UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA

EDSON PACHECO JÚNIOR

***DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO EM
JUNDIAÍ – SP, COMO SUBSÍDIO A ESTUDOS DE EXPOSI-
ÇÃO DA POPULAÇÃO***

**SÃO PAULO
2018**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA

EDSON PACHECO JÚNIOR

Distribuição espacial do ozônio troposférico em Jundiaí – SP, como subsídio a estudos de exposição da população

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Ambiente, Saúde e Sustentabilidade, da Faculdade de Saúde Pública, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de Assunção

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Fernanda Alves Cangerana Pereira

Versão Revisada

**SÃO PAULO
2018**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução, total ou parcial, é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

Catálogo na Publicação (CIP)

Biblioteca/CIR da FSP/USP

Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo

Pacheco Júnior, Edson

Distribuição espacial do ozônio troposférico em Jundiaí – SP, como subsídio a estudos de exposição da população. João Vicente de Assunção – São Paulo – 2018.

139f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, 2018.

PACHECO JÚNIOR, Edson, Distribuição espacial do ozônio troposférico em Jundiaí – SP, como subsídio a estudos de exposição da população – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

FOLHA DE APROVAÇÃO (DISSERTAÇÃO)

PACHECO JÚNIOR, Edson.

Distribuição espacial do ozônio troposférico em Jundiaí – SP, como subsídio a estudos de exposição da população.

Dissertação apresentada ao *Programa de Pós-Graduação Ambiente, Saúde e Sustentabilidade, da Faculdade de Saúde Pública, da Universidade de São Paulo*, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Ao meu grande amigo Marcos Rogério, que me ensinou o caminho da sanidade intelectual.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo sustento, saúde e oportunidade que me concedeu nesse período.

Ao Prof. Dr. João Vicente de Assunção pela orientação, incentivo e paciência demonstrados ao longo desses quase dois anos e meio.

À Profa. Dra. Fernanda Alves Cangerana Pereira, que me descortinou um caminho durante as aulas de EIA-RIMA, pela contribuição na apresentação da qualificação do projeto de pesquisa e por ter aceitado o convite de coorientador.

À Profa. Dra. Maria da Penha pelo incentivo durante o as etapas do trabalho.

À Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade pela colaboração ao autorizar o uso do Laboratório de Análises dos Processos Atmosféricos - LAPAt do Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG - USP.

À Rosana Astolfo pela colaboração durante as análises laboratoriais.

À Dra. Ana Paula Francisco que sempre se mostrou disposta e colaborou do início ao fim do trabalho.

Ao setor de telemetria da CETESB que disponibilizou as dependências da estação de monitoramento de Jundiaí para as amostragens.

À Prefeitura de Jundiaí que disponibilizou as instalações da Base Ecológica para as amostragens.

Aos funcionários da Catedral Nossa Senhora do Desterro e da Igreja Católica Nossa Senhora do Montenegro pela gentileza e por colaborarem nas amostragens ao cederem os espaços das igrejas.

Aos funcionários do Paulista Futebol clube por colaborarem nas amostragens ao cederem às dependências do Estádio Dr. Jayme Cintra.

Ao meu primo Jean pelo apoio e incentivo.

Ao meu pai Edson Pacheco que me ajudou muito na construção do produto e no auxílio que sempre me deu.

À minha mãe pelo apoio.

À minha querida noiva Jéssica Maria que sempre buscou me auxiliar me acompanhando durante as coletas de amostras, nas análises laboratoriais e corrigindo o que escrevi durante o período. O seu valor excede ao de finas joias.

RESUMO

PACHECO JÚNIOR, E. Distribuição espacial do ozônio troposférico em Jundiaí – SP, como subsídio a estudos de exposição da população. 2018. 139f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

O monitoramento dos poluentes atmosféricos é um dos principais itens para a gestão do ar em centros urbanos e rurais atualmente. Entretanto, os altos custos de infraestrutura e de manutenção das estações de monitoramento da qualidade do ar inviabilizam muitos países, estados e municípios de implementarem esse instrumento. No Brasil, a gestão da qualidade do ar é restrita a alguns estados. No caso do monitoramento da qualidade do ar, a medida é restrita a algumas cidades. A fim de contribuir com o entendimento dos níveis de ozônio em uma cidade do interior paulista, foram conduzidas vinte e seis campanhas de amostragem semanal do ozônio troposférico entre setembro de 2016 e setembro de 2017, em Jundiaí. Foram investigadas algumas características que são determinantes para a ocorrência do poluente ao longo das quatro estações e a variação em sete bairros do município. Com o propósito de avaliar o desempenho dos amostradores passivo frente as medições do monitor automático da CETESB, um dos locais selecionados foi a estação de monitoramento da CETESB. Em relação aos sete bairros, constatou-se diferença estatística ($p < 0,05$) através da aplicação da Análise de Variância (ANOVA), sendo constatada diferença em um local do município com o teste de *Dunnnett*. Nas amostras coletadas na estação da CETESB, observou-se correlação da temperatura e a umidade relativa do ar com o ozônio. Essas variáveis inseridas em um modelo de regressão com as amostragens passivas resultou na explicação de 92% ($r^2 = 0,921$) das medições realizadas pelo monitor automático da CETESB. Por meio da análise das retrotrajetórias de parcelas de ar foi possível verificar que as concentrações de ozônio em Jundiaí possivelmente sejam influenciadas pelas emissões de outras regiões. Além disso, propôs-se contribuir com o desenvolvimento de novas técnicas de monitoramento de ozônio, montando e validando preliminarmente um dispositivo de baixo custo com um sensor programado no *hardware* Arduino. Foi feita a calibração indireta do dispositivo de medição de ozônio com o monitor automático da CETESB. Observou-se que os resultados obtidos pelo dispositivo não apresentaram correlação com os do monitor da CETESB ($p > 0,05$), ainda que o primeiro e segundo quartis tenham apresentado correlação ($p < 0,05$). O dispositivo precisa ser mais bem avaliado com calibração em laboratório.

Palavras-chave: *Monitoramento da qualidade do ar, sensor de ozônio, ozônio troposférico, Jundiaí.*

ABSTRACT

PACHECO JÚNIOR, E. **Spatial Distribution of tropospheric ozone in Jundiaí – SP, as a subsidy to population exposure studies.** 2018. 139p. Master's Thesis – School of Public Health, University of São Paulo, São Paulo, 2018.

Monitoring of air pollutants is one the main items for air management in urban and rural centers today. However, the high costs of infrastructure and maintenance of air quality monitoring stations make many countries, states and municipalities unable to implement this instrument. In Brazil air quality management is restricted to some states. In the case of air quality monitoring, the measure is restricted to some cities. In order to contribute to the understanding of ozone levels in a city in the state of São Paulo, twenty-six weekly sampling campaigns of tropospheric ozone between September 2016 and September 2017 in Jundiaí. It was investigated some characteristics that are determinant for the occurrence of the pollutant throughout the four seasons and the variation in seven districts of the Jundiaí. In order to evaluate the performance of the passive samplers against the CETESB automatic monitor measurements, one of the selected sites was the monitoring station of CETESB. About the seven neighborhoods, a statistical difference ($p < 0.05$) was applied through the Analysis of Variance (ANOVA), and a difference was found in one locality of the municipality with the Dunnett test. In the samples collected at the CETESB station, a correlation was observed between temperature and air humidity and ozone. These variables inserted in a regression model with the passive samplings resulted in the explanation of 92% ($r^2 = 0.921$) of the measurements performed by the CETESB automatic monitor. By analyzing the backward trajectories of air parcels, it was possible to verify that ozone concentrations in Jundiaí are possibly influenced by emissions from other regions. In addition, it was proposed to contribute to the development of new ozone monitoring techniques by assembling and preliminarily validating a low-cost device with a sensor programmed into Arduino hardware. The indirect calibration of the ozone measuring device was done with the CETESB automatic monitor. It was observed that the results obtained by the device did not correlate with those of the CETESB monitor ($p > 0.05$), although the first and second quartiles showed a correlation ($p < 0.05$). The device needs to be better evaluated with laboratory calibration.

