

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA – INPA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS - UEA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CLIMA E AMBIENTE**

**CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM DOIS SÍTIOS EXPERIMENTAIS DA
REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS: MEDIDAS EM SUPERFÍCIE E
ESTIMATIVAS REMOTAS**

PATRÍCIA DOS SANTOS COSTA

Manaus, Amazonas

Novembro, 2015

PATRÍCIA DOS SANTOS COSTA

CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM DOIS SÍTIOS EXPERIMENTAIS DA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS: MEDIDAS EM SUPERFÍCIE E ESTIMATIVAS REMOTAS

Orientadores: Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza
Dra. Leila Droprinchinski Martins

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Clima e Ambiente do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia e Universidade do Estado do Amazonas como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Clima e Ambiente na área de concentração Interação Biosfera Atmosfera.

Manaus, Amazonas

Novembro, 2015

PATRÍCIA DOS SANTOS COSTA

CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM DOIS SÍTIOS EXPERIMENTAIS DA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS: MEDIDAS CONVENCIONAIS E ESTIMATIVAS REMOTAS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Clima e Ambiente do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia e Universidade do Estado do Amazonas como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Clima e Ambiente na área de concentração Interação Biosfera Atmosfera.

Data da aprovação:

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza - Orientador

Universidade do Estado do Amazonas - UEA

Prof. Dr.

– Membro Interno

Universidade do Estado do Amazonas – UEA

Prof. Dr.

– Membro Externo

Universidade do Estado do Amazonas – UEA

R484v

Costa, Patrícia dos Santos

Concentração do ozônio em dois sítios experimentais da região metropolitana de Manaus: Medidas convencionais e estimativas remotas / Patrícia dos Santos Costa. – Manaus : [s.n.], 2015. xi, 108 f.: il. (algumas color.)

Dissertação (mestrado)-- INPA/UEA, Manaus, 2015. Orientador: Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza
Co-orientador: Dr^a. Leila Droprinchinski Martins Área de concentração: Geociências

1. Ozônio troposférico. 2. Sondagem remota 3. Qualidade do ar. 4. GoAmazon. 5. Detecção de ozônio. I. Título.

CDD 550. ed. 551.58

Sinopse:

Avalia-se a concentração de ozônio troposférico (O₃) e a viabilidade de se utilizar dados a partir de sensores de baixo custo e informações remotas para o monitoramento de qualidade do ar em área urbana e rural.

Palavras-chave: Ozônio troposférico, sondagem remota, qualidade do ar, GoAmazon, detecção de ozônio.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, a Ele toda honra e glória.

À Universidade do Estado do Amazonas, ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia e ao programa de Pós-Graduação em Clima e Ambiente (Cliamb) pela oportunidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Cnpq), pela bolsa concedida.

Ao meu orientador Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza por todos esses anos de aprendizado, pela oportunidade, amizade, paciência e orientações infundáveis.

À Dra Rita Andreoli, pelo incentivo, idéias, sugestões e tempo cedido do convívio da sua família para que eu pudesse tirar dúvidas com o Prof. Rodrigo.

A minha co-orientadora Leila Martins por aceitar mais esse desafio não se limitando a distância que nos separa e sendo tão solícita neste projeto.

Ao colega Adan Medeiros pelas conversas, discussões e idéias que auxiliaram este trabalho.

A todos os professores doutores da pós-graduação em Clima e Ambiente pelos ensinamentos e preparação de mais um profissional qualificado.

Em especial, ao meu marido e filho (Guilherme e Miguel), aos meus pais (Luiz e Rosa), aos meus sogros (Waldemar e Rose) e a D. Lídia (segunda mãe), pelo amor, carinho, compreensão, cuidados, segurança, pela luta diária para que eu continue tendo novas conquistas e por sempre mostrarem que não estou sozinho nessa caminhada.

A todos os colegas e amigos pós-graduação, dentre eles: Adriane Brito, Adriane Reis, Juarez Viégas, Rafael Barbosa, Polari Batista, Yara Santos, Igor Ribeiro e Alexandra, pelos momentos de descontração, e em especial, Liviany Viana que apesar de morar distante se mantém na torcida.

Às secretárias do CLIAMB pela ajuda nas burocracias da pós-graduação.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Aqueles que sonham acordados têm consciência de mil coisas que escapam aos que apenas sonham adormecidos.”

Edgar Allan Poe

RESUMO

O propósito deste estudo foi avaliar o comportamento da concentração de ozônio troposférico (O_3) diariamente e sazonalmente mediante a influência de variáveis meteorológicas e focos de queima na região metropolitana de Manaus. Além disso, buscou-se estudar a viabilidade de se utilizar informações remotas para o monitoramento de qualidade do ar. Os dados utilizados contemplaram observações em superfície, obtidas através das medidas das estações de qualidade do ar, e em altitude, baseados nos dados do satélite AQUA. Em superfície o período de dados foi de outubro/2013 a julho/2014, e agosto/2014 a outubro/2014 para os sítios experimentais localizados na cidade de Manaus e Manacapuru (Estado do Amazonas), consecutivamente. Os dados provenientes das inferências do satélite AQUA correspondem à climatologia das estimativas da concentração de ozônio de 2003 a 2014. E em especial, os estudos de caso contemplaram os dias 09 a 11/11/2013 e 20/07/2015 (para Manaus) e os intervalos de 30-31/11/2014 e 29 à 30/11/2014 para o município de Manacapuru. Foram utilizadas ferramentas estatísticas, como análise de médias e desvios para avaliar a distribuição empírica dos dados e adicionalmente foram utilizados os limiares das legislações de maior importância nacional e internacional de qualidade do ar como parâmetros de controle. A análise dos resultados mostrou uma diferença significativa das concentrações encontradas nos sítios experimentais deste estudo. Diversos eventos mostraram que a concentração de ozônio, durante o período seco na região, ultrapassaram os limiares de qualidade do ar vigentes, algumas vezes estendendo-se até as primeiras horas da noite. Neste sentido torna-se preocupante o fato de que na estação seca exista a intensificação e frequência dos eventos que levam ao acúmulo de ozônio em superfície, sendo estes modulados pelo regime de precipitação, radiação solar incidente, predominância dos ventos e fatores externos como queimadas locais que favorecem a produção de precursores de ozônio. Ademais, as estimativas remotas também mostraram uma diferença expressiva entre as estações de seca e chuva na região, e mesmo sendo subestimadas em relação às medidas em superfície, as mesmas apresentam-se como uma importante ferramenta no monitoramento da concentração de ozônio em superfície e em altitude sobre regiões de difícil acesso.

Palavras-chave: Ozônio troposférico, sondagem remota, qualidade do ar, GoAmazon, detecção de ozônio.

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate the behavior of the concentration of tropospheric ozone (O_3) daily and seasonally by the influence of meteorological variables and burning outbreaks in the region. In addition, it seeks to study the feasibility of using remote information for monitoring air quality. The data used in surface contemplated observations, obtained by the measures of air quality stations and altitude, based on satellite data AQUA. Surface data was the period of October / 2013 to July / 2014 and August / 2014 to October / 2014 to the experimental sites located in the city of Manaus and Manacapuru (Amazonas State), consecutively. Data from satellite inferences AQUA match climatology of estimates of ozone concentration 2003 to 2014. And in particular, the case studies contemplated day 09 to 11.11.2013 and 07.20.2015 (for Manaus) and the ranges of 30-31 / 11/2014 and 29 to 11/30/2014 for the city of Manacapuru. Statistical tools were used as means of analysis and deviations to assess the empirical data distribution and additionally we used the thresholds of the laws of the largest national and international importance of air quality as control parameters. The results showed significant differences in the concentrations found in the experimental sites of this study. Various events show that the concentration of ozone, during the dry season in the region, beyond the existing air quality thresholds, sometimes extending into the early hours of the night. In this sense becomes worrisome the fact that in the dry season there is the intensification and frequency of events that lead to ozone accumulation in surface, which are modulated by the rainfall regime, solar radiation, predominantly wind and external factors such as local fires to favor the production of ozone precursors. Furthermore, remote estimates also showed a significant difference between dry season and rain in the region, and even being underestimated in relation to the measures in surface, they present themselves as an important tool in monitoring the ozone concentration in surface and altitude over areas of difficult access.

Keywords: Tropospheric ozone, remote sensing, air quality, GoAmazon, ozone detection.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. A composição da atmosfera	18
2.2. Definição de poluição atmosférica, poluente atmosférico e fontes de emissões	21
2.3. Padrões de qualidade do ar.....	22
2.4. Impactos do ozônio troposférico.....	25
2.5. Mudanças climáticas e ozônio	26
2.6. Ozônio e seus precursores.....	29
2.7. Dinâmica da formação e destruição do ozônio troposférico.....	33
2.8. Meteorologia e a distribuição do ozônio.....	35
3. DADOS E METODOLOGIA.....	39
3.1. Área de estudo	39
3.2. Dados e Metodologia.....	43
3.2.1. Instalação e calibração das estações de qualidade do ar.....	48
3.2.2. Validação cruzada Aeroqual x Thermo.....	48
3.2.3. Análise dos dados.....	49
4. RESULTADOS.....	54
4.1. Concentração de ozônio na Região Metropolitana de Manaus	54
4.2. Ciclo diário da concentração de O ₃	61
4.3. Estudos de caso.....	68
4.3.1 Caso 1 – Manaus (T1).....	68
4.3.2 Caso 2 –Manacapuru (T3).....	72
4.3.3 Caso 3 – Ozônio em ruas e avenidas de Manaus.....	78

4.4. Distribuição vertical de O ₃	80
4.5. Climatologia das estimativas do O ₃ em superfície	87
CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura vertical da atmosfera. Adaptado de Seinfeld & Pandis (2006).....	20
Figura 2 - Perfil idealizado do comportamento do ozônio atmosférico. Fonte: Adaptado de WMO (1998).....	30
Figura 3 - Esquema do transporte dos precursores de ozônio durante tempestades convectivas e mesoescala. Adaptado de Deanne et al., 2008.	37
Figura 4 - Imagem da superfície da Terra (GOOGLE EARTH) com sobreposição do padrão de voo nº 18, em 19 de julho de 2001 de 10:00-14: 00 hora local. Dados do GPS (linha verde), o caminho do modelo de Single Column chemistry and meteorological Model, SCM (cor azul), e a saída de uma dispersão HYSPLIT (linhas de contorno vermelho/laranja). Fonte: Kuhn <i>et al.</i> , (2010).....	38
Figura 5 - (a) Localização das áreas de estudo. (b) Área urbana (Manaus) e (c) área rural/pastagem (Manacapuru).	40
Figura 6 - Monitor de qualidade do ar AEROQUAL instalado no INPA/T1.	44
Figura 7 - Monitor de qualidade do ar Thermo, modelo 49i, instalado em Manacapuru/T3.	44
Figura 8 - Sensor móvel POM. Fonte: http://www.twobtech.com/model_POM.htm	46
Figura 9 - Distribuição dos grânulos ascendentes (esquerda) e descendentes (direita) AIRS/AQUA para o dia 1 de fevereiro de 2013.....	47
Figura 10 - Representação do diagrama de caixa	50
Figura 11 - Fluxograma representativo das etapas da metodologia.	53
Figura 12 – Medidas e estimativas da concentração de ozônio para o mês de outubro de 2014 em Manacapuru.	55
Figura 13 - Diagramas de caixa das concentrações de ozônio em Manaus (T1) para os meses de: (a) Outubro, (b) Novembro e (c) Dezembro de 2013.	56
Figura 14 – Diagramas de caixa das concentrações de ozônio em Manaus (T1) para os meses de: (a) Janeiro, (b) Fevereiro e (c) Março, (d) Abril, (e) Maio, (f) Junho e (g) Julho de 2014.....	59
Figura 15 – Diagramas de caixa das concentrações de ozônio em Manacapuru (T3) para os meses de: (a) Agosto, (b) Setembro e (c) Outubro de 2014.	61
Figura 16 - Ciclo diário da concentração de ozônio para transição entre estação seca e chuvosa: (a) Outubro, (b) Novembro e (c) Dezembro de 2013. Representação do limiar da CONAMA (Linha preta contínua) e da OMS (Linha preta pontilhada).....	63

Figura 17 - Ciclo diário da concentração de ozônio: (a) Janeiro, (b) Fevereiro e (c) Março, (d) Abril, (e) Maio, (f) Junho e (g) Julho de 2014. Representação do limiar da CONAMA (Linha preta contínua) e da OMS (Linha preta pontilhada).	66
Figura 18 - Ciclo diário da concentração de ozônio para estação seca: (a) Agosto, (b) Setembro e (c) Outubro de 2014. Representação do limiar da CONAMA (Linha preta contínua) e limiar da OMS (Linha preta pontilhada).....	68
Figura 19 - (a) Variação diária da concentração de O ₃ sobre Manaus (09/11/2013); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.	70
Figura 20 - (a) Variação diária da concentração de O ₃ sobre Manaus (10/11/2013); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.	71
Figura 21 - (a) Variação diária da concentração de O ₃ sobre Manaus (11/11/2013); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.	72
Figura 22 - (a) Variação diária da concentração de O ₃ sobre Manacapuru (30/10/2014); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.....	74
Figura 23 - (a) Variação diária da concentração de O ₃ sobre Manacapuru (31/10/2014); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.....	75
Figura 24 - Histograma dos focos de queimas de municípios vizinhos ao sítio experimental de Manacapuru. Estimativas a partir de satélites para o período de 30 à 31/10/2014.	75
Figura 25 - (a) Variação diária da concentração de O ₃ sobre Manacapuru (29/11/2014); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.....	76
Figura 26 - (a) Variação diária da concentração de O ₃ sobre Manacapuru (30/11/2014); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.....	77
Figura 27 - Histograma dos focos de queimas de municípios vizinhos ao sítio experimental de Manacapuru. Estimativas a partir de satélites para o período de 29 à 30/11/2014.	77
Figura 28 – Distribuição espacial da concentração de ozônio em algumas das principais ruas e avenidas de Manaus, em 20 de julho de 2015.	79
Figura 29 - Série temporal da concentração média de ozônio, a cada 5 minutos, nas ruas e avenidas de Manaus, em 20 de julho de 2015.	79

Figura 30 - Perfil vertical médio de O ₃ para cidade de Manaus, para os meses de janeiro (a), fevereiro (b) e março (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.	81
Figura 31 - Perfil vertical médio de O ₃ para Manacapuru, para os meses de janeiro (a), fevereiro (b) e março (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.	82
Figura 32 - Perfil vertical médio de O ₃ para a Reserva Uatumã, para os meses de janeiro (a), fevereiro (b) e março (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.	83
Figura 33 - Perfil vertical médio de O ₃ para cidade de Manaus, para os meses de agosto (a), setembro (b) e outubro (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.	84
Figura 34 - Perfil vertical médio de O ₃ para Manacapuru, para os meses de agosto (a), setembro (b) e outubro (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.	85
Figura 35 - Perfil vertical médio de O ₃ para Uatumã, para os meses de agosto (a), setembro (b) e outubro (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.	86
Figura 36 - Comparação média da concentração de ozônio (2003-2014) a partir de estimativas AIRS/AQUA, para os sítios de Manaus, Manacapuru e Uatumã.	87
Figura 37 - Ciclo anual da concentração de ozônio estimado por satélite (2003-2014) para os sítios de (a) Manaus, (b) Manacapuru e (c) Uatumã.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média da atmosfera seca abaixo de 25 km. Fonte: Barry & Chorley (2013).....	19
Tabela 2- Padrões nacionais de qualidade do ar segundo a Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90. Adaptado de CETESB.	23
Tabela 3 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar, segundo Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90. Adaptado de CETESB.	24
Tabela 4 - Coordenadas geográficas das áreas de estudo.....	40
Tabela 5 - Frota de veículos na cidade de Manaus em 2007.....	41
Tabela 6 - Frota de veículos na cidade de Manaus em 2014.....	42
Tabela 8 - Especificações sobre a configuração típica do módulo do gás O ₃ do AEROQUAL (detecção) e POM (medida).	45
Tabela 9 - Especificações das características dos dados AIRS/AQUA.....	47
Tabela 10 - Limiares de padrão de qualidade do ar da CONAMA e OMS para o O ₃ troposférico.	54

1. INTRODUÇÃO

O ozônio é um importante poluente secundário quando formado na baixa atmosfera. Sua formação é originada, principalmente, através da queima de combustíveis fósseis e de biomassa, na qual podem ser liberados gases e elementos precursores do ozônio, como os compostos orgânicos voláteis e óxidos nitrogenados (Cavalcanti, 2010). Tais peculiaridades somadas a proximidades de áreas industriais, fluxo intenso de automóveis e alta taxa de incidência de radiação solar podem não só contribuir com o aumento da concentração de ozônio troposférico nas grandes cidades mas também podem ocasionar efeitos danosos à saúde da população, à fauna e a flora.

Em grandes centros urbanos, cuja distribuição espacial de moradias, indústrias e veículos são conglomerados, as concentrações de ozônio próximas à superfície podem aumentar drasticamente durante o ciclo diurno, devido a intensa atividade fotoquímica decorrente da presença de plumas urbanas ricas em elementos precursores de ozônio. Por exemplo, num estudo feito por Fast & Zhong (1998) verificou-se que, na Cidade do México, as concentrações excedem 100 ppb na maioria dos dias. Já no Brasil, especialmente sobre a cidade de São Paulo, a rede de monitoramento de qualidade do ar registra, frequentemente, valores de concentração de ozônio superiores aos estabelecidos pela legislação em vigor no País. De acordo com os relatórios anuais de qualidade do ar produzidos pela agência responsável por esse monitoramento, o número médio de dias com ultrapassagens ao padrão de qualidade do ar (para uma hora, 74,7 ppb) foi superior a 68 dias por ano, para o período de 1999 à 2007 (CETESB, 2002; CETESB, 2007).

De acordo com Fishman *et al.* (1991), o ozônio além de ser um poderoso oxidante é o principal indicador do *smog* fotoquímico, fenômeno caracterizado pela presença de uma densa camada de fumaça em suspensão altamente poluída e aprisionada na baixa atmosfera, alvo principal das agências de regulamentação de qualidade do ar em todo o mundo. Especificamente no Brasil foi criada uma norma reguladora de poluentes no ano de 2012, chamada NBR 6601 (ABNT, 2014), voltada para carros, aonde se estabelece limites máximos de emissões de gases para veículos rodoviários automotores leves novos, com a justificativa da necessidade de promover a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar por veículos automotores, já que a necessidade em diminuir os níveis de ozônio está diretamente relacionada aos efeitos deletérios à saúde humana como irritação nos olhos e vias respiratórias e a diminuição

da capacidade pulmonar. Além disso, estudos como os de Braga *et al.* (2001) e Martins *et al.* (2002) mostraram que altos níveis de poluição têm sido associados a problemas de saúde que incluem o baixo peso no nascimento de crianças, aumento de admissões e visitas a hospitais, problemas cardiovasculares e outros.

Mediante tais problemáticas, várias cidades do sudeste do país estão monitorando continuamente os níveis de ozônio. Um destaque é a cidade de São Paulo, que comporta uma rede de monitoramento em grande parte da região metropolitana, permitindo dessa forma uma pesquisa abrangente sobre os níveis de ozônio troposférico dentre outros gases poluentes. Por outro lado, ao norte do país, na cidade de Manaus - que também é considerada uma metrópole - o monitoramento contínuo do ozônio em superfície é escasso. Esta situação não é isolada já que historicamente, as abordagens para monitorar a poluição do ar geralmente usam equipamento complexo, caro, estacionário, o que limita que coleta dados (Lin *et al.* 2015). No entanto, este paradigma está mudando com a materialização de baixo custo, fácil de usar, monitores de poluição do ar portáteis (detectores) que fornecem dados de resolução de alta frequência e quase que em tempo real. Esses atributos fornecem oportunidades para melhorar a gama de capacidades de monitoramento da poluição do ar existentes e, talvez, possa oferecer caminhos para novas aplicações de monitoramento do ar.

Em especial, para a região metropolitana de Manaus, somente recentemente foram instaladas estações de qualidade do ar de baixo custo, custeadas pelo projeto GoAmazon (*Green Ocean Amazon*). Estas representam, estrategicamente, a área urbana e a área rural, sendo inéditas as medidas contínuas da concentração de ozônio nesses sítios. Pesquisadores ao redor do mundo sugerem que num cenário futuro esta região poderá fazer uso de sensores de baixo custo permitindo a captura de dados em redes mais amplas do que é possível com os analisadores de referência 'tradicionais', já que o desenvolvimento de baixo consumo de energia de semicondutores sensíveis a gás e tecnologia eletroquímica tem potencial para melhorar compreensão da variação poluição do ar intra-urbana, permitindo a captura de dados em simultâneo, a um custo líquido menor, em amplas redes urbanas (Mead *et al.* 2013; Williams *et al.* 2013; Bart *et al.* 2014; Lin *et al.* 2015; Reis *et al.* 2015).

Do ponto de vista remoto, outra alternativa que pode ser utilizada para complementar a carência de registros das concentrações de ozônio, em superfície e até mesmo em altitude, é fazendo o uso de informações remotas globais obtidas através dos sondadores a bordo de satélites ambientais. Estudos como os de Aumann *et al.* (2003); Susskind *et al.* (2003) e Xiong *et*

al. (2008) mostram a possibilidade e a vantagem de se utilizar informações do satélite ambiental AQUA para inferir e monitorar a concentração de gases na coluna atmosférica. O sensor AIRS (Atmospheric Infrared Sounder) a bordo da plataforma AQUA da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), lançada em maio de 2002, representou um grande avanço na tecnologia de sensoriamento remoto por satélites com seus 2378 canais de informações, dentre estes 26 canais dedicados as estimativas de O₃ (Monahan *et al.* 2007), desta forma sendo considerado marco inicial das gerações de sensores hiperespectrais (Aumann *et al.* 2003). De acordo com Bian *et al.* (2007), os produtos gerados a partir das estimativas AIRS têm sido validados continuamente, pois diversos trabalhos publicados relatam a qualidade de tais inferências. No caso do gás em estudo, numa pesquisa recente de avaliação da qualidade das estimativas do perfil de ozônio, verificou-se que o viés não ultrapassou 20%, numa comparação entre dados de radiossonda e estimativas de ozônio pelo AIRS (Chahine *et al.* 2006; Divakarla *et al.* 2008). Adicionalmente, outros estudos como de Costa *et al.* (2011), Dutra *et al.* (2014) e Herron-Thorpe *et al.* (2014), mostram a possibilidade e vantagem do uso de sensores orbitais, como o AIRS, em monitorar a concentração de gases em regiões de difícil acesso e carente de dados observacionais como no caso da Amazônia.

Dentro deste contexto, este projeto de pesquisa visa avaliar a concentração de ozônio troposférico especialmente sobre dois sítios da Região Metropolitana de Manaus (RMM): área urbana e pastagem, para estação seca e chuvosa. Para estas análises, embasa-se parte desta pesquisa no período de coleta de dados de outubro/2013 a outubro/2014, e 12 (doze) anos de estimativas da concentração de ozônio a partir da plataforma orbital AQUA (2003 a 2014). Através desse estudo será possível caracterizar o comportamento médio da concentração do ozônio em superfície e altitude continuamente. E com base nesses resultados será possível auxiliar grupos de pesquisa que trabalham com assimilação de dados de satélites em modelos de qualidade do ar para a região Amazônica.

1.1. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a concentração de ozônio em dois sítios experimentais do projeto GoAmazon, tendo como referência as legislações vigentes de qualidade do ar estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em 1990 e Organização Mundial da Saúde (OMS, da sigla em inglês WHO). Além disso, buscou-se avaliar o comportamento do perfil vertical médio de ozônio a partir de dados remotos. Adicionalmente, esta pesquisa teve como objetivos específicos:

- I. Caracterizar o ciclo diário e a variação mensal da concentração de ozônio troposférico em dois sítios experimentais da RMM: Manaus e Manacapuru;
- II. Avaliar episódios de máximas concentrações do ozônio no período estudado relacionando-os com condições meteorológicas e, quando possível, focos de queima;
- III. Caracterizar a climatologia do perfil vertical e variação sazonal do ozônio em superfície para os sítios de estudo com base em doze anos de sondagem remota AQUA.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa sessão realizou-se uma revisão bibliográfica sobre a composição da atmosférica, as definições de poluentes e padrões nacionais de qualidade do ar, efeitos negativos à saúde e ao clima e ocupação, características do ozônio e seus precursores, dinâmica da formação e destruição do ozônio troposférico, distribuição vertical do ozônio e análise dos parâmetros meteorológicos na região.

2.1. A composição da atmosfera

A atmosfera apresenta naturalmente uma determinada concentração típica de elementos químicos em sua composição que em termos gerais, não afetam as condições normais de existência dos seres vivos e dos materiais, sendo alguns destes necessários à manutenção da

biosfera. Segundo Barry e Chorley (2013), são onze os principais componentes atmosféricos, sendo mais abundantes os gases nitrogênio e oxigênio, que ocupam cerca de 78,1% e 20,9% de ar seco (Tabela 1). Dentre os demais componentes, destacam-se o dióxido de carbono (CO₂) e o ozônio, que apesar de serem relativamente escassos na atmosfera, desempenham um papel crucial na termodinâmica da atmosfera. Estes gases de grande peso molecular, aprisionam a radiação emitida pela Terra e produzem o efeito estufa natural da Terra (Barry & Chorley, 2013).

Tabela 1 - Composição média da atmosfera seca abaixo de 25 km. Fonte: Barry & Chorley (2013).

Componente	Símbolo	Volume % (ar seco)	Peso molecular
Nitrogênio	N ₂	78,08	28,02
Oxigênio	O ₂	20,95	32,00
Argônio	Ar	0,93	39,88
Dióxido de carbono	CO ₂	0,037	44,00
Neônio	Ne	0,0018	20,18
Hélio	He	0,0005	4,00
Ozônio	O ₃	0,00006	48,00
Hidrogênio	H ₂	0,00005	2,02
Criptônio	Kr	0,00011	
Xenônio	Xe	0,00009	
Metano	CH ₄	0,00017	

A estrutura vertical da atmosfera (Figura 1) mostra a estratificação da atmosfera. Nas camadas principais, tais como: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera, ionosfera e exosfera e magnetosfera, a temperatura decresce ou aumenta segundo a altitude, e nas camadas intermediárias, como: tropopausa, mesopausa e estratopausa, o perfil de temperatura tende a manter-se constante.

A troposfera é a camada mais baixa, adjacente à superfície terrestre, que varia de 10 a 15 km de altitude, dependendo da latitude e período do ano, e tem como perfil de temperatura característico a diminuição da temperatura com a altura. Nesta camada, encontra-se praticamente toda a umidade presente na atmosfera e nela ocorrem os principais fenômenos meteorológicos que podem afetar a vida na Terra. A estratosfera é a camada acima da tropopausa, que se estende de 45 a 55 km de altitude, onde a temperatura aumenta com a altura. A mesosfera se

estende da estratopausa para a mesopausa, apresentando um decréscimo da temperatura com a altitude. A termosfera é a camada sobre a mesopausa, caracterizada por altas temperaturas resultante da absorção de radiação de onda curta pelo N_2 e O_2 . A ionosfera é a região acima da mesosfera e abaixo da termosfera onde existe abundância de íons e onde o perfil de temperatura decresce significativamente com a altura (Seinfeld & Pandis, 2006; Barry & Chorley, 2013).

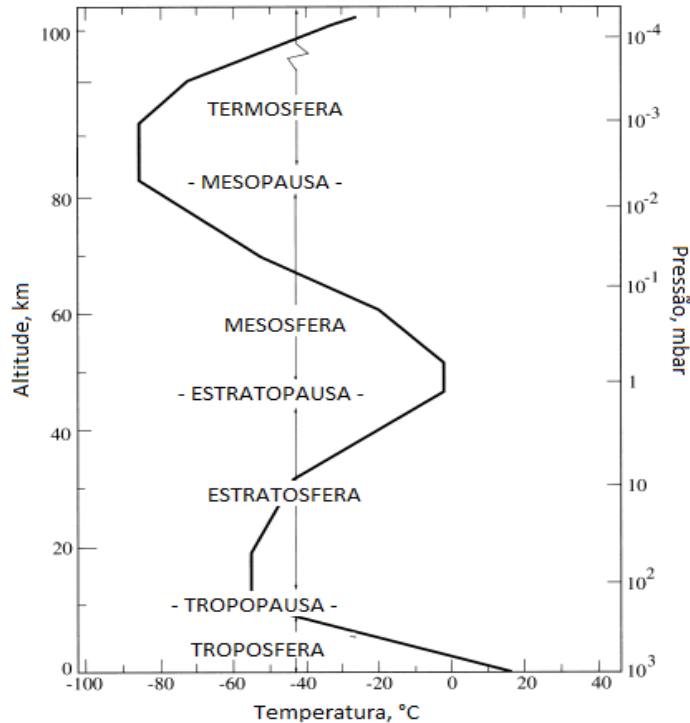


Figura 1 - Estrutura vertical da atmosfera. Adaptado de Seinfeld & Pandis (2006).

De acordo com Barry & Chorley (2013), as evidências da estrutura da atmosfera surgem a partir de pesquisas com balões meteorológicos, ondas de rádio e, mais recentemente, a partir de sistemas de sondagem em foguetes e satélites, que identificaram uma estratificação ao longo da coluna atmosférica, evidenciada através da variação da temperatura com a altitude. Ademais, elementos sólidos e líquidos também podem ser encontrados ao longo do perfil atmosférico, e em grande concentração na baixa atmosfera (Arruda, 2009; Almeida, 2011). Os elementos sólidos podem ser provenientes de grãos de terra e areia (inorgânicos), podem ser formados por pólenes e microorganismos (orgânicos), e por poeiras e cinzas provenientes da explosão de vulcões (Almeida, 2011; Sampaio, 2012). Já os elementos líquidos são provenientes da condensação do vapor d'água presente na atmosfera, que por sua vez se apresentam em forma de nuvens, neblina

e chuvas. Tais elementos são encontrados em grande parte na baixa atmosfera, mas estes também podem ser transportados vertical e horizontalmente de acordo com a circulação (Christopherson, 2012).

2.2. Definição de poluição atmosférica, poluente atmosférico e fontes de emissões

A poluição atmosférica pode ser definida como um fenômeno decorrente principalmente devido à ação humana em vários aspectos, citando-se o rápido crescimento populacional, industrial e econômico, a concentração populacional e industrial, bem como dos hábitos da população e as medidas adotadas para o controle da poluição (Dallarosa, 2005). De forma sucinta, pode-se dizer que poluição atmosférica é qualquer alteração sobrevinda ao meio ambiente que cause desequilíbrio e prejudique as atividades humanas e a biota de um modo geral.

Poluentes atmosféricos são gases e partículas sólidas (poeira, pó, fumo, etc.) resultantes das atividades humanas e de fenômenos naturais dispersos no ar atmosférico. A Resolução CONAMA 003, de 23 de junho de 1990, define poluente atmosférico como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora e; prejudicial à segurança ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (Almeida, 2011; BRASIL, 1990).

Dessa forma, considerando que os seres vivos estão em permanente contato com a atmosfera, particularmente na troposfera (camada superior de ar adjacente a superfície da terra), é importante buscar o entendimento do termo “poluente atmosférico”, já que os problemas gerados pela poluição do ar são decorrentes não somente da quantidade, mas também da diversidade de poluentes despejados e das complexas reações físico-químicas resultantes da presença simultânea de diferentes contaminantes, com a ação de fatores atmosféricos (Coelho, 2006; Almeida, 2011).

Sampaio (2012) afirma ainda que os poluentes atmosféricos poderão ser classificados de acordo com o modo de surgimento na atmosfera, sendo estes poluentes primários e/ou poluentes secundários. Denominam-se poluentes primários aqueles cuja formação e emissão seja diretamente da fonte poluidora para a atmosfera. Dentre eles estão: O dióxido de carbono (CO_2), o monóxido de carbono (CO), o óxido nítrico (NO_2), o dióxido de enxofre (SO_2), os materiais

particulados (MP), hidrocarbonetos (HC) e gás sulfídrico (H_2S). Os poluentes secundários são aqueles formados na própria atmosfera em virtude da interação e reação química entre os poluentes primários e as demais substâncias presentes na atmosfera (Coelho, 2006). Nestes, destacam-se: Ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), peroxiacetilnitrato (PAN), sulfeto (SO_3), sulfato (SO_4), gás amoníaco (NH_3) e aldeídos (fórmico e acético).

Um estudo recente de Neto *et al.* (2015), retrata as variadas fontes de poluição do ar como sendo tais fontes emissoras divididas em dois grandes grupos com relação à forma de sua emissão. Primeiramente, fontes pontuais que possuem um comportamento regular, com características de emissão bem determinadas, como por exemplo: chaminés de fontes de combustão, chaminés de secadores e outros pontos discretos de descarga de poluição e outros; O segundo grupo refere-se às fontes difusas que possuem uma natureza de comportamento mais dinâmica, estando estas sujeitas às variações operacionais e ambientais. Exemplos: estações de tratamento de efluentes, emissões evaporativas de processos industriais, etc. Complementarmente, as fontes de emissão de poluentes podem considerar dois tipos básicos de fontes poluição estas são: a) específicas quando são fixas em determinado território, ocupam na comunidade área relativamente limitada e permitem uma avaliação individual, como por exemplo, indústrias; b) fontes múltiplas que podem ser fixas ou móveis e geralmente se dispersam pela comunidade, oferecendo grande dificuldade de serem avaliadas uma a uma, como por exemplo: veículos automotores.

2.3. Padrões de qualidade do ar

No Brasil, os padrões de qualidade do ar, descritos na Tabela 2 abrangem sete tipos de poluentes. Estes são: partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, fumaça, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono e ozônio. Estes poluentes foram estabelecidos por meio da Portaria Normativa IBAMA nº 348 de 14 de março de 1990, que passou a vigorar através da Resolução CONAMA nº 03, de 28 de junho do mesmo ano (BRASIL, 1990).

De acordo com esta resolução existe uma divisão entre padrões primários, onde as concentrações de poluentes que ultrapassam os limites previstos na legislação brasileira poderão afetar a saúde de crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias; e secundário, quando as concentrações de poluentes atmosféricos levam em conta os danos à fauna e flora, aos materiais e edifícios, mudanças climáticas, problemas de visibilidade e conforto pessoal (BRASIL, 1990;

Magalhães, 2005; Schenk, 2013). Ressalta-se que o estabelecimento dos padrões secundários teve como intuito criar uma referência para a política de prevenção da degradação da qualidade do ar. Tais padrões devem ser aplicados em áreas de preservação, como por exemplo: os parques nacionais, as áreas de proteção ambiental, as estâncias turísticas (Cavalcanti, 2010).

A Resolução de 1990 ainda prevê critérios para episódios agudos de poluição do ar. Tais episódios são divididos entre estados de Atenção, Alerta e Emergência, mediante a concentração e o tempo de exposição à poluição, descritos na Tabela 3. A concentração de ozônio, por exemplo, quando atingido o valor de 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (cerca de 203 ppb) no intervalo de 1 hora, já poderá ser considerado um episódio agudo de poluição do ar no estado de Atenção, enquanto que para 800 e 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (407 e 509 ppb), os estados se agravam para Alerta e Emergência, se atingidos no intervalo de 1 hora. Além disso, leva-se em consideração, nestes casos mais críticos, a previsão de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes como a estabilidade atmosférica, entre outros fatores.

Tabela 2- Padrões nacionais de qualidade do ar segundo a Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90. Adaptado de CETESB.

Tipo de Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão Secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Método de Medição
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas ¹	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA ²	80	60	
Partículas inaláveis	24 horas ¹	150	150	Separação inercial/ filtração
	MAA ³	50	50	
Fumaça	24 horas ¹	150	100	Refletância
	MAA ³	60	40	
Dióxido de enxofre	24 horas ¹	365	100	Pararosanilina
	MAA ³	80	40	
Dióxido de nitrogênio	1 hora ¹	320	190	Quimiluminescência
	MAA ³	100	100	
Monóxido de carbono	1 hora ¹	40.000	40.000	Infravermelho não dispersivo
	8 horas ¹	10.000	10.000	
Ozônio	1 hora ¹	160	160	Quimiluminescência

1 - Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano. 2 - Média geométrica anual. 3 - Média aritmética anual.

Tabela 3 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar, segundo Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90. Adaptado de CETESB.

