | 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 |

Tabela 3. Fatores extraídos por ACP sobre os dados de concentração de poluentes dentro da área estudada, que representaram 64,9% da variância total explicada.

Table 3. Factors extracted by ACP on pollutant concentration data within the study area, which represented 64.9% of the total variance explained.

|             | O <sub>3</sub> | SO <sub>2</sub> | NO     | NO <sub>2</sub> | Nox    | OX     | Temp   | Umid   | Press  | VV     | DV    | RadG   | UV     | Variância | %Var  |
|-------------|----------------|-----------------|--------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-----------|-------|
| PC1         | 0,834          | 0,064           | -0,086 | 0,004           | -0,071 | 0,760  | 0,803  | -0,020 | -0,044 | 0,393  | 0,051 | 0,903  | 0,91   | 4,5256    | 0,348 |
| PC2         | 0,292          | -0,007          | -0,867 | -0,671          | -0,963 | -0,029 | 0,021  | 0,049  | -0,084 | 0,379  | 0,137 | -0,050 | -0,032 | 2,4519    | 0,190 |
| PC3         | -0,165         | -0,255          | 0,269  | -0,565          | -0,050 | -0,500 | -0,315 | -0,888 | 0,685  | -0,115 | 0,380 | 0,179  | 0,161  | 1,4618    | 0,112 |
| Communality | 0,808          | 0,069           | 0,832  | 0,770           | 0,936  | 0,828  | 0,744  | 0,791  | 0,478  | 0,311  | 0,166 | 0,851  | 0,856  | 8,4392    |       |

Utilizando o método de extração de Análise de Componentes Principais (ACP) com rotação de Varimax e normalização de Kaiser, e análise de Cluster obtido pelo método de WARD, foram obtidos treze fatores principais que explicaram 92,1% da variância total (Tabela 3) e três grupos homogêneos pelo agrupamento (Figura 1). O fator 1/grupo 1 (34,8% da variância explicada) consistiu do O<sub>3</sub>, OX, temperatura, velocidade dos ventos, radiação solar e o UV, com intercorrelações positivas. O fator 2/grupo 2 (18,5% da variância explicada) agrupa os parâmetros NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, que possuem altos valores de coeficientes de correlação com o ozônio. O fator 3/grupo 3 (10,4% da variância explicada) a SO<sub>2</sub>, direção dos ventos, umidade do ar e pressão. Assim também foi formatada a matriz da CPs, através do método da rotação do tipo varimax e da normalização do tipo Kaiser que apresentou três CPs (Tabela 3).

Para o grupo 1 as análises de regressão foram obtidos os valores a partir da equação de regressão:

$$O_3 = - 2,75 + 0,601 OX + 0,0991 TEMP + 1,48 VV + 0,00523 RADG + 0,102 UV \quad (1)$$

Com:

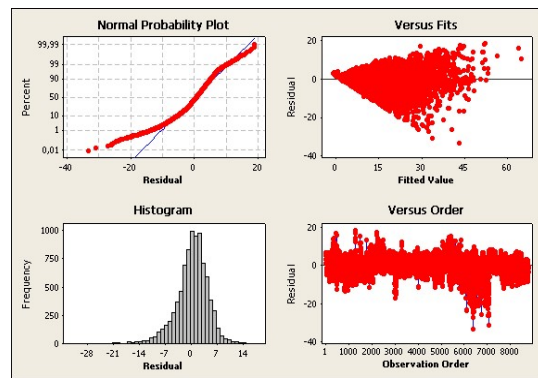
$$S = 4,46552 \quad R-Sq = 79,2\% \quad R-Sq(adj) = 79,2\% \\ ERRO=3,36 \quad ERM=0,17 \quad MAE=2,87 \quad MBE=1,29 \quad (2)$$

Para o grupo 2 as análises de regressão foram obtidos os valores a partir da equação de regressão:

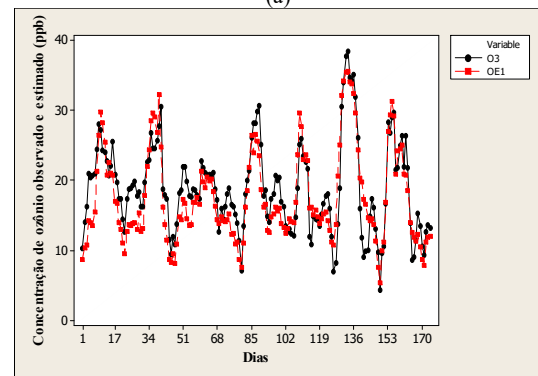
$$O_3=18,4+87,6NO+87,8NO_2-87,9NO_x \quad (3)$$

Com:

$$S = 9,28521 \quad R-Sq = 10,0\% \quad R-Sq(adj) = 10,0\% \\ ERRO=6,76 \quad ERM=0,27 \quad MAE=4,98 \quad MBE=2,10 \quad (4)$$



(a)



(b)

Figura 1. Desvios residuais e valores observados em função dos valores ajustados, histograma da variável resposta para o modelo de ajuste do ozônio em função do ano estudado (a). Valores do ozônio observados e estimados pelo modelo, dias testados nos 90 dias em Campo Grande para o modelo 1 (b). Campo Grande-MS-Brasil.

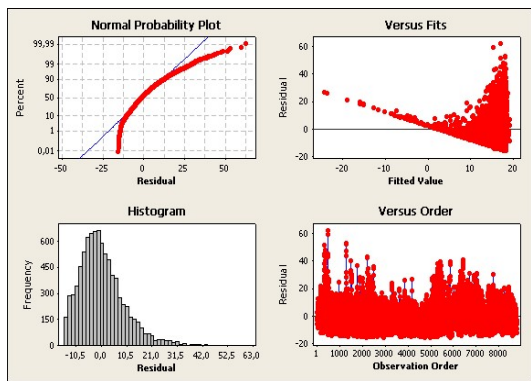
Figure 1. Residual deviations and values observed as a function of the adjusted values, histogram of the response variable for the ozone adjustment model as a function of the year studied (a). Ozone values observed and estimated by the model, days tested at 90 days in Campo Grande for model 1 (b). Campo Grande-MS-Brazil.

Para o grupo 3 as análises de regressão foram obtidos os valores a partir da equação de regressão:

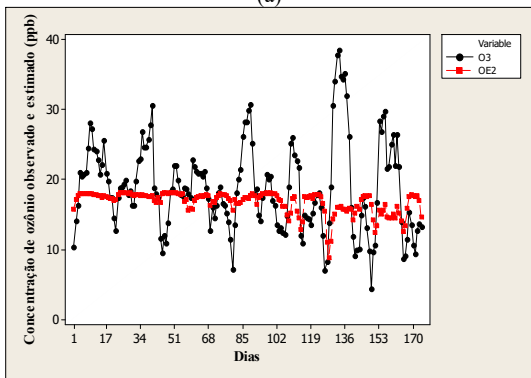
$$O_3 = 233 - 0,209 SO_2 - 0,374 UMID - 0,205 PRESS + 0,00994 DV \quad (5)$$

Com:

$$S = 6,87539 \quad R-Sq = 50,7\% \quad R-Sq(adj) = 50,6\% \\ ERRO=4,52 \quad ERM=0,21 \quad MAE=3,67 \quad MBE=2,08 \quad (6)$$



(a)



(b)

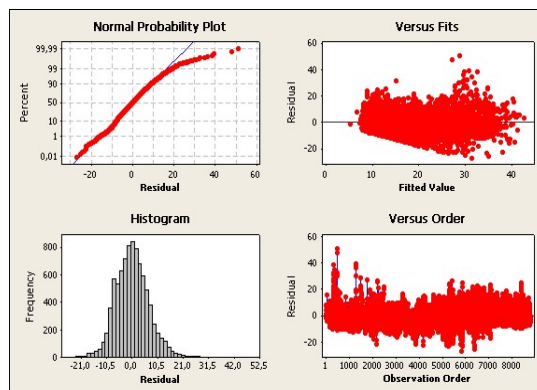
Figura 2. Desvios residuais e valores observados em função dos valores ajustados, histograma da variável resposta para o modelo de ajuste do ozônio em função do ano estudado (a). Valores do ozônio observados e estimados pelo modelo, dias testados nos 90 dias em Campo Grande para o modelo 2 (b). Campo Grande-MS-Brasil.

