

Artigo

Urbanização e os Desafios na Caracterização da Qualidade do Ar

Silva, C. M.; Arbilla, G.*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (6), no prelo. Data de publicação na Web: 7 de janeiro de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Urbanization and the Challenges in the Characterization of Air Quality

Abstract: The increase in urbanization, as well as the changes in consumption patterns, lead to an increase in the use of resources, waste generation, water pollution and a degradation in air quality since the 20th century. Air Quality monitoring and control have become a huge challenge, mainly in major cities. The physical and chemical processes in urban atmosphere are very complex and include ozone and other secondary pollutants formation. The relation between primary pollutants and ozone concentrations are nonlinear and depends on very complex chemical mechanisms and the atmospheric conditions, mainly temperature and solar radiation. In this work the most used methods for the determination of volatile organic compounds, which are ozone precursors and are not determined by automatic monitoring stations, it is also presented as well as an air quality model of simple implementation. Using the trajectory model OZIPR (Ozone Isopleth Package for Research), from US Environmental Protection Agency, together with SAPRC mechanism (Air Pollution Research Center), the ozone isopleths, curves with the maximum ozone concentrations, can be calculated for different initial concentrations of volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). From the obtained results it is possible to infer the main characteristics of ozone forming processes in urban ambient. The results also show the importance of obtaining all the meteorological and concentrations parameters, mainly CO, NO, NO_2 and O_3 , in a monitoring station as well as the concentration and VOCs speciation's in order to understand and explain ozone levels.

Keywords: Urban pollution; air monitoring; tropospheric ozone; volatile organic compounds; air quality model.

Resumo

A aceleração da urbanização, associada às mudanças nos padrões de consumo, tem levado a um acréscimo sem precedentes no uso dos recursos, geração de resíduos, poluição da água e deterioração da qualidade do ar a partir do século XX. O monitoramento e controle da qualidade do ar tem-se tornado um grande desafio, especialmente nas grandes cidades. Os processos químicos e físicos na atmosfera urbana são muito complexos e envolvem a formação de ozônio e outros poluentes secundários. A relação entre as concentrações dos poluentes primários e de ozônio não é linear e depende de mecanismos muito complexos e das condições atmosféricas, principalmente da temperatura e radiação solar. Neste trabalho são apresentados os métodos mais utilizados para a determinação dos compostos não legislados precursores de ozônio, e que não são medidos nas estações de monitoramento automáticas, além de um modelo de qualidade do ar de fácil implementação. O modelo de trajetórias OZIPR (Ozone Isopleth Package for Research), da agência de Meio Ambiente dos Estados Unidos, em conjunto com mecanismo SAPRC (Air Pollution Research Center), permite construir as isopletas de ozônio, curvas de máxima concentração de ozônio para diferentes concentrações iniciais dos poluentes primários, os compostos orgânicos voláteis (COVs) e os óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Os resultados obtidos permitem inferir os aspectos principais dos processos de formação de ozônio em ambientes urbanos. Os resultados também mostram a importância de se obter todos os parâmetros meteorológicos e de concentrações, especialmente CO, NO, NO_2 e O_3 , em uma estação de monitoramento, assim como as concentrações e especiação dos COVs com o objetivo de entender e explicar os níveis de ozônio.

Palavras-chave: Poluição urbana; monitoramento do ar; ozônio troposférico; compostos orgânicos voláteis; modelo de qualidade do ar.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

 gracielaiq@gmail.com

DOI:

Urbanização e os Desafios na Caracterização da Qualidade do Ar

Cleyton M. da Silva,^{a,b} Graciela Arbilla^{a,*}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Veiga de Almeida, Campus Maracanã, CEP 20271-020 Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* [email](#) correspondente

Recebido em 22 de dezembro de 2018. Aceito para publicação em 22 de dezembro de 2018

1. Introdução

2. Métodos Experimentais e de Simulação

2.1. Concentrações de poluentes legislados e dados meteorológicos

2.2. Coleta e análises das amostras de compostos carbonílicos

2.3. Coleta e análise das amostras de compostos orgânicos voláteis não oxigenados

2.4. Modelo OZIPR

2.5. Mecanismo fotoquímico

3. Resultados Típicos

3.1. Concentrações dos compostos orgânicos voláteis

4. Conclusões

1. Introdução

A vida emerge há 4 bilhões de anos e altera o Sistema Terra desde então através da evolução e adaptação das espécies, até chegar ao *Homo sapiens*. Qual a diferença entre essas alterações e as que o próprio homem ocasionou? O Antropoceno seria apenas a consequência da evolução da espécie humana através dos últimos 10.000 anos? Ou seria a consequência do modelo de produção e consumo das últimas décadas? A visão de Paul Crutzen sobre o Antropoceno é a da Terra como um sistema e a do homem modificando o equilíbrio desse sistema.¹

No livro “*How we created the Anthropocene*” publicado em agosto de 2018, Lewis e Maslin propõem que não são as revoluções energéticas (o início da agricultura e a Revolução Industrial), e sim os grandes eventos de globalização que marcaram o início do Antropoceno: O Intercâmbio Colombiano, a partir de 1500, e a Grande Aceleração, a partir de 1950.²

A aceleração da urbanização, associada a mudanças nos padrões de consumo, tem levado a um acréscimo sem precedentes no uso dos recursos, geração de resíduos, poluição da água e deterioração da qualidade do ar a partir do século XX.³ Após a Segunda Guerra Mundial a população dobrou em apenas 50 anos e a economia cresceu 16

vezes. O número de veículos automotivos cresceu de 40 milhões para 700 milhões em 1996, levando a um acréscimo considerável na poluição urbana. Atualmente, mais da metade da população do mundo vive em áreas urbanas, mesmo que estas ocupem aproximadamente 2 % da superfície total do planeta.³

De acordo com o último relatório publicado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) a poluição do ar afeta todas as regiões do mundo. Contudo, as populações dos países de menor renda, especialmente da África e da Ásia, são os mais afetados onde 97 % das cidades como mais de 100.000 habitantes têm concentrações de poluentes que ultrapassam as recomendações da OMS. Mesmo para as cidades dos países de maior renda, 49 % das cidades se encontram nessa situação.⁴

Em geral, as estações de monitoramento da qualidade do ar acompanham as concentrações dos poluentes legislados, ou seja, daqueles poluentes para os quais existem limites estabelecidos pela legislação. No Brasil, os poluentes contemplados pela legislação são medidos pelos órgãos de controle ambiental usando, em geral, monitoramento contínuo.⁵ Esses poluentes estão sujeitos a processos de transporte, deposição e reações químicas que levam a

formação de poluentes secundários, como ozônio e compostos oxigenados.⁶

Os processos químicos e físicos que acontecem na atmosfera são complexos e não lineares e envolvem os poluentes primários, principalmente os compostos orgânicos voláteis (COVs) e os óxidos de nitrogênio NO_x (onde $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$).