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
Partículas totais em suspensão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	375	625	875
Partículas inaláveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	250	420	500
Fumaça ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	250	420	500
Dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	800	1.600	2.100
SO ₂ X PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (g/m^3) - 24h	65.000	261.000	393.000
Dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 1h	1.130	2.260	3.000
Monóxido de carbono (ppm) - 8h	15	30	40
Ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 1h	400*	800	1.000

*O nível de atenção é declarado pela CETESB com base na Legislação Estadual que é mais restritiva ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Num panorama mundial existem controvérsias a respeito do estabelecimento de limiares da concentração de poluentes na atmosfera urbana, uma vez que diversos órgãos internacionais e países adotam diferentes limiares, como por exemplo, os limiares da concentração de ozônio nos Estados Unidos, adotados em 2009 e vigentes até hoje, são de 75 ppb para 8 horas (EPA, 1990; USEPA, 2012) enquanto para a Inglaterra o limite é de 50 ppb para 8 horas, desde 2007 (DEFRA, 2015). No Brasil, estudos voltados à eficácia do estabelecimento de padrões de qualidade do ar, como o de Santiago (2014), explicam que os padrões atuais foram inspirados nos adotados, na década de 1970, pela *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos, e naqueles recomendados pela WHO, em 1987, para União Europeia (OLIVEIRA, 1997). Desde então, considerando que evidências científicas, baseadas em técnicas mais sensíveis e aprimoradas, identificam efeitos adversos à saúde em concentrações de poluentes cada vez menores, os Estados Unidos e a União Europeia já reavaliaram seus padrões e incluíram novos parâmetros (EUROPEAN COMMISSION, 2008; USEPA, 2008). Também baseada nessas evidências, a OMS, em 2005, publicou diretrizes para o estabelecimento de padrões nacionais de qualidade do ar

direcionadas aos países do mundo inteiro. O Brasil, no entanto, permanece com os mesmos padrões de qualidade do ar de mais de 20 anos atrás. No caso da concentração de ozônio, a OMS regulamentou um limiar mais rigoroso de 50 ppb para 8 horas (WHO, 2006), o qual vem sendo utilizado como referência atualmente (Souza *et al.*, 2014; Santiago *et al.*, 2015; Pinheiro *et al.*, 2014).

É importante ressaltar que as concentrações apresentadas como padrões de qualidade do ar não são definitivas e dependem dos avanços científicos no que tange o entendimento sobre as características da poluição do ar em centros urbanos. Em vista disso, a legislação no mundo todo mostra uma tendência de mais regulamentação, de forma restritiva em relação aos padrões estabelecidos de qualidade do ar. No Brasil esta iniciativa já está sendo tomada, como demonstra o 1º Diagnóstico das redes de monitoramento da qualidade do ar no Brasil publicado pelo Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA, 2014) juntamente com os Órgãos Estaduais de Meio Ambiente (OEMA) e a colaboração do Ministério do Meio Ambiente (MMA). Este documento, além de conter informações inéditas acerca das políticas de controle de poluição ambiental, possui a finalidade de suprir um direito fundamental da sociedade à informação ambiental, e servir de guia para o CONAMA, apresentando um diagnóstico de todas as informações reunidas sobre trajetórias e tendências observadas nas concentrações de poluentes em várias partes do país.

2.4. Impactos do ozônio troposférico

Nas últimas décadas, a cidade mais populosa da Amazônia (Manaus) vem experimentando impactos negativos com maior frequência e intensidade, se comparada ao período precedente à década de 60 - quando o maior núcleo de rentabilidade do norte (Zona Franca) do País foi instalado na capital do Amazonas. Ademais, com incentivos fiscais e estratégias de desenvolvimento regionais, a Zona Franca de Manaus (que abrange desde pólos agrícolas até pólos Industriais de tecnologias eletrônicas) vem sido prorrogada por ser de grande importância no âmbito econômico da região, colaborando com pelo menos 50% do Produto Interno Bruto do Estado, e sendo o sexto maior do Brasil. E com tantos benefícios, já se esperaria um grande crescimento populacional na região, juntamente com a ocupação clandestina e desordenada da cidade envolvendo derrubadas e queimadas, que por sua vez são fontes de poluentes de gases e materiais particulados (MP) (Amorim, 2011).

Outro fator de grande impacto na formação de ozônio troposférico é o aumento populacional. Este eleva também o número de automóveis particulares e coletivos (Paiva &

Souza, 2015) responsáveis por grandes liberações de diversos gases poluentes diretamente relacionados à produção industrial, geração de energia e frota de veículos nos centros urbanos. De acordo com Dutra (2009), tais atividades supracitadas são potenciais emissoras de gases precursores de ozônio, abrangendo assim os compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio. Acrescente-se a estes, as perdas de combustíveis durante o reabastecimento de veículos e dos reservatórios dos postos de abastecimento, além das emissões específicas de alguns empreendimentos como refinaria de petróleo, envasadoras de gás, e outros.

Segundo estudos de Carvalho *et al.* (2012) e Fadeyi (2015), o ozônio troposférico é um dos poluentes que mais contribui para os baixos índices de qualidade do ar nos grandes centros urbanos, tornando a exposição ao ozônio um grande desafio para a saúde pública. Estudos como os de Martins (2002), e, posteriormente, Fadeyi (2015), mostram uma associação positiva entre o aumento na concentração de ozônio e o crescimento de visitas hospitalares, morbidade e mortalidade, abrangendo o surgimento de enfermidades derivadas da poluição, desde simples irritações nos olhos até graves problemas respiratórios. Atualmente sabe-se que o efeito mais proeminente ocorre nas vias respiratórias, cuja extensão depende da concentração e duração da exposição ao ozônio. Dentre as sequelas mais observadas tem-se a inflamação no trato respiratório, alterações morfológicas e bioquímicas, decréscimo da capacidade de defesa do organismo e propensão a desenvolvimento de asma (Kahle *et al.* 2015; North *et al.* 2014).

O ozônio também é prejudicial à vegetação já que a mesma pode sofrer danos mais significativos quando expostas a concentrações mais baixas que os limites de exposição da saúde humana (a partir de 40 ppb), podendo apresentar alterações morfológicas vegetais, como: clorose, necrose e queda foliar, causando danos às colheitas e à vegetação natural (CETESB, 2002; Feng *et al.*, 2015). A resposta das plantas ao ozônio envolvem mudanças rápidas e maciças em atividades de proteína, metabolismo e expressão do gene, mesmo antes de qualquer dano no tecido possa ser detectado. Tais efeitos observados em plantas referem-se à diminuição na taxa de crescimento, aumento da vulnerabilidade aos insetos e problemas de pigmentação, devido às alterações no processo de fotossíntese (Braun *et al.* 2014; Broberg *et al.* 2015; Fishman *et al.* 2014; Vainonen & Kangasjärvi, 2015).

2.5. Mudanças climáticas e ozônio

Segundo Jacob & Winner (2009), a qualidade do ar é fortemente dependente do tempo e, portanto, sensíveis às mudanças climáticas. Um estudo recente de Franchini & Mannucci (2015)

relata que o fato do clima estar mudando de maneira rápida impulsiona o aumento das emissões de gases de efeito de estufa na atmosfera, que incluem o ozônio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e óxido nitroso, provenientes de atividades antropogênicas, que como visto anteriormente (subitem 2.4), tem o potencial de afetar a saúde humana de diversas maneiras. Nesse sentido, o conhecimento sobre os impactos das mudanças climáticas na qualidade do ar pode ser de vital importância no sentido de subsidiar os avanços de políticas regulatórias que protegem saúde pública e ambiental. Dada a limitação de conjunto de dados contínuos, estudos sobre a influência das mudanças climáticas sobre o ozônio, em escalas de tempo iguais ou superiores a 30 anos ainda não são possíveis, logo a comunidade científica recorre as ferramentas de projeções climáticas (modelos) para buscar um maior entendimento de questões relacionadas as alterações climáticas e o ozônio (Sujaritpong *et al.* 2014).

Chang *et al.* (2014), a partir de simulações de modelos climáticos sugerem que a crescente emissão antropogênica de gases de efeito de estufa é resultante de elevadas temperaturas de superfície e mais frequentes eventos climáticos extremos futuros (IPCC, 2012). Adicionalmente, investiga-se o fato das alterações climáticas afetarem não somente o uso da terra e a densidade populacional, mas modificar as emissões de poluentes e meteorologia impactando na qualidade do ar. Além disso, impactos de extremos relacionados com o clima incluem alteração dos ecossistemas, a interrupção da produção de alimentos e abastecimento de água, os danos à infraestrutura e assentamentos, morbidade e mortalidade, e as consequências para a saúde mental e bem-estar humano (Bornman *et al.* 2015; Madronich *et al.* 2015; Smith *et al.* 2014).

Estudos como os de Syri *et al.* (2002) e Webster *et al.* (2002) voltados para o hemisfério norte, relatam duas maiores fontes de incertezas ao avaliar os impactos de mudanças futuras na saúde, estas dizem respeito à: proporção dessas mudanças segundo o aumento das emissões de precursores de ozônio, e do grau com que as mudanças climáticas poderão influenciar o aumento da concentração de ozônio. De acordo com estudos de Ebi & McGregor (2008), as emissões futuras são, naturalmente, incertas e dependem de pressupostos de crescimento populacional, desenvolvimento econômico, ações regulamentadoras, e o uso de energia. Neste contexto, ao passo que são adotadas regulamentações sobre as emissões antropogênicas de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio exalados pelos motores à gasolina, significa que a queima de biomassa, provavelmente passará a ter mais importância como fonte de precursores de ozônio.

Ademais, presumindo que não ocorram mudanças nas emissões de precursores de ozônio, a proporção com que as mudanças climáticas afetarão a frequência de episódios futuros de ozônio

dependerá das ocorrências das condições meteorológicas necessárias (Liao *et al.* 2006; Murazaki e Hess, 2006; Racherla e Adams, 2006; Sousounis *et al.* 2002). Desse modo, estudos como os de Hogrefe *et al.* (2004a) e Mickley *et al.* (2004) sugerem que a mudança climática poderá resultar em um aumento da frequência de condições estáveis anticiclônicas, altas temperaturas, condições de céu claro favorecendo a maior passagem de radiação solar, que por conseguinte poderão influenciar nas ultrapassagens dos limiares atuais de qualidade do ar (Murazaki e Hess, 2006; Sousounis *et al.* 2002 *apud* Ebi & McGregor, 2008).

Hegglin & Shepherd (2009) sugerem que a mudança climática poderá alterar o balanço do ozônio troposférico e a radiação ultravioleta, o que teria consequências na forçante radiativa troposférica, qualidade do ar e saúde humana e o próprio ecossistema em que habitamos. Wu *et al.* (2012) explica a importância que tem as alterações na cobertura da terra, sendo este uma consequência das mudanças climáticas, onde poderão haver mudanças significativas para composição atmosférica e qualidade do ar por meio do fornecimento de precursores do ozônio troposférico. Mais recentemente, Monks *et al.* (2015) mostram que variabilidades climáticas de curto prazo podem modificar o longo alcance de transporte das plumas de ozônio nas escalas regionais e intercontinentais, e também impactos à escala regional fotoquímica do ozônio, modificando cobertura de nuvens. Os autores ressaltam que o impacto da variabilidade climática sobre transporte de ozônio e da química é um campo relativamente novo de estudo que tem explorado os efeitos de tais fenômenos como o El Niño-Oscilação Sul (ENOS) e Oscilação do Atlântico Norte (OAN).

Sekiya & Sudo (2014) e Ziemke *et al.* (2015) mostram que o ENOS pode ser responsável por modular as concentrações de ozônio troposférico em todo o Oceano Pacífico tropical, já que este poluente secundário é especialmente sensível às mudanças na convecção profunda associado ao ENOS. Desta forma, um aumento (redução) de convecção dinâmico de eventos ENOS induz uma diminuição (aumento) de ozônio troposférico na coluna atmosférica sobre os trópicos. Embora as mudanças na convecção sejam fundamentalmente dinâmicas, há também alterações relacionadas com o ENOS em composição que afetar precursores do ozônio, como os aumentos das emissões de queima de biomassa sobre a Indonésia devido à diminuição de precipitação durante o El Niño. Adicionalmente, Lin *et al.* (2014) e Lin *et al.* (2015), em estudos voltados a América do Norte, sugerem que profundas intrusões estratosféricas podem elevar as concentrações do ozônio em superfície para níveis insalubres durante a primavera. Lin *et al.*, (2015) enfatiza que em eventos isolados, em tardes de primavera, ocorrem intrusões estratosféricas associadas às passagens de jatos polares, precedidos de fortes invernos

associados à La Niña. Por outro lado, em eventos de El Niño não foram encontradas associações de aumento repentino da concentração de ozônio sobre o ar à superfície.

Em outros estudos, como os de Cuevas *et al.*, (2013) e Petropavlovskikh *et al.*, (2015), observou-se que o transporte do ozônio e outros poluentes em todo o Oceano Atlântico Norte e no Ártico é fortemente influenciada pelo OAN. Na Europa, as observações de ozônio tendem a apresentar correlações positivas com OAN, de modo que durante a fase positiva deste padrão de variabilidade os transportes de poluentes podem ser reforçados em até 70%, em relação à fase negativa, durante o inverno no Ártico, com a região fonte importante sendo a Europa, e posteriormente, América do Norte.

Na América do sul, especialmente na região Amazônica e Brasil central, eventos de queimadas antropogênicas, consideradas fontes importantes de gases do efeito estufa, aerossóis e poluentes para a atmosfera (Andreae *et al.* 2004, Artaxo *et al.* 2002), produzem plumas extensas de fumaça, ao redor de 4-5 milhões de km² (Freitas *et al.*, 2006), na estação seca. Além disso, entre os seus impactos ambientais, as queimadas liberam grandes quantidades de monóxido de carbono na atmosfera, o qual reage com outras espécies químicas favorecendo a produção de ozônio (Kirchhoff, 1996). Segundo Freitas *et al.* (2009), em escalas regional e global, as emissões de queimadas alteram o balanço radiativo da atmosfera, através dos efeitos diretos das partículas de aerossóis ao refletir e espalhar a radiação solar de volta para o espaço, reduzindo a quantidade absorvida pela superfície terrestre, e ao absorver radiação solar, aquecendo a atmosfera. No caso da absorção de radiação de onda curta, o esperado, segundo Nobre *et al.* (2007), é que a intensificação do efeito estufa implique num aumento em torno de 2 °C a 6 °C da temperatura média do planeta.

2.6. Ozônio e seus precursores

O ozônio é um gás importante tanto para os processos fotoquímicos naturais quanto antropogênicos devido o mesmo ser encontrado em altitude e na baixa atmosfera, conforme ilustrado na Figura 2. O mesmo atua naturalmente na estratosfera, formado naturalmente na atmosfera quando as moléculas de oxigênio se rompem devido à incidência de radiação solar, especificamente na banda do ultravioleta, e os átomos separados passam a se combinar individualmente com outras moléculas de oxigênio, possuindo assim a finalidade de proteger a Terra da radiação ultravioleta prejudicial aos seres humanos, sendo chamada assim de "camada de ozônio". No entanto, o ozônio também pode ser encontrado na baixa atmosfera formado a

partir de precursores antropogênicos, que incluem as emissões industriais e veiculares de compostos orgânicos voláteis, óxidos nitrogenados (NO_x), monóxido de carbono e hidrocarbonetos orgânicos não-metano (NMHC), na presença da radiação ultravioleta (Li *et al.* 2014). Neste último caso, o mesmo passa a desempenhar um papel importante de poluente fotoquímico secundário e volátil que em níveis altos passa a ser considerado tóxico, quando configurado o *smog* fotoquímico.

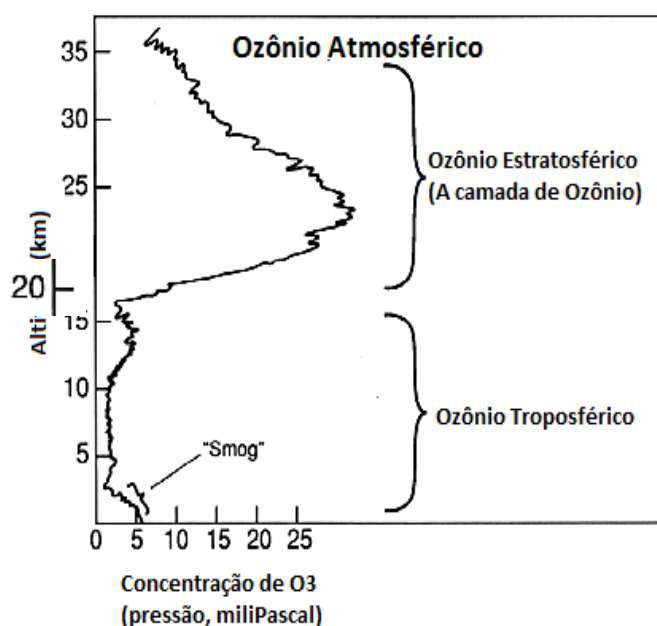


Figura 2 - Perfil idealizado do comportamento do ozônio atmosférico. Fonte: Adaptado de WMO (1998).

O tempo de vida do ozônio na atmosfera é relativamente curto, tipicamente de horas. No entanto, em regiões urbanas onde as concentrações poluídas de seus precursores são elevadas, seu tempo de vida na troposfera é da ordem de várias semanas (Young *et al.*, 2013), suficientemente longo para que possa ser transportado em escalas intercontinentais (Monks *et al.*, 2015). Assim, além de desempenhar um papel importante em escala urbana, o mesmo pode ter influência na qualidade do ar em uma escala hemisférica (HTAP, 2010; Brown-Steiner & Hess, 2011). Recentemente, Simpson *et al.* (2014) descreveu como o ozônio como uma "ameaça persistente", dada a sua alta reatividade.

Dentre os precursores essenciais na formação de O_3 destacam-se, primeiramente, os COVs (Zheng *et al.*, 2013; Kwok *et al.*, 2015), que são substâncias com elevada pressão de vapor, ou seja, são facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes. Estes

podem ser emitidos tanto por fontes naturais, como é o caso dos compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs), como através de fontes antropogênicas. Quando emitidos a partir fontes naturais (tipicamente florestas e vegetação rasteira) desempenham um papel importante na química da atmosfera, influenciando nas características e abundância de componentes traço presentes na baixa atmosfera e desempenhando papéis de precursores de aerossóis orgânicos (Mochizuki *et al.*, 2015; Santos, 2014). Segundo Guenther *et al.* (2012) e Tavares (2012), em uma escala global cerca de 90% das emissões anuais de COVs são derivadas a partir de fontes biogênicas, com um valor estimado de cerca de 1000 toneladas/ano. Esta estimativa é de cerca de vezes maior que as emissões resultantes de atividades humanas. Segundo Mochizuki *et al.*, (2014), a intensidade de emissão e a composição dos COVBs na floresta dependerá do tipo de vegetação, estações do ano e parâmetros meteorológicos, como temperatura, radiação solar, e precipitação. E alguns anos antes, Fuentes *et al.* (2007) acrescenta que as estruturas físicas e biológicas do dossel da floresta também poderão contribuir para a perda química e deposição de BVOCs no interior do dossel.

Os COVBs compreendem tipicamente isoprenos e terpenos, além de outros compostos orgânicos em menor concentração como: álcoois, ésteres, ácidos orgânicos, entre outros (Hafner *et al.* 2013). Em particular, destaca-se o isopreno por ser um componente dominante que influencia a produção de ozônio em escalas regionais através de reações envolvendo radicais hidroxilas e NO_x. Estudos como os de Xu *et al.* (2014) relatam, também, outras formas com que as reações que envolvem hidrocarbonetos emitidos pela vegetação podem elevar os níveis de ozônio, em especial sobre as áreas em que ocorrem grandes emissões de NO_x. Simultaneamente, diversos fatores ambientais também podem influenciar nas taxas de emissões de ozônio em escalas de tempo curtas, como por exemplo, a emissão de isopreno que é altamente dependente de dois fatores chaves: radiação fotossinteticamente ativa (PAR) e temperatura, e demais fatores: índice de área foliar, água, CO₂, raios ultra violeta A e B, tipo funcional da planta, temperatura das folhas (Geron *et al.* 1994; Penuelas & Staudt, 2010; Bai, 2015). Dessa forma, conclui-se que o potencial das emissões biogênicas depende de vários fatores, aqueles relacionados à fisiologia vegetal e seu potencial específico de emissão, idade, metabolismo, e os relacionados aos parâmetros ambientais como temperatura, radiação solar, disponibilidade de água, entre outros.

Referente às emissões gasosas de origem antropogênica, Strong *et al.* (2013); Zheng *et al.* (2013) e Schifter *et al.* (2014) enfatizam que os COVs são uma importante classe de poluentes do ar, uma vez que incluem a maioria dos solventes e combustíveis em geral, sendo comumente

emitidos tanto por fontes fixas (como no caso das indústrias de processamento de petróleo) quanto por fontes móveis, como resultado da queima de combustíveis fósseis através do escapamento de veículos automotores, em particular, os transportes rodoviários, não só devido à emissão de gases de exaustão, mas também como resultado da evaporação de combustíveis.

Os óxidos de nitrogênio (definido como a soma de NO e NO₂) são emitidos como consequência de variados processos de combustão, inclusive de veículos. Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são componentes críticos na fotoquímica da troposfera devido à sua participação na formação do ozônio. O NO_x é conhecido por repercutir em efeitos diretos na saúde dos seres humanos. Além disso, NO_x contribui para a formação de O₃ e partículas secundárias através de uma série de reações fotoquímicas. Os NO_x na baixa troposfera são emitidos por seis fontes principais: queima de combustíveis fósseis, emissões de composto biogênico, combustão de biomassa, descargas elétricas, emissões de aeronaves na troposfera superior e intrusão atmosférica (Lee *et al.* 2015; Pereira *et al.* 2015).

Longo *et al.* (1999), Huang *et al.* (2012), Livesey *et al.* (2013) mostram que outro precursor do ozônio, neste caso o CO, quando lançado na atmosfera influenciará o ambiente local e poderá ser transportado para outras regiões. Há estudos e evidências indicando que os gases gerados em regiões de forte queima de biomassa são transportados, via circulação atmosférica, para outras regiões do país. No entanto, Dutra (2014) salienta que enquanto o máximo de focos de queima acontecem nos meses de agosto e setembro para o Brasil Central, o ápice dessas observações será registrado em outubro e novembro na região leste do estado do Pará e adjacências. Tais queimadas liberam grandes quantidades de CO, que em contato com outras espécies químicas favorecem a produção de ozônio. Boian *et al.* (2006) e Armenteras (2012) relatam, com base em campanhas realizadas por aeronaves e/ou radiossondas em sítios e tempos diferentes, as concentrações de CO e O₃ na troposfera, onde esses experimentos confirmaram a hipótese de que as alterações no uso da terra associadas às queimas de biomassa podem elevar as concentrações de O₃. Portanto, o aumento nas concentrações de CO incrementa as concentrações de O₃ (Dutra *et al.* 2014). Já os hidrocarbonetos não-metano, provêm de uma grande variedade de processos industriais e naturais (Liu *et al.* 2014). Nos centros urbanos as principais fontes emissoras são os carros, ônibus e caminhões, nos processos de queima e evaporação de combustíveis (Brasil, 2015). A interação de NO e os NMHC é crítica na determinação do poder oxidativo da atmosfera, afetando diretamente a produção e destruição de O₃ (Crutzen, 1995). Aliada a toda essa interação, florestas tropicais emitem grande quantidade de Hidrocarbonetos NMHC e CO, proveniente da atividade biogênica de larga escala e queima de

biomassa que, por sua vez, pode ser oxidada para produzir O₃ com grande eficiência (Kirchhoff & Rasmussen, 1990).

2.7. Dinâmica da formação e destruição do ozônio troposférico

O ozônio troposférico apresenta um período de formação e extinção, cuja dinâmica é catalisada pelos agentes precursores do gás. Como já mencionado, tais precursores podem ser de origem biogênica ou antropogênica. Outra fonte de formação de ozônio são os radicais hidroxila (OH) e hidrocarbonetos, pois estes são capazes de desequilibrar o meio atmosférico, contribuindo assim para o aumento da formação de ozônio devido, principalmente a alta reatividade desses agentes (WHO, 1987).

O ozônio formado na troposfera é resultado da reação de fotólise do NO₂, gerando óxido nítrico e um átomo de oxigênio em estado excitado (equação 1), seguida da combinação deste último com uma molécula de oxigênio (equação 2), sendo esta reação a mais importante na produção de ozônio, segundo Finlayson-Pitts e Pitts (1997). Na ausência de outras espécies oxidantes, o NO será oxidado pelo ozônio a NO₂ (equação 3), resultando um estado de equilíbrio no qual a concentração de ozônio deve se manter constante (Martins & Bitencourt, 2002; Orlando, 2008).



($\eta\nu$ – fóton com comprimento de onda entre 280 e 430nm)



(M=agente catalisador, exemplo N₂ ou O₂)



Em contrapartida, estudos como os de Martins (2006) e Melo *et al.* (2013) e Kwok *et al.* (2015) mostraram não somente a presença de hidrocarbonetos, mas de seus derivados e outros como os compostos orgânicos voláteis (COVs, que incluem alcanos, alcenos, álcoois, aldeídos e etc) têm se tornado cada vez mais comuns. A reação desses compostos resulta em radicais livres capazes de oxidar o NO sem destruir o ozônio, resultando assim no aumento significativo da concentração de ozônio, cada vez mais frequente. Numa abordagem mais didática, Melo *et al.* (2013) classifica duas rotas em que o ozônio pode ser resultado. A primeira, já supracitada, trata

do mecanismo de fotólise do NO₂, que resulta no foto-equilíbrio entre as espécies NO, NO₂ e ozônio.

A segunda rota trata do mecanismo de degradação dos COVs, na qual estes compostos levam a formação de radicais intermediários: hidropéroxido (HO₂) e alcóxi (RO₂) que, por sua vez, reagem com NO convertendo-o em NO₂, conseqüentemente, aumentando a concentração do ozônio troposférico, conforme representados nas equações 4 e 5. Neste caso, o autor ainda apresenta um conjunto de reações que predispõe a formação de ozônio, onde R significa um radical orgânico (constituído de C e H).



Conforme apresentado por Atkinson (2000), Martins (2006) e Lee *et al.* (2015), o grande aumento da conversão do NO para NO₂ também implica em alta formação de ozônio, quando a taxa de fotólise do NO₂ atinge o seu máximo. Por outro lado, quando há baixa quantidade de NO, os radicais intermediários tanto reagem convertendo NO a NO₂, como também consomem ozônio, conforme mostram as equações 6 e 7.



Logo, o balanço líquido do ozônio formado é consequência da competição entre as reações representadas nas equações 8 e 9:



De modo complementar, estudos como Martins (2006), Orlando (2008), Junior *et al.* (2014) mostram que a formação de O₃ é determinada pela partição das concentrações de COVs/NO_x presentes na atmosfera, sendo que o aumento ou a diminuição destes precursores não significa que irá aumentar ou diminuir a concentração do ozônio formado, de forma que em atmosferas com altas concentrações de COVs, em comparação com as de NO_x, a redução de NO_x será mais

efetiva no controle de O₃, porém até certo limite, pois caso contrário, um decréscimo nas emissões de NO_x pode causar um aumento no O₃ devido à redução do consumo de O₃ pelo NO_x.

Segundo Artaxo (2005), a grande disponibilidade de radiação solar somada à alta produção de vapor de água impacta em larga produção de radicais hidroxilas na região tropical. De acordo com Andreae *et al.* (1997), o ozônio é considerado um gás de extrema importância devido seu papel na produção de OH, de forma que significativa quantidade de ozônio pode ser tanto destruída quanto produzida por reações químicas na troposfera. Esse radicais OH são os principais responsáveis pela oxidação de monóxido de carbono (Equações 10 e 11) e metano em escala global. Logo, além do CO ser um grande sumidouro de radicais hidroxilas, o mesmo contribui para o processo de formação de ozônio na troposfera (Kisselle *et al.*, 2002).



2.8. Meteorologia e a distribuição do ozônio

Fann *et al.* (2015) relatam que fatores meteorológicos como: temperatura, nebulosidade, precipitação frequência e intensidade, a velocidade do vento, e alturas camada limite planetária, são todos agentes que influenciam na qualidade do ar através da determinação das taxas de reação fotoquímica, mistura vertical, transporte horizontal, emissões biogênicas, e taxas de remoção de poluentes por deposição seca e úmida. Na região Amazônica, o clima atual da é uma combinação de vários fatores, sendo que o mais importante é a disponibilidade de energia solar. Segundo Fisch *et al.* (1998), os maiores valores de radiação que chegam à superfície ocorrem nos meses de setembro e outubro, sendo que os mínimos são nos meses de dezembro à fevereiro, sendo esta sazonalidade controlada primordialmente pela nebulosidade. O reflexo da alta taxa de radiação à superfície são valores significativos de temperatura do ar, sem grandes variações ao longo do ano na maior parte da Amazônia. A amplitude térmica sazonal é da ordem de 2 °C, sendo que os valores médios situam-se entre 24 e 26 °C. Segundo Fisch (1988), o período de fortes precipitações (período chuvoso) é esperado entre novembro e março devido à alta atividade convectiva, sendo que o período de seca (sem grande atividade convectiva) ocorre entre os meses de maio e setembro. Os meses de abril e outubro são considerados meses de transição entre um regime e outro.

Conforme mencionado anteriormente, as concentrações de ozônio e de outros poluentes atmosféricos podem ser altamente influenciados pelas condições meteorológicas. Tais condições de tempo determinam as magnitudes das concentrações de ozônio durante um episódio em particular, enquanto que as concentrações médias são associadas às condições climatológicas da concentração deste gás. Todas estas variáveis meteorológicas, se alterando no tempo e no espaço, aliada aos fatores topográficos, circulação atmosférica e atuação de fenômenos meteorológicos de diversas escalas espaciais (como brisas fluviais, friagens, linhas de instabilidade e organização da convecção) afetam diretamente a dispersão e o transporte dos poluentes (Betts *et al.* 2002; Deanne *et al.* 2008).

Estudos voltados à interação das condições meteorológicas com a distribuição vertical de ozônio, como o de Wuebbles *et al.* (2008), Yates (2015) relatam a possibilidade de ocorrer o transporte vertical de ozônio proveniente de camadas mais altas da troposfera e da estratosfera para superfície. Outros estudos considerados estados da arte, como os de Müller & Sladkovic (1990), Mayer *et al.* (2008), Mckendry *et al.* (1998); Güsten *et al.* (1998), Lee *et al.* (2003), Prévot *et al.* (2000), Aneja *et al.* (2000) e Andrade *et al.* (2012), investigaram a atuação de diversos processos meteorológicos em diferentes escalas, como: passagens de frentes, advecção de massas de ar poluídas (que atuam na estratificação dos perfis de ozônio na camada limite planetária), entrada jatos de baixos níveis (causando, frequentemente, máximos níveis da concentração de ozônio durante a noite), circulações de mesoescala (como a brisa oceânica e circulações vale-montanha), mudanças dentro da camada limite noturna e em áreas urbanas, com ênfase na concentração de ozônio no ar, não somente na superfície, mas também verticalmente na atmosfera e em regiões distantes.

Deanne *et al.*, (2008), realizaram um estudo que sugere que além de variações típicas do ciclo diurno do ozônio, os níveis de ozônio nos trópicos também podem ser afetados por perturbações atmosféricas associadas a tempestades. Neste caso, essas perturbações acontecem a partir de nuvens de grande desenvolvimento vertical cujas correntes de ar ascendentes conseguem elevar grandes concentrações de O₃, NO_x, CO e COVs da superfície para alta atmosfera, e no caso do O₃, correntes no sentido descendente passam a fazer intrusão de O₃ estratosférico para superfície (conforme a Figura 3). O estudo se baseou no período chuvoso cujo objetivo era de investigar os padrões diurnos de ozônio em Senegal, na qual foram identificadas variações diurnas de ozônio decorrente dos processos fotoquímicos locais e transporte vertical. Uma peculiaridade deste estudo foi a identificação de desvios da concentração de ozônio em relação aos padrões, para a maioria dos dias chuvosos. Esta idéia mostrou-se coerente já que

estudos anteriores postulavam que a convecção profunda seria fator de grande relevância para a formação de ozônio reforçada nas regiões de escoamento de nuvens (Dickerson *et al.* 1987 e Pickering *et al.* 1988).

Diante do exposto, Deanne *et al.* (2008), sugeriu que os desvios observados em dias de tempestades foram manifestados com o aumento de ozônio, que por sua vez foram associados com correntes descendentes de tempestades convectivas de mesoescala. A magnitude dos aumentos de ozônio dependia da força de velocidades convectivas que ultrapassou 10 m/s, conseqüentemente, as medidas efetuadas acusaram um aumento de cerca de 10-30 ppbv no ozônio troposférico.

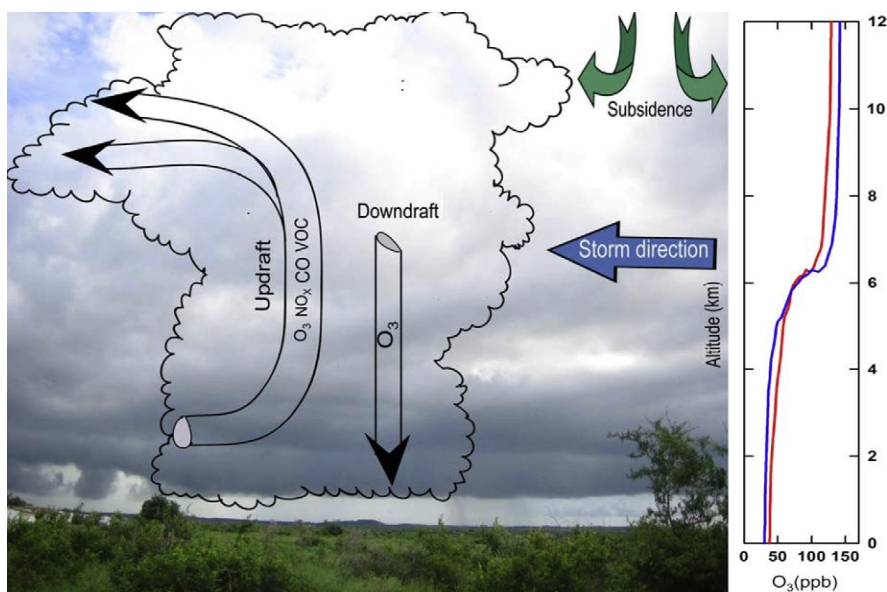


Figura 3 - Esquema do transporte dos precursores de ozônio durante tempestades convectivas e mesoescala. Adaptado de Deanne *et al.*, 2008.

No Brasil, durante um experimento no Estado de Rondônia, na estação chuvosa, Betts *et al.* (2002) relataram em seus estudos o efeito do transporte vertical (associado a correntes descendentes de ar durante tempestades convectivas), relacionado com o decréscimo significativo da temperatura potencial equivalente. Os autores encontraram em seus resultados um acréscimo de ozônio próximo à superfície de até 30 ppbv durante a noite. Tais medidas mostraram a possibilidade de circulações convectivas transportarem, com grande rapidez, ozônio de altitudes elevadas para superfície, interferindo desta forma nos processos fotoquímicos da camada limite atmosférica e aumento da deposição do ozônio em superfície.

Outros estudos, como os de Lelieveld et al. (2008), Longo et al. (2009), Kuhn et al. (2010), Trebs et al. (2012), Beck et al. 2013, Bela et al. (2015), avaliaram o transporte de plumas de poluições da área urbana (cidade de Manaus) para os municípios vizinhos, sendo estas favorecidas e intensificadas pelas correntes de vento da região, conforme representado na Figura 4, segundo a rota do voo (linha verde) em 19 de julho de 2001, e sobreposta a imagem os autores apresentaram as saídas dos modelos SCM (*Single Column Chemistry and Meteorological Model*) na cor azul e da dispersão do HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) em contornos laranja e vermelho. Dos resultados encontrados, destacam-se o fato de ter sido constatado que o ozônio troposférico é transportado da área urbana, onde o mesmo alcança níveis mais elevados, no entanto, a dispersão acontece em grande escala sendo considerada então a fonte de poluição pontual como os pequenos poluidores. Por outro lado, a produção e a dispersão de poluentes secundários como o Peroxiacetilo Nitratos (PAN) e compostos de nitrogênio reativos produzidos na área urbana e transportados em forma de pluma podem resultar em uma exportação significativa de NO_x antropogênicos para as regiões remotas a longas distâncias, podendo assim ter um efeito importante sobre a capacidade oxidativa da atmosfera.