Figure 2. Residual deviations and values observed as a function of the adjusted values, histogram of the response variable for the ozone adjustment model as a function of the year studied (a). Ozone values observed and estimated by the model, days tested at 90 days in Campo Grande for model 2 (b). Campo Grande-MS-Brazil.

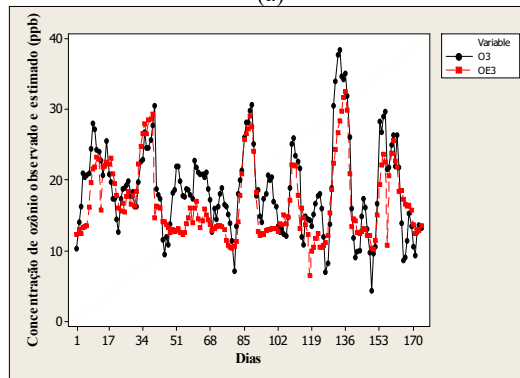
Para confirmar a produção local de oxidantes, a concentração de ozônio ambiente foi plotada contra a variação da razão  $NO_2 / NO$  na estação de medição (Figura 4). Conforme mostrado na Figura 4, a concentração de ozônio e a proporção de  $NO_2 / NO$  aumentaram simultaneamente, sugerindo formação de ozônio no processo de fotólise de  $NO_2$ .

A principal reação fotoquímica da produção de ozônio na troposfera pode ser apresentada como:  
 $NO_2 \square O_2 \square NO \square O_3$  (Eq. 7)

Assim, a concentração de ozônio na troposfera pode ser calculada usando a equação:  
 $[O_3] \square K \square [NO_2] \square [O_2] / [NO]$  (Eq. 8)  
 Onde K é a constante de equilíbrio.



(a)



(b)

Figura 3. Desvios residuais e valores observados em função dos valores ajustados, histograma da variável resposta para o modelo de ajuste do ozônio em função do ano estudado (a). Valores do ozônio observados e estimados pelo modelo, dias testados nos 90 dias em Campo Grande para o modelo 3 (b). Campo Grande-MS-Brasil.

Figure 3. Residual deviations and values observed as a function of the adjusted values, histogram of the response variable for the ozone adjustment model as a function of the year studied (a). Ozone values observed and estimated by the model, days tested at 90 days in Campo Grande for model 3 (b). Campo Grande-MS-Brazil.

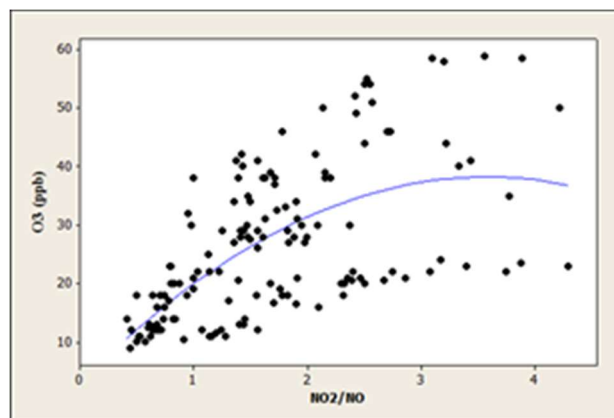


Figura 4. Relação entre a razão  $NO_2 / NO$  e a concentração de  $O_3$  na estação de medição. Campo Grande-MS-Brasil.

Figure 4. Relation between the  $NO_2 / NO$  ratio and the  $O_3$  concentration in the measuring station. Campo Grande-MS-Brazil.