Os COVs são emitidos principalmente por fontes antropogênicas e compreendem os compostos orgânicos não oxigenados ou hidrocarbonetos (HC) e os compostos carbonílicos (CC). Os COVs reagem na atmosfera com radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), ozônio e radicais NO_3 , formando outros radicais. Durante o dia, a principal via de reação é com os radicais $\bullet\text{OH}$. No entanto, para os compostos com dupla ligação a via de ozonólise também acontece. Através dessas reações são formados radicais alquila ($\bullet\text{R}$) e peroxialquila ($\bullet\text{RO}_2$), que na presença de O_2 e NO , levam à transformação de NO em NO_2 . Este último se decompõe fotoquimicamente, formando átomos de oxigênio que, na presença de O_2 , levam à formação de ozônio, principal poluente secundário em ambientes urbanos. O mecanismo completo é muito complexo e envolve centenas de reações químicas.^{6,7} Na Figura 1 é apresentado um esquema simplificado desse mecanismo.

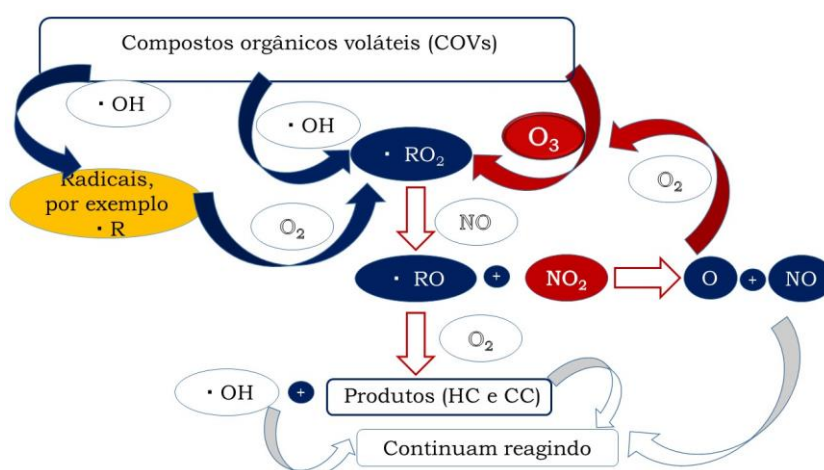


Figura 1. Mecanismo simplificado mostrando as reações dos compostos orgânicos voláteis (COVs) na atmosfera. Nomenclatura: $\bullet\text{R}$: radicais alquila; $\bullet\text{RO}$: radicais alcoxi; $\bullet\text{RO}_2$: radicais peroxialquila; $\bullet\text{OH}$: radicais hidroxila; HC: hidrocarbonetos; CC: compostos carbonílicos

Em geral, em ambientes urbanos, o ozônio é o principal poluente secundário e frequentemente responsável por episódios de poluição.⁸ A formação de ozônio depende da concentração e da composição da mistura de COVs, bem como das relações de concentração COVs/NO_x. Em geral, os compostos com dupla ligação reagem com radicais hidroxila e com ozônio por adição à dupla ligação e apresentam maior reatividade que os compostos saturados.⁶ Assim, a partir de dados de concentração dos poluentes primários legislados (CO, NO₂, SO₂ e material particulado), obtidos nas estações de monitoramento da qualidade do ar, é impossível prever quais serão as concentrações de ozônio ou estimar qual será o efeito de determinadas mudanças, por exemplo, a redução ou modificação da frota veicular. A determinação e especificação dos COVs, mesmo não sendo legislados, se torna essencial para a compreensão dos processos de formação e consumo de ozônio.⁹ Da mesma forma, medidas para o controle das concentrações de ozônio envolvem o controle de seus precursores, COVs e NO_x. Para melhorar o conhecimento dos processos na atmosfera, entender de que forma as concentrações de COVs e NO_x influenciam os níveis de ozônio e, especialmente, para fornecer informações que possam auxiliar na tomada de decisões sobre estratégias de controle ambiental, foram desenvolvidos modelos de qualidade do ar.⁶

O objetivo deste trabalho é apresentar os métodos experimentais atuais para a determinação de compostos orgânicos voláteis, e um modelo de qualidade do ar relativamente simples que pode ser utilizado para a compreensão dos processos que determinam as concentrações de ozônio em ambientes urbanos. O trabalho detalha quais são as condições mínimas para possibilitar a simulação dos processos de formação de ozônio e mostra como, tratando os dados experimentais em forma criteriosa, é possível obter informações valiosas sobre a formação de ozônio e auxiliar na tomada de decisões para a melhoria da qualidade do ar.

2. Métodos Experimentais e de Simulação

2.1. Concentrações de poluentes legislados e dados meteorológicos

As estações automáticas de monitoramento da qualidade do ar medem, em geral, os parâmetros meteorológicos (temperatura, umidade, radiação solar, precipitação, direção e velocidade do vento) e as concentrações de CO, NO, NO₂, material particulado com diâmetro $\leq 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀), SO₂ e O₃. Os dados são obtidos em forma contínua e registradas as médias em intervalos determinados. Normalmente os resultados do monitoramento são informados a população na forma de Índices de Qualidade do Ar (IQA).⁸ Para a interpretação das concentrações de ozônio é necessário dispor dos dados meteorológicos e das concentrações horárias de CO, NO, NO₂ e O₃, assim como das concentrações e especificações de COVs (oxigenados e não-oxigenados), tal como será detalhado no próximo item.

2.2. Coleta e análises das amostras de compostos carbonílicos

Os compostos carbonílicos são geralmente determinados utilizando o Método TO-11A, desenvolvido pela U.S. EPA.¹⁰ Na Figura 2 são mostradas as principais etapas do método.

Neste método o ar é passado através de um cartucho com um material adsorvente impregnado com um reagente derivatizante que reage com os compostos carbonílicos. Geralmente são utilizados cartuchos com Florisil, Sep-Pak C-18 ou sílica, impregnados com 2-4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). Os cartuchos podem ser preparados no laboratório ou adquiridos comercialmente. O ar é passado através do cartucho, com o auxílio de uma bomba, tipicamente a uma

vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$, durante duas horas. Dentro do cartucho, os compostos carbonílicos reagem com a DNPH formando a correspondente hidrazona. Para evitar a interferência do ozônio, é utilizada uma armadilha contendo iodo. Após a coleta, os cartuchos são protegidos da luz, levados ao laboratório em um recipiente térmico e guardados sob refrigeração. As hidrazinas são extraídas com acetonitrila e recolhidas em um balão volumétrico (geralmente de 5 mL).

A análise dos compostos é realizada por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando um detector UV/visível (lâmpada ultravioleta-visível) e DAD (detector de arranjo de diodos), geralmente em um

comprimento de onda de 360 nm. A separação cromatográfica é realizada através de uma coluna de C18 com uma fase móvel no modo gradiente com os solventes água e acetonitrila.

As curvas analíticas devem ser construídas, em triplicata, usando um padrão certificado em 5 níveis de concentração, no mínimo. Valores típicos de R^2 estão no intervalo 0,99 - 0,999, sendo necessário trabalhar na região linear da curva analítica. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) típicos têm valores $\leq 1,2 \text{ ng mL}^{-1}$ e $\leq 3,6 \text{ ng mL}^{-1}$, respectivamente, que para as condições indicadas, correspondem a $\leq 0,05 \text{ mg m}^{-3}$ e $\leq 0,15 \text{ mg m}^{-3}$, respectivamente.