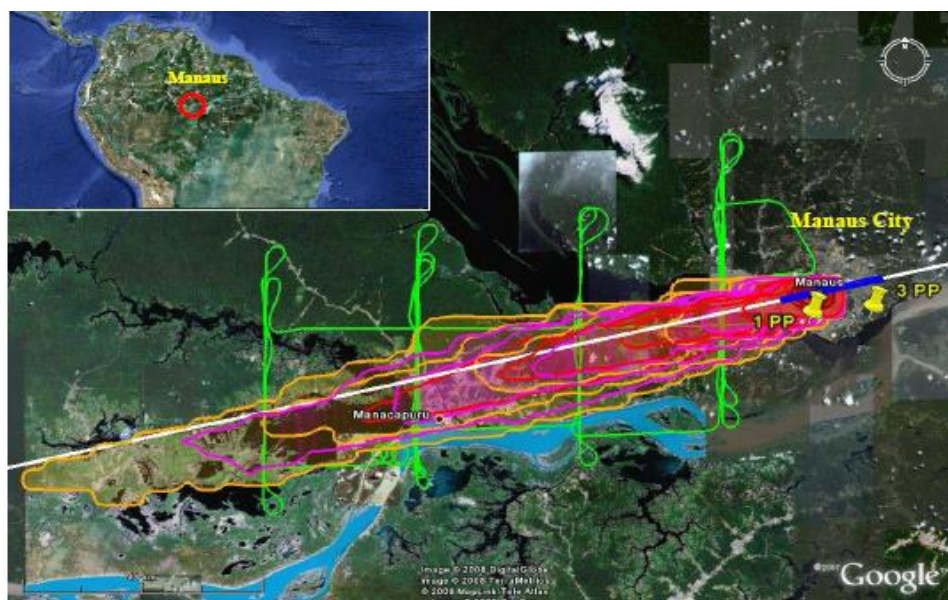


Figura 4 - Imagem da superfície da Terra (GOOGLE EARTH) com sobreposição do padrão de voo nº 18, em 19 de julho de 2001 de 10:00-14: 00 hora local. Dados do GPS (linha verde), o caminho do modelo de Single Column chemistry and meteorological Model, SCM (cor azul), e a saída de uma dispersão HYSPLIT (linhas de contorno vermelho/laranja). Fonte: Kuhn *et al.*, (2010).

Complementarmente, Martin *et al.* (2015) relatam um projeto ainda em execução nas proximidades da cidade de Manaus, no Amazonas, que também estuda a distribuição de plumas da cidade para os municípios vizinhos. GoAmazon é um experimento focado nas complexas interações entre a vegetação, química atmosférica, e produção e conexão de aerossóis na formação de nuvens e precipitação. Segundo os autores, o objetivo é entender e quantificar esses processos ligados às condições naturais para então avaliar as alterações ocorridas pelos efeitos das atividades humanas. Com base em duas campanhas intensivas no período de estação seca e estação chuvosa foram coletados dados de superfície e em altitude. Segundo o autor, durante a estação chuvosa a atmosfera local é considerada limpa, com excessão das intrusões da África. Por outro lado, durante a estação seca - período em que culturalmente são realizadas atividades de queima para limpeza de terrenos para o plantio – os eventos de plumas são intensificados mediante a escassez de chuvas e intensa atividade fotoquímica.

Dentro desse contexto, este trabalho também utiliza os dados coletados pelo projeto GoAmazon e tem como finalidade contribuir com mais um estudo direcionado para a qualidade do ar da cidade de Manaus e adjacências.

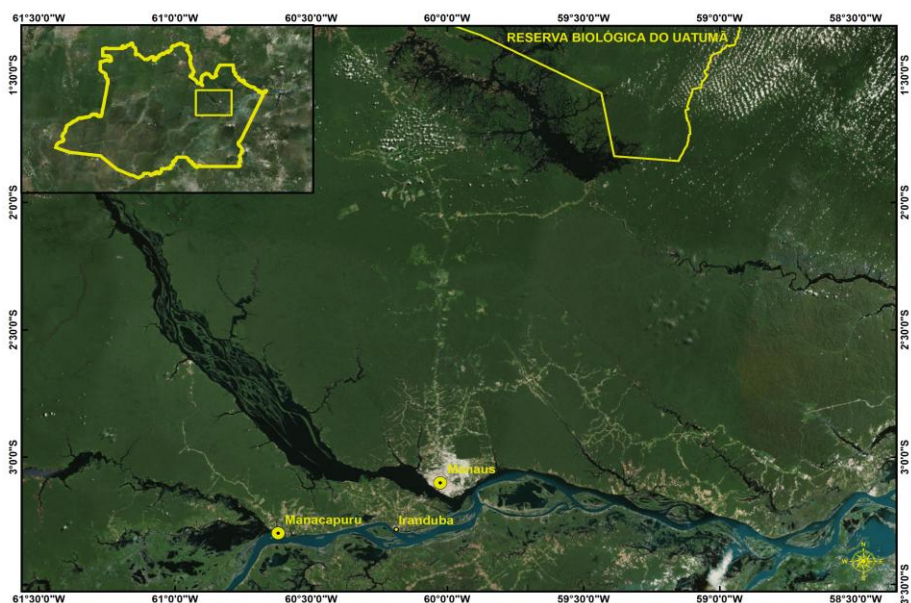
3. DADOS E METODOLOGIA

3.1. Área de estudo

Inicialmente foram selecionadas duas áreas de estudo distintas, uma na cidade de Manaus e outra no município vizinho de Manacapuru, no Estado do Amazonas, conforme as coordenadas geográficas dispostas na Tabela 4. Ambas as áreas de estudo, representadas na Figura 5, foram locadas como sítios experimentais do projeto GoAmazon devido seus contrastes característicos de cidade grande (Figura 5b) com vento abaixo, e de zona rural envolta de pastagem (Figura 5c), consecutivamente. E posteriormente, utilizou-se como uma terceira área de estudo, a Reserva Biológica do Uatumã (sistema florestal conservado), localizada mais ao norte de Manaus (Figura 5a), para as comparações entre o comportamento do perfil da concentração de ozônio com as demais áreas de estudo.

Tabela 4 - Coordenadas geográficas das áreas de estudo.

Áreas de estudo		
	Latitude	Longitude
Manaus/T1	-03° 06' 07"	-60 01' 30"
Manacapuru/T3	-03° 17' 59"	-60° 37' 14"
Uatumã	-01°15' 17,8"	-60° 06' 35,5"



(b)

(a)

(c)

Figura 5 - (a) Localização das áreas de estudo. (b) Área urbana (Manaus) e (c) área rural/pastagem (Manacapuru). Fonte: Google Earth.

Atualmente, Manaus, possui uma população estimada de aproximadamente 2.020.301 habitantes e uma área de unidade territorial de cerca de 11.401,092 km² (IBGE, 2015). A população hoje é reflexo de um histórico de crescimento desordenado e grande ativo industrial que movimenta e atrai centenas de pessoas ao longo do tempo. Esse crescimento acelerado implica em maior demanda de espaço geográfico, crescimento vertical da cidade, aumento do número de fábricas que usufruem das políticas de incentivo fiscal, mas que por outro lado não são fiscalizados de forma concreta quanto a política ambiental das mesmas no que se refere ao monitoramento de qualidade do ar. Dados recentes de um senso de frota realizado pelo Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN), ilustrados nas Tabelas 5 e 6, mostram que houve um aumento considerável na quantidade de veículos em Manaus e Manacapuru quando comparados os anos de 2007 com 2014. Em especial os automóveis em 2007 eram 191.347 (998) para Manaus (para Manacapuru) e em 2014 foram registrados 328.715 (2.377) para Manaus (para Manacapuru).

Tabela 5 - Frota de veículos na cidade de Manaus em 2007.

Frota 2007		
	Manaus	Manacapuru
Automóvel	191.347	998
Caminhão	11.957	151
Caminhão trator	1.502	23
Caminhonete	29.683	256
Caminhoneta	--	--
Micro-Ônibus	1.928	17
Motocicleta	54.413	1.636
Motoneta	6.421	908
Ônibus	4.841	62
Trator de rodas	35	0
Utilitário	--	--
Outros	--	--

Fonte: Brasil (2015).

Tabela 6 - Frota de veículos na cidade de Manaus em 2014.

Frota 2014		
	Manaus	Manacapuru
Automóvel	328.715	2.377
Caminhão	16.714	354
Caminhão trator	2.676	19
Caminhonete	68.445	940
Camioneta	24.158	293
Micro-Ônibus	3.003	79
Motocicleta	136.967	6.302
Motoneta	13.362	2.450
Ônibus	7.934	99
Trator de rodas	64	0
Utilitário	4.491	19
Outros	16.146	--

Fonte: Brasil (2015)

Manacapuru, por outro lado, comporta uma população de 92.996 habitantes, com 11,6 hab/km² e uma extensão territorial de um pouco mais de 7.330 km². Este município localiza-se à sudoeste da capital Amazonense e tem apresentado um crescente índice demográfico nos últimos anos, devido à prosperidade natural da região de produzir matérias-primas como argila, areia e cascalho (Lamana, 2006). Segundo Azevedo *et al*, (2002), existem pelo menos 40 olarias entre as cidades de Manacapuru e Iranduba que sustentam o setor de construção em Manaus produzindo tijolos (100 milhões por ano) e telhas, a partir de 32 empresas reconhecidas. O sítio experimental neste município foi instalado numa área de pastagem, livre de obstáculos e com o objetivo principal de subsidiar diversos estudos, dentre eles a pesquisa sobre a interação da pluma urbana de Manaus com emissões biogênicas na Floresta Amazônica.

Já a Reserva Biológica do Uatumã (Rebio Uatumã), situada mais ao norte/nordeste da cidade de Manaus, foi criada através do Decreto N° 99.277 de 06 de junho de 1990, com 563 mil hectares e posteriormente ampliada através do Decreto s/n de 19 de setembro de 2002, totalizando uma área de 942 mil hectares (BRASIL, 2015). Sua criação teve como objetivo minimizar os impactos causados pela construção da Usina Hidrelétrica (UHE) de Balbina, administrada pela Amazonas Energia/Eletróbrás. Esta é considerada a maior Reserva Biológica do país, abrangendo os municípios de Presidente Figueiredo, Uruará e São Sebastião do Uatumã.

Segundo as estimativas do censo do IBGE (2015), Presidente Figueiredo possui em média 31.903 habitantes e densidade demográfica de 1,1 hab/km², enquanto Urucará registrou cerca de 17.264 habitantes com densidade demográfica de 0,6 hab/km² e São Sebastião do Uatumã com 12.451 habitantes e densidade demográfica de 1,0 hab/km². Dentre estas, a cidade mais próxima da Rebio Uatumã é a Vila de Balbina que fica a uma distância de 184 km de Manaus. Este sítio foi escolhido por ser um parâmetro de representação de uma atmosfera limpa, ao norte de Manaus, sem indústrias e atividades significativas de queima na redondeza, em contraste com os demais sítios que sofrem influência de plumas de poluição e atividades de queima de biomassa.

3.2. Dados e Metodologia

Os dados utilizados contemplaram medidas/estimativas em superfície, obtidas através de medidas das estações de qualidade do ar e estimativas remotas do satélite AQUA. O período de dados selecionado é compatível totalmente ou em parte com o período de observações intensivas (IOP, *Intensive Operating Periods*) do projeto GoAmazon. A primeira campanha do projeto ocorreu de 1 de fevereiro a 31 de março de 2014 (chamada IOP1) e a segunda campanha de 15 de agosto a 15 outubro (chamada IOP2). Para a área de estudo urbana o período de coleta de dados foi compatível com as IOP 1 do projeto GoAmazon. E para a zona rural o período de coleta de dados contemplou IOP 1 e IOP 2. No entanto, este estudo buscou não se limitar somente as campanhas, logo os dados passaram a ser trabalhados de outubro/2013 a julho/2014 e agosto/2014 a outubro/2014 para os sítios experimentais localizados na cidade de Manaus e Manacapuru, consecutivamente. Para os estudos de caso, em especial, foram trabalhados os dias 09 a 11/11/2013 e 20/07/2015 (para Manaus) e os intervalos de 30-31/11/2014 e 29 a 30/11/2014 para o município de Manacapuru. Além disso, complementarmente, também foram realizadas medidas embarcadas em um automóvel na cidade de Manaus, no dia 20/07/2015, para identificar gradientes do nível de qualidade do ar em diferentes zonas da cidade. E para as estimativas remotas, foi utilizada a série de 12 anos de dados AQUA (2003 a 2014).

A amostragem da qualidade dos dados da concentração de ozônio em superfície foram obtidas, primeiramente, através da comparação de dois instrumentos: Aeroqual ou AQM-60 (detector de baixo custo, ilustrado na Figura 6) e Thermo-49i (plataforma de medição científica tradicional, ilustrada na Figura 7), com a frequência de 10 minutos. Após validação dos dados passou-se a utilizar somente as detecções das estações de qualidade do ar AQM-60 localizadas nas áreas de estudo de Manaus e Manacapuru. Tratam-se de instrumentos com uma plataforma

totalmente configurável capaz para medir poluentes comuns, incluindo o ozônio, cujo sensor possui uma certificação internacional da ISO 9001:2008. A grande vantagem dessa plataforma é que a mesma permite que sejam acessados os dados remotamente através de um equipamento 3G, logo as informações são coletadas de forma rápida (Aeroqual, 2011).



Figura 6 - Monitor de qualidade do ar AEROQUAL instalado no INPA/T1.



Figura 7 - Monitor de qualidade do ar Thermo, modelo 49i, instalado em Manacapuru/T3.

Adicionalmente, foram realizadas medidas móveis da concentração de ozônio ao longo da cidade de Manaus, utilizando um medidor portátil, *Personal Ozone Monitor* (POM). Este sensor, ilustrado na Figura 8, possui dimensões de 4 x 3 x 1,5 polegadas e pesa apenas 340 g. Ele tem instalado funções de medições a cada 10 s, 1 min e 5 min e 1 h, juntamente com um GPS de modo a possibilitar o registro da concentração de ozônio juntamente com a localização geográfica (2B Technologies Inc., 2014). Apesar de seu tamanho, o POM foi designado pela *United States Environmental Protection Agency* (EPA) como um *Federal Equivalent Method* (FEM).

Uma intercomparação do módulo de gás, faixa, limite mínimo, precisão da calibração de fábrica e resolução utilizadas pelos três instrumentos: AQM-60, POM e Thermo-49i, é apresentado na Tabela 7. Nesta pode-se observar que tanto o POM quanto a thermo-49i são instrumentos que utilizam a banda ultravioleta de aproximadamente 254 nm para medir a concentração de ozônio em superfície, enquanto a AQM-60 utiliza a tecnologia GSS (*Analytic Gas Sensitive Semiconductor*), exclusiva da Aeroqual, para proporcionar alta performance dentro de um pacote de custo flexível (Aeroqual, 2011).

Tabela 7 - Especificações sobre a configuração típica do módulo do gás O₃ do AEROQUAL (detecção) e POM (medida).

Instrumento	Módulo de gás	Faixa	Limite Mínimo	Precisão da Calibração de Fábrica	Precisão	Resolução
AQM-60	O ₃ (GSS)	0-0,5 ppm	0,001 ppm (Detecção)	<±0,008 ppm 0 a 0,1 ppm <±10% da leitura acima de 0,1 ppm	0,005 ppm	0,001 ppm
POM	O ₃ (UV~254 nm)	4ppb-10ppm	0,1 ppm (Medida)	>2 ppb ou 2% da leitura	>2 ppb ou 2% da leitura	0,1 ppb
Thermo-49i	O ₃ (UV~254 nm)	0-0,5 ppm	0,5 ppb (Medida)	<1% da escala completa por mês	<1,0 ppb	0,1 ppb



Figura 8 - Sensor móvel POM. Fonte: http://www.twobtech.com/model_POM.htm.

De forma complementar, também foram analisados dados de variáveis meteorológicas, os quais abrangem: radiação solar incidente, precipitação, umidade relativa do ar, temperatura do ar, pressão, direção e velocidade do vento, com frequência de 5 minutos, medidas a partir das estações meteorológicas HOBO U30 localizadas nos respectivos sítios de estudo, Manaus e Manacapuru.

Já os dados remotos da concentração de ozônio, obtidos através das inferências do sensor AIRS/AQUA foram extraídos a partir de uma versão recente (versão 6), referente primeiramente aos produtos AIRX2SUP, com 11721 arquivos e AIRX3ST8, com 547 arquivos. O primeiro inclui perfis verticais estratificados em 100 níveis de pressão atmosférica entre 1100 e 0,016 mb, com resolução horizontal de 50 km e resolução temporal de duas vezes por dia (dia e noite), e está disposto em grânulos ascendentes e descendentes enumerados de 1-240 para todo o globo. Um exemplo da disposição dos grânulos pode ser visto na Figura 9, para um dia aleatório. O segundo produto contém estimativas da concentração de ozônio em superfície na resolução horizontal de 100 km e com resolução temporal média de 8 dias (AIRS, 2013). Este produto já está disposto em pontos de grade para todo o globo. Tais dados foram extraídos no formato *Hierarchical Data*

Format (HDF) do portal da NASA, com especificações expressas na Tabela 8, e estes estão disponíveis nos seguintes endereços eletrônicos: <<http://mirador.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/mirador/homepageAlt.pl?keyword=AIRX2SUP>> e <<http://mirador.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/mirador/homepageAlt.pl?keyword=AIRX3ST8>>.

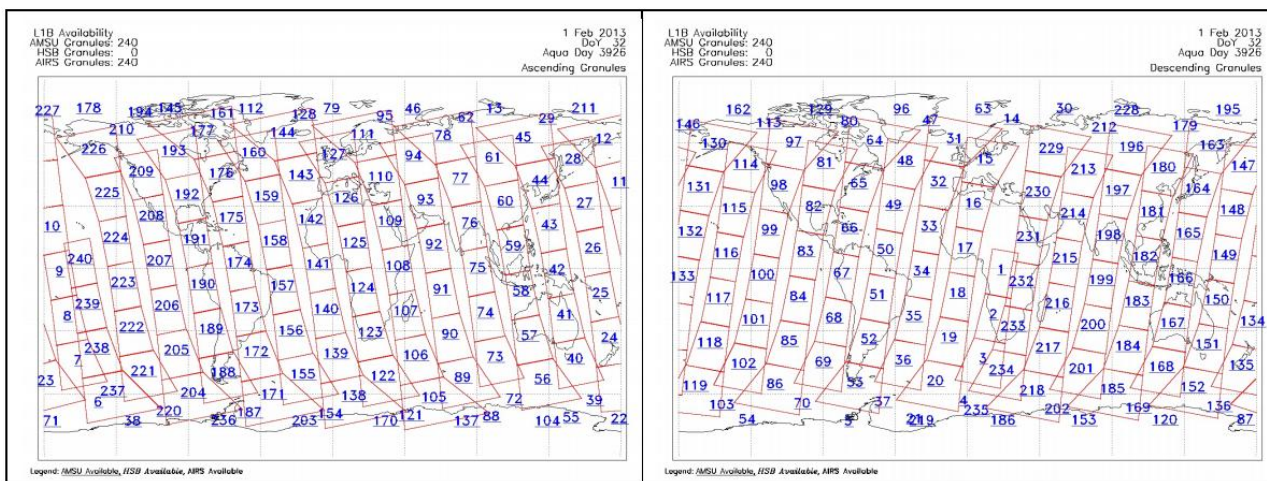


Figura 9 - Distribuição dos grânulos ascendentes (esquerda) e descendentes (direita) AIRS/AQUA para o dia 1 de fevereiro de 2013.

Tabela 8 - Especificações das características dos dados AIRS/AQUA.

Nível	Variáveis	Dimensões	Saídas	Resultados
L2	O3VMRLevSup	45x30x100	Grânulos (Perfil)	Climatologia do perfil vertical
L3	O3VMRSurf	180x360	Campo em ponto de grade	Climatologia em superfície

A metodologia do presente trabalho será dividida em três etapas: 3.2.1. Instalação e calibração das estações; 3.2.2. Validação cruzada e 3.2.3. Análise dos dados.

3.2.1. Instalação e calibração das estações de qualidade do ar

Primeiramente foi realizada a instalação dos equipamentos Aeroqual nos sítios de estudo (Manaus e Manacapuru), conforme estabelecido pelo projeto GoAmazon. Em seguida foram realizadas as calibrações das estações com cilindro/gerador de ar zero, mediante os seguintes passos:

- I) Calibração inicial: Quando o ar zero e o gás de calibração atmosférico são fornecidos e os ajustes necessários são feitos.
- II) Verificação da precisão operacional: Quando o zero e amplitude de respostas do instrumento são verificados inconsistentes.
- III) Recalibração operacional: Quando a flutuação do instrumento excede os requisitos de desempenho, ou depois de seis meses desde a última calibração.

3.2.2. Validação cruzada Aeroqual x Thermo

Após estes passos iniciais, foi realizada a validação cruzada, com base na seleção e organização dos dados de um sensor de baixo custo (AQM-60) e um medidor científico (Thermo-49i) para o intervalo de 10 min durante o mês de outubro de 2014, para o sítio experimental de Manacapuru. Confrontada as duas séries na mesma escala de tempo calculou-se o coeficiente de Determinação R^2 , dado pela equação 12:

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \frac{\text{variação explicada pelo modelo}}{\text{variação total}} \quad 12$$

Estatisticamente, quanto mais próximo de 1 estiver o coeficiente de determinação, melhor será o grau de explicação da variação de uma determinada variável com relação a outra. Trata-se de uma medida sempre positiva, e é obtida, na regressão linear simples, elevando-se o coeficiente de correlação de Pearson ao quadrado. Neste caso, quanto mais próximo da unidade for o coeficiente de determinação, tanto maior será a validade da regressão, e assim, ao invés de se

analisar dados de um instrumento de alto custo, estabelecemos que um sensor de baixo custo poderá ser suficiente para as análises posteriores.

3.2.3. Análise dos dados

3.2.3.1. Ciclo diário e variação mensal da concentração de O₃

Após a validação, são organizados os dados da concentração de ozônio para os períodos de estudo citados anteriormente, para Manaus e Manacapuru. Em seguida, organizam-se os dados em matrizes de dados horários e mensais, e utilizando o diagrama de caixa (boxplot) são encontradas informações sobre as características de posição, dispersão, assimetria e valores extremos do conjunto de dados. Esta técnica também possibilita, para cada conjunto de dados, identificar quartis e medianas, possibilitando a exclusão de dados espúrios que simbolicamente ultrapassam as barreiras de valores extremos e, conseqüentemente, viabilizam a análise exploratória de dados (Bussab e Morettin, 2002; Wilks, 2006).

Na Figura 10 representamos o diagrama. Sua interpretação leva em consideração a caixa propriamente dita contém a metade 50% dos dados. O limite superior da caixa indica o percentil de 75% dos dados e o limite inferior da caixa indica o percentil de 25%. A distância entre esses dois quartis é conhecida como interquartil. A linha na caixa indica o valor de mediana dos dados. Se a linha mediana dentro da caixa não é equidistante dos extremos, diz-se então que os dados são assimétricos. Os extremos do gráfico indicam os valores mínimo e máximo, a menos que valores *outliers* estejam presentes, nesse caso o gráfico se estende ao máximo de 1.5 vezes da distância inter-quartil. E os pontos fora do gráfico são então *outliers* ou suspeitos de serem *outliers*.

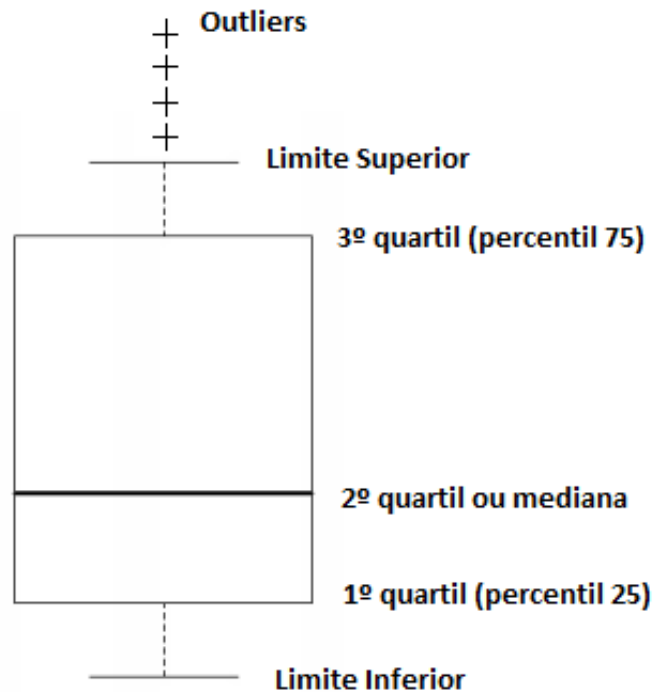


Figura 10 - Representação do diagrama de caixa

O objetivo do uso do boxplot nas análises desta etapa foi de caracterizar os ciclos mensais da concentração de ozônio a fim de determinar em quais dias houve episódios de altas concentrações de ozônio à superfície para o período de dados disponível.

A segunda etapa, ainda utilizando o boxplot, determinou o ciclo diário das séries de concentração de ozônio observadas a partir da média horária. Dessa forma, avaliou-se em termos médios quais horários apresentam níveis de ozônio acima dos limiares de qualidade do ar estabelecidos pela CONAMA e OMS, e se estes horários se limitaram ou não ao período de grande atividade fotoquímica.

3.2.3.2. Estudos de caso

Os estudos de caso apresentados neste estudo foram selecionados com base nos seguintes critérios:

- (a) Dias cujo registro da concentração de ozônio em superfície ultrapasse o limiar estabelecido pela CONAMA e/ou OMS;
- (b) Registro de máxima concentração dados de radiação solar incidente, precipitação próxima à 0 mm e direção e velocidade do vento para o intervalo de máxima concentração de ozônio;

Especialmente para Manacapuru, foram utilizados dados de focos de queima do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, da página de Queimadas disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>>. Neste caso, também foram analisadas as concentrações médias de monóxido de carbono provenientes da própria AQM-60 para os dias selecionados.

Adicionalmente, um experimento piloto foi realizado no dia 20/07/2015 no intuito de estudar os gradientes de qualidade do ar em diferentes zonas da cidade. O instrumento utilizado foi o instrumento portátil POM, e este esteve embarcado em um veículo que se locomoveu a uma velocidade constante de 40 km/h, em média, para as zonas centro-sul, sul, leste, norte e centro. Foi utilizada a frequência pré-estabelecida no sensor POM de 1 min para visualização das variações máximas e mínimas ao longo do trajeto. E em seguida calculou-se uma média para cada 5 min para se avaliar neste dia o comportamento da distribuição espacial da concentração média ao longo do percurso. Em seguida, foram espacializados os dados medidos de acordo com o georreferenciamento do sensor sobre o mapa da cidade de Manaus, distribuindo a frequência de dados medida em cinco classes da concentração de ozônio, estas foram: 0 - 10 ppb, 11 - 20 ppb, 21 - 30 ppb, 31 - 40 ppb e 40 - 50 ppb. Desse modo, pode-se avaliar em quais zonas da cidade o ar está mais ou menos poluído.

3.2.3.3. Distribuição vertical e em superfície de O₃

Com a finalidade de caracterizar a climatologia do perfil vertical da concentração de ozônio sobre Manaus, Manacapuru e Uatumã, foram realizadas as leituras dos dados remotos diários O3VMRLvSup (total de 11.721 arquivos), extraindo-se grânulos entre 46-60 para passagens descendentes e entre 160-185 para as passagens ascendentes do satélite e excluindo-se dados inválidos.

Ainda no nível de processamento, os dados foram convertidos para unidades científicas de referência da CONAMA e OMS (ppb), para depois serem calculadas médias verticais (resultando em vetores de tamanho 1x100) e desvios-padrão positivos e negativos para o trimestre chuvoso (janeiro, fevereiro e março) e trimestre seco (agosto setembro e outubro) sobre as três áreas de estudo, no período diurno e noturno.

Para a superfície, foram utilizados a série de dados das variáveis O3VMRSurfA e O3VMRSurfD, correspondentes as passagens ascendentes e descendentes do satélite, nível L3. Neste caso, os dados apresentam resolução temporal de oito (8) dias e precisam ser filtrados e convertidos para ppb para que depois possam ser calculadas médias mensais com matrizes representativas das três áreas de estudo, que por sua vez são indexadas pelas latitudes e longitudes em pontos de grade (180x360).

Com base no resultado de uma matriz $N \times 12$, onde N é o número de linhas (concentrações encontradas) e 12 corresponde ao número de colunas (meses do ano), preparam-se os dados para se aplicar a técnica do diagrama de caixas com a premissa de que todas as linhas da matriz resultante tenham o mesmo tamanho. Adicionalmente, para se obter o valor médio mensal da concentração de ozônio em superfície, é calculada uma média em cada coluna da matriz resultante de modo a encontrar um vetor de 1×12 , que representará a variação sazonal da série de dados.

Na Figura 11, o fluxograma mostra a síntese da metodologia utilizada nas etapas de construção deste trabalho.

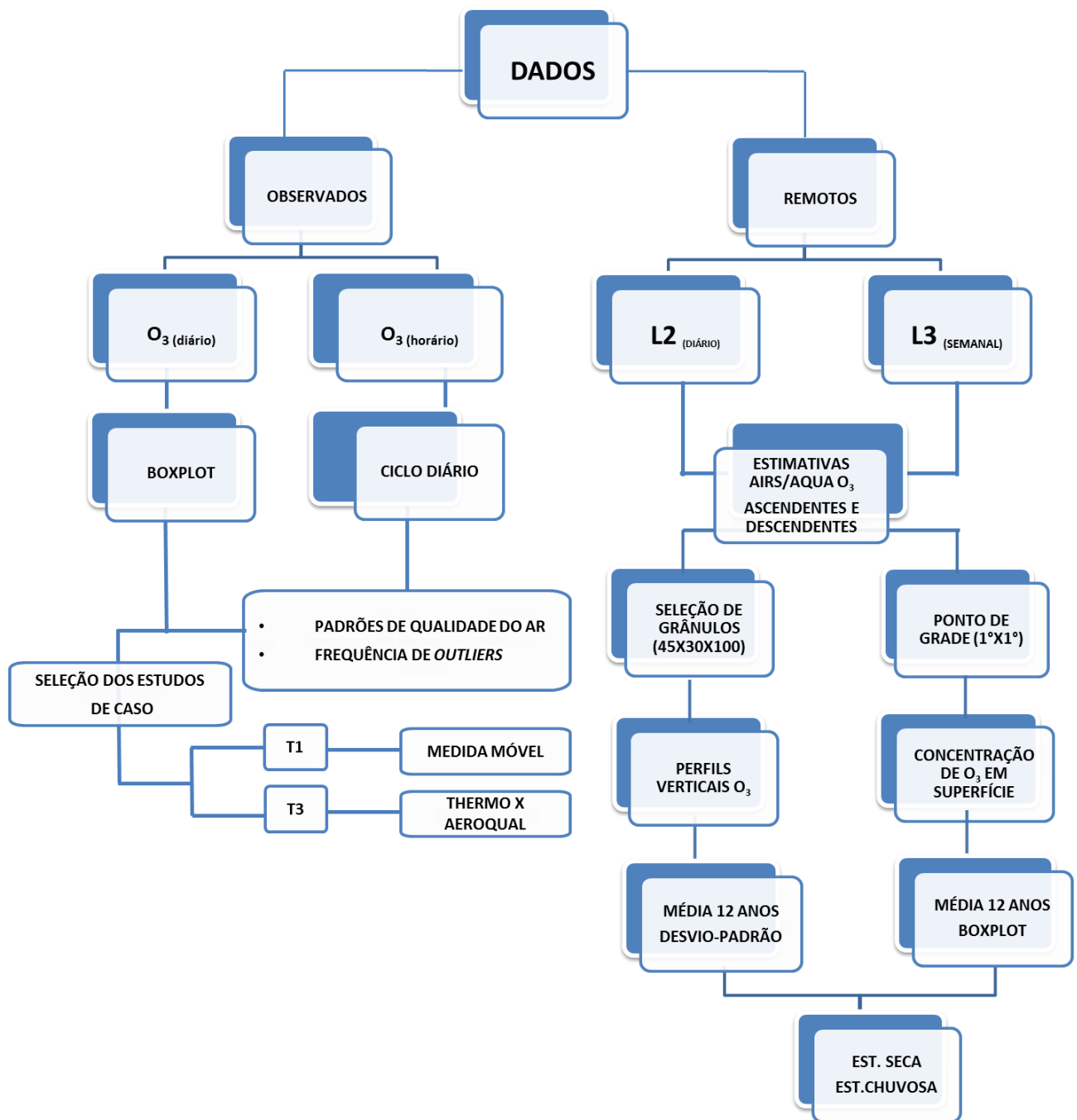


Figura 11 - Fluxograma representativo das etapas da metodologia desenvolvida neste estudo.

4. RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das análises da concentração de ozônio em sítios experimentais da RMM. Primeiramente, apresenta-se a discussão sobre a qualidade dos dados, comparando-se medidas com estimativas de ozônio, e a variabilidade das concentrações de ozônio em superfície (4.1). Em seguida, apresenta-se o comportamento do ciclo diário da concentração de ozônio (4.2), fazendo referência aos limiares de qualidade do ar recomendados pela CONAMA e OMS, os quais estão ilustrados na Tabela 9. Serão explorados dois estudos de caso para os sítios experimentais da área urbana e rural, além de um estudo de caso para avaliar a distribuição espacial da concentração de ozônio na cidade de Manaus (4.3). Posteriormente, apresentam-se as análises da distribuição vertical de ozônio (4.4) e, em seguida, as estimativas remotas em superfície (4.5), ambas obtidas a partir de dados do satélite ambiental AQUA.

Tabela 9 - Limiares de padrão de qualidade do ar da CONAMA e OMS para o O₃ troposférico.

Padrões de qualidade do ar		
	CONAMA	OMS
µg/m ³	160	100
ppb	81,5	50,94
Tempo de Exposição	1h	1h

4.1. Concentração de ozônio na Região Metropolitana de Manaus

Como a concentração de ozônio na atmosfera foi determinada a partir de um instrumento que detecta este gás, fez-se uma validação entre o instrumento utilizado neste trabalho (AQM-60, da Aeroqual) e um instrumento de referência (49i, da Thermo), o qual mede a concentração deste gás na atmosfera. A Figura 12 apresenta a comparação entre as medidas e estimativas realizadas por estes instrumentos, para o mês de outubro de 2014 em Manacapuru (sítio na área rural). De forma geral, observa-se uma boa concordância entre as medidas e estimativas ao longo do mês de outubro. O coeficiente de correlação encontrado entre as duas séries de dados foi de 0,962. Deve-se observar ainda que as pequenas diferenças encontradas entre as concentrações de ozônio podem ser atribuídas ao fato dos instrumentos fazerem amostragem do ar em diferentes

níveis de altitude, apesar de estarem localizados no mesmo sítio experimental, um ao lado do outro. Um deles mede a concentração a dez (10) metros de altitude (Thermo-49i) e o outro estima em superfície (Aeroqual AQM-60). Ressalta-se ainda que, uma avaliação realizada em laboratório, pela *WaterCare Services*, encontrou uma correlação linear superior a 0,98, entre os dados da AQM-60 e outros instrumentos de referência, os quais medem a concentração deste gás na atmosfera. Segundo esse relatório, a forte relação entre a concentração de ozônio de referência e as estimativas da AQM-60 mostrou que as diferenças eram tão insignificantes que os dados não exigiram quaisquer outros ajustes e/ou correções (McLeod & Abeyratne, 2014). Assim, levando-se em conta os resultados da validação descritos acima, as análises que vêm a seguir serão apresentadas com base nas estimativas realizadas pela AQM-60.

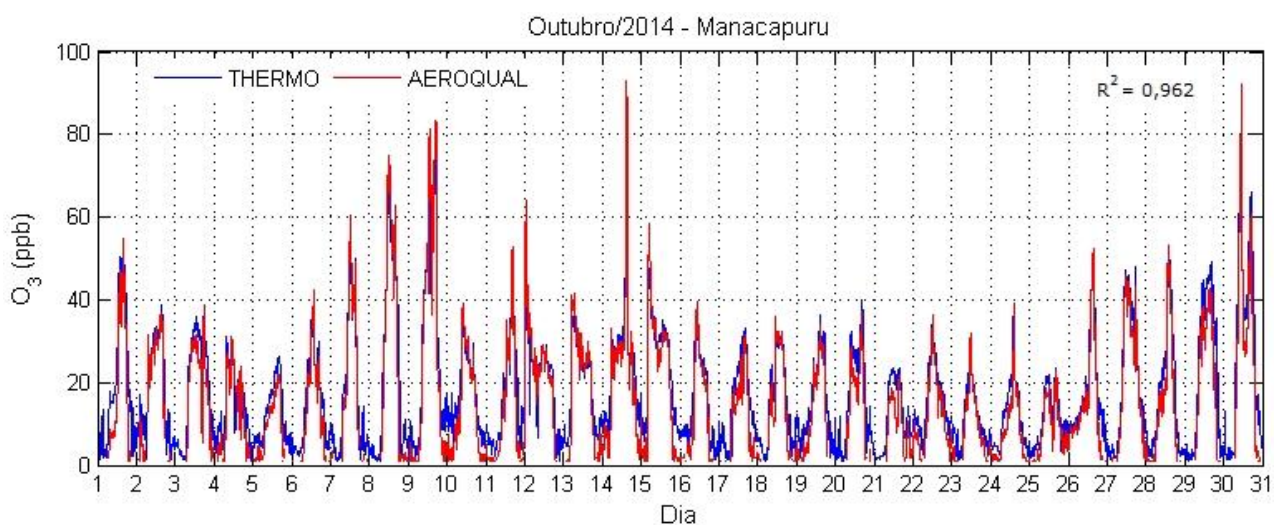


Figura 12 – Medidas e estimativas da concentração de ozônio para o mês de outubro de 2014 em Manacapuru.