Aumentar a relação  $NO_2 / NO$  (Figura 4) indica a possibilidade de produção de ozônio. De acordo com a reação (1), quando a relação  $NO_2 / NO$  atinge um valor na gama de 3 a 4, a concentração de ozônio tende assintoticamente para um valor de 35 ppb. Conseqüentemente, o ozônio produzido pelo mecanismo definido pela equação (1) é limitado a este valor.

Os resultados obtidos neste estudo também revelaram que, com concentrações crescentes de  $NO_x$ , a concentração

de ozônio diminuiu (Figura 4). Isto indica a complexidade das reações que ocorrem no ar ambiente da região de Campo Grande.

Considerando que a análise ACP agrupou NO<sub>x</sub> no mesmo fator (Fator 2/Grupo 2), com 18,5% da variância explicada, não é possível separar claramente a sensibilidade da produção de ozônio aos NO<sub>x</sub> (Figura 5).

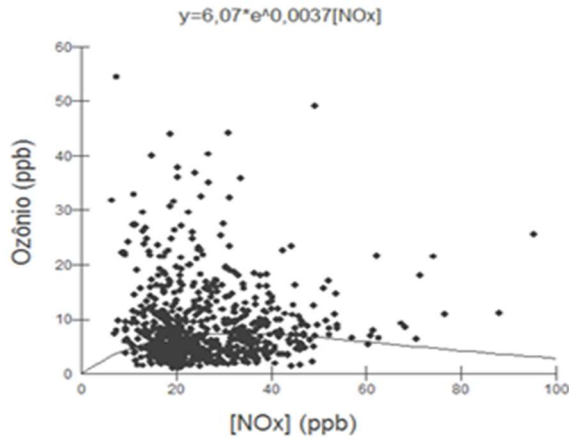


Figura 5. Dependências não-lineares da concentração de ozônio nas concentrações de NO<sub>x</sub>. Campo Grande-MS-Brasil.

Figure 5. Nonlinear dependencies of ozone concentration at NO<sub>x</sub> concentrations. Campo Grande-MS-Brazil.

#### 4. DISCUSSÃO

Numerosas investigações indicaram que a concentração de ozônio no ar ambiente é dependente das concentrações de NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> (DUAN et al., 2008, SHAO et al., 2009, GONZALES et al., 2010). As medições automáticas das concentrações de ozônio durante o ano de 2015 revelaram que a sua concentração variava entre 1,0 ppb a 79,7 ppb, com uma média de 16,1 ppb (com uma confiabilidade estatística de 2σ). Os valores diários médios do ozônio durante o ano de 2015 são apresentados na Tabela 1.

Os resultados obtidos têm a mesma tendência, com valores de 25 a 30% maiores medidos durante a primavera e o verão, o que é importante para o crescimento da vegetação. Estes valores estão de acordo com aqueles medidos nas cidades localizadas no Delta do Rio das Pérolas (China) (SHAO et al., 2009). Os valores médios mensais de NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, para o referido período foram: 7 ppb; 6 ppb e 13 ppb, respectivamente.

Os valores obtidos do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) para as dependências da concentração de ozônio na radiação solar, temperatura e umidade relativa são 0,38; 0,41 e 0,49, respectivamente. Estes valores indicam grandes influências catalíticas de todos os três parâmetros na produção troposférica de ozônio. Estes resultados estão dentro do mesmo intervalo de correlação que os relatados descritos por GONZALES et al., (2010).

As concentrações de SO<sub>2</sub>; NO e NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> estão em 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 para o O<sub>3</sub> uma correlação positiva ( $r = 0,855$  e  $p < 0,001$ ), os resultados obtidos estão de acordo com os resultados relatados por LENGYEL et al., (2004). Por outro lado, suas correlações com NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> 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 2 mostra os coeficientes de correlação entre as concentrações dos poluentes (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub>, CO, O<sub>3</sub>, OX) e os parâmetros meteorológicos para o local de Campo Grande. Foram encontradas correlações positivas ( $> 0,5$ ) entre os óxidos de nitrogênio (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>), evidenciando que esses poluentes tinham a mesma fonte e confirmando a influência de fontes móveis. Os óxidos de nitrogênio (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) apresentaram correlação significativa com o ozônio ( $< 0,5$ ), embora inversa.