Método TO-11A

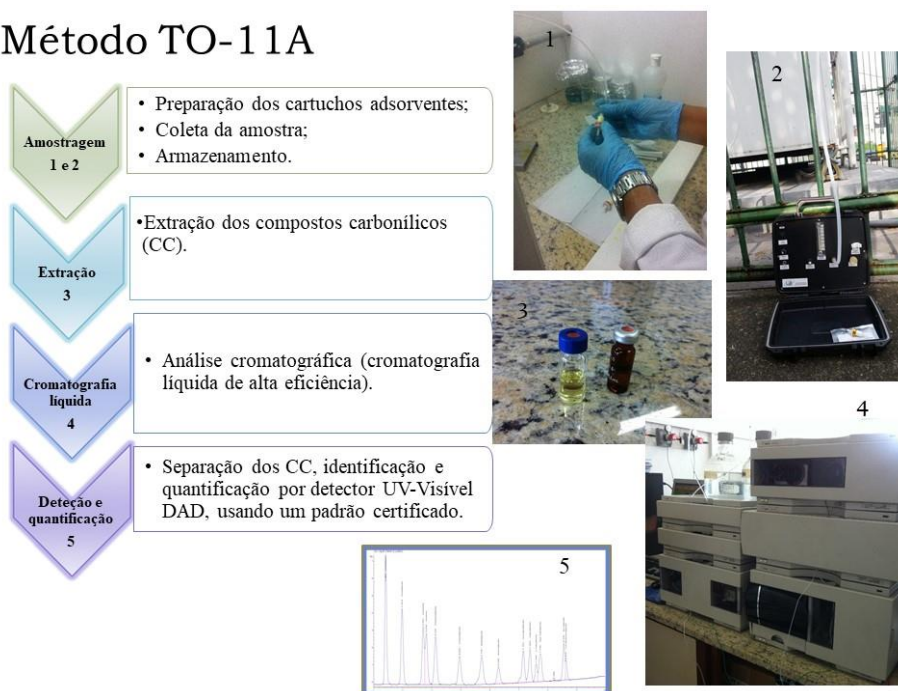


Figura 2. Esquema simplificado do Método TO-11A para coleta e determinação de compostos carbonílicos

2.3. Coleta e análise das amostras de compostos orgânicos voláteis não oxigenados

Os COVs não oxigenados (hidrocarbonetos) podem ser coletados e analisados segundo o Método TO-15, desenvolvido pela Agência de Meio Ambiente

dos Estados Unidos (US EPA),¹¹ tal como implementado, validado e descrito detalhadamente por Silva *et al.*¹² Esse método estabelece os procedimentos gerais para a coleta de COVs usando *canisters*, botijões de aço inox eletropolidos internamente, e a sua determinação utilizando a técnica de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas e

termoressorção para injeção das amostras (CG-EM-DT). Na Figura 3 é apresentado um esquema geral com as principais etapas e características do método.

Método TO-15

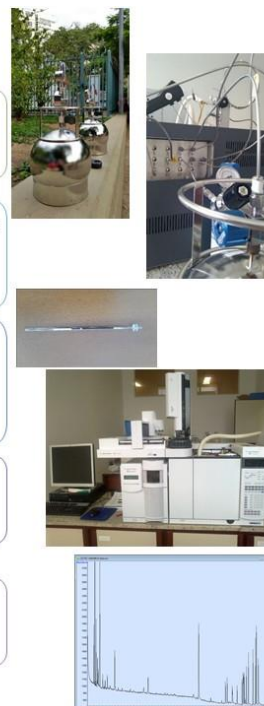
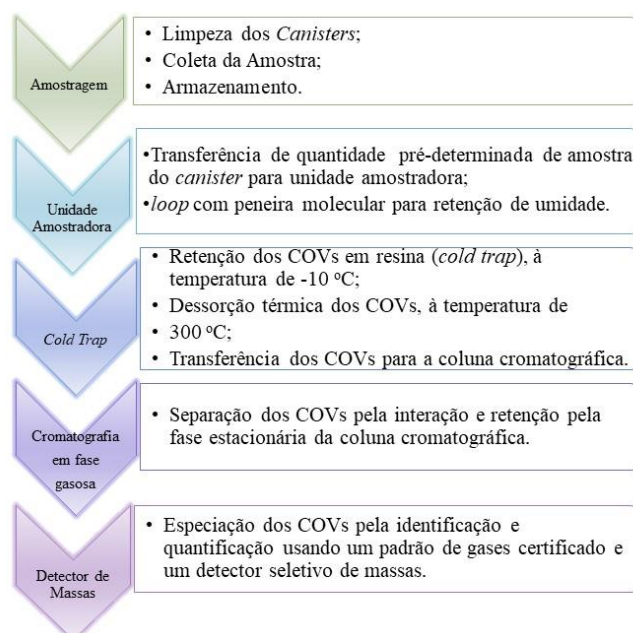


Figura 3. Esquema simplificado do Método TO-15 para coleta e determinação de COVs não oxigenados

Um *canister* é um recipiente de aço inox com uma válvula desenhada para conservar amostras no intervalo de pressões 10 mm Hg a 40 psig. Existem *canisters* de diversos tamanhos, geralmente entre 400 mL e 6 L dependendo da utilização que será dada. Em geral *canisters* menores são usados para amostras mais concentradas. O material aço inox garante que a amostra não seja fotalizada. O interior do *canister* deve ser inerte para evitar a degradação das amostras. Existem dois tipos de tratamento: os *canisters* SUMMA® ou TO-Can® são eletropolidos num procedimento no qual a parede interna é enriquecida em óxido de cromo-níquel (NiCrOx), protegendo a amostra do contato direto com o material do *canister*, que contem 70 % de ferro, metal muito reativo e catalítico. O revestimento de NiCrO_x (500-1000 angstroms) evita a exposição ao ferro e evita o processo de corrosão devido a ozônio, oxigênio, NO_x e outros compostos

oxidantes. Já os *canister* SilcoCan® recebem um tratamento adicional (Silonite®) com um revestimento cerâmico de aproximadamente 500 angstroms que os torna inerte não apenas para os compostos orgânicos menos reativos, mas também para os compostos com enxofre. Atualmente o preço dos dois tipos de *canisters* é semelhante e por isto é recomendado adquirir os que têm o tratamento Silonite®.

Antes das coletas, os *canisters* devem ser limpos e evacuados, usando um sistema de limpeza especialmente desenhado para esse fim. O procedimento básico consiste na realização de seis ciclos de limpeza, onde nos três primeiros é introduzida uma mistura He-vapor d'água e, nos três seguintes, é introduzido He. A função da água no gás umidificado é hidrolisar as impurezas no *canister* e ocupar os sítios ativos na superfície interior, deslocando as impurezas e permitindo que sejam evacuadas. Durante

cada ciclo, os *canisters* são despressurizados e, no último ciclo, é realizado vácuo (< 0,05 mm Hg). Durante todo o processo de limpeza, a temperatura do sistema é mantida em 120 °C. Alternativamente, pode ser utilizado nitrogênio super seco no lugar de hélio. O controle do procedimento de limpeza deve ser realizado inicialmente em todos os *canisters*. Após a limpeza, os *canisters* são pressurizados com He ou ar ultrapuro e analisados por CG/MS. Conforme as recomendações do Método TO-15, o processo de limpeza é considerado eficiente se a concentração dos compostos de interesse é menor que 0,2 ppbv. Nesse caso os *canisters* são evacuados novamente (< 0,05 mm Hg) e guardados até sua utilização.