A Figura 13 apresenta as concentrações diárias de O_3 , para os meses de outubro, novembro e dezembro de 2013 para o sítio de Manaus (T1). De forma geral, é importante notar que as concentrações de ozônio apresentam valores diários médios inferiores a 15 ppb. No entanto, em alguns dias isolados, estas concentrações podem atingir valores bem superiores ao valor médio, durante alguns intervalos de hora do dia, superiores ao que recomenda a OMS. Dentre eles, destacam-se os dias 19 e 29 de outubro, 9 a 11 e 16 de novembro, além do dia 12 de dezembro. No entanto, os dias 09, 10 e 11 de novembro se destacam por serem consecutivos e apresentarem concentrações atípicas no decorrer do dia. Este intervalo da série de novembro apresenta uma mediana de aproximadamente 15 ppb, com 25% dos dados (1Q) com valores

próximos a zero, 75% dos dados (3Q) acima de 20 ppb e valores atípicos que chegam até 75 ppb (no dia 10 de outubro), com uma frequência acentuada.

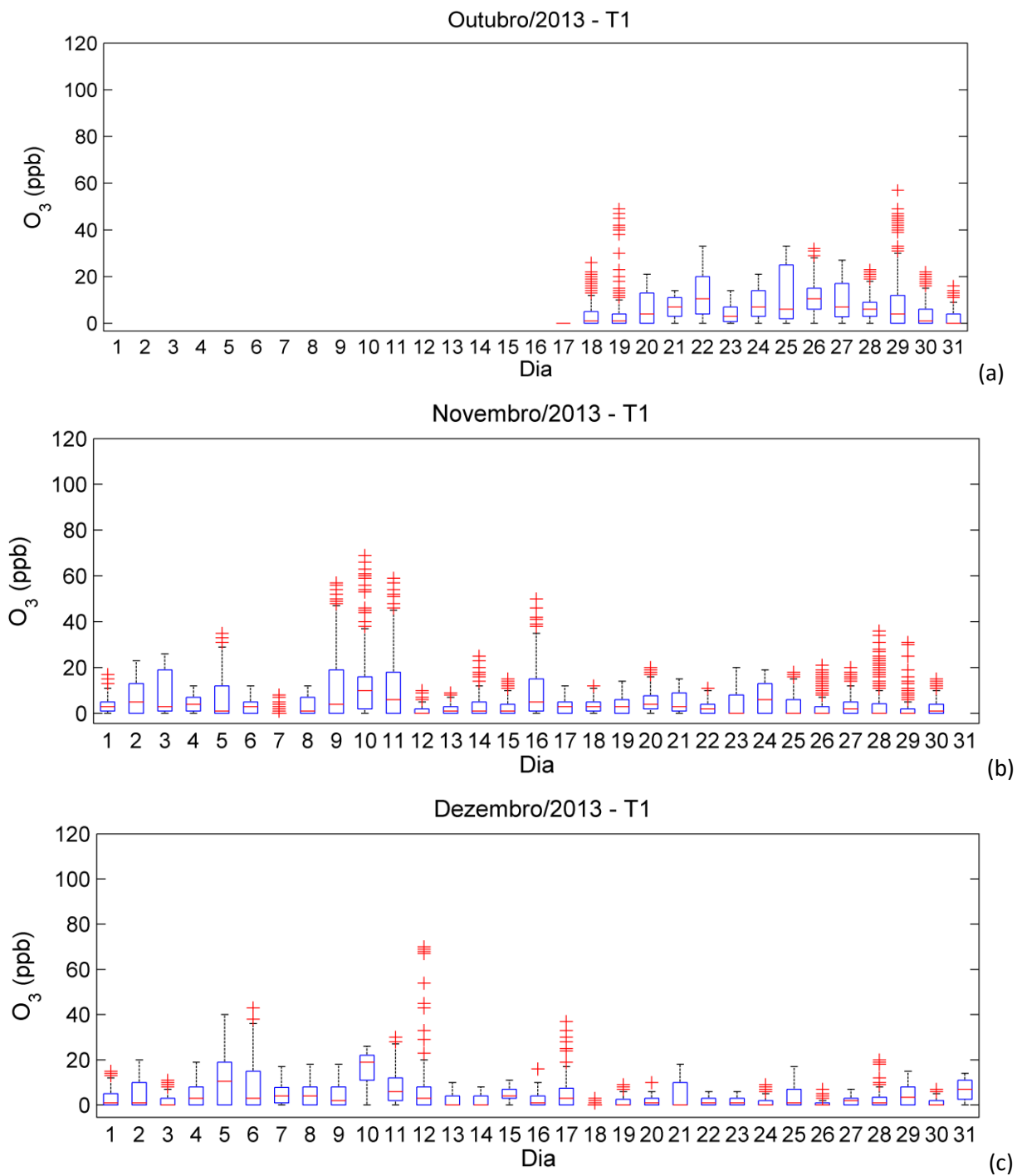
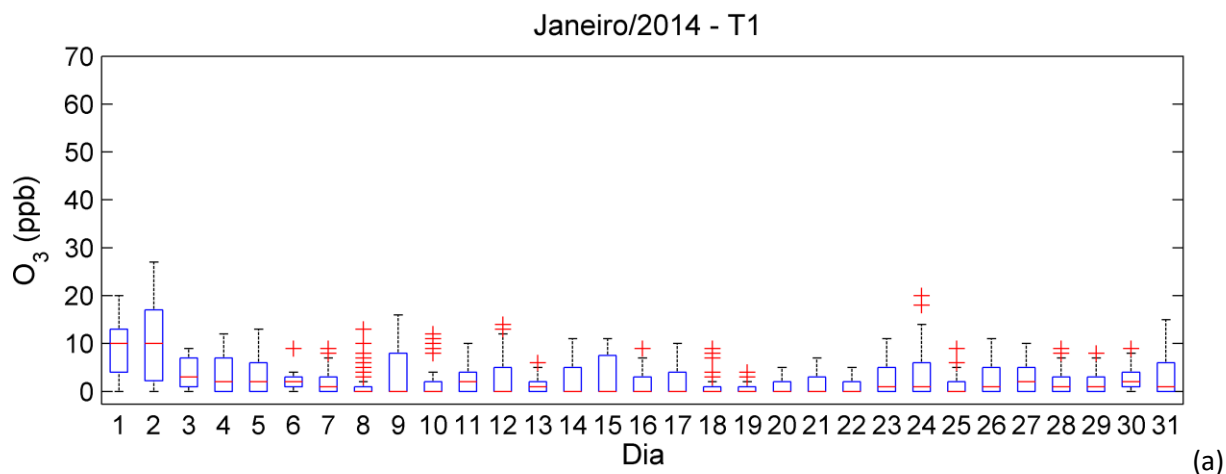
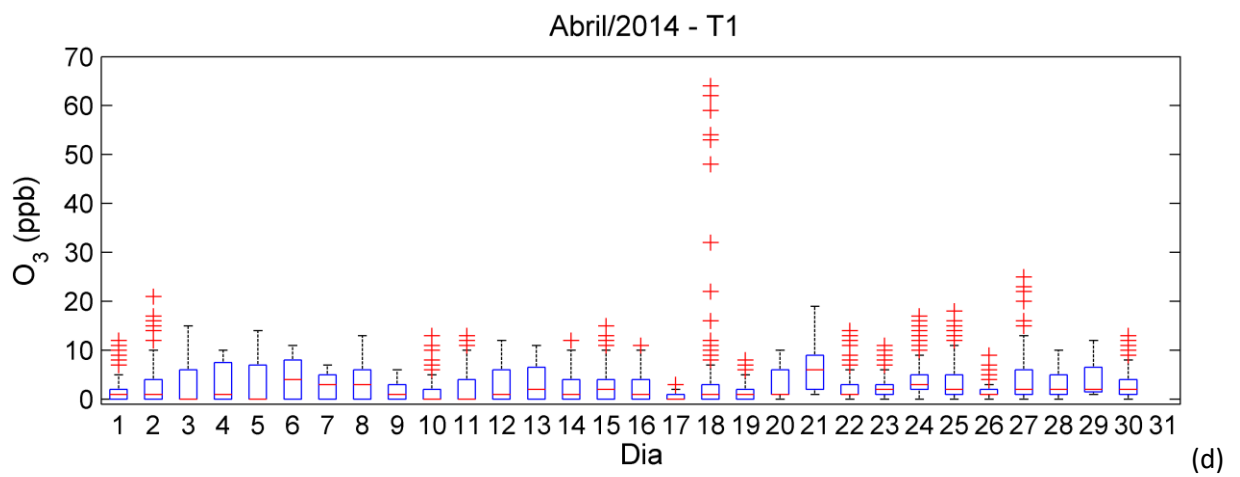
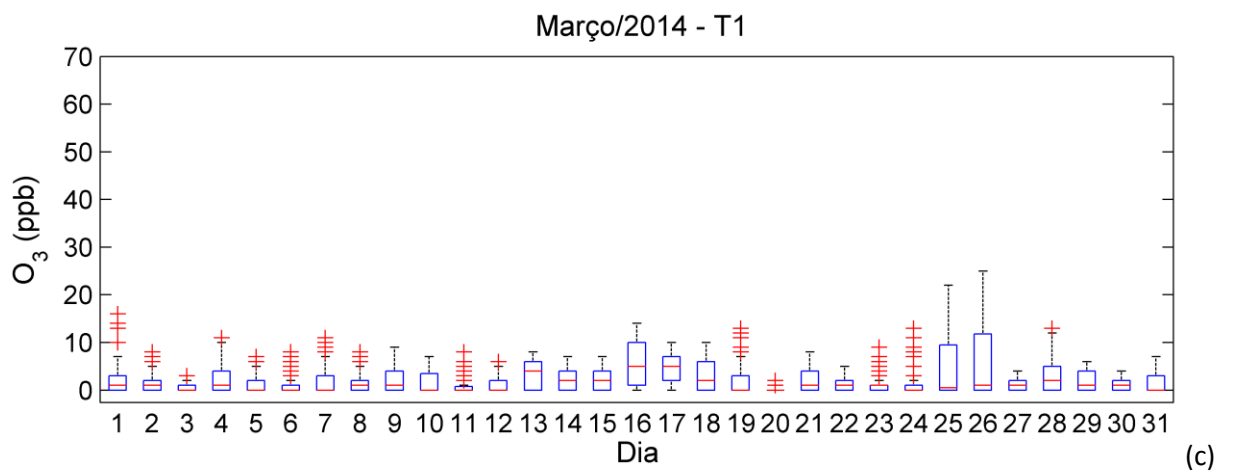
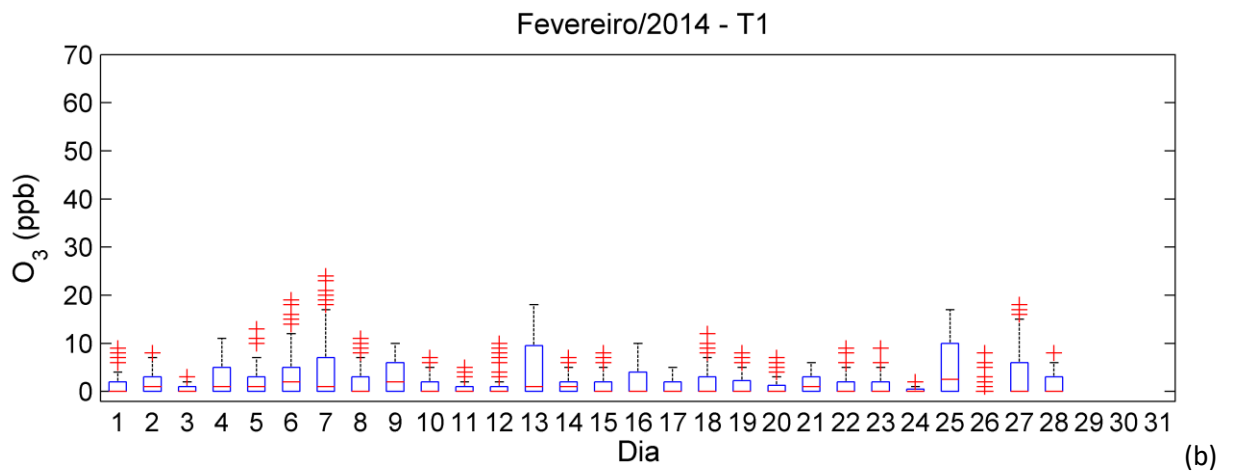


Figura 13 - Diagramas de caixa das concentrações de ozônio em Manaus (T1) para os meses de: (a) Outubro, (b) Novembro e (c) Dezembro de 2013.

Na Figura 14, observam-se as variações nas concentrações diárias de ozônio de janeiro a julho de 2014 em Manaus (T1). Com relação aos meses que correspondem à estação chuvosa de 2014 (janeiro a maio), observaram-se baixos valores de ozônio. No entanto, na transição do período chuvoso para a estação seca (nesta análise de maio a julho) é possível observar um aumento gradativo na concentração diária do ozônio. Dentro deste período também foi possível observar alguns dias onde as concentrações atingiram valores atípicos para o período, como por exemplo, os dias 6 e 10 de maio, 17 e 18 de junho e 12 e 13 de julho, com concentrações máximas entre 40 e 50 ppb em algumas horas do dia. Neste penúltimo intervalo, por exemplo, a mediana foi de aproximadamente 5 ppb, com 25% dos dados (1Q) com valores abaixo de 5 ppb, 75% dos dados (3Q) próximo à 20 ppb e valores atípicos que chegaram até 55 ppb. Já no último intervalo, a mediana foi de aproximadamente 5 ppb, com 25% dos dados (1Q) com valores próximos a zero, 75% dos dados (3Q) próximo à 10 ppb e valores atípicos que chegam até 50 ppb (12 de julho). De maneira geral, os resultados mostram que as concentrações médias diárias de ozônio em Manaus são baixas, inferiores às recomendadas por órgãos reguladores. No entanto, as concentrações de ozônio podem atingir valores superiores a 50 ppb em alguns intervalos de horas, de alguns dias específicos. Todavia, estes níveis elevados de concentração de ozônio não persistem por longos períodos de tempo (poucas horas).





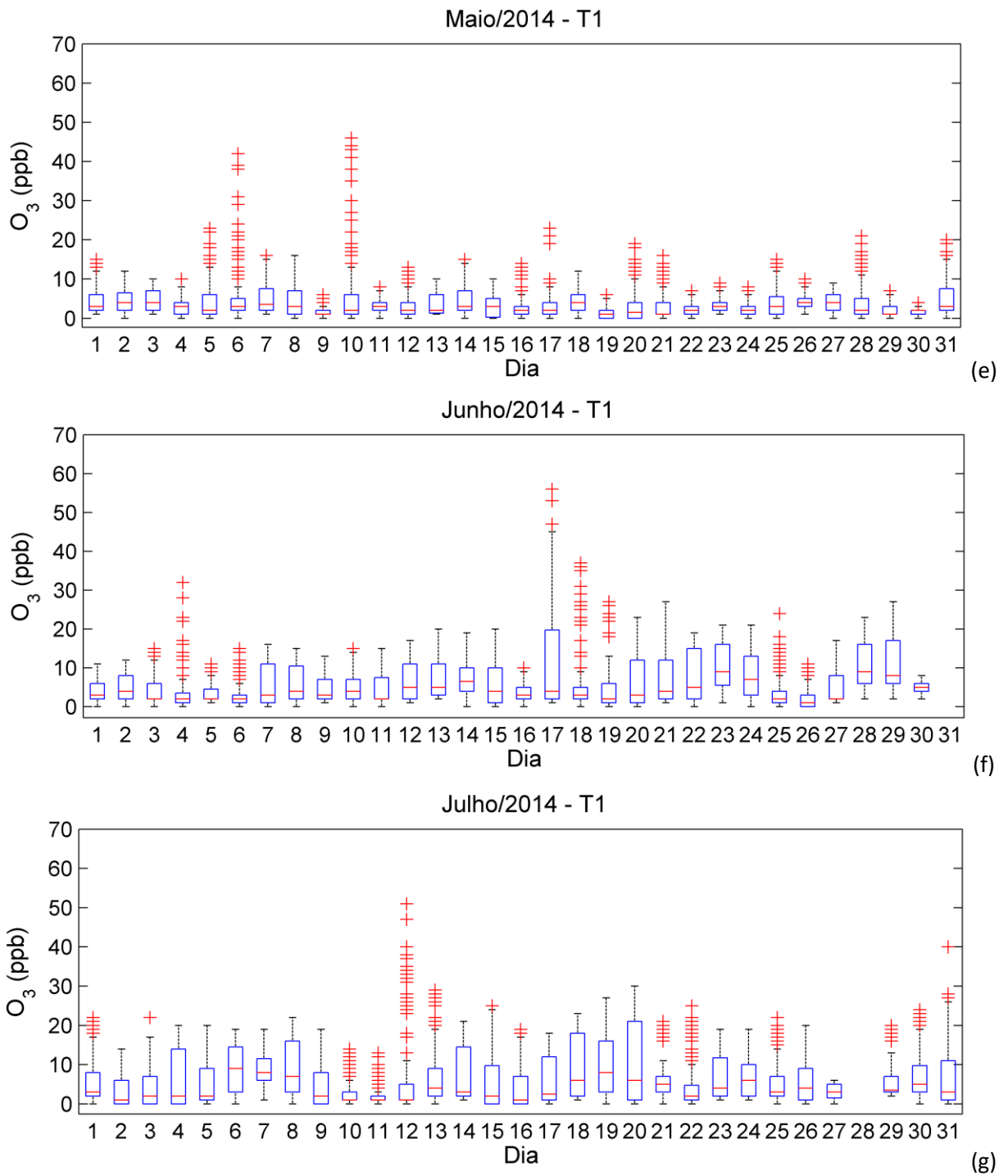
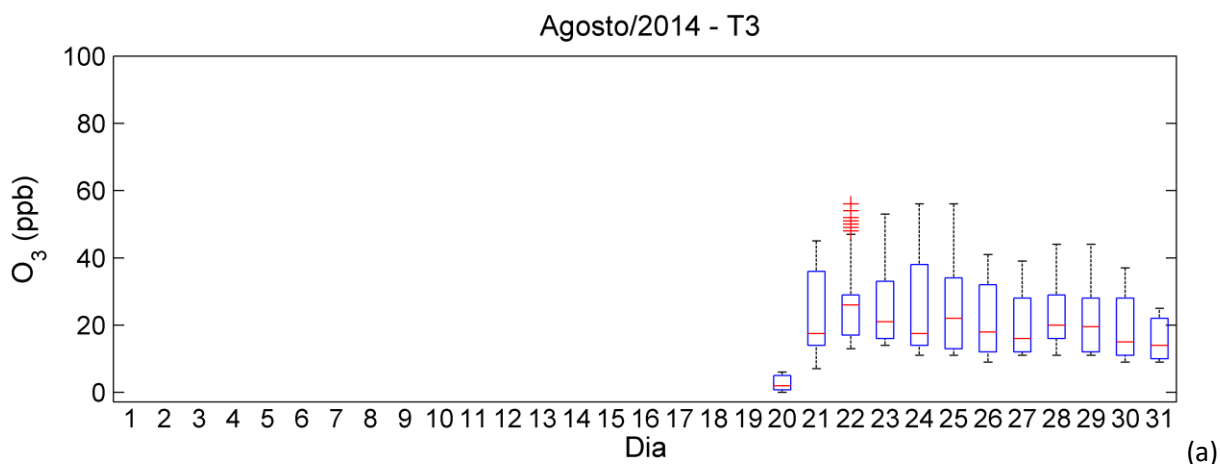


Figura 14 – Diagramas de caixa das concentrações de ozônio em Manaus (T1) para os meses de: (a) Janeiro, (b) Fevereiro e (c) Março, (d) Abril, (e) Maio, (f) Junho e (g) Julho de 2014.

A Figura 15 apresenta o diagrama de caixa das concentrações diárias de ozônio para os meses de agosto a outubro de 2014 em Manacapuru (T3), o qual também corresponde ao período de campanha intensiva do projeto GOAMAZON. Notam-se, de imediato, que os mínimos valores da concentração de ozônio já não estão tão próximos de 5 ppb, como aconteceu em Manaus, e conseqüentemente os máximos valores atingiram concentrações próximas à 60 ppb, 80 ppb e 100 ppb, para os meses de agosto, setembro e outubro, respectivamente. Assim, o mês de outubro foi o que apresentou as maiores concentrações diárias de ozônio, para alguns dias específicos. Dentre eles, destacam-se os dias: 7 a 9 e 30 a 31. No primeiro intervalo, existe um aumento gradual dos máximos valores registrados, com mediana de aproximadamente 20 ppb, com 25% dos dados (1Q) com valores próximos a 20 ppb, 75% dos dados (3Q) próximos aos 50 ppb e valores atípicos que superaram os 80 ppb. Já no final do mês outubro, a mediana observada é de aproximadamente 30 ppb, 25% dos dados (1Q) com valores próximos a 30 ppb, 75% dos dados (3Q) próximo à 45 ppb (30 de outubro) e valores atípicos que chegam próximos de 80 ppb, no dia 31 de outubro. Visto que neste período já está caracterizada a estação seca na região, estes valores poderão fomentar estudos de caso adiante.



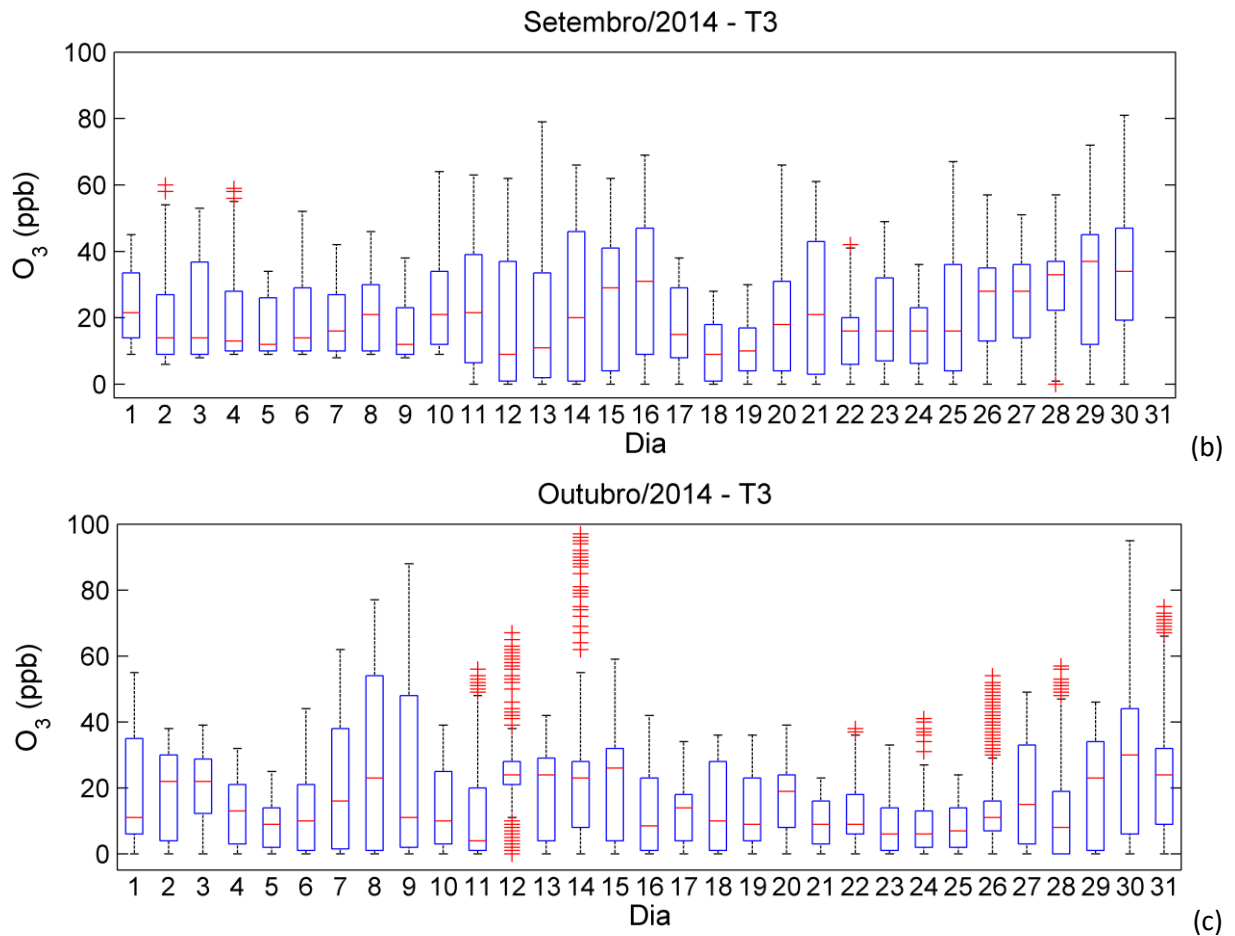


Figura 15 – Diagramas de caixa das concentrações de ozônio em Manacapuru (T3) para os meses de: (a) Agosto, (b) Setembro e (c) Outubro de 2014.

4.2. Ciclo diário da concentração de O_3

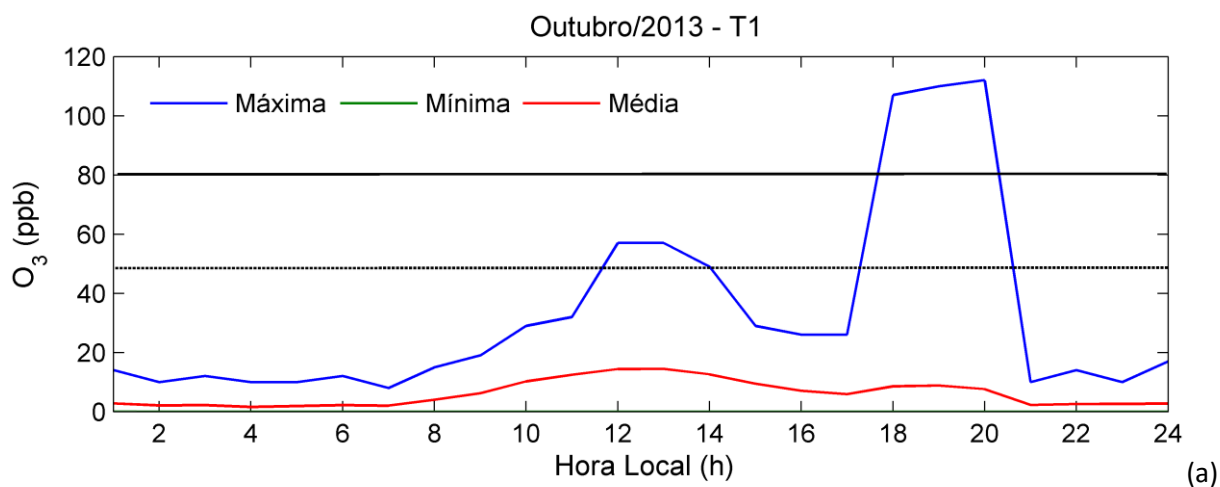
Na Figura 16 são apresentados os ciclos médios diários da concentração de ozônio para os meses de outubro, novembro e dezembro de 2013, representativos da transição da estação seca para estação chuvosa, para o sítio experimental representativo da área urbana (T1). A figura ilustra ainda os limiares de qualidade do ar da CONAMA e da OMS, os quais foram apresentados na Tabela 10, com o objetivo de verificar em qual o período do dia as concentrações máximas ocorreram e qual o intervalo de tempo correspondente.

Para o mês de outubro (Figura 16a) foram observados dois máximos de concentração, sendo o primeiro entre 12 h e 14 h e o segundo entre 18 h e 20 h. Em ambos os casos ultrapassando o limiar da OMS em aproximadamente 14% e 105%, respectivamente. No segundo

intervalo de tempo, o limiar estabelecido pela CONAMA também foi ultrapassado em pelo menos 28%, por um período de aproximadamente três horas de intervalo. Nos meses de novembro (Figura 16b) e dezembro (Figura 16c), o ciclo médio diário da concentração de O_3 apresentou máximos valores de até 37% acima do limiar estabelecido pela OMS, no intervalo de 13 às 17 h.

Em termos de valores médios, os ciclos diários da concentração de ozônio observados nos meses de outubro, novembro e dezembro estão abaixo de 15 ppb. Já as concentrações mínimas persistiram para todos os meses discutidos como praticamente nulas.

Num cenário urbano, os registros da concentração de O_3 durante o período seco, segundo Fisch (1998), de maio a setembro, refletem uma atmosfera poluída, visto que as concentrações permaneceram próximas e acima dos limiares que determinam a qualidade do ar no Brasil (CONAMA) e em muitos países ao redor do mundo (OMS). Este comportamento é esperado neste regime seco dado que para haver significativa formação de O_3 troposférico são necessários requisitos essenciais, como uma atmosfera com baixa atividade convectiva e grande disponibilidade de radiação solar incidente acarretando no aumento da atividade fotoquímica. Desse modo, a persistência e frequência das ultrapassagens dos limites aceitáveis de qualidade do ar sugerem que a presença de poluição na área urbana tenha um papel importante no comportamento das concentrações de O_3 , quando observadas ao longo do período de transição da estação seca para a estação chuvosa.



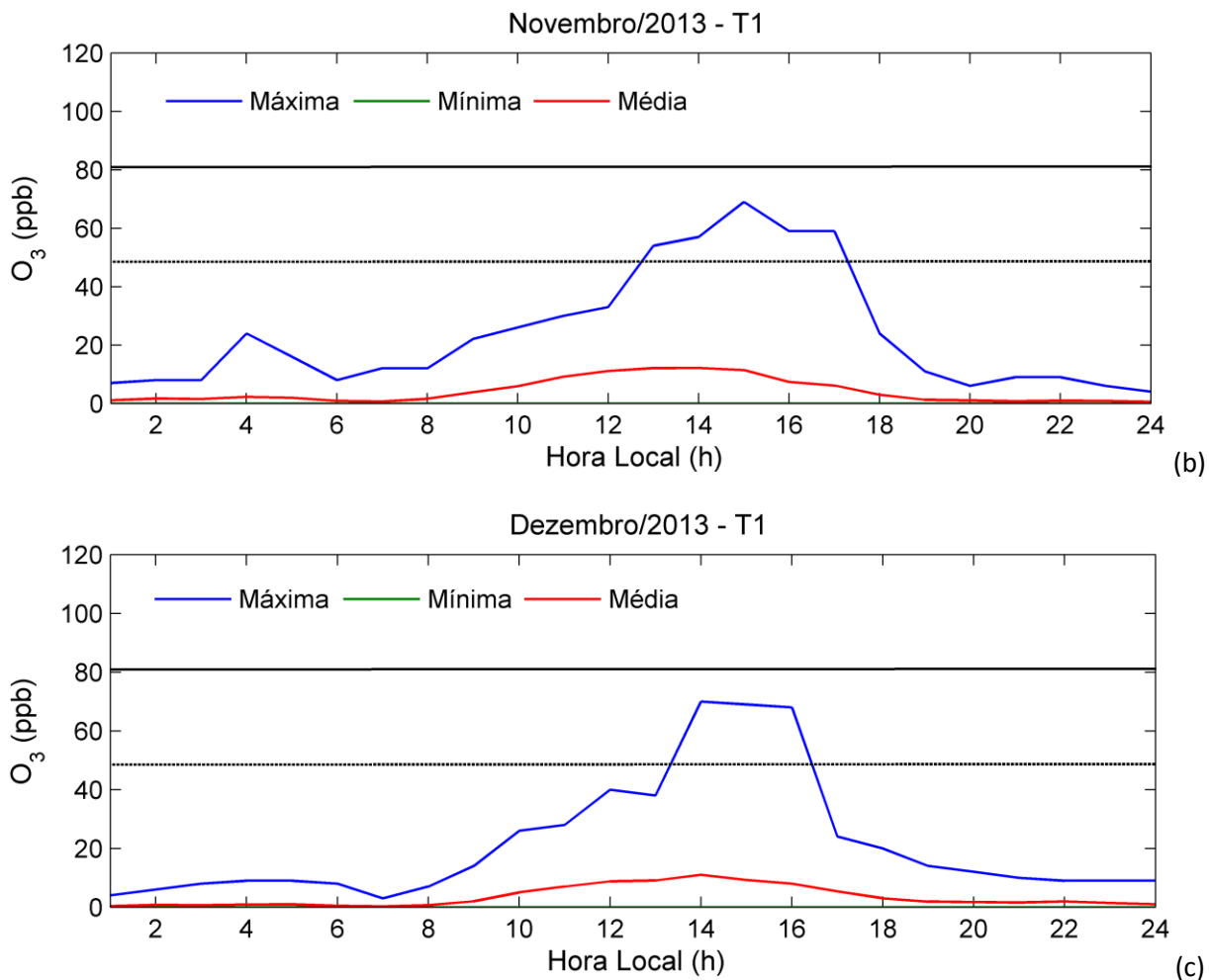


Figura 16 - Ciclo diário da concentração de ozônio para transição entre estação seca e chuvosa: (a) Outubro, (b) Novembro e (c) Dezembro de 2013. Representação do limiar da CONAMA (Linha preta contínua) e da OMS (Linha preta pontilhada).

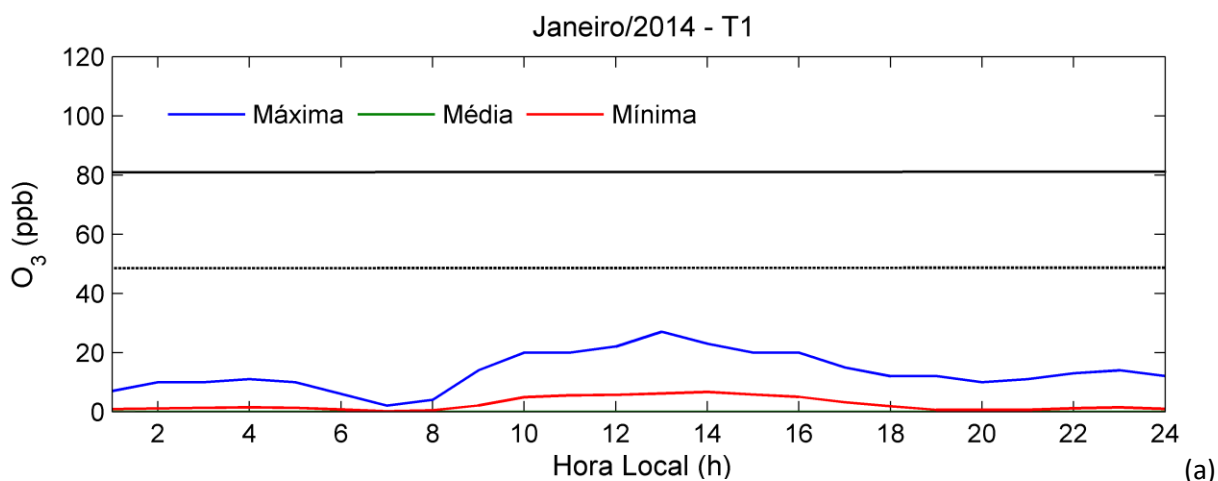
Na Figura 17 são apresentados os ciclos médios diários da concentração de ozônio para os meses de janeiro a junho de 2014, representativos da transição da estação chuvosa para estação seca, para o sítio experimental da área urbana.