Keywords: *Monitoring of air quality, ozone sensor, tropospheric ozone, Jundiaí.*

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGL – *above ground level*.
CAU – Conselho de Arquitetura e Urbanismo de São Paulo.
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.
CIPAA – Comissão Intermunicipal de Controle da Poluição das Águas e do Ar.
CLP – Camada Limite Planetária.
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente.
COV – Composto Orgânico Volátil.
COVB – Composto Orgânico Volátil Biogênico.
DAE – Departamento de Água e Esgoto
DV – Direção do vento.
EEA – *European Environment Agency*.
HC – Hidrocarbonetos.
HCNM – Hidrocarbonetos Não Metano.
IEMA – Instituto Energia e Meio Ambiente.
MMA – Ministério do Meio Ambiente.
NO_x – Óxidos de Nitrogênio.
OMS – Organização Mundial da Saúde.
O₃ – Ozônio.
PQAr – Padrão de Qualidade do Ar.
PROCONVE – Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores.
PRONAR – Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar.
QUALAR – Sistema de informações da qualidade do ar.
RMBH – Região Metropolitana de Belo Horizonte.
RMC – Região Metropolitana de Campinas.
RMRJ – Região Metropolitana do Rio de Janeiro.
RMSP – Região Metropolitana de São Paulo.
RMVP – Região Metropolitana do Vale do Paraíba.
UE – União Europeia.
UR – Umidade relativa do ar.
EPA – *Environmental Protection Agency*.
VV – Velocidade do vento.
ZCAS – Zona de Convergência do Atlântico Sul.
ZCOU – Zona de Convergência de Umidade.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição média das concentrações de ozônio durante o período de 1990 a 2015.	20
Figura 2 – Estações de monitoramento da qualidade do ar no Brasil que medem as concentrações de ozônio troposférico, em 2015.....	31
Figura 3 – Locais no Brasil em que foram conduzidos estudos analisando a qualidade do ar, de acordo com consulta feita na base de dados <i>Web of Science</i>	33
Figura 4 – Esquema dos componentes internos do amostrador passivo.....	41
Figura 5 – Locais no município em que foram dispostos amostradores passivos, entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017, e destaque para as duas principais fontes fixas de emissão de poluentes precursores de ozônio troposférico.	43
Figura 6 – Residência em que foi realizado o teste em campo do monitor de baixo custo, nas proximidades da estação de monitoramento da CETESB.....	49
Figura 7 – Esquema da formação fotoquímica do ozônio na troposfera.	52
Figura 8 – Imagem aérea do município com destaque para a localização da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.....	66
Figura 9 – Imagem da estação de monitoramento da CETESB e seus arredores.....	66
Figura 10 – Distribuição das concentrações de ozônio registradas pela estação de monitoramento automático da CETESB em Jundiaí, no período de 2008 a 2017.	67
Figura 11 – Número de ultrapassagens de Ozônio dos Padrões de Qualidade do Ar federal e estadual e das Metas Intermediárias, estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 3 em 28 de junho de 1990 e pelo Decreto Estadual n° 59.113 em 23 de abril de 2013.	68
Figura 12 – Distribuição das concentrações de ozônio nos meses de janeiro, fevereiro e março nos anos de 2009 a 2017.....	71
Figura 13 – Distribuição das concentrações de ozônio nos meses de abril, maio e junho nos anos de 2009 a 2017.....	72
Figura 14 – Distribuição das concentrações de ozônio nos meses de julho, agosto e setembro nos anos de 2009 a 2017.	73
Figura 15 – Distribuição das concentrações de ozônio nos meses de outubro, novembro e dezembro nos anos de 2008 a 2017.	74
Figura 16 – Distribuição das concentrações de ozônio em dias de semana e finais de semana, em Jundiaí entre 2008 a 2017.	75
Figura 17 – Variação horária das concentrações de O ₃ , NO e NO ₂ ao longo dos dias da semana (segunda-feira a domingo), nos dias de semana (segunda à sexta-feira) e nos finais de semana (sábado e domingo) em Jundiaí, nos anos de 2008 a 2017.....	75
Figura 18 – Distribuição semanal da temperatura e UR em Jundiaí, entre 23 de setembro de 2016 a 22 de setembro de 2017.	80
Figura 19 – Evolução temporal das médias diárias de Temperatura, Umidade Relativa e concentração de Ozônio na estação de monitoramento da CETESB, entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017.	81

Figura 20 – Distribuição da média horária das concentrações de ozônio e temperatura na estação de monitoramento da CETESB, entre 15 a 22 de setembro de 2017.....	82
Figura 21 – Distribuição da média horária das concentrações de ozônio e UR na estação de monitoramento da CETESB, entre 15 a 22 de setembro de 2017.	82
Figura 22 – Rosas de ventos para Jundiaí calculadas com base no conjunto de dados de ventos de 23 de setembro de 2016 a 22 de setembro de 2017, e separadas para o período das 8h às 18h (à esquerda) e das 19h às 7h (à direita).....	85
Figura 23 – Concentrações médias semanais de ozônio obtidas pela amostragem passiva (calculada com base na taxa teórica) e automática durante a primavera (23/9-16/12/16) e verão (6/1-24/3/17), e a diferença percentual entre os métodos.....	87
Figura 24 – Concentrações médias semanais de ozônio obtidas pela amostragem passiva (calculada com base na taxa teórica) e automática durante o outono (31/3-16/6/17) e inverno (23/6-22/9/17), e a diferença percentual entre os métodos.	87
Figura 25 – Concentrações médias semanais de ozônio obtidas pela amostragem passiva (calculados com base na taxa experimental) e automática no período da primavera (23/9-16/12/16) e verão (6/1-24/3/17), e a diferença percentual entre os métodos.	88
Figura 26 – Concentrações médias semanais de ozônio obtidas pela amostragem passiva (calculados com base na taxa experimental) e automática no período do outono (31/3-16/6/17) e inverno (23/6-22/9/17), e a diferença percentual entre os métodos.	89
Figura 27 – Gráfico de dispersão entre concentrações medidas pelo monitor automático e do monitor passivo localizado na estação de monitoramento de Jundiaí, entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017.....	90
Figura 28 – Distribuição semanal das concentrações de ozônio durante as campanhas realizadas entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017.....	92
Figura 29 – Perfil da distribuição das concentrações de ozônio nas campanhas entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017.....	92
Figura 30 – Mapa com os locais das campanhas e suas respectivas altitudes e resultados comprobatórios de diferença estatística entre as concentrações de ozônio.	94
Figura 31 – Distribuição horária das concentrações de ozônio na estação de monitoramento da CETESB entre os dias 21 a 23 de novembro de 2012.....	99
Figura 32 – Média horária da UR e temperatura na estação de monitoramento da CETESB, entre os dias 21 a 23 de novembro de 2012.....	100
Figura 33 – Distribuição horária da VV e DV na estação de monitoramento da CETESB, entre os dias 21 a 23 de novembro de 2012.....	101
Figura 34 – Distribuição horária das concentrações de ozônio na estação de monitoramento da CETESB entre os dias de 11 a 19 de outubro de 2014.....	102
Figura 35 – Distribuição horária da temperatura na estação de monitoramento da CETESB, entre 11 a 19 de outubro de 2014.....	103
Figura 36 – Distribuição horária da VV e DV na estação de monitoramento da CETESB, entre 11 a 19 de outubro de 2014.	104
Figura 37 – Distribuição horária das concentrações de ozônio na estação de monitoramento da CETESB entre 16 a 20 de setembro de 2017.	105

Figura 38 – Distribuição horária da temperatura na estação de monitoramento da CETESB, entre 16 a 20 de setembro de 2017.	107
Figura 39 – Distribuição horária da VV e DV na estação de monitoramento da CETESB, entre 16 a 20 de setembro de 2017.	107
Figura 40 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 15 h nos dias 21 (a), 22 (b) e 23 (c) de novembro de 2012.	110
Figura 41 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 15 h nos dias 11 (a), 13 (b) e 14 (c) de outubro de 2014.	111
Figura 42 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 15 h nos dias 15 (a), 16 (b) e 17 (c) de outubro de 2014.	112
Figura 43 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 15 h nos dias 18 (a) e 19 (b) de outubro de 2014.....	113
Figura 44 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 13h no dia 16/9/17 (a) e às 14h no dia 17/9/17 (b).	115
Figura 45 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 14h entre os dias 19 e 20 de setembro de 2017.....	116
Figura 46 – Perfil do dispositivo de medição de ozônio troposférico na fase inicial do projeto.....	117
Figura 47 – Imagem frontal e interna do dispositivo de medição de ozônio troposférico na segunda fase do projeto.....	118
Figura 48 – Imagem frontal e interna do dispositivo de medição de ozônio troposférico na terceira e última fase do projeto.....	118
Figura 49 – Dispositivo instalado na área externa de uma residência próxima à estação de monitoramento da CETESB.	119
Figura 50 – Distribuição horária das concentrações de ozônio medidas pelo sensor do dispositivo de baixo custo e pela estação de monitoramento da CETESB, entre 10 de fevereiro de 2018 e 3 de março de 2018.....	119
Figura 51 – Distribuição horária da temperatura registrada pelo dispositivo de baixo custo e pela estação de monitoramento da CETESB, entre 10 de fevereiro de 2018 e 3 de março de 2018.	120
Figura 52 – Frequência da UR na estação de monitoramento da CETESB, entre 10 de fevereiro de 2018 e 3 de março de 2018.....	122
Figura 53 – Registro da temperatura na estação de monitoramento da CETESB, entre 10 de fevereiro de 2018 e 3 de março de 2018.	122