As amostras de ar podem ser coletadas de duas formas: coleta passiva, à pressão atmosférica ou menor, e coleta à pressão maior que a atmosférica usando uma bomba. Geralmente, é realizada a coleta passiva à pressão atmosférica. O Método TO-15 contempla duas formas de introduzir o ar atmosférico no *canister* previamente evacuado: coleta instantânea, na qual a válvula é aberta até igualar a pressão interna e externa (normalmente de 10 a 30 segundos) e coleta com restritor de fluxo durante um período determinado e em condições controladas. Normalmente, usando este tipo de válvulas a velocidade de entrada do gás no *canister* diminui na medida em que a pressão interna aumenta e são obtidos resultados mais reprodutíveis.

As amostras de ar são analisadas utilizando a técnica de cromatografia a gás/espectrometria de massas, utilizando termodesorção para injeção das amostras (GC-MS-TD). Uma amostra de ar (geralmente 500 mL) é transferida através da unidade de termodesorção e os COVs são retidos em uma *cold-trap* (*trap* contendo compostos adsorvedores) a uma temperatura entre 25 e -10 °C e, posteriormente, são dessorvidos a 300 °C. Em seguida, os analitos são focalizados na entrada da coluna e transferidos ao cromatógrafo.

A análise é realizada com um espectrômetro de massas em modo seletivo

de íons. A identificação dos analitos é realizada inicialmente com auxílio do espectro de massas e confirmada, por comparação dos tempos de utilizando um padrão gasoso certificado contendo os compostos de interesse (tipicamente 57 compostos). As curvas de analíticas são construídas usando o padrão de calibração de gases precursores de ozônio, em, no mínimo, 5 níveis de concentração. Valores típicos são $R^2 \geq 0,99$ e os limites LD e LQ com valores $\leq 0,2$ ng e $\leq 0,6$ ng, respectivamente, que para um volume de injeção de 500 mL, correspondem a $\leq 0,4$ mg m⁻³ e $\leq 1,2$ mg m⁻³, respectivamente. As curvas de calibração e as análises das amostras são realizadas por triplicata, sendo considerado aceitável uma diferença ≤ 25 %, como recomendado no Método TO-15.¹¹

2.4. Modelo OZIPR

O modelo de trajetórias OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*) foi desenvolvido por solicitação da US EPA para auxiliar na previsão de cenários de poluição urbana.^{13,14} Em linhas gerais, o OZIPR apresenta-se como um modelo relativamente simples, adimensional, conhecido como modelo “em caixa” ou de trajetórias, que requer dados de concentrações iniciais, emissões de poluentes primários e parâmetros meteorológicos, com resolução temporal, sem a necessidade de uma descrição espacial destes parâmetros. Permite ainda o uso de diversos modelos químicos, inclusive aqueles com grau de complexidade e detalhamento elevado, possuindo também mecanismos internos tipo EKMA (*Empirical Kinetic Modeling Approach*) que possibilitam o cálculo do nível de redução dos poluentes a fim de se atingir os padrões de qualidade do ar.¹³

O OZIPR possibilita a realização de múltiplas simulações para diversas condições de COVs e óxidos de nitrogênio (NO_x), fornecendo um gráfico de isopletas para diferentes poluentes secundários em função destes dois precursores, sendo uma

ferramenta muito útil na previsão de cenários e elaboração de estratégias de controle ambiental.

Pode-se entender o modelo como uma coluna de ar que na base engloba toda a região de estudo e que se projeta para cima até a camada de mistura da atmosfera, como se fosse uma caixa com uma tampa móvel, que é função da altura da camada de mistura ao longo do dia. Toda a caixa é considerada perfeitamente homogênea e move-se de acordo com a trajetória do vento, mas de modo a não se expandir horizontalmente. As emissões provenientes da base da coluna são computadas, assim como as deposições secas e úmidas podem ser implementadas. Desta forma, o OZIPR possibilita a simulação simplificada dos processos químicos e físicos que acontecem na troposfera urbana e a análise da influência dos parâmetros de entrada especialmente da especiação dos COVs.⁶

Cabe ressaltar que este modelo de trajetórias fornece bons resultados para localidades onde se pode considerar a atmosfera homogênea em toda a sua extensão.¹⁵ Para localidades onde as emissões não são bem distribuídas ou com uma topografia muito heterogênea é mais recomendado a utilização de modelos tridimensionais. Contudo, este tipo de modelo requer uma quantidade de dados de entrada muito maior, e em uma resolução

espacial tipicamente de 4 x 4 km. Na indisponibilidade de dados com esta resolução, um modelo adimensional fornece resultados úteis, especialmente para o cálculo de reatividade.¹⁶

Basicamente os dados de entrada, utilizados no OZIPR, para uma simulação são: especiação dos COVs, ou seja, as concentrações individuais das diferentes espécies na mistura de COVs; concentrações iniciais totais de NO, NO₂, COVs totais e CO; dados meteorológicos horários de temperatura, pressão, umidade e altura da camada de mistura; emissões primárias de COVs totais, NO_x e CO; localização geográfica e data (para o cálculo do fluxo solar actínico); coeficientes de deposição seca e úmida e modelo químico.

Os dados de saída são as concentrações médias horárias das espécies químicas que se desejar e as isopletas dos poluentes secundários para intervalos de valores estabelecidos de COVs e NO_x.

Na Figura 4 é descrito o procedimento básico de ajuste do modelo. Neste trabalho, os dados meteorológicos e as concentrações iniciais de CO e NO_x foram fornecidos pela estação de monitoramento da Secretaria Municipal de Conservação e Meio Ambiente (SECONSERVA) localizada na Praça Saens Peña (Tijuca, Rio de Janeiro), assim como as concentrações horárias de CO, NO_x e O₃ usadas no ajuste do modelo.

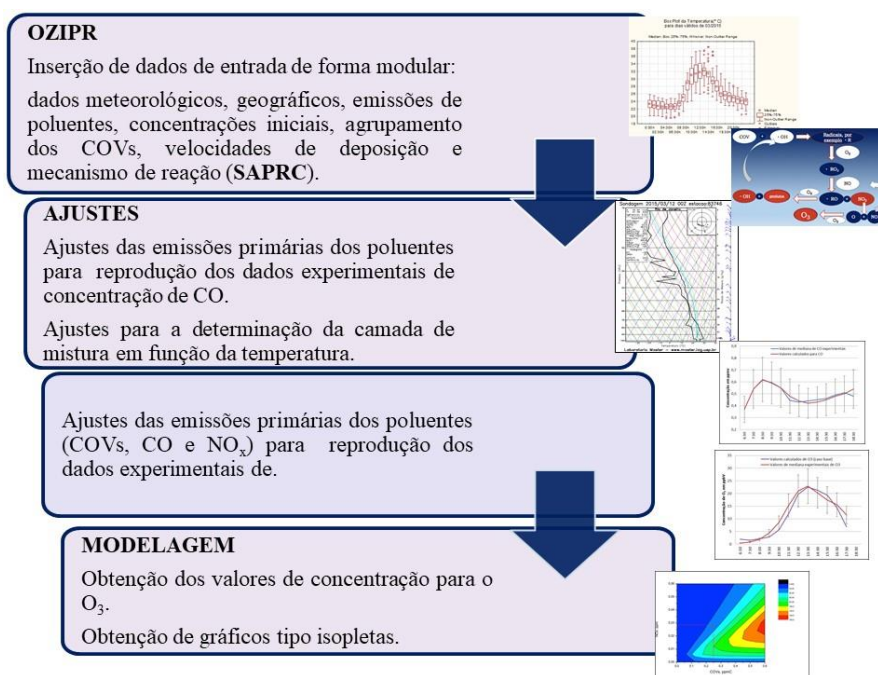


Figura 4. Esquema simplificado do modelo de qualidade do ar

2.5. Mecanismo fotoquímico

O modelo químico é uma parte fundamental dos modelos de qualidade do ar já que se ele for incompleto ou incorreto irá fornecer concentrações erradas dos poluentes secundários formados a partir dos poluentes primários. A maioria dos modelos de qualidade do ar tem como principal objetivo o cálculo das concentrações de ozônio. Paralelamente, os modelos permitem avaliar o potencial de formação de ozônio dos compostos orgânicos voláteis e construir escalas de reatividade para esses compostos, os COVs.