Para o trimestre chuvoso, de janeiro à março, mostrado nas Figuras 17a à 17c, notam-se registros de concentrações máximas de aproximadamente 22 ppb, sendo estes valores muito pequenos se comparados aos limiares que determinam a qualidade do ar. Para o mês de abril (Figura 17d), considerado mês de transição entre a estação chuvosa e a estação seca, as concentrações permanecem abaixo dos limiares estabelecidos pela CONAMA e OMS, com máximos valores da concentração de O_3 próximos à 24 ppb no intervalo de 12-14 h. Já entre os

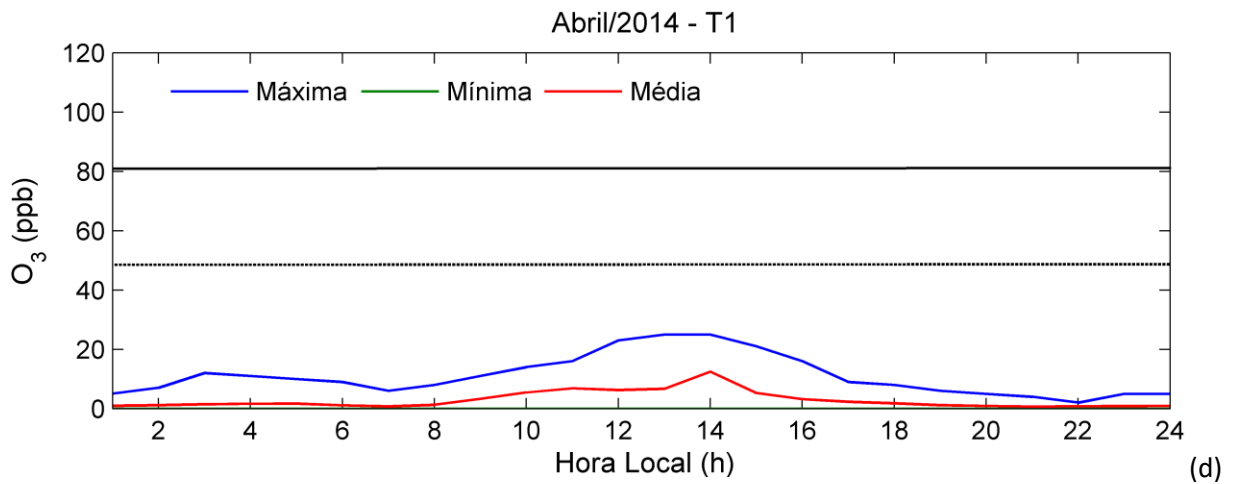
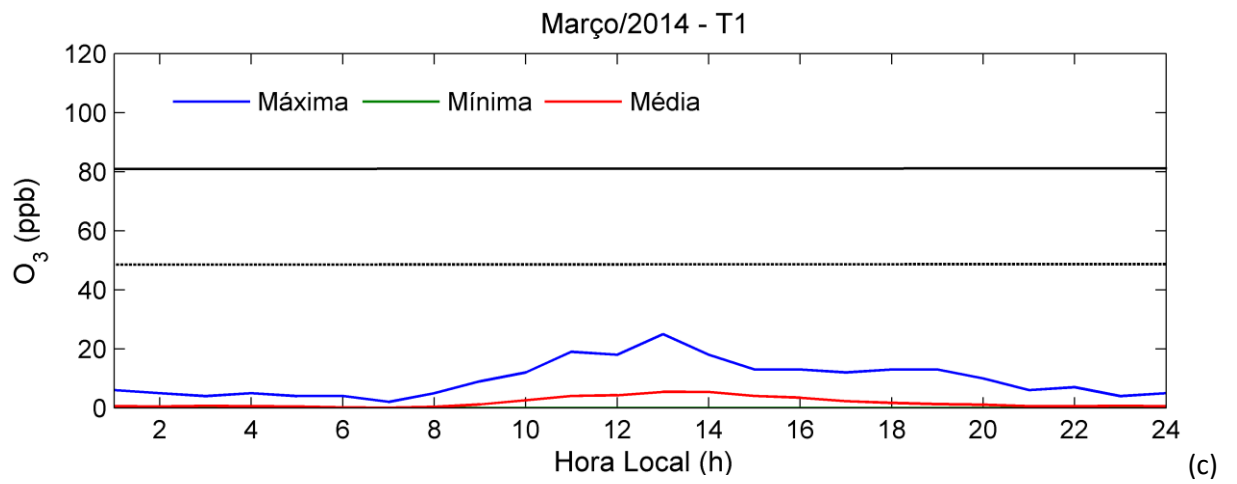
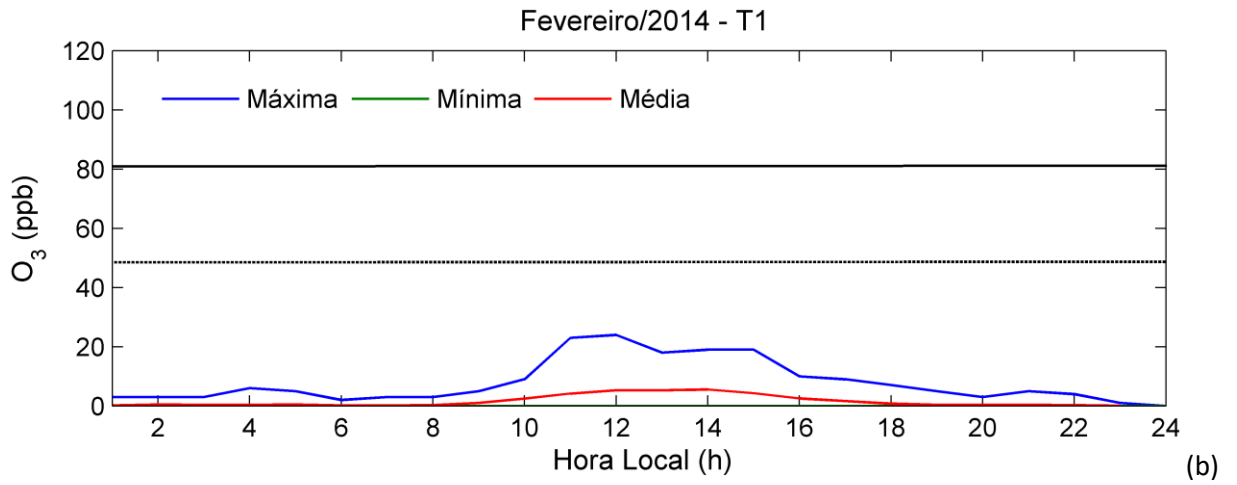
meses de maio (Figura 17e), junho (Figura (17f) e julho (Figura 17g), constatou-se, na maior parte, uma tendência de aumento da concentração de O_3 , de modo que especificamente para o mês de maio a concentração máxima registrada esteve em torno de 48 ppb, em junho 59 ppb (aproximadamente 15% acima do limiar estabelecido pela OMS), em julho o primeiro máximo registrado esteve em torno de 52 ppb (ligeiramente acima do limiar da OMS) e o segundo pico em torno de 40 ppb.

Para os valores médios da concentração de ozônio nota-se, a princípio, que o trimestre chuvoso (17a à 17c) se inicia com os menores valores de ozônio em superfície, no entanto, há uma tendência de aumento do período diurno entre os meses de abril a julho (17d a 17g), prolongando-se entre 10-15 h e 10-16 h. Os maiores valores médios também seguem um tendência de aumento registrando valores de até 8 ppb no mês de abril, 9 ppb no mês de maio, 12 ppb no mês de junho, 16 ppb no mês de julho. Para as concentrações mínimas, as concentrações de O_3 permaneceram praticamente nulas tanto no período diurno como noturno. E no período noturno, a concentração de O_3 diminui consideravelmente, mantendo os máximos valores abaixo de 5 ppb para os meses discutidos.

Neste caso, o comportamento dos valores da concentração de O_3 , conforme adentrando nos meses mais chuvosos do ano, indicam o papel efetivo da convecção local e, por conseguinte, dos eventos sucessivos de precipitação, para amenizar os impactos da poluição urbana. Por outro lado, à medida que se inicia o período mais seco na região, episódios de máximas concentrações de O_3 ultrapassam os limiares dos padrões de qualidade do ar com maior frequência no período de maior disponibilidade de radiação solar à superfície.



(a)



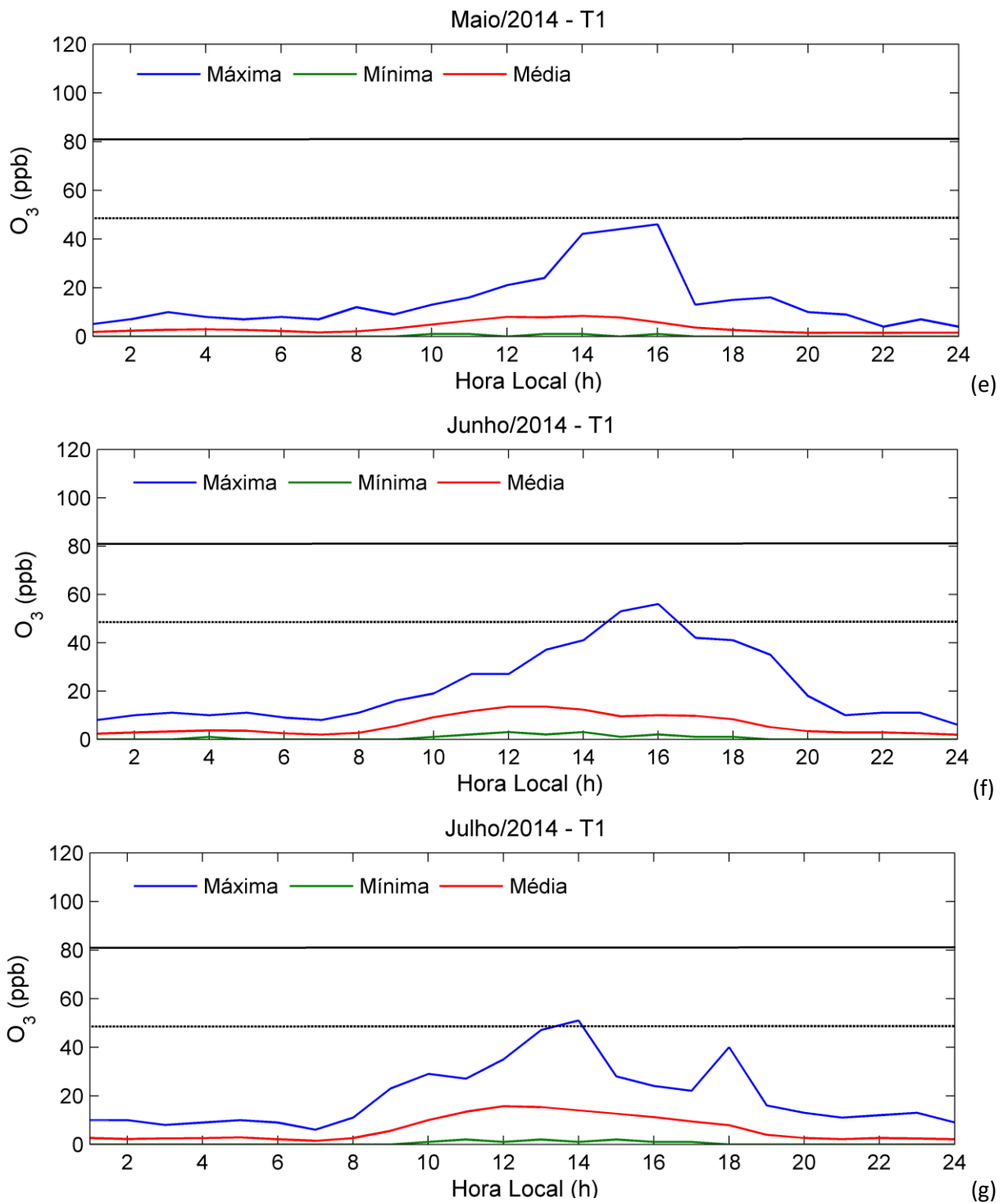
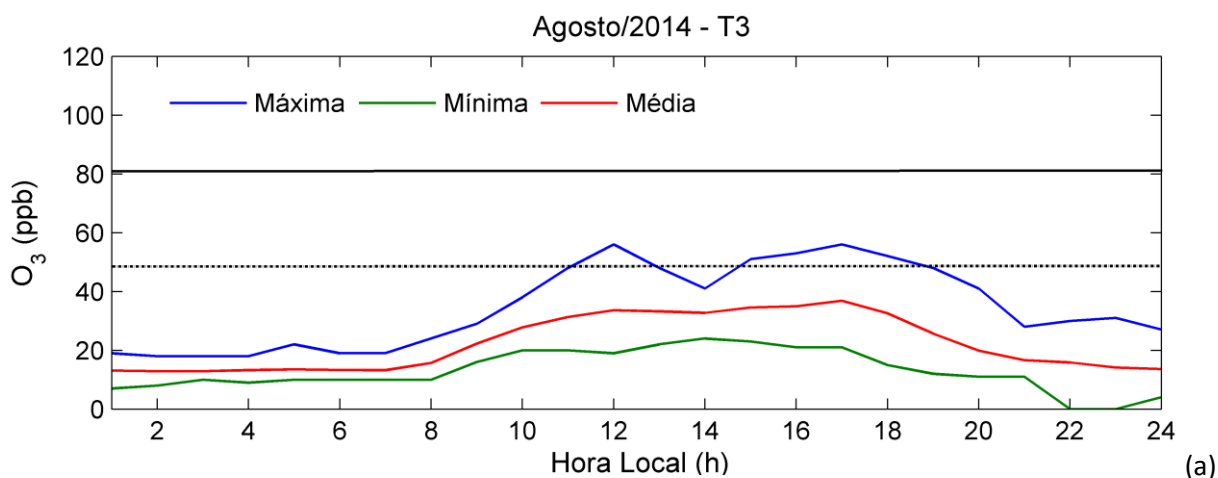


Figura 17 - Ciclo diário da concentração de ozônio: (a) Janeiro, (b) Fevereiro e (c) Março, (d) Abril, (e) Maio, (f) Junho e (g) Julho de 2014. Representação do limiar da CONAMA (Linha preta contínua) e da OMS (Linha preta pontilhada).

Na Figura 18 são apresentados os ciclos médios diários da concentração de ozônio para os meses de agosto, setembro e outubro de 2014, para o sítio experimental de Manacapuru. De forma geral, é possível observar um aumento gradual nas concentrações máximas de ozônio ao longo da estação seca, atingindo seu máximo no mês de outubro. No mês de agosto (Figura 18a) dois máximos de concentração foram observados, sendo o primeiro em torno das 12 h e o segundo entre 15 h e 18 h, em ambos os casos ultrapassando o limiar estabelecido pela OMS. Todavia, em nenhum momento o limiar estabelecido pela CONAMA é ultrapassado. Para o mês de setembro (Figura 18b), o ciclo médio diário da concentração máxima do ozônio atingiu valores superiores ao estabelecido pela OMS em grande parte do dia (entre 10 h e 19 h). Já no mês de outubro (Figura 18c) as concentrações máximas ultrapassam o limiar estabelecido pela CONAMA, no mesmo intervalo do dia, isto é, entre de 10 h e 19 h. Ressalta-se ainda que durante a madrugada as concentrações máximas de ozônio em outubro ultrapassaram o limite de 50 ppb (OMS).

Do ponto de vista do ciclo diário das concentrações médias e mínimas de ozônio na atmosfera, os valores registrados estão bem abaixo dos limiares da CONAMA e da OMS, em todos os meses analisados (Figura 18), com maiores valores observados no intervalo de 9h e 19h, consistente com o período atividade fotoquímica, em função da disponibilidade de radiação solar, somada à própria climatologia de estação seca da região - onde os processos convectivos são menos intensos influenciando na diminuição da precipitação local.



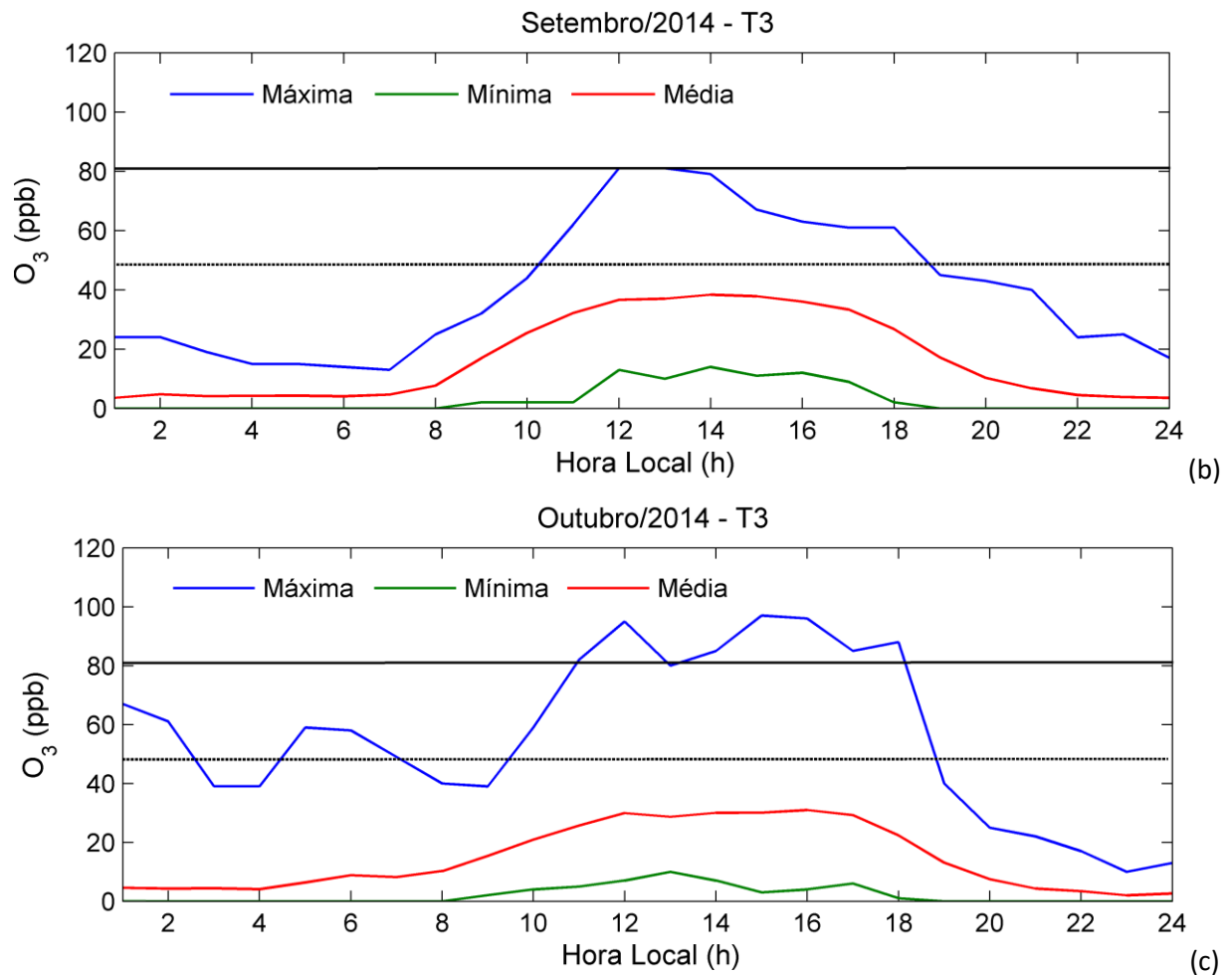


Figura 18 - Ciclo diário da concentração de ozônio para estação seca: (a) Agosto, (b) Setembro e (c) Outubro de 2014. Representação do limiar da CONAMA (Linha preta contínua) e limiar da OMS (Linha preta pontilhada).

4.3. Estudos de caso

4.3.1 Caso 1 – Manaus (T1)

Os estudos de caso selecionados em Manaus correspondem aos dias 09, 10 e 11 de novembro de 2013. Nestes dias foram observadas concentrações de ozônio acima dos limiares recomendados pela OMS, particularmente no período de maior incidência de radiação solar. As figuras a seguir apresentam as concentrações de ozônio (ppb), a quantidade de radiação solar

incidente (W/m^2), taxa de precipitação (mm), além da intensidade (m/s) e direção dos ventos. Essas variáveis são importantes nos processos de produção e remoção/transporte do ozônio na troposfera.

A Figura 19 mostra um crescimento da quantidade de radiação solar que atinge a superfície no dia 9 de novembro de 2013, com máximos valores próximos das 12 h, favorecendo os processos fotoquímicos e, conseqüentemente, a formação do ozônio em superfície. As concentrações de ozônio superam os 50 ppb em torno deste mesmo horário, diminuindo com o entardecer. Além disso, podem-se observar a ocorrência de ventos fracos de sudeste e ausência de precipitação, o que sugere um dia de atmosfera estável na estação de transição seca para chuvosa na região.

No dia 10 de novembro, ilustrado na Figura 20, observa-se que a concentração de ozônio vem crescendo gradativamente no início da manhã, atingindo seu máximo (70 ppb) em torno das 13 h. Neste mesmo horário a quantidade de radiação solar que chega à superfície é máxima, favorecendo a formação de ozônio em superfície. Ressalta-se ainda que a concentração de ozônio em superfície oscila à tarde, provavelmente em função da intensidade dos ventos de leste que chegam à estação de monitoramento, trazendo o ar da região do distrito industrial de Manaus. Neste dia também não foi registrada a ocorrência de chuvas no local, caracterizando mais um dia de atmosfera estável.

A Figura 21, a apresenta a concentração de ozônio em superfície para o dia 11 de novembro. Observa-se que no meio da madrugada há um aumento na concentração de ozônio, sugerindo que este gás foi transportado de regiões mais poluídas. A rosa dos ventos mostra que os ventos estavam provenientes de diferentes regiões, todavia, os ventos mais fortes predominaram de sul, onde está localizado o centro urbano da cidade de Manaus. Com o amanhecer, as concentrações de ozônio voltam a aumentar, oscilando ao longo da tarde em função da variação de radiação solar e com o vento fraco de diferentes direções. Neste dia também não foi registrada a ocorrência de chuvas no local, caracterizando mais um dia de atmosfera estável, com concentrações de ozônio atingindo 60 ppb no final da tarde.

De maneira geral, pode-se observar que o sítio experimental localizado na área urbana de Manaus também está sob a influência de fatores como os obstáculos urbanos, os quais acabam afetando a concentração de gás neste ponto de estudo. Neste sentido, o melhor cenário para o monitoramento da qualidade do ar na cidade seria contar com uma rede de monitoramento em diferentes regiões da cidade. Como este estudo utilizou apenas uma única estação de qualidade do ar na cidade, deve-se destacar que os resultados encontrados são representativos da

vizinhança onde a estação foi instalada, uma vez que ela localiza-se nas proximidades de uma avenida de grande circulação de veículos automotivos, os quais liberam na atmosfera grandes quantidades de precursores de ozônio, que quando somados à ausência de precipitação potencializam a formação e acúmulo de ozônio próximo à superfície no período de seca da região (atmosfera estável).

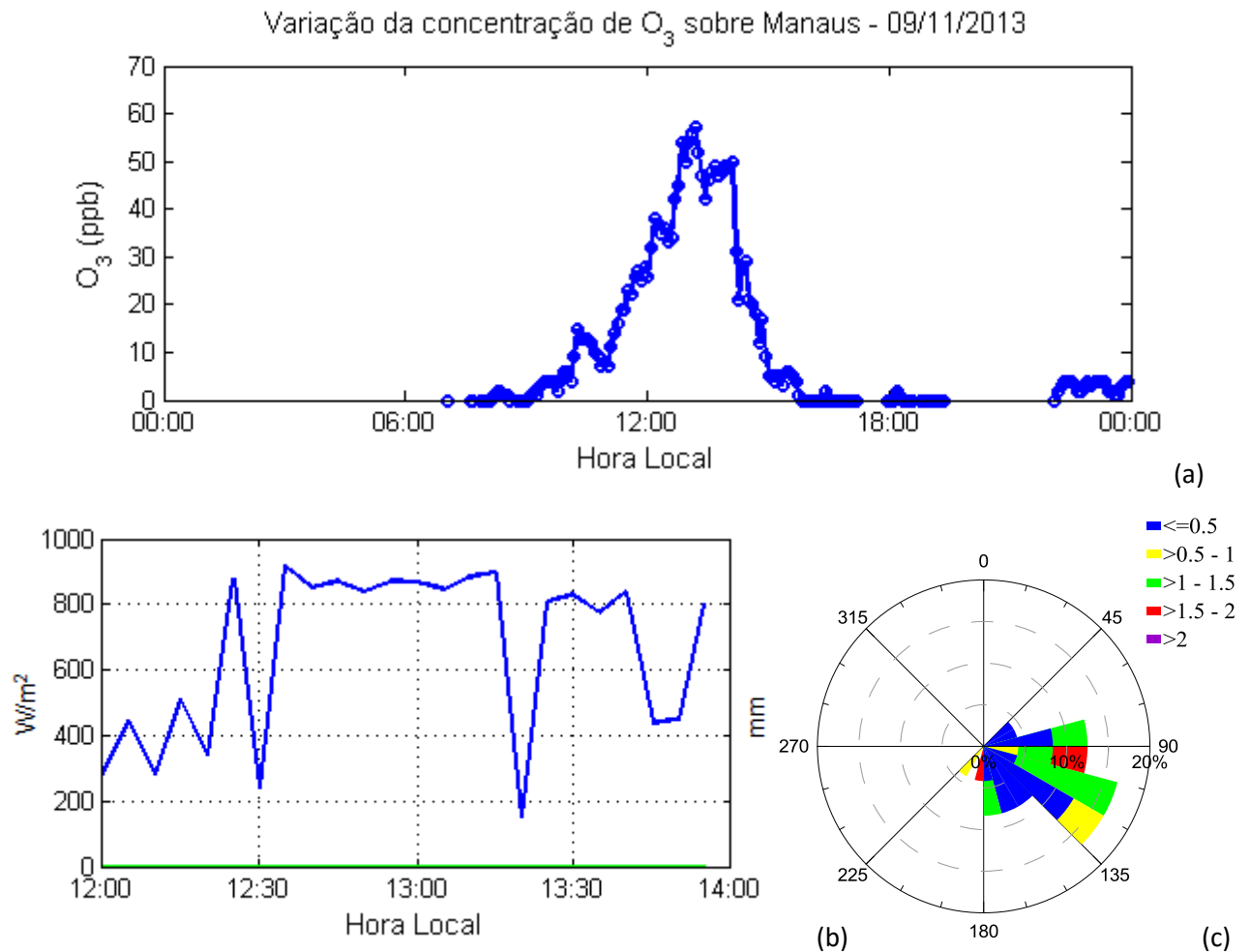
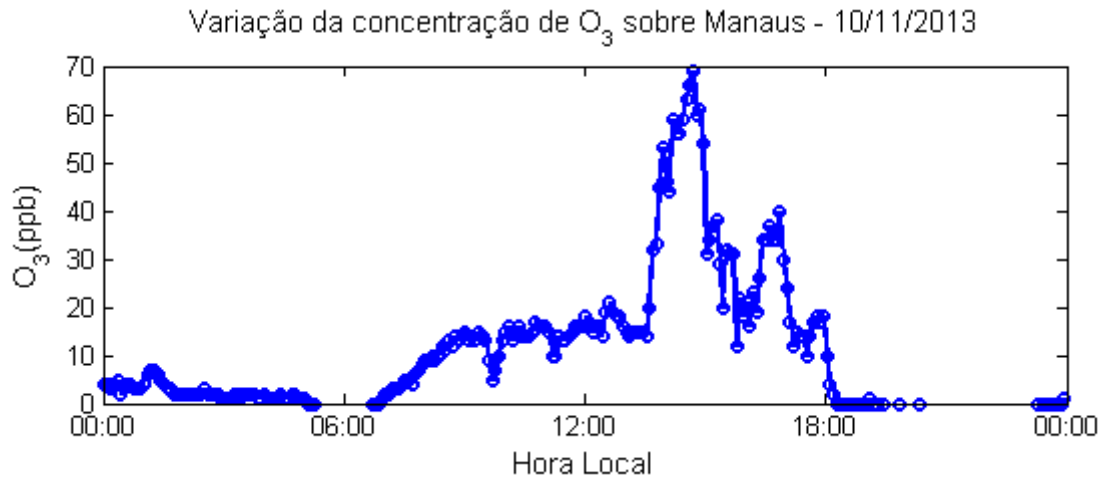
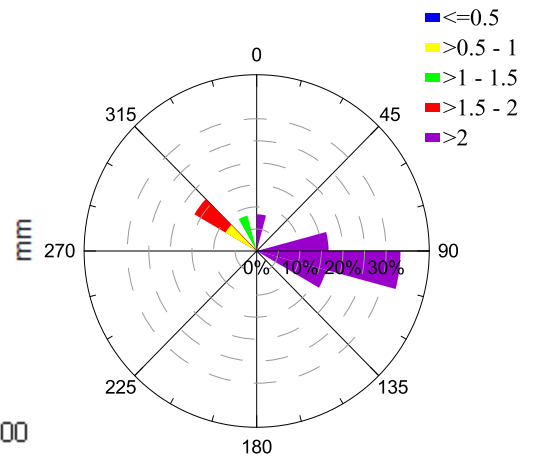
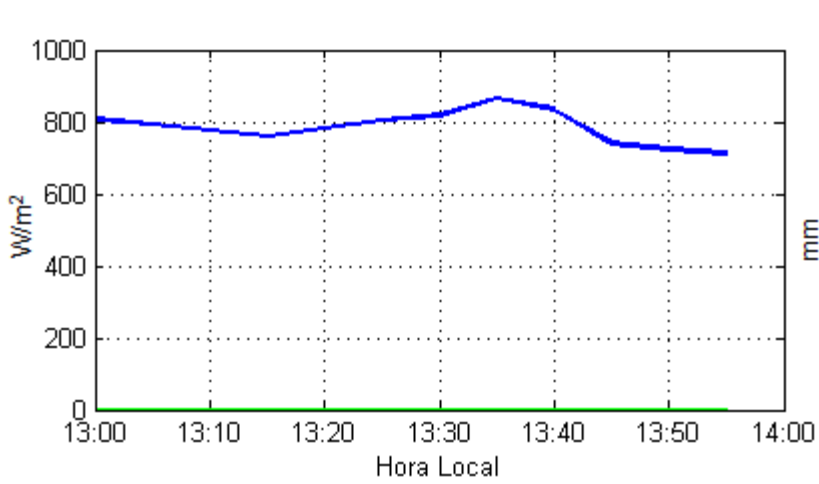


Figura 19 - (a) Variação diária da concentração de O_3 sobre Manaus (09/11/2013); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.



(a)



(b)

(c)

Figura 20 - (a) Variação diária da concentração de O₃ sobre Manaus (10/11/2013); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.

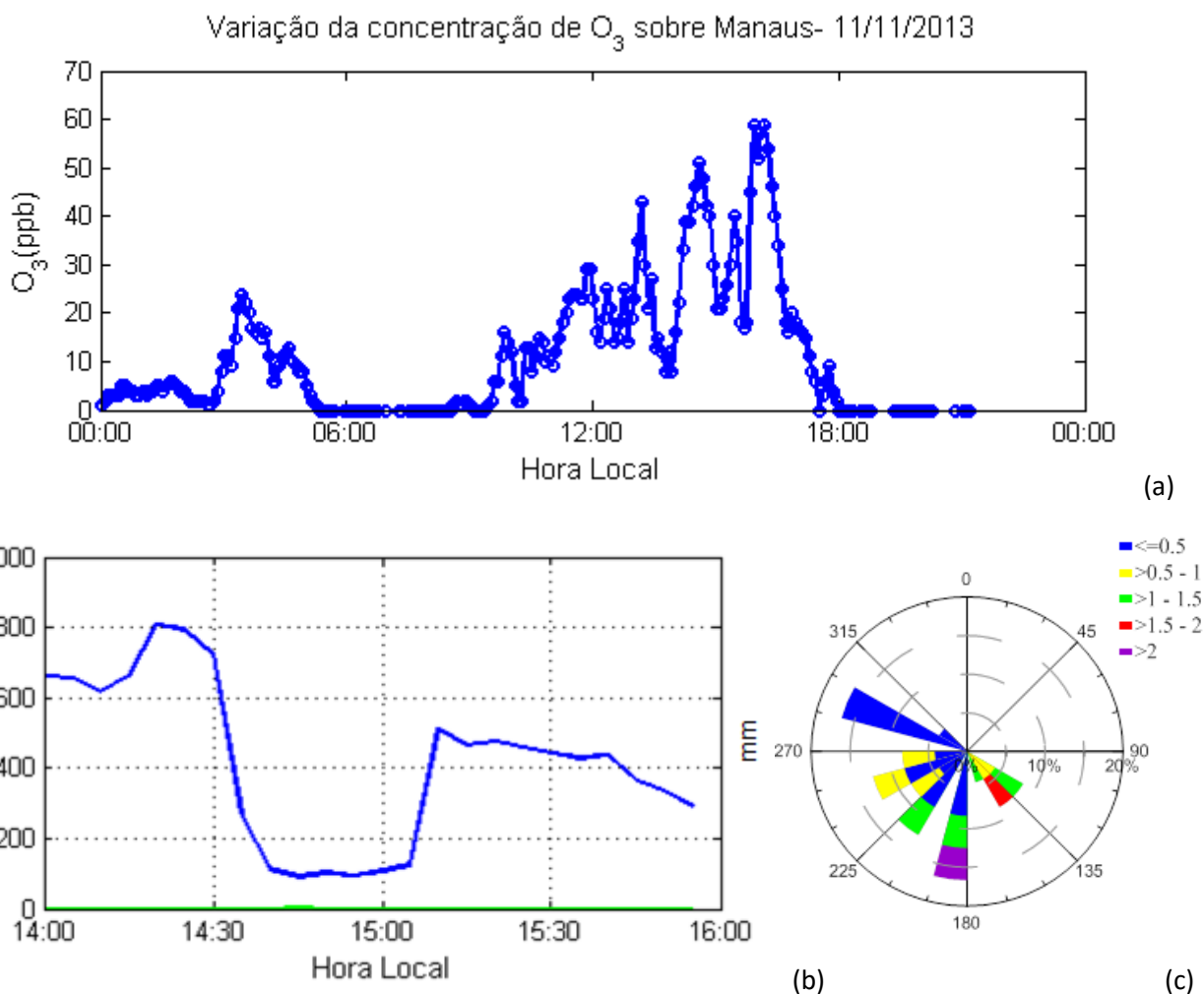


Figura 21 - (a) Variação diária da concentração de O_3 sobre Manaus (11/11/2013); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.

4.3.2 Caso 2 –Manacapuru (T3)

Os estudos de caso selecionados em Manacapuru correspondem aos dias 30 e 31 de outubro e 29 e 30 de novembro de 2014. Nestes dias foram observadas concentrações de ozônio também acima dos limiares recomendados pela OMS e, em alguns casos, pela CONAMA, com valores superiores aos registrados em Manaus. De forma geral, o ciclo diário da concentração de ozônio é bem definido, com o aumento da concentração deste gás no início da manhã, por volta das sete horas, atingindo o máximo valor de concentração no intervalo de maior incidência de radiação solar.

As figuras que serão apresentadas a seguir mostram as concentrações de ozônio (ppb), a quantidade de radiação solar incidente (W/m^2), taxa de precipitação (mm), a intensidade (m/s) e a direção dos ventos. Além disso, apresentam-se os focos de queima e a concentração de monóxido de carbono (CO) na atmosfera, na região em torno do sítio experimental de Manacapuru, uma vez que a emissão por queimadas é um importante processo na produção de ozônio na troposfera.

Na Figura 22 observam-se dois eventos de máxima concentração de ozônio ao longo do dia. No primeiro, ocorrido antes das 12 h, a concentração máxima registrada foi maior do que 90 ppb. No segundo, a concentração máxima ultrapassou os 60 ppb no final da tarde. Neste caso, dois fatores podem ter contribuído para a ocorrência destes dois máximos na concentração de ozônio na atmosfera, uma vez que não choveu e a radiação solar oscilou ao longo do dia. O primeiro fator pode estar relacionado às concentrações elevadas de CO na atmosfera pela manhã (antes das 6 h), sugerindo a ocorrência de queimadas na região, e o segundo fator pode estar relacionado ao transporte de poluentes pelos ventos, uma vez que o vento predominante é de leste, onde se localizam a rodovia que liga Manaus-Manacapuru, diversos sítios e algumas olarias situadas à margem da rodovia.

O dia 31/10/2014, ilustrado na Figura 23, também apresenta uma concentração de ozônio com máximos valores próximos a 70 ppb radiação solar incidente (800 à $1000 W/m^2$). Apesar deste dia não apresentar dois máximos na concentração de ozônio, como observado no dia anterior, as concentrações de ozônio vão caindo lentamente ao longo do dia. Isto pode estar associado também ao transporte de ozônio e precursores pelos ventos, os quais continuam sendo de leste/sudeste, e por eventuais queimadas na região, uma vez que é possível observar uma oscilação na concentração de monóxido de carbono na atmosfera ao longo do dia.