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Situação geral dos instrumentos de gestão da qualidade do ar nos estados brasileiros desde a promulgação do PRONAR até o ano de 2009.	28
Quadro 2 – Registro de ultrapassagens do PQAr nas estações de monitoramento da CETESB de 14 de outubro de 2008 a 31 de dezembro de 2017, com exceção das estações da RMSP ¹	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrão de Qualidade do Ar (PQAr) nacional, estabelecido pela Resolução CONAMA nº 3 em 28 de junho de 1990.....	25
Tabela 2 – Padrão de Qualidade do Ar (PQAr) no estado de São Paulo estabelecido pelo Decreto Estadual nº 59.113 em 23 de abril de 2013.....	26
Tabela 3 – Locais e data de realização das campanhas de amostragem passiva entre 23 de setembro de 2016 e 23 de setembro de 2017.....	44
Tabela 4 – Componentes utilizados para montagem do monitor automático de ozônio e seus respectivos valores.....	47
Tabela 5 – Estimativa da emissão de poluentes precursores de ozônio em Jundiaí, em 2016.	78
Tabela 6 – Condições médias anuais das variáveis meteorológicas nos períodos diurno e noturno, em Jundiaí.	79
Tabela 7 – Modelo de regressão linear simples e múltiplo.	91
Tabela 8 – Análise de Variância (ANOVA) aplicada nas médias dos locais de amostragem passiva.	93
Tabela 9 – Teste de <i>Tukey</i> calculado com base nas médias dos locais de amostragem passiva.	93
Tabela 10 – Modelos de regressão linear e regressão quantílica para verificar predição da concentração de ozônio a partir do dispositivo desenvolvido na presente pesquisa. ...	120

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
PROBLEMATIZAÇÃO DA PESQUISA	22
OBJETIVOS	37
GERAIS	37
ESPECÍFICOS	37
ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	38
CAPÍTULO 1 – PROCESSO DA PESQUISA	39
1.1. TIPO DE PESQUISA	39
1.2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	39
1.3. REVISÃO DOCUMENTAL	39
1.3.1. INVENTÁRIO DAS EMISSÕES DE POLUENTES EM JUNDIAÍ	40
1.3.2. INVENTÁRIO DAS FONTES ESTACIONÁRIAS	40
1.3.3. INVENTÁRIO DAS FONTES MÓVEIS	40
1.4. MONITORAMENTO PASSIVO DE OZÔNIO	40
1.4.1. PREPARAÇÃO E ANÁLISE DOS FILTROS	41
1.4.2. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO	41
1.4.3. LOCAIS DE COLETA	42
1.4.3.1. PROCEDIMENTOS PARA COLETA DE AMOSTRAS EM CAMPO	43
1.5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS	44
1.5.1. ESTATÍSTICA DESCRITIVA	44
1.5.2. CORRELAÇÃO E REGRESSÃO LINEAR	44
1.5.3. ANÁLISE DE VARIÂNCIA	45
1.5.4. TESTE DE TUKEY	45
1.6. RETROTRAJETÓRIAS DE PARCELAS DE AR (BACKWARD TRAJECTORY)	45
1.7. MONTAGEM E PROGRAMAÇÃO DO DISPOSITIVO DE MEDIÇÃO DE OZÔNIO	46
1.7.1. PROCEDIMENTOS E CRITÉRIOS ADOTADOS PARA A ESCOLHA DO LOCAL DE TESTE EM CAMPO	48
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	50
2.1. OZÔNIO TROPOSFÉRICO	50
2.2. FORMAÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO	51
2.3. MÉTODOS DE MEDIÇÃO DO OZÔNIO	60
2.3.1. MEDIÇÃO AUTOMÁTICA DO OZÔNIO	60
2.3.2. MEDIÇÃO PASSIVA DO OZÔNIO	63
2.4. PANORAMA DO OZÔNIO EM JUNDIAÍ DE 2008 A 2017	65
2.4.1. CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO – VARIAÇÃO SAZONAL	69
2.4.2. COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO EM DIAS DE SEMANA E FINAIS DE SEMANA	74
2.4.3. ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE POLUENTES PRECURSORES DE OZÔNIO	77

2.4.4. CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS EM JUNDIAÍ	78
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
3.1. CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS EM JUNDIAÍ ENTRE SETEMBRO DE 2016 E SETEMBRO DE 2017	80
3.2. CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO EM JUNDIAÍ	86
3.2.1. COMPARAÇÃO DAS AMOSTRAGENS PASSIVA E AUTOMÁTICA	86
3.2.2. DISTRIBUIÇÃO DO OZÔNIO EM JUNDIAÍ	91
3.3. FATORES METEOROLÓGICOS ENVOLVIDOS NOS EPISÓDIOS CRÍTICOS DE POLUIÇÃO POR OZÔNIO EM JUNDIAÍ	97
3.4. RETROTRAJETÓRIA DE PARCELAS DE AR (BACKWARD TRAJECTORY)	108
3.5. DISPOSITIVO DE BAIXO CUSTO DE MEDIÇÃO DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO	117
3.5.1. COMPARAÇÃO DAS AMOSTRAGENS DE O ₃ ENTRE O DISPOSITIVO DE BAIXO CUSTO E O MONITOR DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA CETESB	118
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	124
REFERÊNCIAS	127
CURRÍCULO LATTES	139

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é alvo de atenção de governos, organizações do terceiro setor e universidades no mundo todo. Algumas instituições públicas e privadas estão voltadas à procura de soluções e alternativas para solucionar esse desafio global que emergiu desde a Revolução Industrial, sobretudo desde as primeiras décadas do século XX. (EMBERSON; ASHMPRE; MURRAY, 2002).

Hoje em dia, a poluição está entre os principais fatores de risco à saúde. Segundo o *Health Effects Institute* (HEI) (2017), o material particulado fino (MP_{2,5}) e ozônio (O₃) troposférico são os dois poluentes que causam mais preocupação às esferas da sociedade que atuam na área. Isso se deve porque as reações químicas envolvidas no processo de formação, dispersão e depleção desses poluentes são complexos e difíceis de serem controlados. Por conta disto, o MP_{2,5} e o O₃ são os poluentes mais estudados e monitorados ao redor do mundo.

O MP_{2,5} está na quinta colocação do ranking de fatores de risco para mortes prematuras no mundo, sendo responsável pela morte de 4,2 milhões de pessoas por doenças cardíacas e acidente vascular cerebral, câncer de pulmão, doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC) e infecções respiratórias. No caso do ozônio, ele é o trigésimo terceiro fator de risco de morte, sendo atribuídas 254 mil mortes por DPOC decorrentes da exposição a este poluente. (HEI, 2017).

O ozônio presente na estratosfera (15-50 km de altitude) constitui uma proteção a vida terrestre por exercer a função de um “escudo” para o planeta Terra e evitar que grande parte dos raios ultravioletas (UV) chegue à superfície terrestre (BAIRD, 2002). Todavia, na troposfera o ozônio é um problema por conta das consequências à saúde humana decorrentes da exposição. De acordo com a Organização Mundial da Saúde – OMS, não há evidências científicas de um limite no qual não ocorram efeitos adversos à saúde. Por esta razão a OMS não assegura que os valores de orientação representem proteção total à saúde humana (WHO, 2006).

Desde o início do século XX o ozônio é um problema para alguns países desenvolvidos. Grandes quantidades de óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por indústrias para atmosfera combinados com condições meteorológicas são algumas das variáveis que favorecem a formação do poluente. Essas condições juntamente com os desfechos à saúde da população fez com que o combate à deterioração da qualidade do ar se tornasse prioritário na agenda ambiental de alguns países.

Essa mesma realidade vem sendo observada em países em desenvolvimento que, após intensos períodos de expansão e diversificação industrial, têm verificando e sentindo os efeitos dos poluentes atmosféricos. Uma visão geral do histórico de poluição por ozônio de alguns países desenvolvidos e em desenvolvimento pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Distribuição média das concentrações de ozônio durante o período de 1990 a 2015.

Extraído de: HEI (2017).

Na Figura 1 se verifica que, ao passo que no continente europeu e no Estados Unidos da América (EUA) a concentração média do ozônio vem caindo, em muitos países em desenvolvimento tem sido observado elevação das concentrações médias de ozônio ano após ano. Essas duas realidades refletem abordagens distintas que vem sendo empregadas. No EUA e na Europa são diversas as leis que regulam a emissão de poluentes que contribuem para a formação do ozônio tanto de indústrias como de veículos, ao passo que a prioridade de muitos países em desenvolvimento tem sido o desenvolvimento da economia sem uma abordagem que considere a qualidade ambiental como prioritária. (HEI, 2017). No caso específico do Brasil, é possível verificar as concentrações médias de ozônio vem crescendo desde o fim da década de 1990.