Por ser um poluente fotoquímico, o ozônio também teve uma correlação significativa com a radiação solar e a temperatura. Essas relações de ozônio também têm sido relatadas no estudo de PUDASAINEE et al. (2006). Além disso, os resultados do presente estudo mostraram correlação O<sub>3</sub> com a radiação solar e a temperatura ambiente, indicando a influência dos processos fotoquímicos neste poluente em áreas urbanas (HAN et al., 2011).

A velocidade do vento mostrou uma correlação significativa com o ozônio e uma correlação inversa com os óxidos de nitrogênio (Tabela 2). Esta relação é explicada pelo fato de que uma velocidade de vento mais alta (exceto para ventos muito fortes) aumenta a dispersão e 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. Estes dados mostram concordância com o estudo de JONES et al. (2014).

As correlações de óxidos de nitrogênio (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>), com umidade relativa (Tabela 2) 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 destes poluentes (fundo). Estes resultados são semelhantes aos relatados em outros estudos (MAVROIDIS; ILIA, 2012).

Além disso, a Tabela 2 mostra a correlação negativa obtida de O<sub>3</sub> com a umidade relativa. Esta relação pode ser explicada pelo fato de que quando a umidade relativa aumenta os principais caminhos fotoquímicos para a remoção de O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> sendo esgotado por deposição úmida (NISHANTH et al., 2012).

Também pelo fato de que ambos (ozônio e umidade relativa) 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.

Os óxidos de nitrogênio (principalmente NO<sub>2</sub>) apresentaram uma correlação negativa e positiva ( $< 0,5$ ) com a temperatura, respectivamente. Esta relação pode ser explicada pelo fato de que NO<sub>x</sub> favorece a produção de O<sub>3</sub> na

presença de luz solar e altas temperaturas (JACOB; WINNER, 2009).

Os resultados apresentados na Figura 2 indicam que uma concentração de ozônio de 35 ppb é alcançada quando a relação  $\text{NO}_2 / \text{NO}$  está na gama de 3 a 4, com um  $R^2 = 37,5$ . Isto sugere a existência de apenas uma pequena influência de  $\text{NO}_x$  na reação fotoquímica na produção do ozônio. No caso de uma influência dominante dos  $\text{NO}_x$  na produção de ozônio, esta proporção estaria na gama de 5 a 15 (SHAO et al., 2009).

A produção de ozônio é certamente reforçada com o aumento do nível de  $\text{NO}_x$  até ao ponto em que a reação  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M}$  compete nas concentrações de hidrocarbonetos. A diminuição das concentrações de  $\text{NO}_x$  pode estimular a produção de ozônio. Isso também foi demonstrado pelos resultados obtidos neste estudo, onde a concentração de ozônio aumentou com a diminuição do nível de  $\text{NO}_x$ . Esta conclusão baseia-se no fato de os COV estarem envolvidos em reações fotoquímicas e interação com  $\text{NO}_x$  a partir de fontes de emissão antropogênicas (TRAINER et al., 2000). Os COVs, além de ter origem antropogênica: automóveis, indústria e máquinas agrícolas, também podem ser originários da vegetação.

Os episódios das concentrações de ozônio detectados nesta pesquisa foram frequentemente associados a um aumento na temperatura do ar e significativamente maiores proporções de  $\text{NO}_2 / \text{NO}$ , o que indicou um aumento na presença de  $\text{NO}_2$  não atribuível às emissões de tráfego dentro da área. Isso pode estar relacionado a um aumento da fotoprodução de ozônio, sendo a temperatura a provável substituta de outros parâmetros meteorológicos que condicionam a formação do poluente (GONZALES et al., 2010).