Diversos mecanismos têm sido propostos na literatura.¹⁷ Por sua versatilidade, documentação detalhada, disponibilidade pública e ampla aceitação, um dos modelos mais utilizados é o modelo químico SAPRC que foi desenvolvido para a simulação da qualidade do ar urbano. O SAPRC-90 foi desenvolvido e proposto por Carter em 1990 na Universidade de Riverside e, desde o seu início, teve diversas atualizações (como SAPRC-07 e SAPRC-11).¹⁸⁻²⁰

O modelo SAPRC-90 original foi amplamente testado contra 550 experimentos controlados em câmaras de reação, obtendo excelentes resultados para os mais diferentes conjuntos experimentais, o que não seria o suficiente para comprovar a sua total eficiência para um determinado cenário. Posteriormente, foi atualizado dando lugar a versão SAPRC-99 que foi avaliada comparando com os resultados de aproximadamente 1700 experimentos, também realizados em câmaras de reação na Universidade da Califórnia em Riverside, que incluíram 80 tipos de COVs. Finalmente foi disponibilizada a versão SAPRC-07, avaliada com 2400 experimentos em 11 câmaras de reação diferentes e com 120 tipos de COVs.¹⁹⁻²⁰ É provavelmente o mecanismo mais utilizado e tem sido implementado para diferentes modelos de qualidade do ar, desde modelos em caixa, como o OZIPR (utilizado neste trabalho), até modelos 3D.

Uma das maiores vantagens na utilização deste modelo é a fácil modificação e posterior adequação para o cenário proposto: os arquivos encontram-se em modo texto e, com isso, as diversas variáveis são reprogramáveis. Além disso, o mecanismo está bem documentado e é

possível obter atualizações periódicas (a última de 2013) no site do modelo.¹⁹⁻²⁰

O mecanismo SAPRC tem uma estrutura modular e inclui as reações das espécies inorgânicas, orgânicas e dos intermediários radicais que levam aos produtos finais. Em seu mecanismo base, alguns compostos orgânicos são representados em forma

individual ou explícita, e outros em forma de grupos (*lumped model*). Os compostos explicitados de forma individual são os que têm maior importância química, ou ainda que não podem ser agrupados, porque sua reatividade é diferente a dos demais compostos. Na Tabela 1 é mostrado o agrupamento típico utilizado.

Tabela 1. Agrupamento dos COVs utilizado no modelo químico SAPRC. A nomenclatura dos grupos e as unidades dos coeficientes de velocidade para reação com radical hidroxila ($\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as utilizadas neste mecanismo.¹⁸

Grupo	Número médio de carbonos	Tipo de compostos	k_{OH} $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
Alcanos 1 (ALK1)	3	Alcanos e outros não-aromáticos	$< 5 \times 10^2$
Alcanos 2 (ALK2)	3	Alcanos e outros não-aromáticos	entre $5,0 \times 10^2$ e $2,5 \times 10^3$
Alcanos 3 (ALK3)	4,127	Alcanos e outros não-aromáticos	entre $2,5 \times 10^3$ e $5,0 \times 10^3$
Alcanos 4 (ALK4)	5,361	Alcanos e outros não-aromáticos	entre $5,0 \times 10^3$ e 1×10^4
Alcanos 5 (ALK5)	7,732	Alcanos e outros não-aromáticos	$> 1 \times 10^4$
Aromáticos 1 (ARO1)	7,277	Aromáticos	$< 2 \times 10^4$
Aromáticos 2 (ARO2)	8,189	Aromáticos	$> 2 \times 10^4$
Olefinas 1 (OLE1)	4	Alquenos	$< 7 \times 10^4$
Olefinas 2 (OLE2)	4,685	Alquenos	$> 7 \times 10^4$

3. Resultados Típicos

3.1. Concentrações dos compostos orgânicos voláteis

Como exemplo de resultados obtidos, podem ser mencionados os determinados por Silva na Praça Saens Peña (Tijuca, Rio de

Janeiro), em março de 2015.²¹ Nesse trabalho, foram determinados 52 compostos na faixa C_4 - C_{12} , sendo que o m e p-xilenos coeluem nas condições de análise. O 1-hexeno, isooctano, 2,3,4-trimetilpentano, 1,3-dietilbenzeno e 1,4-dietilbenzeno se encontraram abaixo do limite de quantificação em todas as amostras. Os 15 COVs mais abundantes, na faixa C_4 - C_{12} , foram (em ordem de importância): n-butano, n-

pentano, isopentano, isobutano, tolueno, 1-buteno, n-hexano, n-heptano, trans-2-buteno, metilciclohexano, isopreno, cis-2-penteno, benzeno, 1-etil-4-metilbenzeno e metilciclopentano.

A concentração total (valor médio) para os compostos não-oxigenados foi de 162,86 mg m⁻³. As concentrações (valores médios) de formaldeído e acetaldeído, os dois principais compostos carbonílicos, foram de 2,3 e 3,3 mg m⁻³, respectivamente.

Para serem utilizados na simulação, os dados de concentração foram convertidos a unidades de ppmC e os COVs foram agrupados usando um critério combinado, tal como mostrado na Tabela 1: em primeiro lugar as espécies foram agrupadas por funções químicas (alcanos, alcenos etc.) e, posteriormente, foi realizado um novo agrupamento (i. e., alcanos 1, alcanos 2 etc.) com base na reatividade dos compostos com respeito ao radical •OH.

As simulações foram realizadas para o período diurno, desde as 6:30 até as 18:30 h.

O modelo foi ajustado seguindo o esquema apresentado na Figura 4. Como já mencionado, os dados de entrada foram: concentrações iniciais de CO, NO_x e COVs totais; especiação dos COVs; localização geográfica, data e horário da simulação, valores de temperatura, umidade e altura da camada de mistura horários; coeficientes de deposição dos principais compostos e emissões horarias dos poluentes primários (CO, NO_x e COVs totais).

As concentrações iniciais usadas para a simulação do cenário base foram determinadas a partir dos dados experimentais (medianas) obtidos durante o mês de março de 2015: CO – 0,370 ppmV e NO_x – 0,028 ppmV. A concentração inicial de COVs (0,248 ppmC) e a especiação dos mesmos foram determinadas usando os métodos descritos nos itens 2.2 e 2.3.

Na Figura 5 é mostrado um perfil típico de concentrações de ozônio em função do horário do dia.