No Brasil, o estado de São Paulo é uma das regiões que apresentam constantemente ultrapassagens dos padrões de qualidade do ar de ozônio. Com aproximadamente 45 milhões de habitantes (IBGE, 2017), intenso e diversificado desenvolvimento industrial e a maior frota circulante do país (cerca de 15 milhões de veículos), o estado de São Paulo apresenta grande alteração na qualidade do ar, destacando-se as Regiões Metropolitanas de São Paulo – RMSP e Campinas – RMC e o município de Cubatão (CETESB, 2017). Porém, todos os anos são recorrentes ultrapassagens dos padrões de qualidade do ar em outras cidades ao redor dos grandes centros do estado de São Paulo.

Jundiaí é um dos municípios do interior paulista em que é monitorada a qualidade do ar. Desde o início da operação da estação de monitoramento, em 2008, ultrapassagens do Padrão de Qualidade do Ar (PQAr) de ozônio têm sido registradas, sobretudo no fim do inverno e início da primavera (CETESB, 2017).

Diante do cenário a nível mundial e nacional, faz-se necessário o estudo do ozônio troposférico a fim da obtenção do seu comportamento, distribuição ao longo das regiões e efeitos à saúde humana.

PROBLEMATIZAÇÃO DA PESQUISA

Os poluentes atmosféricos não se restringem às regiões imediatas onde são emitidos. Por conta da ação dos ventos, os poluentes são carregados para outras regiões e, por conta disso, os efeitos à saúde e ao meio ambiente resultantes dos níveis dos poluentes também são constatados nessas regiões. Altas concentrações de ozônio troposférico em áreas remotas e rurais, por exemplo, é a realidade de muitas regiões que são assoladas pela poluição emitida em outras localidades. (EEA, 2017).

A avaliação da qualidade do ar é uma prática que remonta ao século XIX. Iniciada com técnicas simples, a busca por analisar a qualidade do ar em diferentes áreas foi grande, já em 1850 cerca de 300 cidades dos continentes americano, europeu e asiático foram estudadas com o emprego do método Schoenbein¹ para avaliar O₃ troposférico. O estudo resultou em mais de um milhão de medições. (MALLEY; HEAL; BRABAN, 2016).

O início das avaliações da qualidade do ar pareceu promissor, mas não ocorreu inovação das técnicas até o início do século XX. O início do século XX foi um marco para a área, pois foi quando começaram a acontecer novas abordagens, estudos e iniciativas governamentais após uma série de episódios de mortes e doenças respiratórias resultantes de altas concentrações de poluentes atmosféricos, principalmente dióxido de enxofre (SO₂) e material particulado (MP), em países europeus e no EUA (GOUVEIA, 2015).

Desde então, técnicas de medição para avaliar a qualidade do ar de regiões inteiras, cidades e até a exposição de indivíduos surgiram, resultando na padronização e difusão de determinadas técnicas que vem se mostrando mais compatíveis com a realidade e são adotadas como metodologia padrão de agências ambientais.

A má qualidade do ar assola diversos países ao redor do mundo e, por isso, são instaladas estações de monitoramento da qualidade do ar que são geridas por agências ambientais estatais, por indústrias que emitem grandes quantidades de poluentes ou são terceirizadas para empresas prestadoras desses serviços para o governo ou empresas privadas. Essas estações de monitoramento formam redes que contribuem para avaliações regionais ou continentais como é o caso da Europa.

Diversos países se preocupam com a poluição do ar e adotaram medidas para conter o impacto dos poluentes atmosféricos na saúde humana e no meio ambiente. Consequentemente, esses países possuem dispositivos legais para gerir a qualidade do ar bem

---

¹ *O método de medição Schoenbein foi desenvolvido por Christian Schoenbein. Segundo Flinn Scientific (p. 1, 2016): “ele desenvolveu uma maneira de medir o ozônio no ar usando uma mistura de amido e iodeto de potássio espalhados em um filtro de papel. [...] O teste de Schoenbein baseia-se na capacidade oxidante do ozônio [...]. O ozônio no ar irá oxidar o iodeto de potássio no papel de teste para produzir iodo. O iodo, por sua vez, reage com o amido, manchando o papel em uma tonalidade de roxo. A tonalidade do roxo dependerá da quantidade de ozônio presente no ar. Quanto mais escura a cor do papel, mais ozônio presente naquele local.”.*

como infraestrutura para mensurar os poluentes e avaliar os efeitos das medidas legais. Exemplo disso são alguns países europeus, o EUA e Canadá.

No EUA o monitoramento da qualidade do ar é realizado pela *Environmental Protection Agency (EPA)*. A EPA é a agência ambiental federal do EUA que foi fundada em 1970. Encarregada de proteger a qualidade do meio ambiente e a saúde humana, a agência conta com aproximadamente 5.000 estações ativas para o monitoramento da qualidade do ar (15,42 estações por milhão de habitante) (CARVALHO, 2016). Além dos dados obtidos pelas estações fixas, periodicamente a agência realiza pesquisas com satélites e sensores de aviões para aprimorar o monitoramento da qualidade do ar e fornecer uma visão mais completa sobre a poluição, especialmente em regiões onde há lacunas nas redes terrestres de monitoramento (INSTITUTO SAÚDE E SUSTENTABILIDADE, 2014).

Na UE são aproximadamente 6.100 estações de monitoramento espalhadas em um território de 4.234.000 km² sendo geridas pela *European Environment Agency – EEA* desde 1994 (aproximadamente 12 estações por milhão de habitante) (CARVALHO, 2016; INSTITUTO SAÚDE E SUSTENTABILIDADE, 2014).

O EUA e a UE são regiões que desenvolvem grandes pesquisas na área de poluição do ar, além de produzirem grande parte dos equipamentos para estas pesquisas. Entretanto, ao longo dos anos essa prática também tem sido desenvolvida em diversos países asiáticos. Isso se deve especialmente por conta dos efeitos negativos que a poluição do ar vem causando na saúde dos indivíduos, na qualidade ambiental, no suprimento de alimentos e, consequentemente, na economia (BAIRD, 2002).

O Japão, por exemplo, é um dos países asiáticos que mais investem em monitoramento da qualidade do ar. O país conta com uma rede de 1.934 estações de monitoramento da qualidade do ar, sendo o segundo país com mais estação por habitante (15,22 estações por milhão de habitantes). A China e Índia são outros dois países que vem expandindo significativamente a quantidade de estações de monitoramento, são 1.436 e 342, respectivamente. No Brasil são 252 estações de monitoramento da qualidade do ar espalhadas em 95 cidades, sendo apenas 1,22 estações por milhão de habitante. (CARVALHO, 2016).

A atenção dispensada ao controle e monitoramento da poluição no Brasil é recente e remonta a década de 1960. De acordo com Moisés (2008 *apud* CONSELHO DE ARQUITETURA E URBANISMO DE SÃO PAULO – CAU), o município de Santo André, no estado de São Paulo, foi o precursor ao criar a Comissão Intermunicipal de Controle da Poluição das Águas e do Ar (CIPAA). Em 1968 e 1973 Governo do estado de São Paulo criou o Fundo Estadual de Saneamento Básico e seu Centro Tecnológico de saneamento Básico (atual CETESB).

Em âmbito nacional, foi apenas no fim da década de 1980 que foi criado mecanismos legais para contornar os efeitos que já assolavam o país há décadas. Foi aprovada a Resolução CONAMA nº 5 em 15 de junho de 1989, que criou o Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar – PRONAR com o intuito de

Permitir o desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de

poluentes por fontes de poluição atmosférica, com vistas à melhoria da qualidade do ar, ao atendimento dos padrões estabelecidos e o não comprometimento da qualidade do ar nas áreas consideradas não degradadas. (BRASIL, 1989, p. 1).

O PRONAR tem como finalidade o monitoramento dos indicadores da qualidade do ar e o estabelecimento de padrões de qualidade (instituído pela Resolução CONAMA nº 03 em 28 de junho de 1990), a criação de uma Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade do Ar, e a capacitação laboratorial e de recursos humanos. O PRONAR, também, incorpora: o Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores (PROCONVE), o Programa Nacional de Controle da Poluição Industrial (PRONACOP), o Programa Nacional de Avaliação da Qualidade do Ar, o Programa Nacional de Inventário de Fontes Poluidoras do Ar e Programas Estaduais de Controle da Poluição do Ar.