Esta contribuição para a formação de ozônio acontece através do transporte dos precursores do ozônio, dentre eles destaca-se o monóxido de carbono, cuja formação tem estreita ligação com a cultura local de queima para preparar a terra para o plantio, principalmente no período mais seco da região, como no caso do mês de outubro. Neste último caso, o monóxido torna a apresentar máximos valores de sua concentração nas primeiras horas da manhã, alcançando um máximo valor de 1000 ppb. A Figura 24 apresenta o número de focos de queima nos municípios da região, totalizando 87 focos de queima entre os dias 30 e 31 de outubro de 2014. Vale ressaltar também que em ambos os casos não foram registrados precipitação no período.

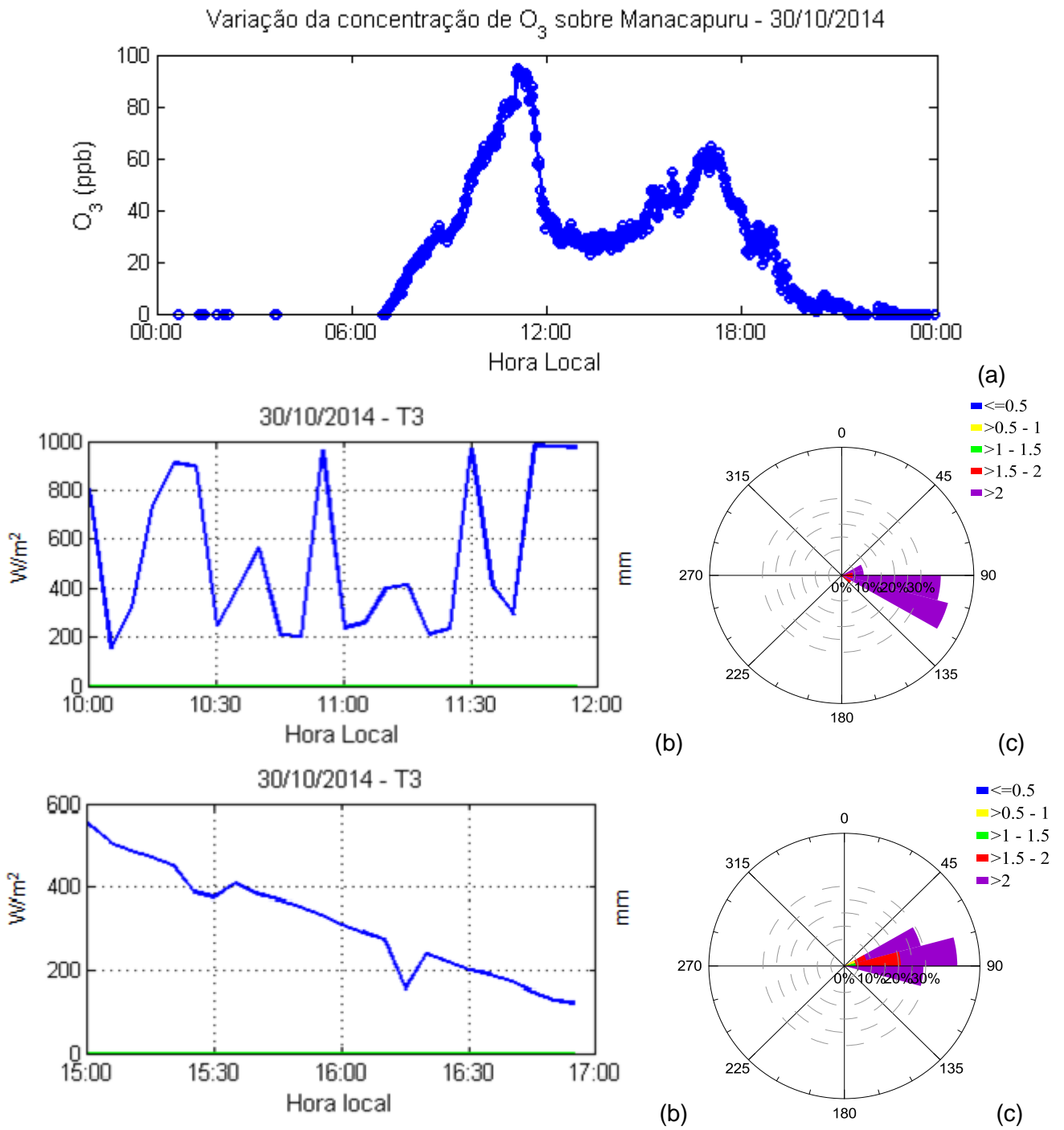


Figura 22 - (a) Variação diária da concentração de O_3 sobre Manacapuru (30/10/2014); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.

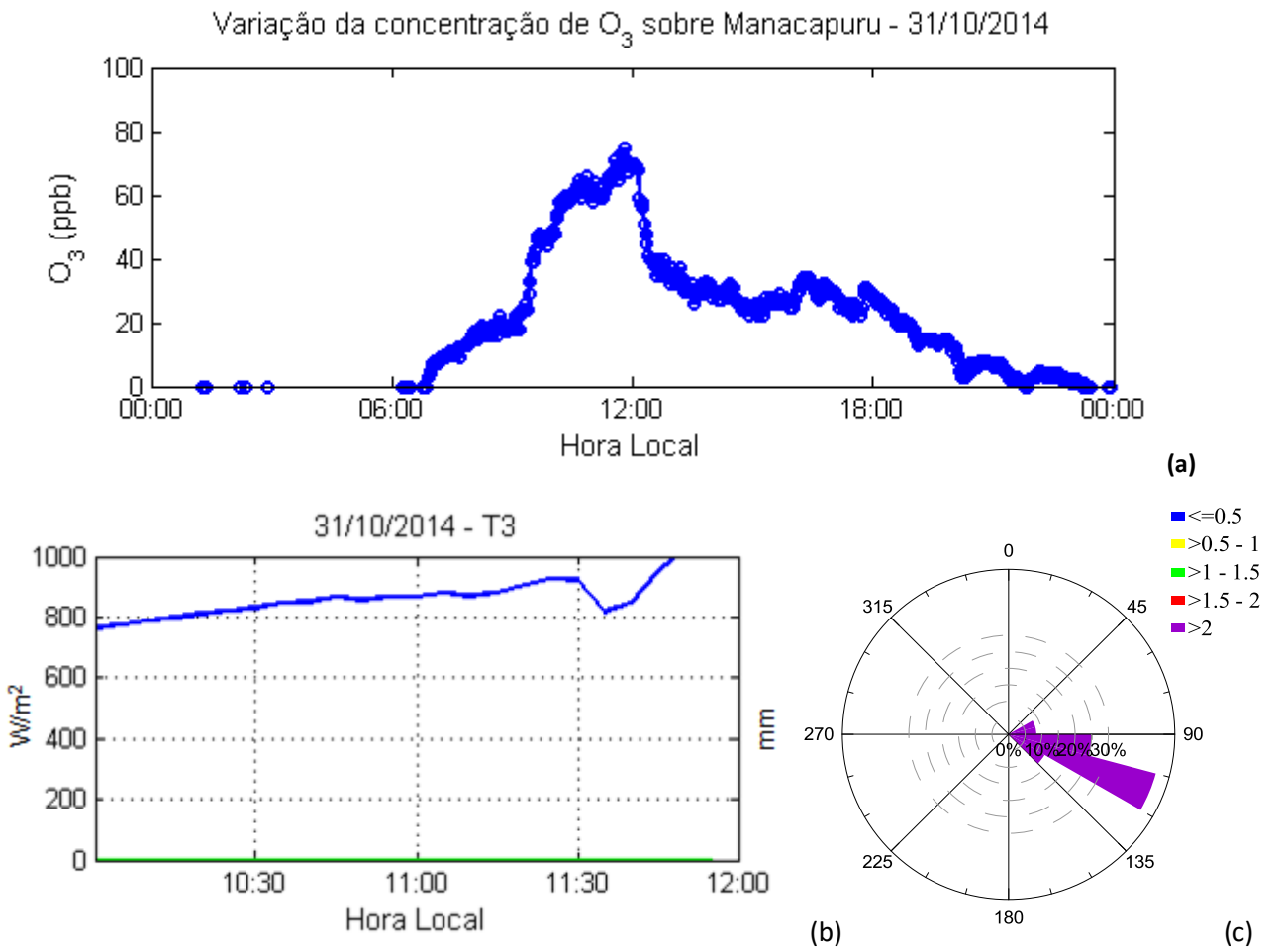


Figura 23 - (a) Variação diária da concentração de O₃ sobre Manacapuru (31/10/2014); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.

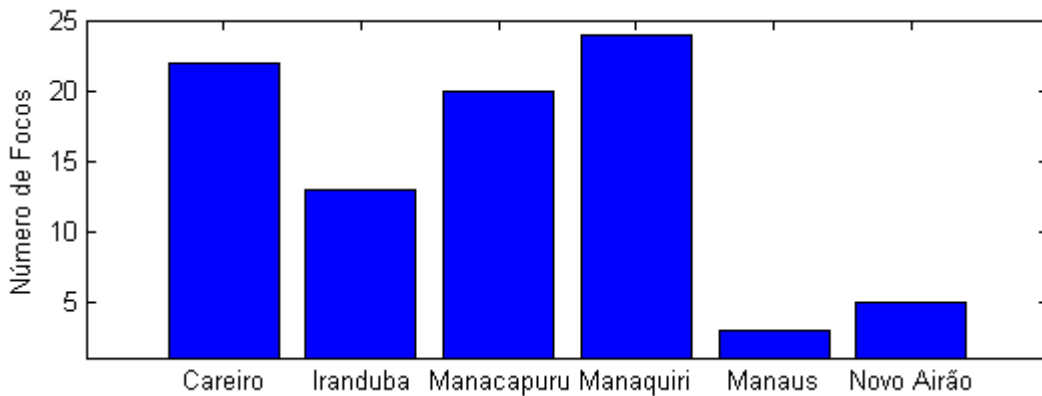


Figura 24 - Histograma dos focos de queimas de municípios vizinhos ao sítio experimental de Manacapuru. Estimativas a partir de satélites para o período de 30 à 31/10/2014.

As Figuras 25 e 26 apresentam as análises para os dias 29 e 30 de novembro de 2014, onde também são observadas altas concentrações de ozônio na atmosfera, acima de 60 ppb em algumas horas do dia. Por outro lado, observam-se baixas taxas de radiação solar em superfície e reduzido número de focos de queima na região (Figura 27), além de uma concentração de monóxido de carbono na atmosfera inferior aos dias analisados para o mês de outubro. Nestes casos, o que poderia justificar as elevadas concentrações de ozônio no meio da tarde seria o transporte deste gás pelos ventos. Além disso, parte desta concentração de ozônio pode ser proveniente de Manaus e Iranduba, uma vez que o vento foi de leste/nordeste em parte do dia, particularmente no caso do dia 29 de novembro.

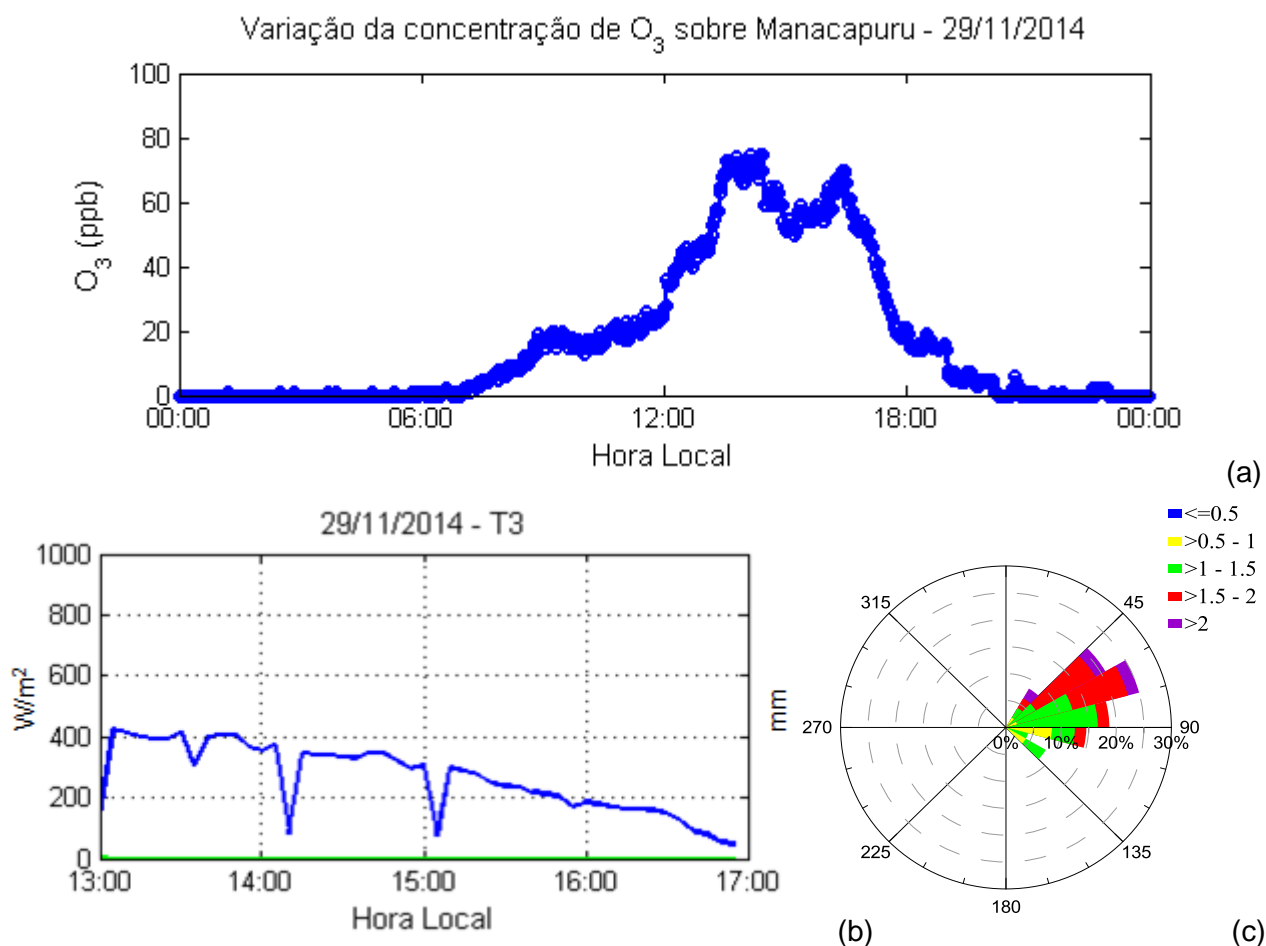
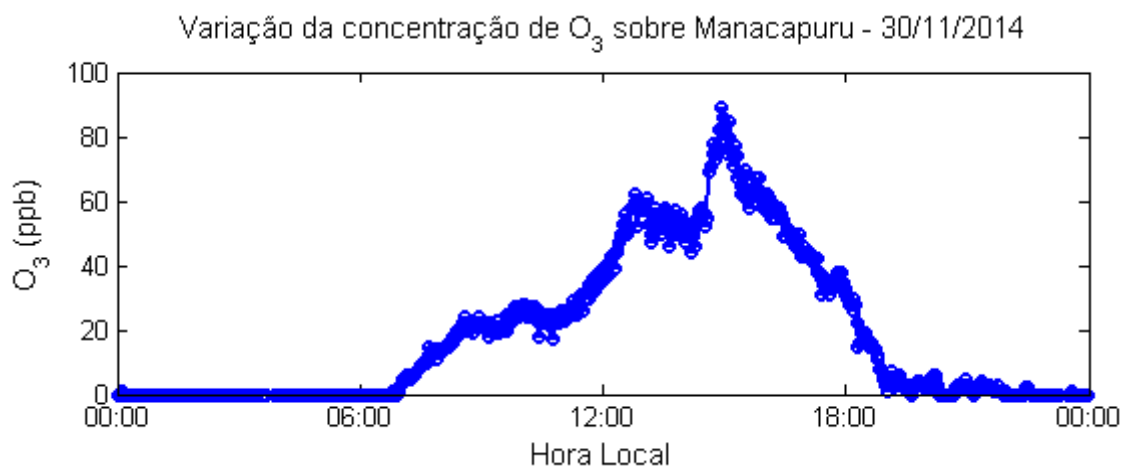
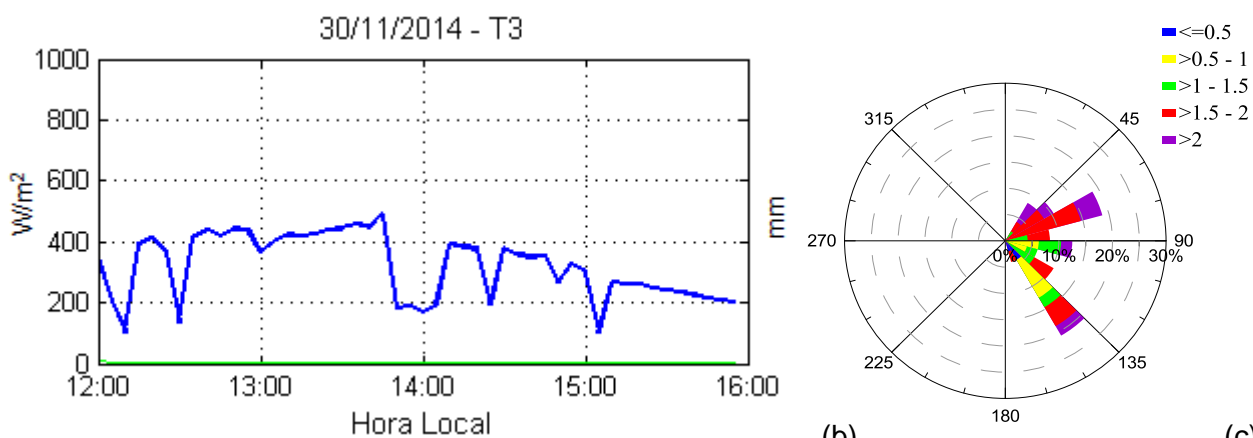


Figura 25 - (a) Variação diária da concentração de O_3 sobre Manacapuru (29/11/2014); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.



(a)



(b)

(c)

Figura 26 - (a) Variação diária da concentração de O₃ sobre Manacapuru (30/11/2014); (b) Variação da radiação solar incidente (linha azul) e precipitação (linha verde) e (c) Vento predominante para o intervalo de máximas concentrações de ozônio.

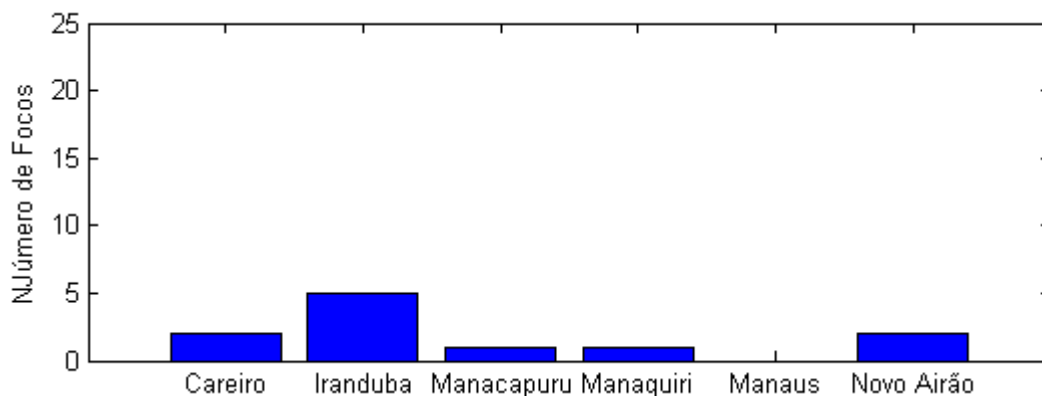


Figura 27 - Histograma dos focos de queimas de municípios vizinhos ao sítio experimental de Manacapuru. Estimativas a partir de satélites para o período de 29 à 30/11/2014.

4.3.3 Caso 3 – Ozônio em ruas e avenidas de Manaus

Neste estudo de caso foi realizado um trajeto de carro, em algumas das principais vias de Manaus, entre as 11 h e 14 h do dia 20 de julho de 2015, o qual foi escolhido aleatoriamente como sendo um dia seco e sem nuvens. Dentro do circuito realizado é possível encontrar regiões da cidade com diferentes cenários, como por exemplo, áreas com intensa urbanização e trânsito intenso, áreas residenciais mais vegetadas, comércio e algumas indústrias. O objetivo foi de avaliar a existência de gradientes na concentração do ozônio em superfície em algumas regiões de Manaus. A Figura 28 apresenta um mapa onde as medidas foram realizadas, com as respectivas concentrações de ozônio em cada ponto de coleta, os quais foram registrados a cada minuto. Pode-se perceber na figura que as concentrações variam espacialmente, como esperado, e em alguns momentos foram registradas concentrações abaixo de 10 ppb, em outros pontos da cidade foram registradas concentrações acima de 30 ppb, no dia estudado. Mesmo sendo apenas um único dia de medida, o resultado mostra a importância de se fazer uma análise espacial da qualidade do ar na cidade de Manaus.

A Figura 29 apresenta uma média da concentração de ozônio tomada a cada 10 s de medida e suavizada para cada cinco minutos. De forma geral, os resultados mostraram uma variabilidade no ozônio ao longo do intervalo de medida. Mesmo observando que as medidas de ozônio estão abaixo dos limites estabelecidos por órgãos reguladores, deve-se destacar que durante os meses de estação seca as concentrações nessas regiões podem ser ainda maiores. Neste aspecto, este exercício salientou a importância e necessidade de uma rede densa de monitoramento no futuro, com a identificação das regiões mais poluídas da cidade.

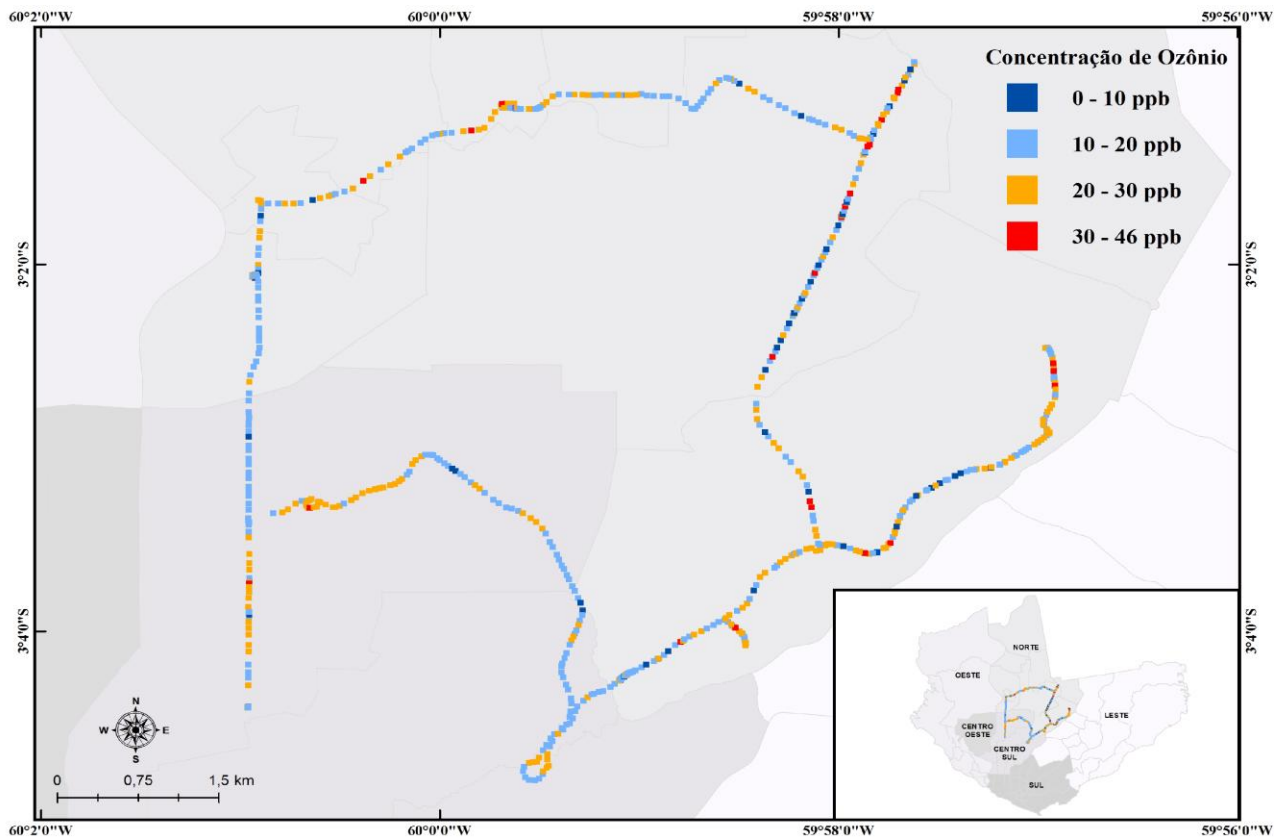


Figura 28 – Distribuição espacial da concentração de ozônio em algumas das principais ruas e avenidas de Manaus, em 20 de julho de 2015.

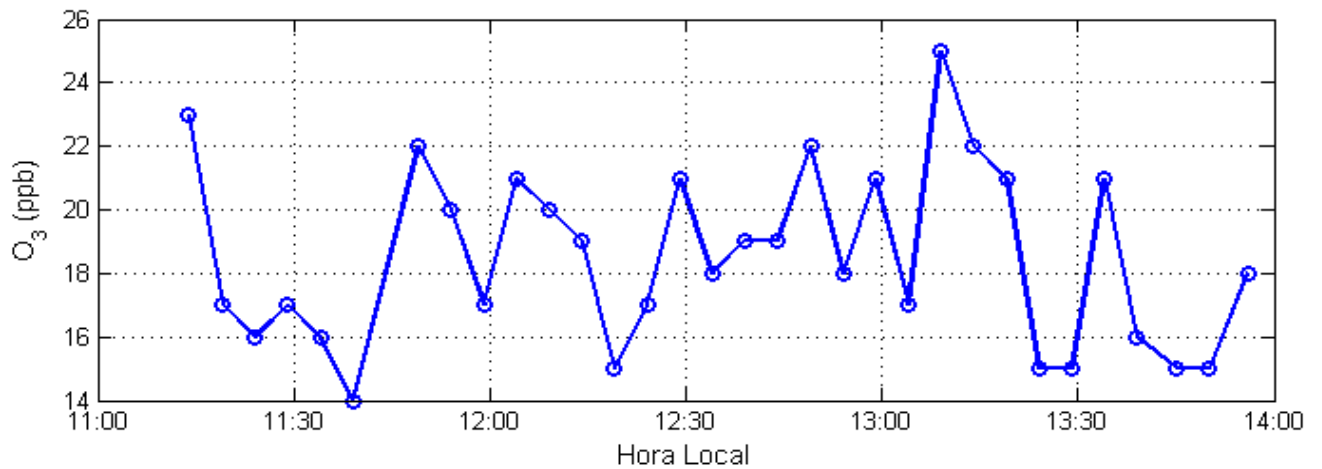


Figura 29 - Série temporal da concentração média de ozônio, a cada 5 minutos, nas ruas e avenidas de Manaus, em 20 de julho de 2015.

4.4. Distribuição vertical de O₃

Neste tópico são apresentados os perfis verticais médios da concentração de ozônio na atmosfera, estimados a partir das passagens ascendentes (dia) e descendentes (noite) do satélite AQUA, para três meses da estação seca e chuvosa, sobre três diferentes sítios experimentais na Amazônia. As Figuras 30, 31 e 32 apresentam os perfis de ozônio para os meses de janeiro, fevereiro e março, para Manaus, Manacapuru e Uatumã. As Figuras 33, 34 e 35 correspondem aos meses de agosto, setembro e outubro, das mesmas três áreas de estudo.

Durante o período chuvoso observou-se na baixa atmosfera que as concentrações médias estimadas estiveram em torno de 20 ppb para o período diurno e noturno em todos os sítios de estudo. E, os desvios relacionados à média de doze anos foram mais evidentes sobre a cidade de Manaus e a Reserva Uatumã. Enquanto que para o sítio experimental de Manacapuru os desvios associados à média da concentração de ozônio no perfil atmosférico foram mínimos, tanto de dia quanto a noite. Mensalmente destacam-se os meses de janeiro e março onde ocorreram as maiores variações as concentração diurnas e noturnas, em todos os sítios.

Por outro lado, no período seco as concentrações médias na baixa atmosfera estiveram em torno de 28 ppb para o período diurno e noturno. De maneira geral, os desvios associados ao comportamento médio do perfil da concentração de ozônio mostraram que existe uma diferença entre o ciclo diurno e noturno, e especificamente para os meses de setembro (Figura 33b e 35b) e outubro (Figura 33c e 35c), sobre Manaus e Uatumã. Neste caso, o ciclo diurno apresenta maior amplitude se comparado aos outros meses, alcançando até 50 ppb em 900 mb. Tais resultados mostram que as inferências da concentração de O₃, com base na climatologia por satélite, conseguem exprimir a variabilidade mensal do comportamento do perfil de ozônio, mesmo em baixos níveis. As concentrações médias em Manacapuru no período seco, novamente, apresentam uma variabilidade menor quando comparado aos demais sítios, sendo mínimo o desvio com relação a média da série de dados mostrando a limitação que as observações remotas têm quando a área de estudo possui extensão territorial pequena, concentrando em apenas um pixel (100km por 100km) as informações médias de superfície.

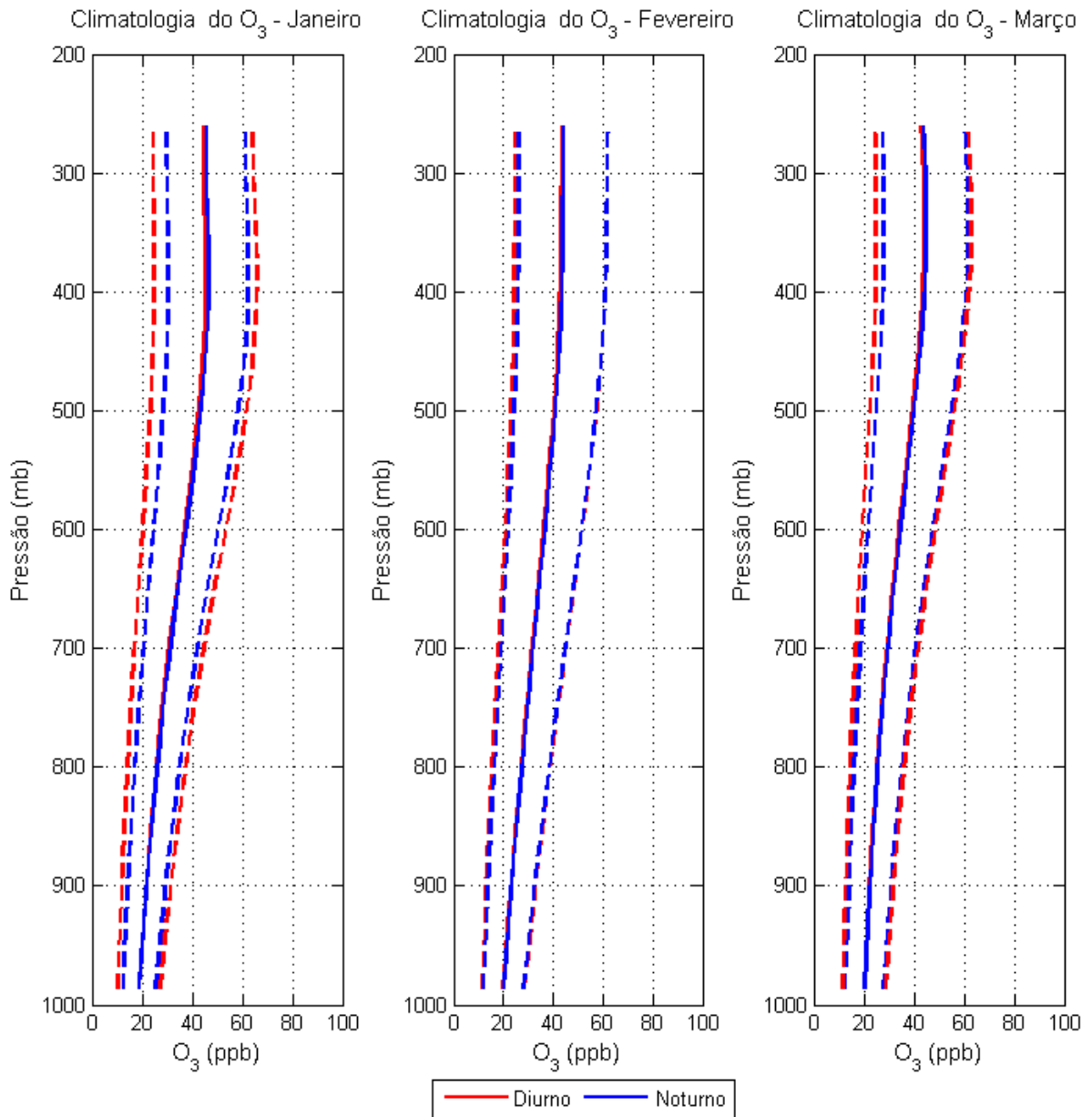


Figura 30 - Perfil vertical médio de O_3 para cidade de Manaus, para os meses de janeiro (a), fevereiro (b) e março (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.

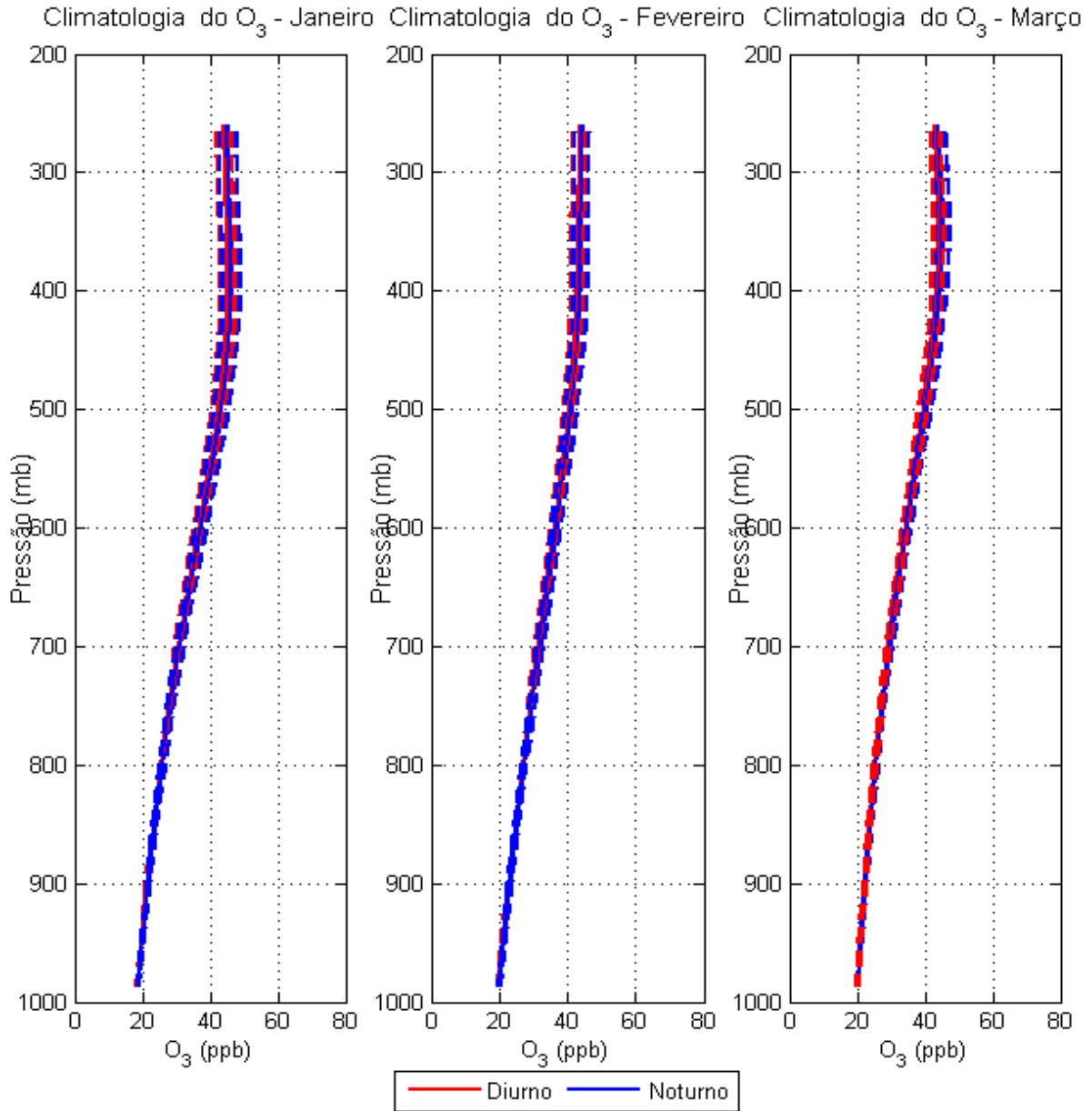


Figura 31 - Perfil vertical médio de O₃ para Manacapuru, para os meses de janeiro (a), fevereiro (b) e março (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.