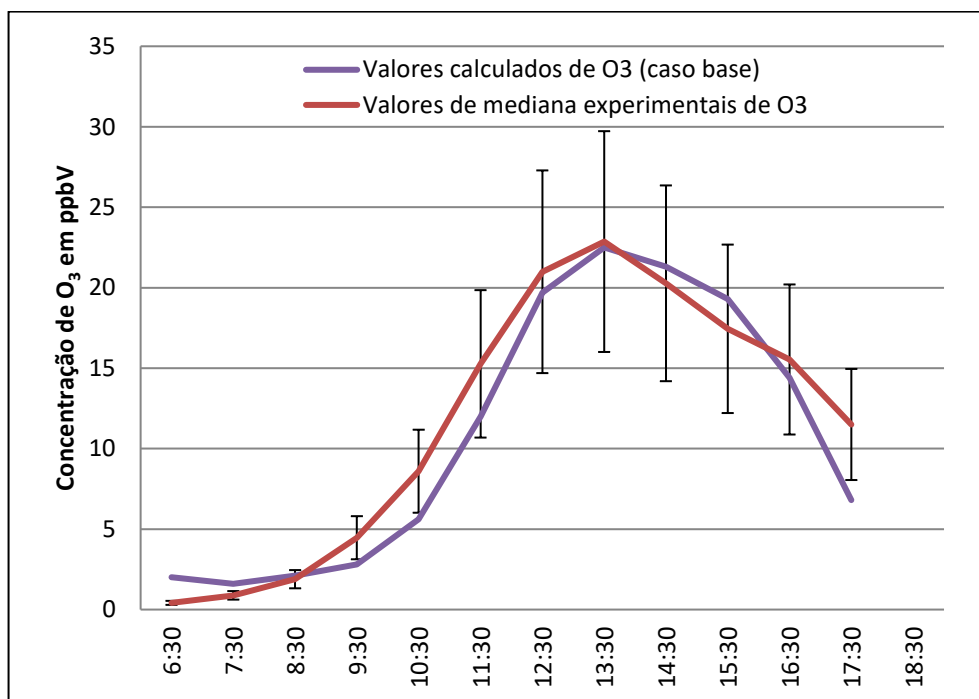


Figura 5. Valores de concentração simulados e experimentais para o O₃. Concentrações em unidades de ppbV. Fonte: Silva, 2016²¹

Este tipo de modelo é particularmente útil para discutir os aspectos químicos relacionados as concentrações de ozônio, em particular o efeito das relações COVs/NO_x.

Para exemplificar, foram calculadas as concentrações máximas de ozônio para diferentes valores de concentrações de NO_x e

COVs. Os valores obtidos são representados na forma de curvas de igual concentração, conhecidas como isopletras de ozônio, mostradas na Figura 6. Tais curvas mostram claramente a dependência não linear das concentrações de ozônio com as variações nas concentrações de COVs e NO_x.

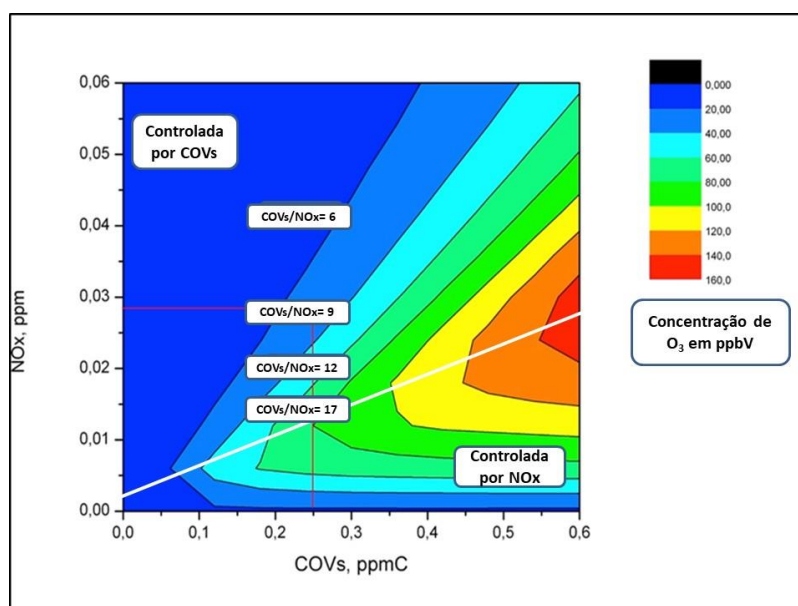


Figura 6. Isopletras de O₃ calculadas para as condições iniciais da Figura 5. Fonte: Adaptada de Silva, 2016²¹

Relações COVs/NO_x baixas (tipicamente 6 ou menores), são achadas em geral em ambientes urbanos muito poluídos, principalmente associadas a emissões de veículos movidos a diesel (como ônibus), por exemplo na área central da cidade. Nessas condições a diminuição nas concentrações de COVs (a NO_x constante) é efetiva na diminuição das concentrações de O₃, enquanto a diminuição das concentrações de NO_x (a COVs constante) leva a um aumento das concentrações máximas de O₃. Nessas condições o sistema é controlado pelas concentrações (e especiação) de COVs. Esse comportamento complexo é devido a vários efeitos: em primeiro lugar a reação de O₃ com NO é rápida, levando ao consumo direto do ozônio. Além disso, nessas condições, o NO₂ reage com os radicais hidroxila, formando HNO₃, terminando a cadeia de reações que

levam à transformação NO para NO₂ (e conseqüente formação de O₃) e diminuindo a formação de radicais HO₂, através da reação dos COVs com radicais hidroxila.⁶

Em altas relações COVs/NO_x (tipicamente 12 a 15), a diminuição nas concentrações de COVs leva a uma discreta diminuição nas concentrações de O₃, enquanto a diminuição de NO_x é efetiva no controle das concentrações de O₃. Nesse caso, o sistema é controlado pelas concentrações de NO_x e corresponde, geralmente, a áreas de subúrbio, rurais, algumas áreas industriais ou *downwind*.

Para a Figura 5, a relação COVs/NO_x no início da simulação foi de 8,9. Tal valor sugere ainda como pode ser observado nas isopletras (Figura 6), uma dependência, ainda que não equivalente, das emissões de NO_x e COVs

para a formação de ozônio. As concentrações iniciais utilizadas estão indicadas na Figura 6. Neste caso e nestas condições, uma diminuição nas concentrações de COVs acarretará em um decréscimo na formação de ozônio, enquanto que uma diminuição nas concentrações de NO_x ocasionaria um aumento nos níveis deste poluente secundário.

Para ilustrar melhor esse comportamento, na Figura 6 são indicadas também outras relações COVs/ NO_x calculadas para o valor de COVs inicial de 1,25 ppmC (típico de áreas urbanas como o bairro da Tijuca) e diferentes concentrações de NO_x . Observa-se que um aumento nas concentrações de NO_x leva a uma diminuição nas concentrações de ozônio. Assim, um acréscimo na circulação de veículos movidos a diesel (que emitem proporcionalmente maiores quantidades de NO), levará a menores valores nas concentrações máximas de ozônio, um resultado em certa forma inesperado que é observado em áreas como o centro da cidade. Esse é também um comportamento que pode levar a interpretações erradas sobre a melhoria da qualidade do ar se não forem usados todos os compostos legislados para a determinação do IQA. Por exemplo, se apenas for usado ozônio para o cálculo desse índice, o valor do mesmo irá diminuir com respeito a esse poluente. Porém, será maior com respeito à NO_2 , não implicando necessariamente em uma melhoria da qualidade do ar como pareceria se somente o ozônio for observado. Paralelamente, uma diminuição das emissões de COVs irá contribuir para a diminuição das concentrações máximas de ozônio. A essas considerações de natureza puramente química, devem ser ainda somados os aspectos meteorológicos. Maiores temperaturas e níveis de radiação solar, assim como condições de baixa circulação do ar, irão, também, contribuir para a formação de ozônio.