Uma estratégia estabelecida pelo PRONAR é a adoção de PQAr para os poluentes no âmbito nacional. Tal medida foi estabelecida em 28 de junho de 1990 pela Resolução CONAMA nº 3 e um resumo dos PQAr está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Padrão de Qualidade do Ar (PQAr) nacional, estabelecido pela Resolução CONAMA nº 3 em 28 de junho de 1990.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário (µg/m³)	Padrão Secundário (µg/m³)
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24h	240	150
	MGA ¹	80	60
Partículas Inaláveis (MP ₁₀)	24h	150	150
	MGA	50	50
Fumaça (FMC)	24h	150	100
	MAA ¹	60	40
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24h	365	100
	MAA	80	40
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	1h	320	190
	MAA	100	100
Monóxido de Carbono (CO)	1h	40.000	40.000
		35ppm	35ppm
	8h	10.000	10.000
		9ppm	9ppm
Ozônio (O ₃)	1h	160	160

Fonte: CETESB (2017, adaptado).

Notas:

1 - Média geométrica anual.

2 - Média aritmética anual.

Na grande maioria dos estados brasileiros, os PQAr não diferem dos nacionais, porém, nos estados do Espírito Santo e São Paulo são adotados padrões em conformidade com o que a OMS recomenda e que refletem a evolução do conhecimento sobre o monitoramento da qualidade do ar e dos efeitos que os poluentes atmosféricos resultam na saúde humana. A fim de apresentar a diferença que existe com o padrão nacional, na Tabela 2 é apresentado o PQAr do estado de São Paulo.

Tabela 2 – Padrão de Qualidade do Ar (PQAr) no estado de São Paulo estabelecido pelo Decreto Estadual nº 59.113 em 23 de abril de 2013.

Poluente	Tempo de Amostragem	MI1¹ (µg/m³)	MI2 (µg/m³)	MI3 (µg/m³)	PF² (µg/m³)
Partículas Inaláveis (MP ₁₀)	24h	120	100	75	50
	MAA ³	40	35	30	20
Partículas Inaláveis Finas (MP _{2,5})	24h	60	50	37	25
	MAA	20	17	15	10
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24h	60	40	30	20
	MAA	40	30	20	-
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	24h	260	240	220	200
	MAA	60	50	45	40
Ozônio (O ₃)	8h	140	130	120	100
Monóxido de Carbono (CO)	8h	-	-	-	9ppm
Fumaça (FMC)	24h	120	100	75	50
	MAA ¹	40	35	30	20
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24h	-	-	-	240
	MGA ⁴	-	-	-	80
Chumbo (Pb)	MAA	-	-	-	0,5

Fonte: CETESB (2017, adaptado).

Notas:

¹ Meta Intermediária.

² Padrão Final.

³ Média geométrica anual.

⁴ Média aritmética anual.

Apesar de ser um programa essencial para o desenvolvimento do país e para avaliação da qualidade do ar, o PRONAR ficou aquém dos seus objetivos. Tal constatação foi apontada em 2009, 20 anos após o estabelecimento, em um parecer emitido pelo Ministério do Meio Ambiente – MMA que concluiu que:

Uma avaliação crítica acerca de seus resultados mostra, hoje, uma realidade de poucos ganhos na gestão da qualidade do ar no país decorrentes do PRONAR. Alguns avanços outrora obtidos agora se limitam a ações emergenciais do Governo Federal, ou isoladas, comandadas por alguns estados e municípios, prioritariamente voltadas à aplicação de instrumentos de comando e controle, mas que não refletem o planejamento setorial, territorial ou ambiental em sua forma mais ampla. (MMA, 2009, p. 2).

O Quadro 1 apresenta informações de 2009 referentes à implantação dos principais instrumentos necessários à gestão da qualidade do ar nos estados. Estas informações

permitem observar que os instrumentos de gestão da qualidade do ar que foram implantados são bem poucos comparados com os instrumentos previstos no PRONAR e nas outras legislações sobre o tema.

Quadro 1 – Situação geral dos instrumentos de gestão da qualidade do ar nos estados brasileiros desde a promulgação do PRONAR até o ano de 2009.

	NORTE							CENTRO-OESTE				NORDESTE								SUL			SUDESTE					
	PA	TO	AP	AM	RR	RO	AC	MT	MS	GO	DF	BA	SE	AL	PE	PB	RN	CE	PI	MA	RS	SC	PR	SP	MG	ES	RJ	
INSTITUCIONAL																												
- cooperações Internacio- nais.																												
LEGISLAÇÃO																												
- para gestão;																												
- para aplicação de penali- dades;																												
- para implantar o PRO- NAR.																												
GESTÃO																												
- planos e programas;																												
- cooperação internacional/ financiamentos;																												
PQAr E LIMITES DE EMISSÃO																												
- padrões mais restritivos que CONAMA nº 03/90																												
- limites mais restritivos que os nacionais.																												
MONITORAMENTO																												
- programa;																												
- equipe técnica própria;																												
Feito por terceiros																												
- exigência do licencia- mento																												
ÁREAS CRÍTICAS DE POLUIÇÃO DO AR																												
- enquadramento em áreas críticas;																												

Do mesmo modo que o MMA, o Instituto Saúde e Sustentabilidade (2014) e o IEMA (2014) avaliaram a situação do monitoramento da qualidade do ar no Brasil diante dos objetivos propostos pelo PRONAR e concluíram que os objetivos não têm sido cumpridos a nível nacional, sendo necessário rever os meios utilizados para se alcançar o que fora inicialmente proposto.

O Instituto Saúde e Sustentabilidade (2014) aponta que, apenas 11 das 27 unidades federativas operam estações de monitoramento da qualidade do ar. Essa era uma das ações que deveria ter se concretizado depois de mais de duas décadas da criação do PRONAR, uma vez que um dos objetivos era construção de uma rede nacional de monitoramento da qualidade do ar.

No que diz respeito à concentração de ozônio nas regiões que possuem estações de monitoramento (Figura 2), o IEMA (2014) apresentou os registros dos dados destas estações de monitoramento das máximas horárias de 1h de cada ano, compreendendo o período do ano 2000 até 2012, mostrando a situação de algumas regiões dos quatro estados do Sudeste, além do Paraná e do Rio Grande do Sul.

Figura 2 – Estações de monitoramento da qualidade do ar no Brasil que medem as concentrações de ozônio troposférico, em 2015.

Extraído da: <http://qualidadedoar.org.br/>.

Analisando os dados apresentados no relatório do IEMA, é possível verificar que, muitas regiões apresentaram picos elevados das concentrações de ozônio ao longo dos anos. Na Região Metropolitana de Belo Horizonte – RMBH, por exemplo, em alguns anos a máxima chegou a $315 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro – RMRJ as máximas se mantiveram entre 150 a $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mas chegou a ultrapassar $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no Jardim Primavera, em 2005. Na Baixada Santista as máximas ficaram entre 170 e $270 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na RMSP, onde os dados se mostraram mais consistentes por conta do longo período de monitoramento da poluição por ozônio, as máximas horárias durante o período foram superiores ao PQAr nacional em todos os anos. Além disso, em todos os locais de monitoramento a máxima registrada se manteve entre 200 e $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – com exceção de São Miguel Paulista que registrou a máxima horária de $136 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em 2005. (IEMA, 2014).

Como apresentado na Figura 2, o monitoramento do ozônio no território brasileiro é escasso, ficando restrito a poucas regiões do Sul, Sudeste e apenas em Salvador – BA. Desta forma, é impossível ser feita uma avaliação da tendência da qualidade do ar por ozônio em termos nacionais, ao contrário do que acontece nos EUA e UE. Outra questão importante a ser ressaltada é que mesmo nas regiões do Sul e Sudeste, que monitoram o ozônio, esses dados possuem lacunas de anos ou mesmo algumas estações tiveram suas atividades iniciadas há pouco tempo o que dificulta a realização de análises acuradas sobre a condição dessas regiões e fatores que contribuem para a poluição do ar por ozônio. (IEMA, 2014; INSTITUTO SAÚDE E SUSTENTABILIDADE, 2014).

A fim de avaliar preliminarmente a produção de estudos voltados a análise da qualidade do ar em cidades brasileiras, fez-se uma pesquisa bibliográfica utilizando os termos *air quality* e *monitoring* sem limitação do período de publicação, na base de dados *Web of Science*, filtrando a região por trabalhos produzidos no Brasil, obtendo-se 208 artigos. Destes, 27 foram de interesse. Na Figura 3 é possível observar as regiões que produziram estudos de avaliação da qualidade do ar, no Brasil, sendo que a produção de estudos é predominante na RMSP (9), Região Metropolitana de Porto Alegre – RMPA (4) e na RMRJ (3).

Figura 3 – Locais no Brasil em que foram conduzidos estudos analisando a qualidade do ar, de acordo com consulta feita na base de dados *Web of Science*.

Fonte: My Maps.