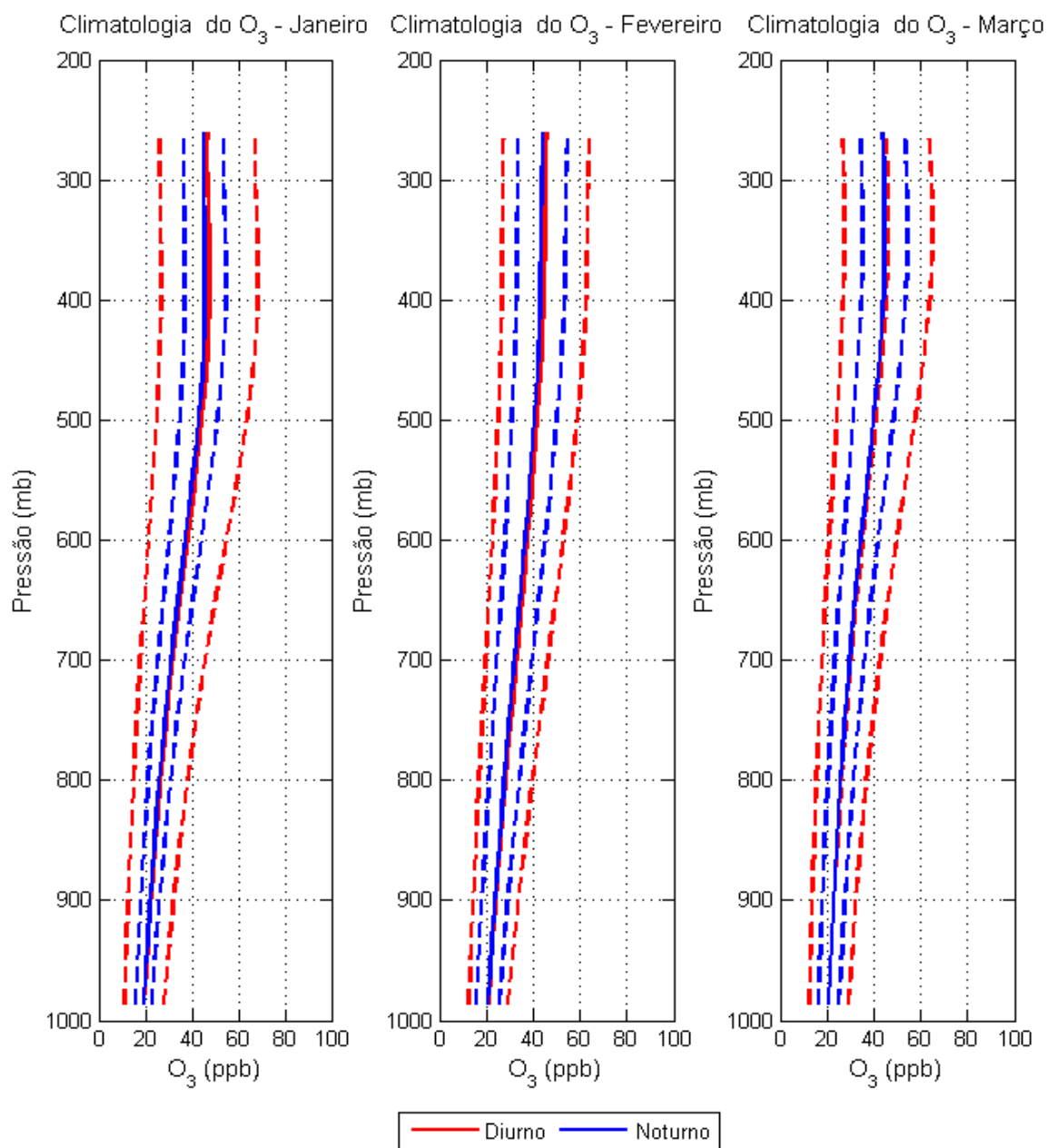


Figura 32 - Perfil vertical médio de O_3 para a Reserva Uatumã, para os meses de janeiro (a), fevereiro (b) e março (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.

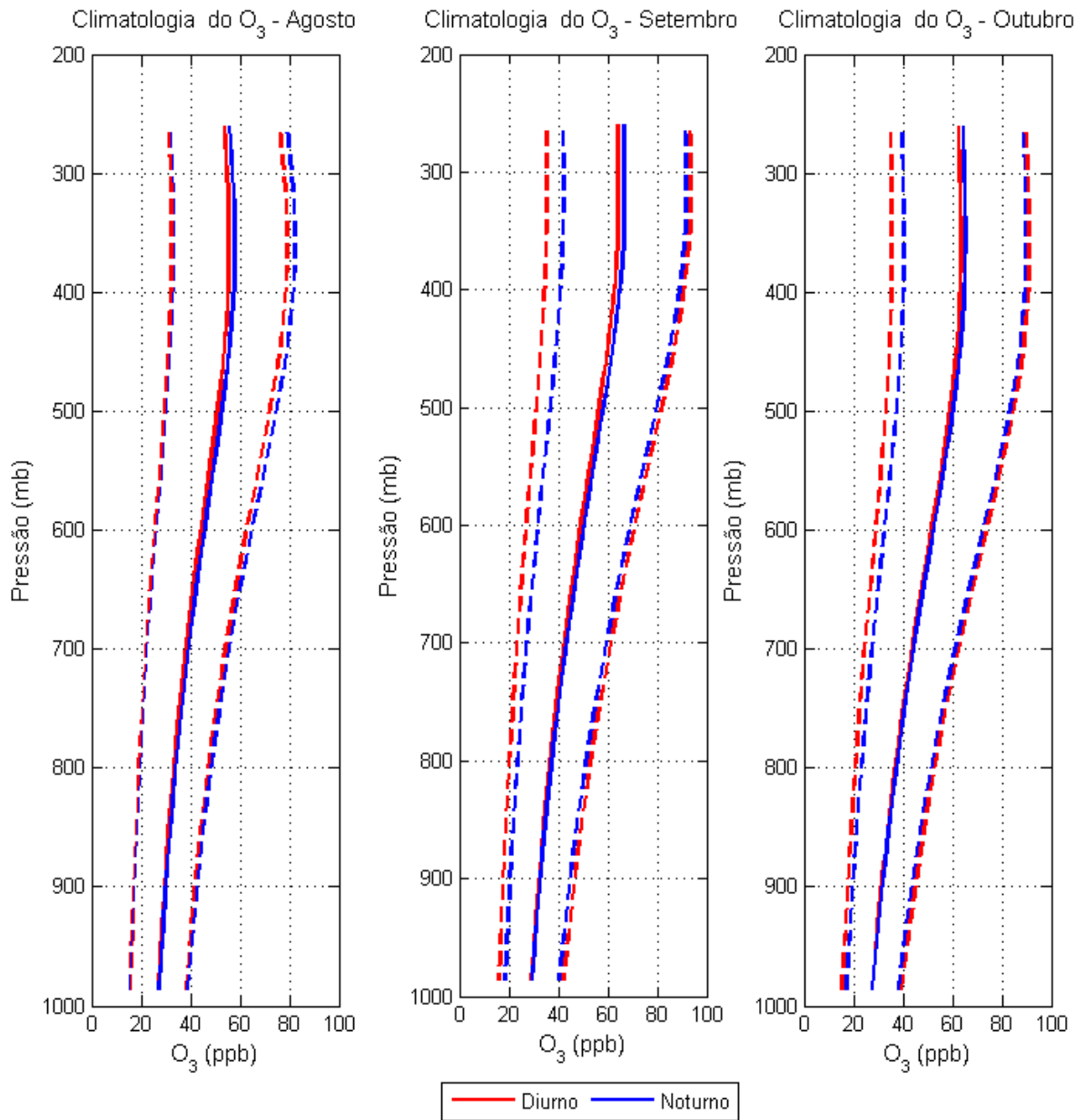


Figura 33 - Perfil vertical médio de O_3 para cidade de Manaus, para os meses de agosto (a), setembro (b) e outubro (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.

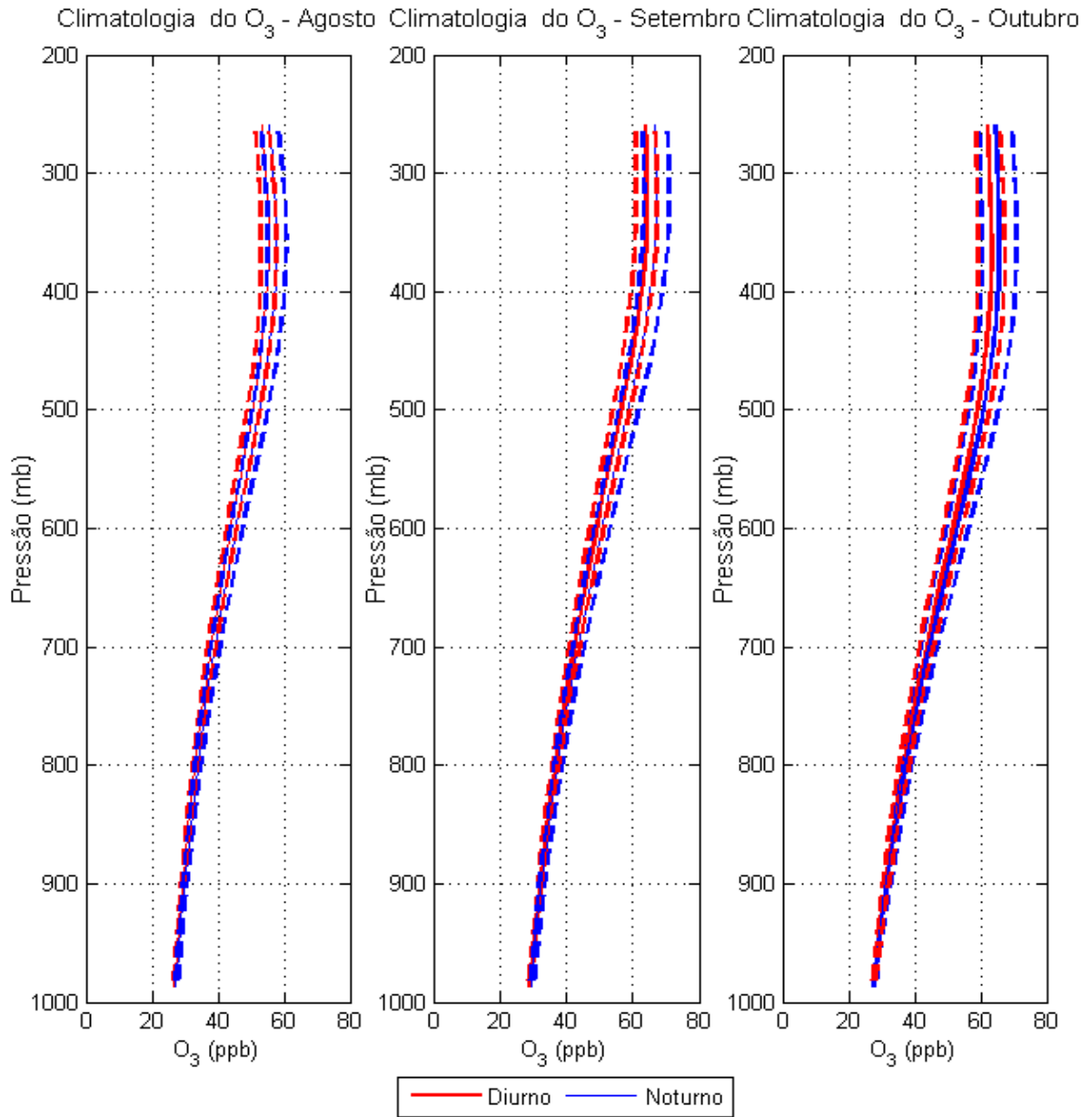


Figura 34 - Perfil vertical médio de O₃ para Manacapuru, para os meses de agosto (a), setembro (b) e outubro (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.

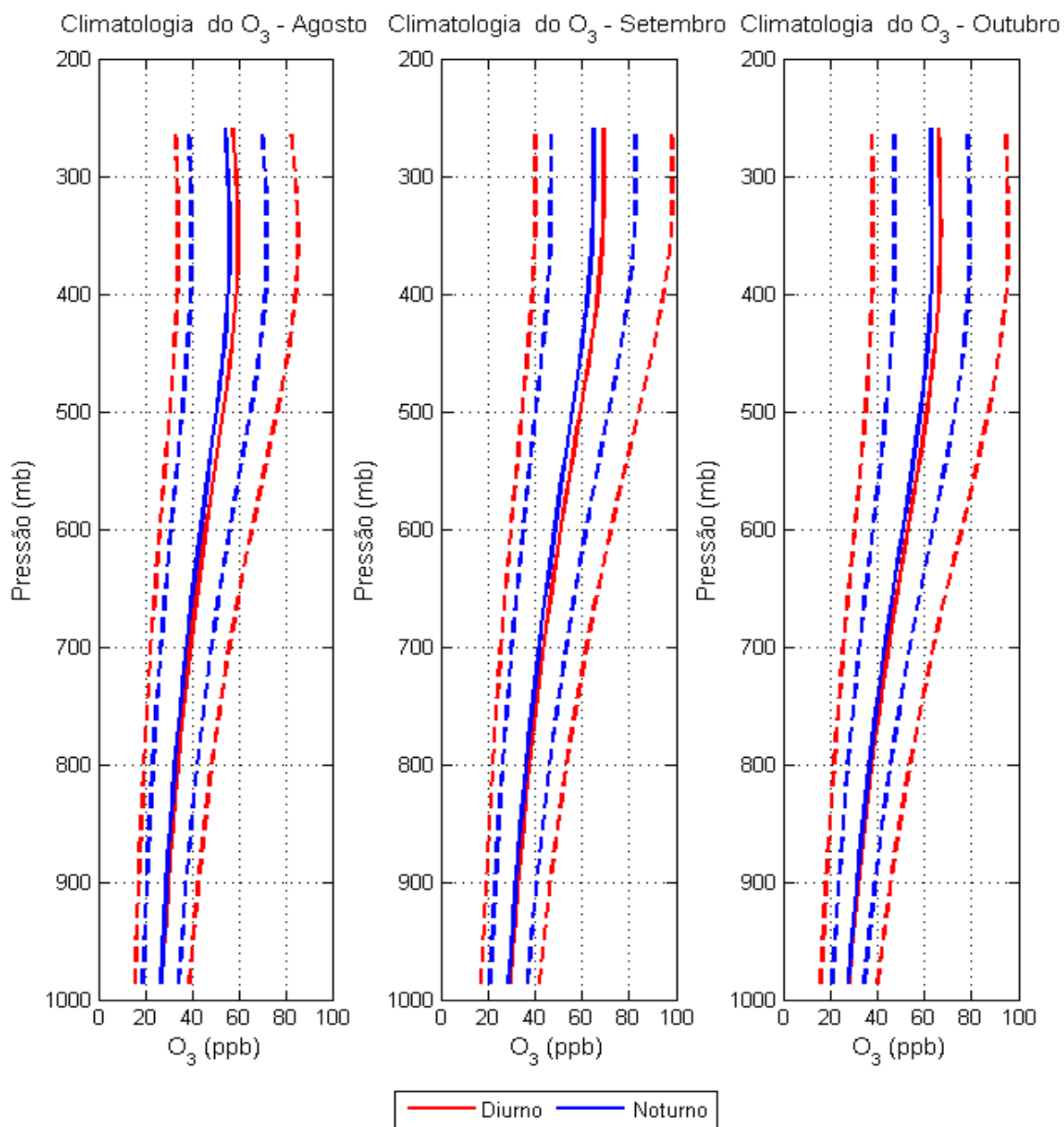


Figura 35 - Perfil vertical médio de O₃ para Uatumã, para os meses de agosto (a), setembro (b) e outubro (c), estimados pelo satélite AQUA com dados de 2003 a 2014.

4.5. Climatologia das estimativas do O₃ em superfície

O ciclo anual da concentração de ozônio em superfície estimado pelo satélite AQUA, para os sítios de Manaus, Manacapuru e Uatumã, é apresentado na Figura 36.

Para o mês de janeiro e fevereiro, as estimativas da concentração de ozônio são inferiores a 33 ppb, enquanto no ápice da estação chuvosa da região a estimativa se aproxima de 31 ppb. Na sequência, os meses de abril e maio permanecem com concentrações muito próximas, em torno de 32 ppb, e até o fim do mês de maio a concentração estimada é mínima (cerca de 29 ppb) com relação aos demais meses da série histórica AQUA. Por outro lado, a partir de junho, já caracterizada a estação seca, a média das estimativas da concentração de ozônio aumenta, sendo máxima no fim de agosto (cerca de 42 ppb). Já os meses de setembro e outubro, ainda apresentam concentração elevadas, de cerca de 40 ppb e 38 ppb, respectivamente. Em dezembro, início do período chuvoso, e logo há uma redução significativa na concentração de ozônio, sendo esta aproximadamente 34 ppb.

De modo geral, nota-se com distinção que o comportamento da concentração de ozônio acompanha a sazonalidade da atividade convectiva da região, sendo mínimos os valores das concentrações nos meses chuvosos e máximos nos meses de estação seca, com amplitude de aproximadamente 10 ppb, sobre as áreas de estudo.

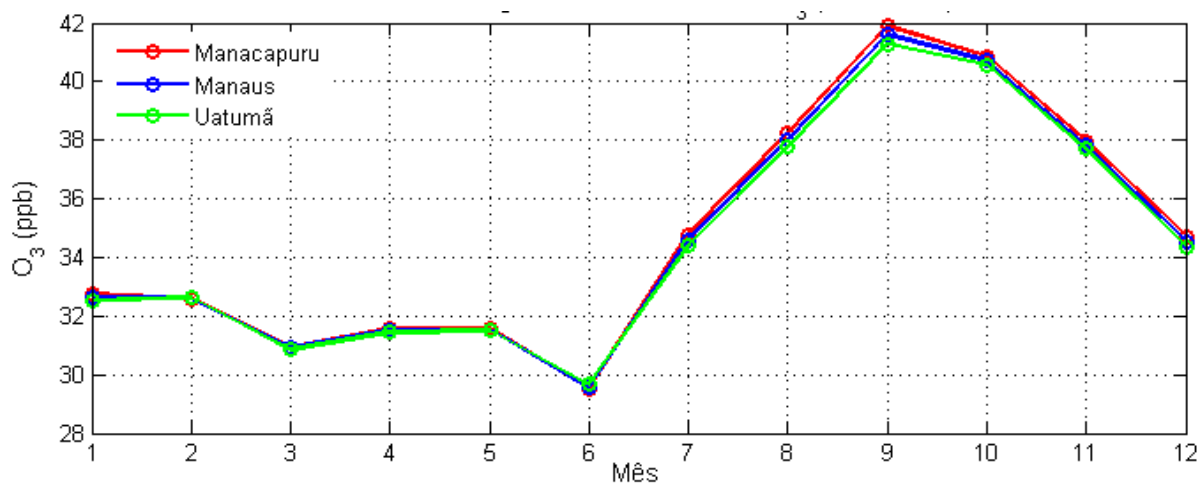
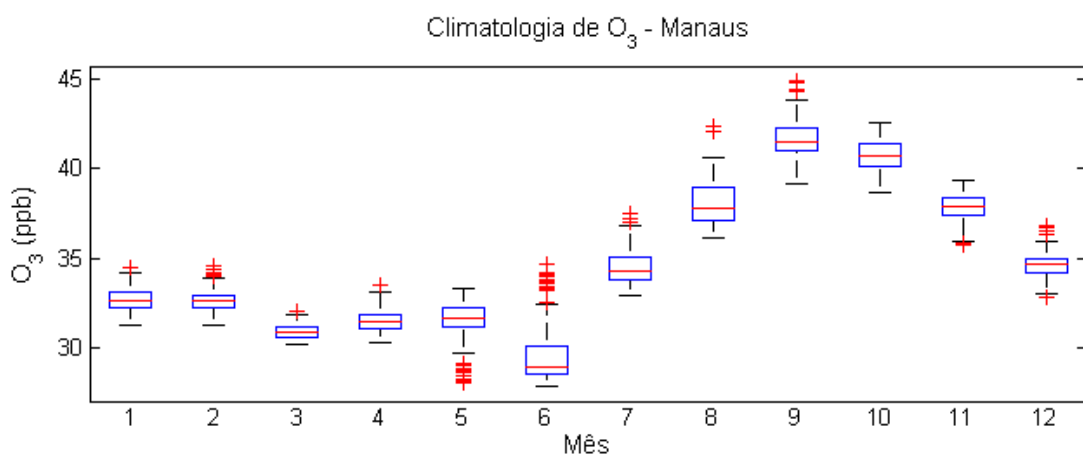
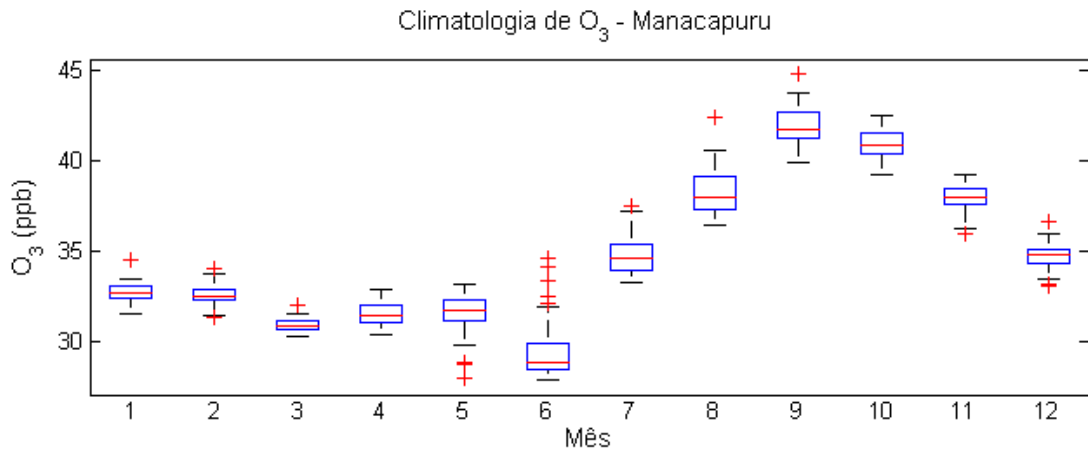


Figura 36 - Comparação média da concentração de ozônio (2003-2014) a partir de estimativas AIRS/AQUA, para os sítios de Manaus, Manacapuru e Uatumã.

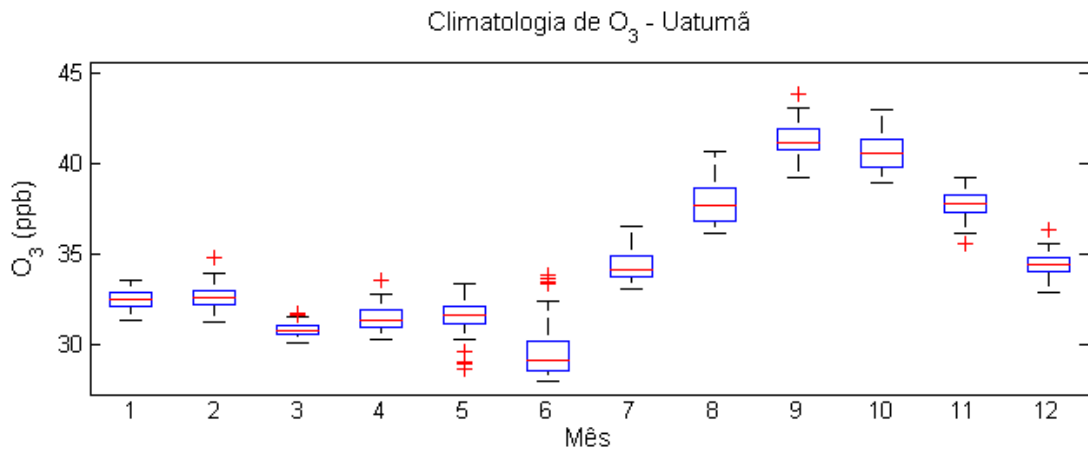
Para avaliar a distribuição das estimativas de satélite, utilizou-se a representação do diagrama de caixas (Figura 37). Com base nesta ferramenta, observou-se que durante a estação chuvosa os primeiros e terceiros quartis apresentam uma amplitude sutil que tende a ser mínima, principalmente, no mês de março com aproximadamente 30 ppb. A partir do mês de transição, abril, a concentração média tende a aumentar cerca de 5 ppb em relação à março e em maio passa a registrar uma frequência significativa de *outliers* abaixo de 10 ppb. Em junho, percebe-se que o primeiro quartil é o menor da série para as três regiões de estudo e após esse mês a estação seca passa a se caracterizar mediante o aumento da concentração de ozônio durante os meses de julho, agosto e setembro. Por volta de outubro, os valores médios começam a diminuir novamente para adentrar na estação chuvosa que se iniciará em novembro. Destaca-se a cidade de Manacapuru, dentre as três áreas apresentadas pelo fato da mesma apresentar os máximos valores das concentrações de ozônio por satélite. Dessa forma, notou-se que as estimativas conseguem representar não somente as mudanças de estações, mas também representam qualitativamente sutis diferenças associadas às características da superfície de cada sítio experimental.



(a)



(b)



(c)

Figura 37 - Ciclo anual da concentração de ozônio estimado por satélite (2003-2014) para os sítios de (a) Manaus, (b) Manacapuru e (c) Uatumã.

CONCLUSÕES

Entender como o desenvolvimento de uma grande cidade, juntamente com todas as atividades humanas a ela incumbidas, podem impactar sobre a saúde e o ambiental tem sido um desafio de longa data. No caso da RMM, é de conhecimento público a escassez de dados de qualidade do ar devido ao alto custo envolvido na implementação e manutenção de uma rede de instrumentos capazes de monitorar o ar na região. Atualmente, existem apenas duas estações de qualidade do ar na RMM, mostrando a necessidade em expandir a malha de estações para quantificações dos níveis de poluição nas diferentes zonas da área urbana e áreas rurais vizinhas. E, com base na validação realizada para o mês de outubro entre um instrumento científico consolidado (Thermo) e uma plataforma detectora de baixo custo (AQM-60), para o sítio experimental de Manacapuru, pudemos avaliar a eficácia do uso de detectores de qualidade do ar, de baixo custo, para o monitoramento em tempo quase real do ar, com $R^2=0,862$.

Os resultados obtidos nas análises das concentrações de gases, a partir da Aeroqual, sugerem que eventos de máxima concentração de ozônio na cidade de Manaus podem ser consequências diretas e indiretas dos seguintes fatores: industrialização e motorização que resultam em maior demanda por energia, maior uso de combustíveis fósseis, e os aumentos graves nas emissões de poluentes para a atmosfera. Além disso, para o município de Manacapuru eventos de queimadas, que fazem parte da cultura local e da geração de energia menos custosa para as olarias na região somados ao transporte de eventuais plumas de poluição advindas da cidade de Manaus representam impactos negativos na qualidade do ar. Tais situações quando combinadas com condições atmosféricas favoráveis a entrada de radiação solar, baixa taxa de precipitação e correntes de vento tendem a potencializar as reações químicas de formação do ozônio em superfície.

Referente aos estudos de caso pôde-se observar que o sítio experimental localizado na área urbana de Manaus está sob a influência de fatores como os obstáculos urbanos, os quais acabam afetando a concentração de gás neste ponto de estudo. Dessa forma, os resultados encontrados são representativos da vizinhança onde a estação foi instalada, uma vez que a mesma localiza-se nas proximidades de uma avenida de grande circulação de veículos automotivos, potencializando a formação e acúmulo de ozônio próximo à superfície no período de seca da região. De fato, eventos isolados de máximas concentrações de ozônio foram registrados,

entre 50-70 ppb, no entanto, em termos médios, os índices de qualidade ar se mantiveram dentro dos limiares estabelecidos pela CONAMA e OMS.

Por outro lado, Manacapuru, apesar de estar longe da zona industrial apresenta registros de máximas concentrações de ozônio ultrapassando os limiares de qualidade do ar da CONAMA e OMS por horas consecutivas, no período seco da região. Esta contribuição para a formação de ozônio acontece através do transporte dos precursores do ozônio, dentre eles destaca-se o monóxido de carbono, cuja formação tem estrita ligação com a cultura local de queima para preparar a terra para o plantio. Esses resultados, de maneira geral, corroboram os resultados de estudos anteriores, como os de Molina e Molina (2004) e Kuhn *et al.*, (2010) que especulam sobre o transporte de plumas de poluições da área urbana (cidade de Manaus) para os municípios vizinhos, como Manacapuru, sendo estas favorecidas e intensificadas pelas correntes de vento da região, como evidenciados nos dias 29 e 30 de novembro de 2014.

Com base na avaliação das estimativas AIRS, verificou-se que a diferença entre as estimativas diurnas e noturnas não apresentaram diferenças significativas para os sítios representativos de Manaus e Manacapuru, sendo então uma limitação das inferências para áreas muito próximas e de pouca extensão territorial. No entanto, para a Reserva Biológica do Uatumã houve uma diferença de pelo menos 5 ppb para as estações seca e chuvosa durante os períodos diurno e noturno, nos níveis de pressão próximos a superfície. Logo, esta ferramenta foi de grande importância para o levantamento de informações de uma série de doze anos de dados, de onde obtivemos informações consistentes a respeito dos valores médios mensais e sazonais, próximo à superfície e ao longo do perfil atmosférico.

Para trabalhos futuros, propõem-se mais campanhas intensivas, principalmente na estação seca, para a região metropolitana de Manaus, e a integração dos resultados deste projeto em modelos de qualidade do ar ao qual permitirá melhorar a precisão e acurácia das representações de processos físicos e químicos que ocorrem na atmosfera sobre a região metropolitana de Manaus. Ademais, estes resultados serão disponibilizados para outros pesquisadores do Brasil que trabalham com o modelo de qualidade do ar, com o objetivo de verificar se existe algum impacto positivo na assimilação das concentrações de gases em modelos de qualidade do ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEROQUAL Ltd. Aeroqual AQM 60: User Guide. Formato PDF. Disponível em: <<http://www.aeroqual.com/aqm-60>>. Acesso em: 22 de set. 2011

AIRS Science Team/Joao Texeira. Aqua AIRS Level 2 Support Retrieval (AIRS+AMSU), version 006, Greenbelt, MD, USA: NASA Goddard Earth Science Data and Information Services Center (GES DISC), 2013. Accessed Enter User Data Access Date at doi:10.5067/AQUA/AIRS/DATA207.

ALMEIDA, R. Diretrizes para elaboração de inventários de emissões de gases de efeito estufa em municípios de pequeno e médio porte. 2011. 196 f. Dissertação (Mestrado em Gestão Ambiental), Programa de Pós-Graduação Profissional em Gestão Ambiental, Universidade Positivo, Curitiba, 2011.

AMORIM, Fernando de Oliveira. Espaço da circulação e saúde ambiental na produção do espaço urbano em Manaus. Presidente Prudente: [s.n], 2011, 195 f. Dissertação (mestrado - Geografia) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

ANDRADE, M. F., et al .2012. Ozone sounding in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil: Wet and dry season campaigns of 2006. *Atmospheric Environment*, v. 61, 627-640.

ANDREAE, M. O.; CRUTZEN, P. J. 1997. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 276: 1.052-1.058.

ANDREAE M. O., D. ROSENFELD, P. ARTAXO, A. A. COSTA, G. P. FRANK, K. M. LONGO, AND M. A. F. SILVA-DIAS. 2004. Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, 303, 1337-1342.

ANEJA, V.P; ADAMS, A.A.; ARYA, S.P. 2000. An observational based analysis of ozone trends and production for urban área in North Carolina, *Chemosphere- Global Change Science*. 2, 157-165.

ARMENTERAS, D.; RETANA, J. 2012. Dynamics, Patterns and Causes of Fires in Northwestern Amazonia. *Plos One*. Vol. 7, issue 4, e35288.

ARRUDA, M. Z. Análise de combustíveis de caldeiras. 2009. 74 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental), Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2009.

ARTAXO, P., J. V. MARTINS, M. A. YAMASOE, A. S. PROCÓPIO, T. M. PAULIQUEVIS, M. O. ANDREAE, P. GUYON, L. V. GATTI, A.M. CORDOVALEAL. 2002. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia. *J. Geophys. Res.* 107 (D20): 49.1-49.14.

ARTAXO, Paulo et al. 2005. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amaz.* [online]. vol.35, n.2, p. 185-196. ISSN 0044-5967.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) – NBR6601. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=92161>>. Acesso em: 09 junho 2014.

ATKINSON, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.

AUMANN, H.H.; CHAHINE, M. T.; GAUTIER, C.; GOLDBERG, M. D.; KALNAY, E.; MCMILLIN, L. M.; REVERCOMB, H.; ROSENKRANZ, P. W.; SMITH, W. L.; STAELIN, D. H.; STROW, L. L.; SUSSKIND, J. 2003. AIRS/AMSU/HSB on the Aqua mission: design, science objectives, data products, and processing systems. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. 41: 253-264.

AZEVEDO, C. P.; ROSSI, L. M. B.; ATAYDE, C. M. de; LIMA, R. M. B. de; SOUZA, C. R. de. 2002. Produção de lenha na Região de Iranduba e Manacapuru - Amazonas: *Acacia mangium* e *Acacia auriculiformis*. Circular Técnica, 16. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental. ISSN:1517-2449.

BAI, Jianhui. 2015. Estimation of the isoprene emission from the Inner Mongolia grassland. *Atmospheric Pollution Research* 6, 406-414. doi: 10.5094/APR.2015.045.

BARRY, R. G. e CHORLEY, R. J. *Atmosfera, Tempo e Clima*. Ed. 9. Porto Alegre: Bookman, 2013, 13p.

BART, M., WILLIAMS, D.E., AINSLIE, B., MCKENDRY, I., SALMOND, J., GRANGE, S.K., ALAVISHOSHTARI, M., STEYN, D., HENSHAW, G.S., 2014. High density ozone monitoring using gas sensitive semi-conductor sensors in the lower Fraser Valley, British Columbia. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3970e3977.

BECK, V., GERBIG, C., KOCH, T., BELA, M. M., LONGO, K. M., FREITAS, S. R., KAPLAN, J. O., PRIGENT, C., BERGAMASCHI, P., and HEIMANN, M. 2013. WRF-Chem simulations in the Amazon region during wet and dry season transitions: evaluation of methane models and wetland inundation maps, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7961–7982, doi:10.5194/acp-13-7961-2013.

BELA, M. M. LONGO, K. M. FREITAS, S. R. MOREIRA, D. S. BECK, V. WOFESY, S. C. GERBIG C. WIEDEMANN, K. ANDREAE, M. O. AND ARTAXO, P. 2015. Ozone production and transport over the Amazon Basin during the dry-to-wet and wet-to-dry transition seasons. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 757–782.

BETTS, A., GATTI, L. V., CORDOVA, A. M., SILVA-DIAS, M. A. F., and FUENTES, M. 2002. Transport of ozone to the surface by convective downdrafts at night, *J. Geophys. Res.*, 107, (D20), doi:10.029/2000JD00158.

BIAN, J., et al. 2007. Validation of satellite ozone profile using Beijing ozone sonde data. *Journal Geophysical Research*, 112: D06305.

BOIAN, C.; KIRCHHOFF, V.W.J.; MUNGER, J.W.; SALESKA, S.R.; WOFESY, S.C. 2006. Very High Mixing Ratios at a Primary Forest Site. *Revista Brasileira de Meteorologia*. V. 21, n. 3a, 20-28.

BORNMAN, J. F.; BARNES, P. W.; ROBINSON, S. A.; BALLARÉ, C. L.; FLINTE, S. D. and CALDWELL, M. M. 2015. Solar ultraviolet radiation and ozone depletion-driven climate change: effects on terrestrial ecosystems. *Photochem. Photobiol. Sci.* 14, 88. DOI: 10.1039/c4pp90034k

BRAGA, A.L., et al. Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in São Paulo, Brazil. 2001. *Pediatric Pulmonology* 31, 106–113.