Deve ser notado, também, que em áreas com altas concentrações de COVs (onde o sistema é controlado por NO_x), uma diminuição nas concentrações de COVs, ou

ainda uma mudança na especiação dos mesmos, será totalmente ineficaz para o controle de ozônio e deverá ser conseguida através do controle das emissões de NO. Isso resulta em um problema considerável em áreas industriais onde geralmente as emissões de óxidos de nitrogênio têm uma alta contribuição do trânsito veicular associado às atividades desenvolvidas na área ou às rodovias situadas nas proximidades e não dependem diretamente do controle das emissões das indústrias locais.

A necessidade de determinar as concentrações de NO_x e COVs, a relação COVs/ NO_x e a especiação de COVs para realizar uma simulação confiável e representativa, limita o uso do modelo a situações nas quais se dispõe, como mínimo, de dados de concentração dos poluentes legislados medidas por uma estação de monitoramento e de dados sobre a concentração e especiação de COVs medidos usando um método ou um conjunto de métodos que permitam determinar os compostos carbonílicos e os hidrocarbonetos mais reativos. Essa limitação não é inerente ao OZIPR ou ao modelo SAPRC: é uma limitação geral de todos os modelos de qualidade do ar e, portanto para a implementação de modelos é imprescindível que as estações de monitoramento obtenham todos os dados meteorológicos e de concentrações (principalmente CO, NO, NO_2 e O_3 , que são dados de entrada e/ou ajuste do modelo) e que sejam realizadas análises de especiação de COVs. Considerando que os resultados do modelo são sensíveis à distribuição de COVs entre os grupos da Tabela 1, dados de hidrocarbonetos totais não são suficientes para a implementação do modelo.

Outros dados auxiliares como a altura da camada de mistura e as emissões de poluentes no local de estudo, em que neste modelo foram usados como parâmetros de ajuste, são também importantes e, se determinados em forma mais precisa, melhorariam a resposta do modelo. Assim, esforços no sentido de realizar inventários

detalhados de emissões é um investimento valioso para a simulação da qualidade do ar.

Este modelo, mesmo que relativamente simples em comparação com modelos 3D, permite o entendimento de diversos processos cinéticos na atmosfera e tem sido usado em estudo de reatividade,²²⁻²⁵ determinação de conjunto mínimo de COVs representativos,²⁶ estudo de episódios de poluição,^{27,28} e elaboração de estratégias de controle da qualidade do ar.²⁹ Com o aumento no número de veículos e a formulação de novos combustíveis, o modelo pode ser utilizado para analisar o impacto dessas mudanças.

Finalmente, deve ser mencionado que o crescimento das cidades é um processo irreversível. Estima-se que na metade do século XXI, 91,4 % da população dos países latinos viverá em cidades, seguido pela Europa (90,7 %) e América do Norte (90,2 %). As regiões menos urbanizadas continuarão sendo a Ásia (66,2 %) e a África (61,8 %).³⁰ O aumento populacional urbano e o desenvolvimento econômico têm desafiado as cidades a absorver esse crescimento. Os desafios enfrentados são numerosos já que se trata de expandir a infraestrutura para absorver esse crescimento de forma sustentável sobre uma base já existente baseada num modelo marcado por disparidade socioespaciais, ineficiência e grande degradação ambiental.³¹

Em 19 de novembro de 2018, após 28 anos de vigência da primeira Resolução, o CONAMA publicou uma Resolução com novos Padrões de Qualidade do Ar (número 491 de 2018).³² A Resolução contempla três níveis intermediários e um nível final para os Padrões de Qualidade do Ar, onde este último valor segue as recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS).³³ Segundo a resolução de 1990, os padrões primário e secundário para o ozônio eram de 160 mg m⁻³ para a concentração média de 01 (uma) hora, a que não devia ser excedida mais de uma vez por ano.⁵ Segundo a nova resolução os níveis intermediários são 140, 130 e 120 e o nível final 100 mg m⁻³ para 08

(oito) horas, sendo esta a máxima média móvel obtida no dia.³² Os Padrões de Qualidade do Ar Intermediários e Final serão adotados, cada um, de forma subsequente, levando em consideração os Planos de Controle de Emissões Atmosféricas e os Relatórios de Avaliação da Qualidade do Ar, elaborados pelos órgãos estaduais e distrital de meio ambiente (OEMAs). Segundo a Resolução, os OEMAs deverão elaborar, em até três anos a partir da entrada em vigor dessa Resolução, um Plano de Controle de Emissões Atmosféricas que deverá ser definido em regulamentação própria. Além disso, os OEMAs elaborarão o Relatório de Avaliação da Qualidade do Ar anualmente, garantindo sua publicidade. Nesse contexto, as agências ambientais que monitoram a qualidade do ar se deparam com o desafio de entender os processos que levam aos episódios de altas concentrações de ozônio e propor eventuais soluções. Resulta clara, assim, a necessidade de novas abordagens e da interação entre os centros de pesquisa e os órgãos ambientais.

A preocupação com a qualidade do ar e seus impactos na saúde da população estão em consonância com os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas, especialmente assegurar uma vida saudável e promover o bem-estar de todos (objetivo 03), tornar as cidades e os assentamentos humanos inclusivos, seguros, resilientes e sustentáveis (objetivo 11) e tomar medidas urgentes para combater as mudanças climáticas e seus impactos (objetivo 13).³⁴

Finalmente, é importante mencionar que a discussão sobre as concentrações do ozônio troposférico, inicialmente restrita aos estudos da qualidade do ar urbano, tem ganhado importância no contexto do Antropoceno por ser o segundo poluente, após o material particulado, mais nocivo para a saúde das pessoas, dos animais e para a produtividade dos ecossistemas e por ser, também, um gás de efeito estufa (GEE).³⁵ O *International Global Atmospheric Chemistry Project* (IGAC) tem desenvolvido, a partir de

2014, o *Tropospheric Ozone Assessment Report* (TOAR) para compilar informações sobre as concentrações de ozônio troposférico que possam ser utilizadas para avaliar o impacto sobre os seres humanos e, em geral, sobre os seres vivos e o meio ambiente.³⁵ Das 4800 estações de monitoramento distribuídas no planeta, apenas três se encontram no Brasil, mostrando a importância de promover o estudo desse assunto no país.³⁵

4. Conclusões

O aumento exponencial da urbanização nas últimas décadas levou a uma deterioração da qualidade do ar nos grandes centros urbanos. Neste trabalho são apresentados os métodos mais utilizados para determinação de COVs, o modelo de qualidade do ar OZIPR e o mecanismo químico SAPRC. Esse tipo de modelo requer poucos recursos computacionais e um número limitado de dados experimentais, que é a condição geralmente encontrada em muitas cidades brasileiras. O conjunto mínimo de dados necessários é detalhado e é mostrado um perfil típico de concentrações de ozônio em função do horário do dia. Através da análise da isopleta de ozônio é possível obter conclusões importantes com respeito ao processo de formação de ozônio, especialmente para determinar a reatividade dos COVs e a dependência das concentrações obtidas com a relação NO_x/COVs. Pode se concluir que a determinação das concentrações dos compostos legislados, sobretudo de NO e NO₂, assim como as dos hidrocarbonetos e os compostos carbonílicos é de grande importância para o entendimento dos episódios de ozônio e que medidas de controle devem considerar estas informações e contemplar, em geral, a diminuição das concentrações de COVs. Após a publicação da Resolução CONAMA número 491/2018 com novos Padrões de Qualidade do Ar, os métodos apresentados neste trabalho poderão ser utilizados como subsídio na elaboração de novos planos de

emissão e controle das emissões atmosféricas e dos níveis de poluentes.