A consulta realizada não necessariamente abrange a totalidade de pesquisas conduzidas em território nacional, pois muitos periódicos provavelmente não estejam indexados base de dados *Web of Science*. Apesar disso, avaliando a lacuna de ações governamentais (Quadro 1), a produção acadêmica e a rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil (Figura 2), fica claro que são necessárias ações voltadas para a gestão da qualidade do ar além da condução de mais estudos voltados ao monitoramento da qualidade do ar nas cidades brasileiras. Tais ações são necessárias para analisar o impacto das ações antrópicas na qualidade do ar e, em seguida, serem formuladas ações para reverter os efeitos negativos causados por ela.

Outro problema enfrentado no que diz respeito ao monitoramento da qualidade do ar no Brasil – e em muitas cidades de outros países – é o alto custo para aquisição e manutenção dos equipamentos. A instalação e a logística necessária para o funcionamento equipamentos de medição pode chegar a centenas de milhares de reais. De acordo com levantamento feito pelo IEMA em 2014, um analisador de ozônio custa 24,6 mil dólares e um analisador de COVs com separação de metano custa 98,3 mil dólares.

Frente a essas questões, soluções alternativas como a amostragem passiva com filtros impregnados com soluções reagentes e plantas bioindicadoras são utilizadas por diversos pesquisadores. Porém, apesar desses métodos serem viáveis economicamente, o conhecimento da metodologia, a padronização nos procedimentos e o fato de ser imprescindível o uso de suporte laboratorial, faz com que essas metodologias continuem restritas à academia e a alguns órgãos públicos.

Em contraste com as técnicas convencionais e outras metodologias de amostragem passiva, desde o início dos anos 2000 surgiram sensores de poluentes de baixo custo que aliam tecnologia, acessibilidade do uso e a difusão do conhecimento para pessoas que não são especialistas. Deste modo, esses sensores têm sido utilizados e estudados para viabilização de seu uso em algumas regiões do mundo. Suíça, EUA e Reino Unido, por exemplo, têm ações que envolvem acadêmicos, setor público e pessoas que desenvolvem projetos independentes.

Área de estudo

Jundiaí, município do interior do estado de São Paulo, está localizado a cerca de 50 km da capital do estado e 40 km de Campinas. A temperatura média é de 20,9°C e a altitude média é de 760 m. (JUNDIAÍ). Em 2017 a população do município era de 409.497 habitantes (IBGE, 2017). Devido ao seu amplo e diversificado parque industrial, Jundiaí é classificada como unidade industrial (CETESB, 2017).

Apesar de possuir diversas industriais químicas, Jundiaí tem como principal fonte de emissão de poluentes atmosféricos a frota veicular (CETESB, 2017). São aproximadamente 180 mil veículos que circulam no município. Além disso, a circulação de veículos pesados transportando mercadoria das industriais locais, ou mesmo cruzando as rodovias que atravessam o município, são fontes significativas para a deterioração da qualidade do ar.

Apesar do histórico de ultrapassagens do PQAr federal e estadual ocorrer em alguns dias do ano, em Jundiaí não há muitos estudos sobre a poluição do ar. De acordo com os levantamentos feitos no presente trabalho, apenas dois trabalhos analisaram a poluição do ar em Jundiaí além dos trabalhos conduzidos pela CETESB. O primeiro estudo, realizado por Pacheco Júnior *et. al* (2014), avaliou os registros de monitoramento de ozônio da CETESB e o crescimento da frota veicular de 2009-2013. Enquanto que o segundo trabalho, realizado por Cangerana *et. al* (2015), realizou algumas campanhas de monitoramento de ozônio com amostradores passivos.

Em relação aos estudos conduzidos pela CETESB, na década de 1990 foram conduzidos dois estudos no município avaliando a qualidade do ar, tendo sido observado ultrapassagens do padrão de qualidade do ar para o ozônio (CETESB, 2002). Em 2002 e 2008 foram publicados dois relatórios da CETESB que também tiveram como objetivo avaliar a qualidade do ar. Em todos os três relatórios publicados pela companhia ambiental foram constatados concentrações dos poluentes acima do PQAr vigente na época. Além do mais, a companhia ambiental ressaltou a necessidade de avaliação da contribuição das fontes locais e exógenas para compreender as concentrações locais dos poluentes.

Os estudos conduzidos pela CETESB em 1990 e 2000 resultaram na instalação de uma estação de monitoramento automático da qualidade do ar em Jundiaí no ano de 2008. Juntamente com Jundiaí, em outras 10 cidades do interior paulista também ocorreu a instalação de estações de monitoramento da qualidade do ar com o objetivo de ampliar a rede de monitoramento da CETESB. De acordo com a CETESB (2009), os critérios adotados para a instalação das redes de monitoramento da qualidade do ar foram: “população, existência de fontes industriais de poluição do ar significativas, tamanho da frota veicular, expansão do setor sucroalcooleiro, distribuição geográfica no Estado, entre outros”. Em Jundiaí os padrões de qualidade do ar monitorados são: MO_{10} , NO, NO_2 , NO_x e O_3 .

Desde os primeiros estudos conduzidos pela CETESB o ozônio troposférico sempre apresentou ultrapassagens dos padrões nacional e estadual. Além disso, ainda que Jundiaí não seja um polo petroquímico ou uma região da indústria canavieira como muitas cidades do interior paulista, as concentrações de ozônio e os registros de ultrapassagens do PQAr vigentes são uma das maiores no estado de São Paulo. De acordo com o registro de ultrapassagens do PQAr do estado de São Paulo, emitido pelo QUALAR², Jundiaí apresenta mais ultrapassagens do padrão estadual quando comparado com diversas cidades fora da RMSP (Quadro 2).

---

² Sistema de Informações da Qualidade do Ar. Disponível em: <http://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/home.do>.

Quadro 2 – Registro de ultrapassagens do PQAr nas estações de monitoramento da CETESB de 14 de outubro de 2008 a 31 de dezembro de 2017, com exceção das estações da RMSP¹.

Estação de Monitoramento	Número de Ultrapassagens			
	PQAr	MI ²	MI3	Mfinal ³
São José Campos	27	49	89	259
Americana	24	59	122	373
Jundiaí	62	118	208	570
Paulínia	103	169	297	751
Paulínia-Sul	55	92	168	426
Piracicaba	53	105	215	632
Cubatão-Centro	29	56	80	198
Cubatão-Vale do Mogi	12	21	34	83
Sorocaba	19	51	97	325
Araraquara	10	35	67	279
Bauru	3	13	36	203
Jaú	11	30	62	260
Catanduva	8	17	35	185
São José do Rio Preto	9	24	70	217
Araçatuba	7	26	58	251
Marília	6	28	69	208
Presidente Prudente	6	22	51	221

Fonte: QUALAR, 2018.

Notas:

¹ Não foram consideradas as ultrapassagens das estações que monitoram ozônio troposférico há menos tempo que Jundiaí, uma vez que não forneceria um quadro representativo do que se pretende expor a respeito da poluição por ozônio no estado de São Paulo.

PQAr: calculado com base na média móvel de 8 horas sendo o valor limite 140 µg/m³.

² Meta Intermediária.

³ Padrão Final.

OBJETIVOS

GERAIS

- a) Verificar o perfil das concentrações de troposférico no município de Jundiaí levando em consideração a exposição da população, utilizando monitores passivos.
- b) Contribuir para o aperfeiçoamento metodológico e uso de sensores de ozônio troposférico de baixo custo.

ESPECÍFICOS

- a) Medir as concentrações de ozônio troposférico em Jundiaí e verificar a variação sazonal.
- b) Avaliar a distribuição do ozônio em Jundiaí considerando o cenário de uso e ocupação do solo para verificar quais regiões são mais favoráveis para a formação de ozônio.
- c) Avaliar variáveis meteorológicas que influenciam na formação de ozônio e no seu perfil sazonal.
- d) Avaliar a representatividade da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB no município para expressar a exposição da população.
- e) Montar um dispositivo de medição de ozônio troposférico de baixo custo e comparar seu desempenho frente ao monitor automático da CETESB.

ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

No Capítulo 1 é apresentado o processo da pesquisa, descrevendo as etapas, a metodologia empregada, os equipamentos utilizados para a realização da pesquisa de campo e o desenvolvimento do produto e os tratamentos estatísticos aplicados nos dados coletados.

O Capítulo 2 contempla a revisão bibliográfica com o objetivo de contextualizar o tema. Iniciou-se abordando a química do ozônio na troposfera. Logo em seguida, são apresentados estudos que foram conduzidos em diversas cidades e regiões de diversos países de modo fornecer um panorama sobre a poluição por ozônio que é constatada em diferentes regiões urbanas e remotas. Depois são abordados os métodos empregados para a amostragem das concentrações do ozônio em ambientes urbanos e áreas remotas. O intuito de descrever essas técnicas é apresentar as características positivas, negativas e particularidades dos métodos. Por fim, com o objetivo de introduzir um histórico da qualidade do ar no município de Jundiaí, foi feita uma revisão bibliográfica documental sobre o que tem sido publicado em relatórios e no sítio eletrônico da CETESB.