As principais fontes e emissão de  $\text{NO}_x$  na região investigada no MS são principalmente antropogênicas. Estes são os gases emitidos pelos escapamentos dos automóveis, que são encontrados na maior parte com o tipo mais velho de motores a diesel. Por outro lado, a frequência do tráfego está se tornando cada vez maior a cada ano. Além disso, fontes consideráveis de poluição são os complexos agroindustriais e a refinaria de petróleo em Corumbá, cidade que fica a cerca de 300 quilômetros de Campo Grande. Perfurações de gás natural e petróleo também estão localizadas nesta região.

Todas estas fontes podem influenciar amplamente em um aumento na concentração de ozônio no ar ambiente. As emissões naturais originam-se da vegetação, que está presente em grande parte nesta região considerando sua tradição agrícola. Os níveis e a concentração de ozônio troposférico representam grandes riscos potenciais para a saúde humana e a vegetação na região investigada. Considerando o fato de que este é basicamente terreno de planície, esse risco também pode ser transferido para regiões vizinhas.

Quanto a validação do modelo, o gráfico de dispersão dos valores observados e estimados das concentrações de ozônio está apresentado nas Figuras 1 a 3. Estas figuras mostram que a concordância entre os dados previstos e observados é muito bom, com exceção do modelo 2. Os resultados do modelo desenvolvido são avaliados em relação aos dados de ozônio observacionais com a estimativa de vários índices estatísticos que têm sido utilizados em estudos por (POUPKOU et al., 2009). Estes índices são os índices de performance que

ilustram a presença de preditores significativos; R reflete a relação linear entre os valores dos observados e os previstos refletem o grau em que o modelo de previsões são livres de erro. Seus valores revelam também que o valor entre o observado e o previsto de concentração de ozônio possui um bom ajuste para o modelo 1 e 3.

Esta conclusão é apoiada pelo elevado valor do coeficiente de correlação R, que é igual a 0,79 para o modelo 1; 0,10 (correlação baixa) para o modelo 2 e 0,59 para o modelo 3. Este resultado indica que o modelo desenvolvido é capaz de explicar 64,9% da variabilidade da concentração de ozônio. Esta conclusão também é verificada pelo elevado valor de índice de acordo que é igual a 0,96, o que é considerado ser mais imparcial, uma vez que é baseada em diferenças do quadrado entre os valores previstos e os observados.

## 5. CONCLUSÕES

As altas concentrações medidas de ozônio estão correlacionadas com as atividades antropogênicas na região de Campo Grande durante todo o ano, e especialmente no período de crescimento da vegetação. As concentrações de ozônio medidas no ar ambiente estavam abaixo dos limiares prescritos pelas normas da Resolução CONAMA para a proteção da saúde humana e da vegetação.

Os resultados apresentados neste trabalho indicam a necessidade de registro contínuo dos episódios de aumento da concentração de ozônio e de tomar as precauções necessárias para reduzir a emissão de  $\text{NO}_x$  nessa região. As concentrações de  $\text{NO}_x$  influenciam a produção fotoquímica de ozônio, o que, na faixa aumentada de concentrações, representa um risco potencial para a saúde humana e a para a vegetação.

Outras investigações focadas numa avaliação dos efeitos reais do ozônio sobre estes receptores devem ser realizadas na área. O transporte de poluentes de médio a longo alcance poderia desempenhar um papel importante no que diz respeito aos níveis de ozônio, o que exigiria uma avaliação mais aprofundada.

## 6. REFERÊNCIAS

- ABDUL-WAHAB, S. A.; AL-ALAWI, S. M. Assessment and prediction of tropospheric ozone concentration levels using artificial neural networks. **Environmental Modelling & Software**, Oxford, v. 17, n. 3, p. 219-228, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1364-8152\(01\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S1364-8152(01)00077-9)
- AGUDELO-CASTAÑEDA, 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**, Oxford, v. 70, p. 254-262, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.029>
- CASTELL, N.; MANTILLA, E.; SALVADOR, R.; STEIN, A. F.; MILLAN, M. Photochemical model evaluation of the surface ozone of a power plant in a heavily industrialized area of southwestern Spain. **Journal of Environmental Management**, London, v. 91, n. 3, p. 662-676, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.09.030>