Referências Bibliográficas

- ¹ Crutzen, P. J. Geology of mankind. *Nature* **2002**, *415*, 23. [CrossRef]
- ² Lewis, S. L.; Maslin, M. A.; *The Human Planet. How we created the Anthropocene*. Yale University Press: London, 2018.
- ³ Steffen, W.; Crutzen, P. J.; McNeill, J. R. The Anthropocene: Are Humans Now Overwhelming the Great Forces of Nature. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **2008**, *36*, 614. [Link]
- ⁴ Organização Mundial da Saúde. WHO Global Ambient Air Quality Databae (update 201). Disponível em: <https://www.who.int/airpollution/data/cities/en/>. Acesso em: 12 dezembro 2018.
- ⁵ Resolução CONAMA 003/1990. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/MMA/RE0003-280690.PDF>. Acesso em: 12 dezembro 2018.
- ⁶ Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N.; *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments and Applications*. 3rd Edition. Academic Press: San Diego, 2000.
- ⁷ Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3rd Edition. John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2016.
- ⁸ INEA, Instituto Estadual do Ambiente. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/Portal/MegaDropDown/Monitoramento/Monitoramentodoar-EmiQualidade/Qualidoar/Boletimdiriodaqualidoar/index.htm&lang>. Acesso em: 28 agosto 2018.
- ⁹ Silva, C. M.; da Silva, L. L.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G. Análise de Especificação de Compostos Orgânicos Voláteis Precursores de Ozônio nas Bacias Aéreas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 1887. [CrossRef]

- ¹⁰ US EPA. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-11A, Second Edition, 1999. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-11ar.pdf>. Acesso em: 29 agosto 2018.
- ¹¹ US EPA. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-15, Second Edition, 1999. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>. Acesso em: 29 agosto 2018.
- ¹² Silva, C. M.; Souza, E. C. C. A.; da Silva, L. L.; Oliveira, R. L.; Arbilla, G.; Corrêa, S. M. Avaliação da eficiência do Método TO-15 para determinação de compostos orgânicos voláteis em condições típicas de ambiente urbano. *Quimica Nova* **2016**, *39*, 1245. [CrossRef]
- ¹³ Gery, M. W.; Crouse, R. R. User's Guide for Executing OZIPR, US-EPA, Research Triangle Park, 1990. Disponível em: <https://www3.epa.gov/scram001/userg/other/ozipr.pdf>. Acesso em: 29 agosto 2018.
- ¹⁴ Tonnessen, G. S.; *Users's Guide for Executing OZIPR*. Version 2.0. US EPA: North Caroline, 2000.
- ¹⁵ Gryning, A. E.; Schiermeier, F. A.; *Air Pollution Modelling and Application XIV*. Kluwer Academic Publishers: New York, 2004.
- ¹⁶ Silva, C. M.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G. Isoprene Emissions and Ozone Formation in Urban Conditions: A Case Study in the City of Rio de Janeiro. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2018**, *100*, 184. [CrossRef]
- ¹⁷ Guarieiro, L. L. N.; Amparao, K. K. S.; Figueiredo, I. S.; de Andrade, J. B. Use and Application of Photochemical Modeling to Predict the Formation of Tropospheric Ozone. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 2082. [CrossRef]
- ¹⁸ Carter, W. P. L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmospheric Environment* **2010**, *44*, 5324. [CrossRef]
- ¹⁹ Carter, W. P. L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales. Disponível em: <http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/saprc07>. Acesso em: 29 agosto 2018.
- ²⁰ Carter, W. P. L. SAPRC Atmospheric chemical mechanism and VOC reactivity scales. Disponível em: <http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>. Acesso em: 29 agosto 2018.
- ²¹ Silva, C. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, 2016.
- ²² Silva, C. M.; da Silva, L. L.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G. Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near Tijuca Forest, Rio de Janeiro. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2016**, *97*, 781. [CrossRef]
- ²³ Orlando, J. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2008. [Link]
- ²⁴ Alvim, D. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2013. [Link]
- ²⁵ Alvim, D. S.; Gatti, L. V.; Corrêa, S. M.; Chiquetto, J. B.; Rossatti, C. de S.; Pretto, A.; Santos, M. H. de; Yamazaki, A.; Orlando, J. P.; Santos, G. Main ozone-forming VOCs in the city of Sao Paulo: observations, modelling and impacts. *Air Quality, Atmosphere & Health* **2017**, *10*, 421. [CrossRef]
- ²⁶ Silva, C. M.; da Silva, L. L.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G. A Minimum Set of Ozone Precursor Volatile Organic Compounds in an Urban Environment. *Atmospheric Pollution Research* **2018**, *9*, 369. [CrossRef]
- ²⁷ Martins, E. M.; Nunes, A. C.; Corrêa, S. M. Understanding Ozone Concentrations During Weekdays and Weekends in the Urban Area of the City of Rio de Janeiro. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, *26*, 1967. [CrossRef]
- ²⁸ Geraldino, C. G. P.; Martins, E. M.; Silva, C. M.; Arbilla, G. An analytical investigation of ozone episodes in Bangu, Rio de Janeiro.

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **2016**, *98*, 632. [CrossRef]

²⁹ Lan, J.; Sun-Hwa, L.; Hye-Jung, K.; Yong-Pyo, K. A Study on the Ozone Control Strategy using the OZIPR in the Seoul Metropolitan Area. *Asian Journal of Atmospheric Chemistry* **2012**, *6*, 111. [CrossRef]

³⁰ Prizibiszki, C. O crescimento urbano é o problema do século. *((o))eco*. [Link]

³¹ Rolnik, R.; Klink, J. Crescimento econômico e desenvolvimento urbano: por que nossas cidades continuam tão precárias? *Novos Estudos CEBRAP* **2011**, *89*, 89. [CrossRef]

³² Resolução CONAMA 491/2018. Disponível em: http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895. Acesso em: 12 dezembro 2018.

³³ World Health Organization. Disponível em:

https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_agg/en/. Acesso em: 17 de dezembro de 2018.

³⁴ Nações Unidas do Brasil. Conheça os novos 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU, Disponível em: <https://nacoesunidas.org/conheca-os-novos-17-objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel-da-onu/>. Acesso em: 17 de dezembro de 2018.

³⁵ Fleming, Z. L.; Doherty, R. M.; von Schneidemesser, E.; Malley, C. S.; Cooper, O. R.; Pinto, J. P.; Colette, A.; Xu, X.; Simpson, D.; Schultz, M. G.; Lefohn, A. S.; Hamad, S.; Moolla, R.; Solberg, S.; Feng, Z. 2018. Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elementa Science of the Anthropocene* **2018**, *6*, 12. [CrossRef]