O Capítulo 3 refere-se aos resultados e discussão, incluindo o processo de desenvolvimento da pesquisa, as descobertas e as discussões feitas a partir dos conceitos adquiridos com a revisão bibliográfica.

Finalmente, no Capítulo 4 são tecidas as considerações finais abordando os achados, limitações e contemplando recomendações para a extensão de pesquisas futuras e sugestões de medidas governamentais para o controle da poluição atmosférica.

CAPÍTULO 1 – PROCESSO DA PESQUISA

1.1. TIPO DE PESQUISA

Segundo Gil, “é possível classificar as pesquisas em três grandes grupos: exploratórias, descritivas e explicativas” (2002, p. 42). As exploratórias têm como finalidade proporcionar maior familiaridade com determinado problema ou a construir hipóteses. As pesquisas descritivas, conforme aponta Gil, “têm como objetivo primordial a descrição das características de determinada população ou fenômeno ou, então, o estabelecimento de relações entre variáveis”. E as pesquisas explicativas têm como alvo “identificar os fatores que determinam ou que contribuem para a ocorrência dos fenômenos”. Sendo, portanto, o tipo de pesquisa que mais aprofunda o conhecimento da realidade, porque explica a razão, o porquê das coisas.

A presente pesquisa se constitui em descritiva. Quanto aos procedimentos, a presente pesquisa se constitui em levantamento. Gerhardt e Silveira (2009, p. 38) apontam suas características: “conhecimento direto da realidade, economia e rapidez, e obtenção de dados agrupados em tabelas que possibilitam uma riqueza na análise estatística”.

1.2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fim de fundamentar o entendimento sobre o ozônio, foi feita a revisão bibliográfica sobre o tema em questão. Inicialmente, é apresentada a química do poluente e, em seguida, foi feita uma revisão sistematizada sobre os fatores meteorológicos, condições geográficas e influências antropogênicas que estudos produzidos em diversos países constataram.

Para a revisão sistematizada foi utilizado a plataforma *Web of Science*. Foi utilizado o campo “todas as bases de dados”. As palavras-chave escolhidas foram: *atmospheric chemistry; tropospheric ozone; formation*. O período selecionado foi de 2009 a 2018. As categorias selecionadas foram: *meteorology atmospheric sciences; environmental sciences; chemistry physical; physics atomic molecular chemical; engineering chemical; green sustainable science technology; engineering environmental; biophysics*.

1.3. REVISÃO DOCUMENTAL

Com o intuito de dar um panorama da poluição de ozônio em Jundiaí, desde o início das operações da estação de qualidade do ar da CETESB, foi realizada uma revisão bibliográfica documental dos dados e informações disponibilizados pela CETESB nos relatórios emitidos anualmente (<<http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>). Além disso, foram utilizados dados disponibilizados no Sistema de Informações da Qualidade do Ar (QUALAR) (<<http://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/home.do>>), também administrado pela companhia. O tipo dos dados das concentrações do ozônio obtidos no QUALAR foi da média horária de 1h e da média móvel de 8h e são indicados nas figuras em que são apresentados os dados. Os dados meteorológicos (UR, temperatura, DV e VV) também foram extraídos do QUALAR.

1.3.1. INVENTÁRIO DAS EMISSÕES DE POLUENTES EM JUNDIAÍ

A qualidade do ar da região de Jundiaí é determinada principalmente por emissões provenientes de fontes móveis, veículos automotores (CETESB, 2017), mas também existe influência de poluentes emitidos remotamente e transportado por massas de ar, principalmente da Região Metropolitana de São Paulo – RMSP e da Região Metropolitana de Campinas – RMC.

Em decorrência dessa possibilidade de influência levantada pela CETESB foi ajustado um resumo do inventário de emissões locais bem como das regiões metropolitanas de São Paulo e Campinas.

1.3.2. INVENTÁRIO DAS FONTES ESTACIONÁRIAS

A tabela resumo do inventário de emissão das fontes estacionárias explicitando as emissões de Jundiaí foi elaborada com base nos dados constantes do Relatório de Qualidade do Ar no estado de São Paulo (CETESB, 2009). Como são apenas duas fontes estacionárias em Jundiaí e a emissão de poluentes precursores de ozônio é baseada no ano base 2008, não foi feito um gráfico com a evolução das emissões ao longo dos anos dessas fontes e, portanto, foram adotados os valores registrados no último relatório do ano base de 2008.

1.3.3. INVENTÁRIO DAS FONTES MÓVEIS

Na elaboração da tabela resumo do inventário de emissões de Jundiaí, foram utilizados dados das estimativas de emissões de poluentes por fontes móveis (emissões veiculares) com base nos dados constantes do Relatório de Qualidade do Ar no estado de São Paulo (CETESB, 2017).

1.4. MONITORAMENTO PASSIVO DE OZÔNIO

Para as coletas das amostras semanais do ozônio troposférico foram utilizados monitores da marca *Ogawa* que são compostos por uma cobertura de PVC e um corpo cilíndrico de teflon (2 cm de diâmetro x 3 cm). Em cada extremidade do corpo cilíndrico de teflon foram utilizados filtros de fibra de quartzo de 14 mm de diâmetro, com exceção de quatro campanhas que foram utilizados filtros de fibra de vidro em parte das amostras em branco e parte das triplicatas que foram colocadas na estação de monitoramento da CETESB. Todos os filtros foram preparados localmente. A solução utilizada para impregnação da solução foi o nitrito em pH alcalino. Em contato com o ozônio, o nitrito (NO_2^-) reage transformando-se em nitrato (NO_3^-) (CAMPOS *et al.*, 2006). A Figura 4 ilustra os componentes do coletor.

Figura 4 – Esquema dos componentes internos do amostrador passivo.

Extraído de: OGAWA, 2016.

1.4.1. PREPARAÇÃO E ANÁLISE DOS FILTROS

As preparações dos absorventes químicos dos filtros assim como as análises das amostras coletadas foram realizadas no Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (Lapat) do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP (IAG/USP). O intervalo entre a retirada dos filtros em campo e análise laboratorial era de 3 a 4 dias.

Filtros de microfibra de quartzo com 14 mm de diâmetro foram impregnados por meio da adição de 200 µL de solução absorvente, secos à temperatura ambiente em dessecador por 48 horas e armazenados em frasco âmbar em geladeira antes da exposição. A solução de impregnação é composta de nitrito de sódio ($1,50 \times 10^{-1}$ M), carbonato de sódio ($2,00 \times 10^{-1}$ M) e glicerol (1M), dissolvidos em água ultrapura (CAMPOS *et al.*, 2006).

Após cada período de exposição, os pares de filtro dos coletores eram transferidos para um frasco contendo 5 mL de água ultrapura, tipo Milli-Q, e submetido à agitação mecânica por 15 min. O extrato foi filtrado em membrana de 0,22 µm (Millipore®). Os íons nitrato foram analisados em cromatógrafo iônico (*Metrohm Compact IC 761*) equipado com coluna analítica Metrosep ASUPP5 (150 x 4 mm), eluente Na_2CO_3 ($3,2 \times 10^{-3}$ M)/ NaHCO_3 ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e fluxo de 0,7 mL min⁻¹. A detecção foi obtida por detector de condutividade elétrica. A curva analítica foi preparada com concentrações que variaram entre 0,32 a 8,0 µg mL⁻¹. O limite de quantificação do método foi de 0,08 ppm.

1.4.2. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO

A amostragem passiva ocorre por meio da difusão das moléculas do ozônio pelo ar em direção ao coletor. A difusão, segundo Ogawa (2001), ocorre a uma taxa teórica de 21,8 mL min⁻¹. Porém, a fim de se avaliar com maior precisão a concentração local, foi calculada a taxa experimental calculada a partir da fórmula apresentada a seguir, de acordo com Koutrakis *et al.* (1993).

$$S_E = \frac{MV (MW_{\text{O}_3}/MW_{\text{NO}^{-3}})}{C_{\text{TRUE}} t}$$

Onde:

- SE: taxa experimental de coleta de O₃ (cm³ min⁻¹);
- M: concentração de NO⁻³ (µg mL⁻¹);
- V: volume de extração (5 mL);
- MW_i: peso molecular da substância i (µg umol⁻¹);
- C_{TRUE}: concentração de O₃ pela coleta automática (µg cm⁻³);
- t: tempo de exposição (min).