- DJORDJEVIĆ, P., MIHAJLOVIĆ, I., ŽIVKOVIĆ, Ž. Comparison of linear and nonlinear statistics methods applied in industrial process modeling procedure. **Serbian Journal of Management**, v. 5, n. 2, p. 189-198, 2010.
- DJURIC, I.; DJORDJEVIC, P.; MIHAJLOVIC, I.; NIKOLIC, D. J.; ZIVKOVIC, Z. Prediction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leaching recovery in the Bayer process using statistical multilinear regression analysis. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, Bor, v. 46, n. 2, p. 161-169, 2010. DOI: <https://doi.org/10.2298/JMMB1002161D>
- DUAN, J.; TAN, J.; YANG, L.; WU, S.; HAO, J. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. **Atmospheric Research**, Amsterdam, v. 88, n. 1, p. 25-35, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.09.004>
- EEA Europe's environment: The third assessment. **Environmental Assessment Report**. n. 10. Copenhagen: European Environmental Agency, 2003.
- EPA Environmental Protection Agency. **Provisional assessment of recent studies on health and ecological effects on ozone exposure**. EPA/600/R-09/101. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 2009.
- GONZALES, L.; BERMEJO, R.; ASUNCON-PARRA, M.; ELUSTONDO, D.; GARRIGO, J.; SANTAMARIA J. M. Rural O<sub>3</sub> levels in the Middle Ebro Basin during plant growing season. **Water Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 206, n. 1-4, p. 23-34, 2010. DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/s11270-009-0082-0>
- HAN, B. W.; HUNG, J. H.; WENG, Z.; ZAMORE, P. D.; AMERES, S. L. The 3'-to-5' Exoribonuclease Nibbler Shapes the 3' Ends of MicroRNAs Bound to Drosophila Argonaute1. **Current Biology**, London, v. 21, n. 22, p. 1878-1887, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cub.2011.09.034>
- JACOB, D. J.; WINNER, D. A. Effect of Climate Change on Air Quality. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, n. 1, p. 51-63, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.051>
- JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. 5. ed. Prentice Hall: Upper Saddle River, 2002. 767 p.
- JONES, R. E.; HOOG, J. C. M.; KIRSTEIN, L. A.; KASEMANN, S. A.; HINTON, R.; ELLIOTT, T.; LITVAK, V. D. Temporal variations in the influence of the subducting slab on Central Andean arc magmas: evidence from boron isotope systematics. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 408, p. 390-401, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.10.004>
- KLAUS, D.; POTH, A.; VOSS, M. Ozone distributions in Mexico City using principal component analysis and its relation to meteorological parameters. **Atmosphere**, Mexico, v. 14, n. 4, p. 171-188, 2001.
- LENGYEL, A.; HEBERGER, K.; PAKSY, L.; BANHIDI, O.; RAJKO, R. Prediction of ozone concentration in ambient air using multivariate methods. **Chemosphere**, Oxford, v. 57, n. 8, p. 889-896, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.043>
- MIHAJLOVIĆ, I.; NIKOLIĆ, D. J.; ŠTRBAC, N.; ŽIVKOVIĆ, Ž. Statistical modeling in ecological management using the artificial neural networks (ANNs). **Serbian Journal of Management**, v. 5, n. 1, p. 39-50, 2010.
- MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de Métodos de Estatística Multivariados**. 1. ed. Minas Gerais: UFMG; 2005. 295 p.
- MAVROIDIS, I.; ILIA, M. Trends of NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations at three different types of air quality monitoring stations in Athens, Greece. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 63, p. 135-147, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.030>
- NISHANTH, T.; PRASEED, K. M.; KUMAR, M. K. S.; VALSARAJ, K. T. Analysis of Ground level O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> Measured at Kannur, India. **Journal of Earth Science & Climatic Change**, v. 3, n. 1, p. 111, 2012. DOI: <https://dx.doi.org/10.4172/2157-7617.1000111>
- ODMAN TALAT, M.; HU, Y.; RUSSELL, G. A.; HANEDAR, A.; BAYLAM, J. W.; BREVVVER, P. F. Quantifying the sources of ozone, fine particulate matter, and regional haze in the Southeastern United States. **Journal of Environmental Management**, London, v. 90, n. 10, p. 3155-3168, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.028>
- PARNEL, J. Reassessing the "think global act local" mandate: evaluation and synthesis. **Serbian Journal of Management**, v. 1, n. 1, p. 21-28, 2006.
- POUPKOU, A.; MELAS, D.; ZIOMAS, I.; SYMEONIDIS, P.; LISARIDIS, I.; GERASOPOULOS, E.; ZEREFOS, C. Simulated summertime regional ground-level ozone concentrations over Greece. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 196, n. 1-4, p. 169-181, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9766-0>
- PUDASAINEE, D.; SAPKOTA, B.; SHRESTHA, M. L.; KAGA, A.; KONDO, A.; INOUE, Y. Ground Level O<sub>3</sub> Concentrations and Its Association with NO<sub>x</sub> and Meteorological Parameters in Kathmandu Valley, Nepal. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 40, n. 40, p. 8081-8087, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.011>
- REDDY, K. K.; NAJA, M.; OJHA, N.; MAHESH, P.; LAL, S. Influences of the Boundary Layer Evolution on Surface Ozone Variations at a Tropical Rural Site in India. **Journal of earth system science**, Bangalore, v. 121, n. 4, p. 911-922, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12040-012-0200-z>
- SHAO, M.; ZHANG, Y.; ZENG, L.; TANG, X.; ZHANG, J.; ZHONG, L.; WANG, B. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO<sub>x</sub> in its production. **Journal of Environmental Management**, London, v. 90, n. 1, p. 512-518, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.12.008>
- SOUZA, A.; SCHUJMAN, E.; FACHEL, J. M. G.; FERNANDES, W. A. Indicadores Ambientais E Doenças Respiratórias Em Crianças. **Mercator**, Fortaleza, v. 12, n. 27, p. 101-109, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4215/RM2013.1227.0008>
- SOUZA, A.; ARISTONE, F.; KUMAR, U.; KOVAC-ANDRIC, E.; ARSI, M.; IKEFUTI, P. Analysis of the correlations between NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations in Campo Grande - MS, Brazil. **European Chemical**