BRASIL. Constituição (1988). Decreto de 19 de setembro de 2002 da Constituição Federal. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/DNN/2002/Dnn9664.htm>. Acesso em: 30 de julho de 2015.

BRASIL. Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN). Estatística de frota nacional 2014. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm>>. Acesso em: 20 de julho de 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (1990). Resolução n. 003/1990 de 28 jun. 1990 do CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Estabelece padrões de qualidade do ar e dá outras providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*. Brasília, DF, 22 ago. 1990.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluente-atmosf%C3%A9ricos>>. Acesso em: 20 de agosto de 2015.

BRAUN, S.; SCHINDLER, C.; RIHM, B. GROWTH losses in Swiss forests caused by ozone: Epidemiological data analysis of stem increment of *Fagus sylvatica* L. and *Picea abies* Karst. 2014. *Environmental Pollution*, Volume 192, 129–138.

BROBERG, M. C.; FENG, Z.; XIN, Y.; PLEIJEL, H. Ozone effects on wheat grain quality – A summary. 2015. *Environmental Pollution*, Volume 197, 203–213.

BROWN-STEINER, B., and P. HESS. 2011. Asian influence on surface ozone in the United States: A comparison of chemistry, seasonality, and transport mechanisms, *J. Geophys. Res.*, 116, D17309, doi:10.1029/2011JD015846.

BUSSAB, W.O.; MORETTIN, P.A. 2002. *Estatística Básica*. 5ª ed. São Paulo: Saraiva Editora.

CARVALHO, V. S., et al. Avaliação da influência de condições meteorológicas na ocorrência e manutenção de um episódio prolongado com altas concentrações de ozônio sobre a região metropolitana de São Paulo. 2012. *Rev. bras. meteorol.* [online]. Vol.27, n.4, pp. 463-474. ISSN 0102-7786.

CAVALCANTI, Paulina Maria Porto Silva *Modelo de Gestão da Qualidade do Ar – Abordagem Preventiva e Corretiva*/ Paulina Maria Porto Silva Cavalcanti. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010. XVII, 252 p.: il; 29,7cm Orientador: Emilio Lèbre La Rovere Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Planejamento Energético, 2010

CETESB, 2007. RELATÓRIO DE QUALIDADE DO AR DE SÃO PAULO. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_qualar.asp. Acessado em: 09/04/2015.

CHAHINE, M. T., et al. 2006. AIRS: Improving Weather Forecasting and Providing New data on Greenhouses Gases. American Meteorological Society, pp. 911-926.

CHANG, H. H.; HAO, H.; SARNAT, S. E. 2014. A statistical modeling framework for projecting future ambient ozone and its health impact due to climate change. Atmospheric Environment 89, 290-297.

CHRISTOPHERSON, Robert W. Geossistemas – Uma introdução à geografia física. Tradução: Francisco Eliseu Aquino ... (et al.). Porto Alegre: Bookman, 7ª edição, 2012. Francisco Mendonça

COELHO, PATRICIA INGRID DE SOUZA A Importância da Localização de um Aeroporto na Qualidade do Ar - O Caso da Expansão do Aeroporto Santos Dumont na Cidade do Rio de Janeiro [Rio de Janeiro] 2006 xvii, 152, 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia de Transportes, 2006) Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Relatório de Qualidade do ar do Estado de São Paulo, 2002, São Paulo, 131 p.

COSTA, P.S., et al. 2011. Variabilidade da concentração do metano troposférico sobre o reservatório da hidrelétrica Balbina a partir de informações do satélite ambiental AQUA. In: Anais XV, Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, p. 2257.

CRUTZEN, P.J. 1995. Overview of tropospheric chemistry: Developments during the past quarter century and a look ahead. Faraday Discuss., 100: 1-21

CUEVAS, E., GONZÁLEZ, Y., RODRÍGUEZ, S., GUERRA, J. C., GÓMEZ PELÁEZ, A. J., ALONSO-PÉREZ, S., BUSTOS, J., AND MILFORD, C. 2013. Assessment of atmospheric processes driving ozone variations in the subtropical North Atlantic free troposphere, Atmos. Chem. Phys., 13, 1973–1998, doi:10.5194/acp-13-1973-2013.

DALLAROSA, J. B. Estudo da formação e dispersão de ozônio troposférico em áreas de atividade de processamento de carvão aplicando modelos numéricos. 2005. 5f. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto Aplicado a Recursos Naturais e ao Meio Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DEANNE D. G., et al. 2008. Ozone transport by mesoscale convective storms in western Senegal. Atmospheric Environment, Volume 42, Issue 30, 7104- 114.

DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT FOOD & RURAL AFFAIRS – DEFRA UK. Disponível em:<http://ukair.defra.gov.uk/assets/documents/no2ten/Local_zone2_Dudley_AQActionplan_1.pdf> . Acesso em: 20 de agosto de 2015.

DICKERSON, R.R., et al., 1987. Thunderstorms: an important mechanism in the transport of air pollutants. Science 235, 460–465.

DIVAKARLA, M. et al 2008.Evaluation of Atmospheric Infrared Sounder ozone profiles and total ozone retrievals with matched ozonesonde measurements, ECMWF ozone data, and Ozone Monitoring Instrument retrievals. Journal of Geophysical Research.113: D15.

DUTRA, E.G.; FIOVARANTE, E.F. FERREIRA, F.D. 2009. Emissão veicular e o ozônio troposférico na região metropolitana de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. 2009. In: 9 Congresso IberoAmericano de Ingeniería Mecánica. p 29-33.

DUTRA, J.M., SOUZA, R. A. F., SILVA, J. T. A. 2014. Transformada em Ondaletas aplicada a séries de Ozônio Troposférico e Monóxido de Carbono sobre regiões de Pastagem e Floresta a partir de Sondagens AQUA. Revista Brasileira de Geografia Física V. 07 N. 02, 234-242.

YATES, E. L., LAURA, A., IRACI, T., DAVID, A., AUSTERBERRY, A., BRADLEY, P.B., MATTHEW, B., ROBY, C., JOVAN, M. T., LOEWENSTEIN, M., WARREN, G. 2015. Characterizing the impacts of vertical transport and photochemical ozone production on an exceedance area Atmospheric Environment 109, 342-350.

EBI, K.L. AND MCGREGOR, G. 2008. Climate change, Tropospheric Ozone and Particulate Matter, and Health Impacts. Environ Health Perspect, 2008. Nov 116(11):1449-1455.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) – 1990. Disponível em: < http://www.epa.gov/airnow/health-prof/452_F_05_001_screen.pdf > . Acesso em 19/08/2015.

EUROPEAN COMMISSION. Air quality standards. 2008. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>> . Acesso em: 20 de agosto de 2015.

FADEYI, M. O. Ozone in indoor environments: Research progress in the past 15 years. 2015. Sustainable Cities and Society 18, 78-94p.

FANN, N. NOLTE, C.G., DOLWICK, P., SPERO, T.L., BROWN, A.C., PHILLIPS, S. & ANENBERG, S. 2015 The geographic distribution and economic value of climate change-related ozone health impacts in the United States in 2030, Journal of the Air & Waste Management Association, 65:5, 570-580, DOI: 10.1080/10962247.2014.996270.

FAST, J.D. e ZHONG, S. Meteorological factors associated with inhomogeneous ozone concentrations within the Mexico City basin. 1998. Journal of Geophysical Research 103, 18 p. 927–46.

FENG, Z.; PAOLETTI, E.; BYTNEROWICZ, A.; HARMENS, H. Ozone and plants. 2015. Environmental Pollution Volume 202, 215–216.

FINLAYSON-PITTS, B.J., and PITTS, J.N. 1997. Tropospheric air pollution ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. Science, v. 276, p. 1045-1051.

FISCH, G.; MARENCO, J. M.; NOBRE, C. A. 1998. Uma revisão geral sobre o clima da Amazônia. Acta Amazônica, v.28, n.2, p.101-126.

FISHMAN, J., et al. 1991. Identification of widespread pollution in the Southern Hemisphere deduced from satellite analyses. Science 252, 1693–96.

FISHMAN, J.; BELINA, K. M and ENCARNACIÓN, C.H. 2014. The st. louis ozone gardens: visualizing the impact of a changing atmosphere. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 95, 1171–1176. doi: <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-13-00009.1>

FRANCHINI M, MANNUCCI P.M. 2015. Impact on human health of climate changes. *European Journal of Internal Medicine* 26 (2015) 1–5. doi:10.1016/j.ejim.2014.12.008.

FREITAS, S. R., LONGO, K. M., M. ANDREAE. 2006. Impact of including the plume rise of vegetation fires in numerical simulations of associated atmospheric pollutants. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17808, doi:10.1029/2006GL026608.

FREITAS, S. R., LONGO, K M., RODRIGUES, L. F. 2009. Modelagem numérica da composição química da atmosfera e seus impactos no tempo, clima e qualidade do ar. In: *Revista Brasileira de Meteorologia*, v.24, n.2, 188-207.

FUENTES, J. D., WANG, D., BOWLING, D. R., POTOSNAL, M., MONSON, R. K., GOLIFF, W. S., and STOCKWELL, W. R. 2007. Biogenic hydrocarbon chemistry within and above a mixed deciduous forest, *J. Atmos. Chem.*, 56, 165–185.

GERON, C.D., et al. 1994. An improved model for estimating emissions of volatile organic compounds from forests in the eastern United States. *Journal of Geophysical Research*, 99, p. 12773–12791, 1994.

GUENTHER, A. B., JIANG, X., HEALD, C. L., SAKULYANONTVITTAYA, T., DUHL, T., EMMONS, L. K., AND WANG, X. 2012. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, *Geosci. Model Dev.*, 5, 1471–1492, doi:10.5194/gmd-5-1471-2012.

GUSTEN, H., HEINRICH, G., AND SPRUNG, D. 1998. Nocturnal depletion of ozone in the Upper Rhine Valley, *Atmos. Environ.*, 32, 1195– 1202.

HAFNER, S.D.; HOWARDB, C.; MUCK, R.E., FRANCO, R.B., MONTESA, F., GREEN, P.G., MITLOEHNER, F., TRABUE, S.L., ROTZ, C.A. 2013. Emission of volatile organic compounds from silage: Compounds, sources, and implications. *Atmospheric Environment*, Volume 77, 827–839. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.04.076.

HEGGLIN, M. I. and SHEPHERD, T. G. 2009. Large climate-induced changes in ultraviolet index and stratosphere-to-troposphere ozone flux, *Nat. Geosci.*, 2, 687–691, doi:10.1038/ngeo604, 2009.

HERRON-THORPE, F. L., MOUNT, G. H., EMMONS, L. K., LAMB, B. K., JAFFE, D. A., WIGDER, N. L., CHUNG, S. H., ZHANG, R., WOELFLE, M. D., and VAUGHAN, J. K. 2014. Air quality simulations of wildfires in the Pacific Northwest evaluated with surface and satellite observations during the summers of 2007 and 2008, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12533-12551, doi:10.5194/acp-14-12533-2014.

HOGREFE C, BISWAS J, LYNN B, CIVEROLO K, KU J-Y, ROSENTHAL J, et al. 2004. Simulating regional-scale ozone climatology over the Eastern United States: model evaluation results. *Atmos Environ.* 2004a;38:2627–2638.

HTAP: Hemispheric Transport of Air Pollution, UNECE, Geneva 2010.

HUANG, L.; FU, R.; JIANG, J.H.; WRIGHT, J.S.; LUO, M. 2012. Geographic and seasonal distributions of CO transport pathways and their roles in determining CO centers in the upper troposphere. *Atmospheric Chemistry Physics*, 12, 4683–4698.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://http://cod.ibge.gov.br/47HZE>. Acesso em: 20 de julho de 2015.

INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE – IEMA. 1º Diagnóstico da rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil. São Paulo : Instituto de Energia e Meio Ambiente, 2014. Disponível em: <http://www.forumclima.pr.gov.br/arquivos/File/Rosana/Diagnostico_Qualidade_do_Ar_Versao_Final_Std.pdf>. Acesso em: 09 de outubro de 2015.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), 2012. In: Barros, C.B., V., Stocker, T.F., Qin, D., Dokken, D.J., Ebi, K.L., Mastrandrea, M.D., Mach, K.J., Plattner, G.-K., Allen, S.K., Tignor, M., Midgley, P.M. (Eds.), *Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation. A Special Report of Working Groups I and II of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, NY, USA

JACOB, D.J., WINNER, D.A., 2009. Effect of climate change on air quality. *Atmospheric Environment* 43, 51-63p.

JÚNIOR, E. P.; FRANCISCO, A. P. ASSUNÇÃO, J. V.; SANTOS, J. C.; PEREIRA, F. A.C. 2014. AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO POLUENTE NO MUNICÍPIO DE JUNDIAÍ E SUA RELAÇÃO COM A FROTA DE VEÍCULOS. *RETC - Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura* Edição 15ª, outubro de 2014.

KAHLE, J. J., NEAS, L. M., DEVLIN, R. B., CASE, M. W., SCHMITT, M. T., MADDEN, M. C., & DIAZ-SANCHEZ, D. 2015. Interaction Effects of Temperature and Ozone on Lung Function and Markers of Systemic Inflammation, Coagulation, and Fibrinolysis: A Crossover Study of Healthy Young Volunteers. *Environmental Health Perspectives*, 123(4), 310–316. doi:10.1289/ehp.1307986.

KIRCHHOFF, V.W.J.H., RASMUSSEN, R.A. 1990. Time variations of CO and O3 concentrations in a region subject to biomass burning. *J. Geophys. Res.*, 95: 7521–7532.

KIRCHHOFF, V. W. J. H. 1996. Increasing concentrations of CO and O3 rising deforestation rates and increasing tropospheric carbon monoxide and ozone in Amazonia. *Environmental Science and Pollution Research*.3: 210-212.

KISSELLE, K.W., et al. 2002. Seasonal soil fluxes of carbon monoxide burned and unburned Brazilian savannas. *Journal of Geophysical Research*, v. 107, n.8051.

KUHN, U.; GANZVELD, L.; THIELMANN,; DINDORF, T.; SCHEBESKE, G.; WELLING, M.; SCIARE, J.; ROBERTS, G.; MEIXNER, F. X.; KESSELMEIER, J.; LELIEVELD, J.; KOLLE, O.; CICCIOI, P.; LLOYD, J.; TRENTMANN, J.; ARTAXO, P.; AND. ANDREAE. M. O. 2010. Impact of Manaus City on the Amazon Green Ocean atmosphere: ozone production, precursor sensitivity and aerosol load. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9251-9282. doi:10.5194/acp-10-9251-2010.

KWOK, R. H. F., BAKER, K. R., NAPELENOK, S. L., and TONNESEN, G. S. 2015. Photochemical grid model implementation and application of VOC, NO_x, and O₃ source apportionment, *Geosci. Model Dev.*, 8, 99-114, doi:10.5194/gmd-8-99-2015.

LAMANA , C. X. Materiais de Construção na área Manacapuru-Iranduba-Manaus-Careiro-AM. Recursos Mineirais do Brasil – CPRM. 2006. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=211&sid=32&tpl=printerview>>. Data de acesso: 15 de julho de 2015.

LEE, S. M., et al. 2003. Transport and Diffusion of Ozone in the Nocturnal and Morning Planetary Boundary Layer of the Phoenix Valley, *Environmental Fluid Mechanics*, V3, 331– 362.

LEE, J.D., HELFTER, C., PURVIS, R., BEEVERS, S.D., CARSLAW, D.C., LEWIS, A. C., MØLLER, S.J., TREMPER, A., VAUGHAN, A, NEMITZ ., E.G. Measurement of NO_x Fluxes from a Tall Tower in Central London, UK and Comparison with Emissions Inventories. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49 (2), pp 1025–1034. DOI: 10.1021/es5049072.

LELIEVELD, J., BUTLER, T. M., CROWLEY, J. N., DILLON, T. J., FISCHER, H., GANZEVELD, L., HARDER, H., LAWRENCE, M. G., MARTINEZ, M., TARABORRELLI, D., AND WILLIAMS, J. 2008. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest, *Nature*, 452, 737–740.

LI, X., J. LIU, D. L. MAUZERALL, L. K. EMMONS, S. WALTERS, L. W. HOROWITZ, and S. TAO 2014. Effects of trans-Eurasian transport of air pollutants on surface ozone concentrations over Western China, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 12,338–12,354, doi:10.1002/ 2014JD021936.

LIAO H, CHEN WT, SEINFELD JH. 2006. Role of climate change in global predictions of future tropospheric ozone and aerosols. *J Geophys Res Atmos.* 111:D12304.

LIN, C.; GILLESPIE, J.; SCHUDER, M.D.; DUBERSTEIN, W.; BEVERLAND, I.J. HEAL, M.R. 2015. Evaluation and calibration of Aeroqual series 500 portable gas sensors for accurate measurement of ambient ozone and nitrogen dioxide. *Atmospheric Environment* (100): 111-116.

LIN, M., HOROWITZ, L. W., OLTMANS, S. J., FIORE, A. M., and FAN, S. 2014. Tropospheric ozone trends at Manna Loa Observatory tied to decadal climate variability, *Nat. Geosci.*, 7, 136–143, doi:10.1038/NGEO2066.

LIN, M.; FIORE, A.M.; HOROWITZ, L.W.; LANGFORD, A.O.; OLTMANS, S. J.; TARASICK, D.; REIDER, H.E. 2015. Climate variability modulates western US ozone air quality in spring via deep stratospheric intrusions, *Nature Communications*, 6, 7105, doi:10.1038/ncomms8105.

LIVESEY, N.J.; LOGAN, J.A.; SANTEE, M.L.; WATERS, J.W.; DOHERTY, R.M.; READ, W.G.; FROIDEVAUX, L.; JIANG, J.H. 2013. Interrelated variations of O₃, CO and deep convection in the tropical/subtropical upper troposphere observed by the Aura Microwave Limb Sounder (MLS) during 2004–2011. *Atmospheric Chemistry Physics*, 13, 579–598.

LIU, WEN-TZU. A , SHENG-PO CHEN A , CHIH-CHUNG CHANG B, CHANG-FENG OU-YANG A,C , WEI-CHENG LIAO A , YUAN-CHANG SU A , YUE-CHUEN WU D , CHIEH-HENG WANG E ,

JIA-LIN WANG A. 2014. Assessment of carbon monoxide (CO) adjusted non-methane hydrocarbon (NMHC) emissions of a motor fleet e A long tunnel study Atmospheric Environment (89): 403-414.

LONGO, K. M., FREITAS, S. R., ANDREAE, M. O., YOKELSON, R., ARTAXO, P. 2009. Biomass burning in Amazonia: emissions, long-range transport of smoke and its regional and remote impacts, in: Amazonia and Global Change, edited by: Keller, M., Bustamante, M., Gash, J., and Silva Dias, P., vol. 186, AGU Geoph. Monog. Series, Washington DC.

LONGO, K.M.; THOMPSON, A.M.; KIRCHHOFF, V.W.J.H.; REMER, L.A.; FREITAS, S.R.; DIAS, M.A.F.S.; ARTAXO, P.; HART, W.; SPINHIRNE, J.D.; YAMASOE, M.A. 1999. Correlation between smoke and tropospheric ozone concentration in Cuiabá during SMOKE, Clouds, and Radiation – Brazil (SCAR-B). Journal Geophysical Research. 104: 12.113- 12.129.

MADRONICH, S.; SHAO, M.; WILSON, S. R.; SOLOMON, K. R.; LONGSTRETH, J.D.; TANG, X. Y. 2015. Changes in air quality and tropospheric composition due to depletion of stratospheric ozone and interactions with changing climate: implications for human and environmental health. Photochem Photobiol Sci. 2015 Jan;14(1):149-69. doi: 10.1039/c4pp90037e.

MAGALHÃES, Lucas Carlúcio. Estudo do material particulado e metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG. 6f. 2005. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos. Universidade Federal de Ouro Preto, MG.

MARTINS, C. R. & BITTENCOURT, A. Química Nova, v. 25, n. 2, 2002.

MARTINS, L.C., et al. 2002. Air pollution and emergency room visits due to chronic lower respiratory diseases in the elderly: an ecological time-series study in São Paulo, Brazil. Journal of Occupational and Environmental Medicine 44, 622–627.

MARTINS, Leila Droprinchinski. Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo, 2006. Tese de Doutorado Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Departamento de Ciências Atmosféricas . 13p.

MARTIN, S.T.; ARTAXO, P.; MACHADO, L.A.T.; MANZI, A.O.; SOUZA, R.A.F.; SOUZA, C.; SCHUMACHER, J.; WANG, M.O.; ANDREAE, H.M.J.; BARBOSA, J.; FAN, G.; FISCH, A.H. GOLDSTEIN, A.; GUENTHER, J.L.; JIMENEZ, U.; OSCHL, M.A. SILVA DIAS, J.N.; SMITH, M. Wendisch. 2015. Introduction Observations and Modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5)”, Atmospheric Chemistry and Physics, submitted, 2015.

MAYER, J.C., et al. 2008. The impact of free convection on late morning ozone decreases on an Alpine foreland mountain summit. Atmos. Chem. Phys., (8): 5941-5956.

MCKENDRY, I. G., et al. 1998. Lower Tropospheric Ozone Measurements by Light Aircraft Equipped with Chemiluminescent Sonde, J. Atmos. Ocean. Techn., 15, 136–143.

MCLEOD, K. AND ABEYRATNE, V. AEROQUAL – AQM 60: Continuous Ambient Air Quality Monitoring Instrument Assessment. A report for Aeroqual, 12 December 2013 to 17 March 2014, 51p.

MEAD, M.I., POPOOLA, O.A.M., STEWART, G.B., LANDSHOFF, P., CALLEJA, M., HAYES, M., BALDOVI, J.J., MCLEOD, M.W., HODGSON, T.F., DICKS, J., LEWIS, A., COHEN, J., BARON, R., SAFFELL, J.R., JONES, R.L., 2013. The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks. *Atmos. Environ.* 70, 186e203.

MELO, T. C., et al. 2013. Fator de reatividade dos gases de escapamento para formação de ozônio - metodologia e resultados de veículos nacionais com gasolina e GNV . *Blucher engineering proceedings*, N 1, vol 1.

MICKLEY LJ, JACOB DJ, FIELD BD, RIND D. 2004. Effects of future climate change on regional air pollution episodes in the United States. *Geophys Res Lett.* 31:L24103.

MOCHIZUKI, T., MIYAZAKI, Y., ONO, K., WADA, R., TAKAHASHI, Y., SAIGUSA, N., KAWAMURA, K., and TANI, A. 2015. Emissions of biogenic volatile organic compounds and subsequent formation of secondary organic aerosols in a *Larix kaempferi* forest, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 10739-10771, doi:10.5194/acpd-15-10739-2015.

MOLINA, M. J.; MOLINA, L. T. 2004. Megacities and atmospheric pollution. *Journal of the Air and Waste Management Association*, Pittsburgh, v. 54, n. 6, p. 644-680.

MONAHAN, K. P.; PAN, L. L.; McDonald, A. J.; Bodeker, G. E.; Wei, J.; George, S. E.; Barnett, C. D.; Maddy, E. 2007. Validation of AIRS v4 profiles in the UTLS using ozonesondes from Lauder, NZ and Boulder, USA. *Journal Geophysical Research.* 112: D17304.

MULLER, H. AND SLADKOVIC, R. 1990. Case Studies of Frontal Passages in a Mountain Valley with Direct Access to the Bavarian Pre-Alpine Region Results from the German Front Experiment 1987, *Meteorol. Atmos. Phys.*, (43): 77–87.

MURAZAKI K, HESS P. 2006. How does climate change contribute to surface ozone change over the United States? *J Geophys Res.* D05301;2006;111. doi: 10.1029/2005JD005873.

NETO, C. M. S., CARNEIRO, V. A., SILVA, F.S, PEREIRA, L. S., GONÇALVES, B. B. 2015. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS POR CHAMINÉS INDUSTRIAIS NAS MESORREGIÕES LESTE, CENTRO E SUL DO ESTADO DE GOIÁS (BRASIL). *REVISTA MIRANTE*, Anápolis (GO), v. 8, n. 1, ISSN 19814089.

NOBRE, C.A., LAPOLA, D., SAMPAIO, G., SALAZAR, L. F., CARDOSO, M., OYAMA, M. Mudanças Climáticas e possíveis alterações nos Biomas da América do Sul. 2007. Relatório Nº 06. CPTec/INPE. São Paulo, Brasil. Disponível em: <http://mudancasclimaticas.cptec.inpe.br/~rmclima/pdfs/prod_probio/Relatorio_6.pdf>. Acesso em: 13 de outubro de 2015.

NORTH. M. L.; ALEXIS, N. E.; ELLIS, A. K.; CARLSTEN, C. 2014. Air pollution and asthma: how can a public health concern inform the care of individual patients? *Annals of Allergy, Asthma & Immunology* Volume 113, Issue 4, Pages 343–346. doi:10.1016/j.anai.2014.07.019.

OLIVEIRA, J. L. F. Poluição atmosférica e o transporte rodoviário: perspectivas de uso do gás natural na frota de ônibus urbanos da cidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - UFRJ, 1997.

ORLANDO, João Paulo. 2008. Estudo dos precursores de ozônio da cidade de São Paulo através de simulação computacional. São Paulo 2008. Dissertação Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

MONKS, P.S., A. T. ARCHIBALD, Augustin COLETTE, O. COOPER, M. COYLE, et al. 2015. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, European Geosciences Union (EGU), 15 (15), pp. 8889-8973. .

PAIVA, C.S.; Souza, G. A. Mapeamento e análise da taxa de renovação do uso das vagas de estacionamento em vias públicas da zona central de Manaus, Amazonas. In: 20º Congresso Brasileiro de Transporte e Trânsito, ANTP, 2015.

PENUELAS, J., STAUDT, M., 2010. BVOCs and global change. *Trends in Plant Science* 15, 133-144p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.005>

PEREIRA, F. A. C.; FRANCISCO, A. P.; ASSUNÇÃO, J. V. AMOSTRADORES PASSIVOS PARA POLUENTES ATMOSFÉRICOS: MÉTODO DO NITRITO PARA OZÔNIO TROPOSFÉRICO. RETC - Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura Edição 16ª, abril de 2015.

PETROPAVLOVSKIKH I., EVANS R., MCCONVILLE G., MANNEY G.L., RIEDER H.E. 2015. The influence of the North Atlantic Oscillation and El Niño-Southern Oscillation on mean and extreme values of column ozone over the United States, submitted to *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 1585-1598.

PICKERING, K.E., et al. 1988. Trace gas transport in the vicinity of frontal convective clouds. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 93, 759–773.

PINHEIRO, A. C.; VIEGAS, C.; VIEGAS, S.; VERÍSSIMO, C.; BRANDÃO, J.; MACEDO, M. F. 2014. PARTICULATE MATTER DISTRIBUTION IN SELECTED PORTUGUESE ARCHIVES: A PRELIMINARY STUDY. *International Journal of Conservation Science*; Apr-Jun 2014, Vol. 5 Issue 2, p139.

PRÉVÔT, A. S. H., et al. 2000. Diurnal variations of volatile organic compounds and local circulation systems in an Alpine valley, *Atmos. Environ.*, (34): 1413–1423..

RACHERLA P.N.; ADAMS, P.J. 2006. Sensitivity of global tropospheric ozone and fine particulate matter concentrations to climate change. *J Geophys Res Atmos.* 111:D24103

REIS, S.; SETO, E.; NORTHCROSS, A.; NIGEL, W.T. QUINN, M. C.; ROD, L.J.; HOLGER, R. M.; UWE, S.; STEINLE, S.; VIENO, A.; MICHAEL, C. W. 2015. Integrating modelling and smart sensors for environmental and human health. *Environmental Modelling & Software* 1-9. doi:10.1016/j.envsoft.2015.06.003.

SAMPAIO, F. E. Metais associados ao material particulado na região central da cidade de Goiânia e os possíveis agravos à saúde da população. 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e da Saúde), Programa de Pós - Graduação em Ciências Ambientais e Saúde, Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2012.

SANTIAGO, T.M.O.; REZENDE, J.L.P.; SANTOS, A.A.; FONSECA, R. A.; SELVATTI, T.S. 2014. A EFICÁCIA DO ESTABELECIMENTO DE PADRÕES DE QUALIDADE AMBIENTAL. Espaço & Geografia, Vol.17, No 2 (2014), 467:500 ISSN: 1516-9375.

SANTOS, Ana Cláudia. Compostos orgânicos voláteis e a sua importância no contexto ambiental. São João del-Rei – 2014. Monografia Universidade Federal de São João del-Rei. Disponível em: <HTTP:// http://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/coqui/TCC/monografia-TCC-Ana_Claudia_dos_Santos-20142.pdf>>. Acesso em: 15 de agosto de 2015.

SUSSKIND, J., C. D. BARNET, AND J. M. BLAISDELL. 2003. Retrieval of atmospheric and surface parameters from AIRS/AMSU/HSB data in the presence of clouds, IEEE Trans. Geosci. Remote Sens., (41): 390 – 409

SCHENK, C. H. 2013. Medições em fontes estacionárias, no ar ambiente e estudo das dispersões atmosféricas. Disponível em: < <http://www.ambientec.com.br/main.php?ver=artigo&id=9>> . Acesso em 19/08/2015.

SCHIFTER, I., DÍAZ, L., RODRÍGUEZ, R., & GONZÁLEZ-MACÍAS, C. 2014. The contribution of evaporative emissions from gasoline vehicles to the volatile organic compound inventory in Mexico city. Environmental Monitoring and Assessment, 186, 3969–3983.

SEINFELD, J. H. & PANDIS, S. N., Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change, Willey, New York, 2006.

SEKIYA, T. & SUDO, K.. 2014. Roles of transport and chemistry processes in global ozone change on interannual and multidecadal time scales, J. Geophys. Res.-Atmos., 119, 4903–4921, doi:10.1002/2013JD020838.

SIMPSON, D., ARNETH, A., MILLS, G., SOLBERG, S., and UDDLING, J. 2014. Ozone — the persistent menace: interactions with the N cycle and climate change, Curr. Opinion Environ. Sustain., 9–10, 9– 19,doi:10.1016/j.cosust.2014.07.008.

SMITH, K.R.; WOODWARD, A.; CAMPBELL-LENDRUM, D.; CHADEE, D.; HONDA, Y.; LIU, Q.; OLWOCH, J.; REVICH, B.; SAUERBORN, R. Human health: Impacts, adaptation, and co-benefits. In Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Field, C.B., Barros, V.R., Dokken, D.J., Mach, K.J., Mastrandewa, M.D., Bilir, T.E., Chatterjee, M., Ebi, K.L., Estrada, Y.O., Genova, R.C., et al, Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2014; Chapter 11.

SOUSOUNIS PJ, SCOTT CPJ, WILSON ML. 2002. Possible climate change impacts on ozone in the Great Lakes region: some implications for respiratory illness. J Great Lakes Res. (28):626–642.

SOUZA, J. B.; REISEN, V. A.; SANTOS, J. M. AND FRANCO, G. C. 2014. Componentes principais e modelagem linear generalizada na associação entre atendimento hospitalar e poluição do ar. Rev. Saúde Pública [online]. vol.48, n.3, pp. 451-458. ISSN 0034-8910.

STRONG, J., WHYATT, J. D., METCALFE, S. E., DERWENT, R. G., & HEWITT, C. N. 2013. Investigating the impacts of anthropogenic and biogenic VOC emissions and elevated temperatures during the 2003 ozone episode in the UK. *Atmospheric Environment*, (74): 393–401.

SUJARITPONG, S.; DEAR, K.; COPE, M.; WALSH, S.; KJELLSTROM, T. 2014. Quantifying the health impacts of air pollution under a changing climate—a review of approaches and methodology. *Int J Biometeorol*. 58(2): 149–160. doi: 10.1007/s00484-012-0625-8.

SYRI S, K. N, LEHTILA, A.; LAURILA, T.; LINDFORS, V.; TUOVINEN, J.P. 2002. Modeling the impacts of the Finnish Climate Strategy on air pollution. *Atmos Environ*. (36):3059–3069.

TAVARES, João Paulo Nardin. 2012. Interação entre a vegetação e a atmosfera para formação de nuvens e chuva na Amazônia: uma revisão. *Estud. av.*, São Paulo , v. 26, n. 74, p. 219-228.

TREBS, I.; MAYOL-BRACERO, O.L.; PAULIQUEVIS, T.; KUHN, U.; SANDER, R.; GANZEVELD, L.; MEIXNER, F. X.; KESSELMEIER, J.; ARTAXO, P.; MEINRAT, O.A. 2012. Impact of the Manaus urban plume on trace gas mixing ratios near the surface in the Amazon Basin: Implications for the NO-NO₂-O₃ photostationary state and peroxy radical levels. *Journal of Geophysical Research*. 117: D05307.

TWO BTECHNOLOGIES INC. Personal Ozone Monitor Manual Rev. C. 2014. Disponível em:< http://www.twobtech.com/model_POM.htm>. Acesso em: 22 de julho de 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. National ambient air quality standards. 2012. Disponível em:< <http://www.epa.gov/air/criteria.html>> . Acesso em: 20 de agosto de 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2008. Disponível em: http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/ozone/s_o3_history.html. Acessado: 04/04/2015.

VAINONEN, J. P. and KANGASJÄRVI, J. 2015. Plant signalling in acute ozone exposure. *Plant, Cell & Environment*. Special Issue: Reactive Oxygen and Nitrogen in Plants. Volume 38, Issue 2, pages 240–252.

WEBSTER MD, BABIKER M, MAYER M, REILLY JM, HARNISCH J, HYMAN R, et al. 2002. Uncertainty in emissions projections for climate models. *Atmos Environ*. 36:3659–3670.

WILKS, D.S. 2006. Theoretical probability distribution. Inc. *Satistical methods in the Atmospheric Sciences*. San Diego: Academic Press. 592p

WILLIAMS, D.E., HENSHAW, G.S., BART, M., LAING, G., WAGNER, J., NAISBITT, S., SALMOND, J.A., 2013. Validation of low-cost ozone measurement instruments suitable for use in an air-quality monitoring network. *Meas. Sci. Technol*. 24 <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/24/6/065803>, 065803.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1987. Monitoring ambient air quality for health impact assessment. *Air quality guidelines for Europe*. Copenhagen, World Health Organization, 1987.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 2006. Air Quality Guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment. World Health Organization 2006. https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair_aqg/en/index.html.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project . Report, N 44, 1998.

WU, S., MICKLEY, L. J., KAPLAN, J. O., and JACOB, D. J. 2012. Impacts of changes in land use and land cover on atmospheric chemistry and air quality over the 21st century, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1597– 1609, doi:10.5194/acp-12-1597-2012.

WUEBBLES, D.J.; BRASSEUR, G.P.; RODHE, H. 2003. Changes in the Chemical Composition of the Atmosphere and Potential Impacts, In: Brasseur, G.P.; Prinn, R.G., Pszenny, A.A.P. (Ed.). *Atmospheric Chemistry in a Changing World*, Berlin, Germany: Springer. p. 4-6, 15-16.

XAVIER, T. M. B. S., XAVIER, A. F. S. 2007. O planeta Terra: aquecimento global e mudanças climáticas. *Boletim SBMET* abril 2007. Pg 73

XIONG, X., et al. 2008. Characterization and validation of methane products from the Atmospheric Infrared Sounder (AIRS), *Journal of Geophysical Research*, 113, G00A01.

XU, Y., WESELY, M.L., PIERCE, T.E. 2002. Estimates of biogenic emissions using satellite observations and influence of isoprene emission on O₃ formation over the eastern United States, DOI : 10.1016/S1352-2310(02)00357-6

XU, L. MATTHEW S. KOLLMAN, CHEN SONG, JOHN E. SHILLING, AND NGA L. N. 2014. Effects of NO_x on the Volatility of Secondary Organic Aerosol from Isoprene Photooxidation. *Environ. Sci. Technol.* 48, 2253–2262p. dx.doi.org/10.1021/es404842g.

YOUNG, P. J., et al. 2013. Preindustrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2063– 2090, doi:10.5194/acp-13-2063-2013.

ZHENG, J., YU, Y., MO, Z., ZHANG, Z., WANG, X., YIN, S., PENG, K., YANG, Y., FENG, X., & CAI, H. 2013. Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment*, 456–457, 127–136.

ZIEMKE, J. R., DOUGLASS, A. R., OMAN, L. D., STRAHAN, S. E., and DUNCAN, B. N. 2015. Tropospheric ozone variability in the tropics from ENSO to MJO and shorter timescales, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8037-8049, doi:10.5194/acp-15-8037-2015.