- Bulletin**, Budapest, v. 6, n. 7, p. 284-291, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.17628/ecb.2017.6.284-291>
- SOUZA, A.; OLAOFE, Z.; KODICHERLA, S. P. K.; IKEFUTI, P.; NOBREGA, L.; SABBAAH, I. Probability Distributions Assessment For Modeling Gas Concentration In Campo Grande, Ms, Brazil. **European Chemical Bulletin**, Budapest, v. 6, n. 12, p. 569-578, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.17628/ecb.2017.6.569-578>
- TRANIER, M.; PARRISH, D. D.; GOLDAN, P. D.; ROBERTS, J.; FEHSENFELD, F. C. Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentration. **Atmosphere Environmental**, Oxford, v. 34, n. 12-14, p. 2045-2061, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00459-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00459-8)
- ZIVKOVIC, Z.; TORINA, A.; MITRA, R.; ALONGI, A.; SCIMECA, S.; KOCAN, K. M.; GALINDO, R. C.; ALMAZAN, C.; BLOUIN, E. F.; VILLAR, M.; NIJHOF, A. M.; MANI, R.; LA, B. G.; CARACAPPA, S.; JONGEJAN, F.; DE LA FUENTE, J. Subolesin expression in response to pathogen infection in ticks. **BMC Immunology**, v. 11, n. 7, 2010. DOI: <https://dx.doi.org/10.1186/1471-2172-11-7>
- WHO\_World Health Organization. **Air quality guidelines for Europe**. 2. ed. Copenhagen, Denmark: WHO Regional Publications, Regional Office for Europe, 2000. 288 p.
- WILKS, S. D. **Statistical Methods in the Atmospheric Sciences**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2006. 649 p.