A concentração média de O₃ durante o período de amostragem foi calculada utilizando a equação abaixo.

$$C_{O_3} = \frac{MVK}{t}$$

No qual:

- C_{O₃}: concentração de O₃ pela coleta passiva (ppb);
- M: concentração de NO⁻³ (µg mL⁻¹);
- V: volume de extração = 5 (mL);
- K: constante = 18,09 (µL L⁻¹);
- t: tempo de exposição (min).

1.4.3. LOCAIS DE COLETA

As medições de ozônio foram realizadas em diferentes regiões do município. Para escolha dos locais, os seguintes critérios foram adotados:

A. Áreas urbanas:

- Relevantes em termos de exposição à poluição pela população;
- Razoável segurança para alocação dos monitores passivos;
- Próximo à estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.

B. Área de Preservação Permanente:

- Sem influência direta de poluição atmosférica (de fontes fixas, móveis e incêndios florestais);
- Razoável segurança para alocação dos monitores passivos.

A seguir são descritos os pontos de medição de ozônio. Na Figura 5 é apresentado o município de Jundiaí e destacados os locais em que o ozônio foi monitorado.

- CETESB: localizada no bairro do Anhangabaú na região Oeste do município e próximo ao centro da cidade, a estação de monitoramento da CETESB foi escolhida com o intuito de comparar a medição automática e passiva. Foram alocados amostradores em triplicata em todas as campanhas;
- Região Central: um amostrador;

- Região Norte: um amostrador³;
- Região Sul: um amostrador;
- Região Leste: um amostrador;
- Vetor Oeste: um amostrador;
- Serra do Japi: um amostrador

Figura 5 – Locais no município em que foram dispostos amostradores passivos, entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017, e destaque para as duas principais fontes fixas de emissão de poluentes precursores de ozônio troposférico.

Fonte: Google Earth.

📌 Locais em que foram colocados os amostradores.

📍 Fontes fixas de emissão de poluentes inventariadas nos relatórios de qualidade do ar elaborados pela CETESB.

1.4.3.1. PROCEDIMENTOS PARA COLETA DE AMOSTRAS EM CAMPO

Os amostradores foram instalados a cerca de 2 m de altura do solo em estruturas físicas dos locais como, por exemplo, grades de ferro ao redor dos locais, árvores sem copas largas (tipo paineiras) e postes de iluminação. Em todas as campanhas eram levadas amostras em branco para controle do nitrato residual. As amostras em “branco” eram retiradas apenas no momento de instalação e retirada dos amostradores. Assim como as amostras expostas, as amostras em branco foram analisadas. A Tabela 3 apresenta os dias e locais das coletas realizadas em Jundiaí.

O período de exposição dos coletores passivos correspondeu às estações: primavera (2016), verão (2017), outono (2017) e inverno (2017). As medições foram realizadas

³ O local de amostragem da região norte sofreu mudança na semana 19 de amostragem por conta de uma reforma que ocorreu na residência e impossibilitou a continuidade das coletas. O local substituto localiza-se a menos de 200 m de distância e não existe mudança significativa das fontes de emissão de precursores.

em 26 campanhas, em períodos de 7 dias com um intervalo entre elas de 7 dias, tendo início em 23/09/2016 e terminando em 22/09/2017.

Tabela 3 – Locais e data de realização das campanhas de amostragem passiva entre 23 de setembro de 2016 e 23 de setembro de 2017.

Coleta	Data	Local de Coleta	Coleta	Data	Local de Coleta
1	23-30/9/16	1,2,3,4,5,6,7	14	31/3-7/4/17	1,2,3,4,5,6,7
2	7-14/10/16	1,2,3,4,5,6,7	15	13-20/4/17	1,2,3,4,5,6,7
3	21-28/10/16	1,2,3,4,5,6,7	16	28/4-5/5/17	1,2,3,4,5,6,7
4	4-10/11/16	1,2,3,4,5,6,7	17	12-19/5/17	1,2,3,4,5,6,7
5	18-24/11/16	1,2,3,4,5,6,7	18	26/5-2/6/17	1,2,3,4,5,6,7
6	2-9/12/16	1,2,3,4,5,6,7	19	9-16/6/17	1,2,4,5,6,7
7	9-16/12/16	1,2,3,4,5,6,7	20	23-30/6/17	1,2,3,4,5,6,7
8	6-13/1/17	1,2,3,4,5,6,7	21	7-14/7/17	1,2,3,4,5,6,7
9	20-27/1/17	1,2,3,4,5,6	22	21-28/7/17	1,2,3,4,5,6,7
10	3-10/2/17	1,2,3,4,5,6,7	23	4-11/8/17	1,2,3,4,5,6,7
11	17-24/2/17	1,2,3,4,5,6,7	24	18-25/8/17	1,2,3,4,5,6,7
12	3-10/3/17	1,2,3,4,5,6,7	25	1-8/9/17	1,2,3,4,5,6,7
13	17-24/3/17	1,2,3,4,5,6,7	26	15-22/9/17	1,2,3,4,5,6,7

1: CETESB; 2: Região Central; 3: Região Norte; 4: Região Sul; 5: Região Leste; 6: Vetor Oeste; 7: Serra do Japi.

1.5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para análise e interpretação dos dados coletados foram aplicados métodos estatísticos utilizando o programa STATA, versão 13.1.

1.5.1. ESTATÍSTICA DESCRITIVA

A estatística descritiva é a etapa inicial da análise dos dados coletados. É utilizada para descrever e “sintetizar os dados de uma mesma natureza, permitindo que se tenha uma visão global da variação desses valores, organiza e descreve os dados de três maneiras: por meio de tabelas, de gráficos e de medidas descritivas” (GUEDES *et al.*, [s.d.], p.1). Para melhor apresentar os resultados obtidos, foram utilizadas as três formas, optando sempre pela maneira que melhor se adeque a análise, descrição ou visualização dos dados.

1.5.2. CORRELAÇÃO E REGRESSÃO LINEAR

Para verificar a relação entre os dados das medições das concentrações de ozônio da CETESB e as medições realizadas pelo monitor passivo, foi proposta análise de correlação de Pearson e análise por meio de um modelo de regressão ajustado para verificar

associação entre as duas aferições, controladas pelos efeitos de fatores externos, como as variáveis meteorológicas.

Atendendo aos pressupostos para análise de regressão linear, todas as variáveis apresentavam distribuição com tendência à normalidade, verificadas pelo teste de Shapiro-Wilk ($p > 0,05$). Existia linearidade entre covariáveis e desfecho. Pressuposto de homocedasticidade aceito e avaliado por meio gráfico. Os modelos simples e múltiplos são apresentados por meio de tabelas.

1.5.3. ANÁLISE DE VARIÂNCIA

A fim de analisar os resultados, nesse caso as médias por local de amostragem, foi utilizada a ferramenta ANOVA, que permite testar a diferença entre médias. Para avaliar se há diferença significativa entre as médias, foi adotado um nível de significância de 95%, ou seja, valor p menor que 0,05 para rejeitar a hipótese nula (H_0).

1.5.4. TESTE DE TUKEY

Para verificar se existia diferença entre as concentrações de ozônio nos pontos de monitoramento, foi proposta análise de comparação de médias, com aplicação do Teste de Tukey. A opção deste método levou em consideração o interesse em comparar todas as possíveis relações entre os sete pontos de coleta. Acrescido a este fato, este método possibilita análise mesmo na presença de tamanhos amostrais diferentes.

Depois de identificado o local que apresentou maior divergência com os demais, realizou-se o teste de *Dunnnett* para verificar se esta diferença era mantida para todas as regiões. A apresentação dos resultados de opção foi a construção de um mapa com definição dos pontos de coleta, resultados comprobatórios da diferença (valor $p < 0,05$) e definição de um modelo conceitual a sustentar as diferenças.

1.6. RETROTRAJETÓRIAS DE PARCELAS DE AR (BACKWARD TRAJECTORY)

A fim de investigar as retrotrajetórias de parcelas de ar nos períodos em que as concentrações de ozônio foram mais elevadas em Jundiaí e avaliar a contribuição de fontes externas, foram analisados todos os dados das concentrações de ozônio em Jundiaí dos anos de 2008 a 2017 e selecionados períodos em que as concentrações excederam o PQAr federal em dias consecutivos.

Os dias selecionados para análise das retrotrajetórias foram: 21 a 23 de novembro de 2012; 11 e 13 a 19 de outubro de 2014; e, 16 a 20 de setembro de 2017.

As retrotrajetórias foram calculadas pelo modelo *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT). O HYSPLIT é um dos modelos mais utilizados para avaliar o transporte e dispersão de poluentes atmosféricos, sendo uma das análises mais utilizadas as retrotrajetórias das massas de ar (STEIN *et al.*, 2015).

A versão utilizada do HYSPLIT foi a que está disponível para ser utilizada online no site da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA)⁴. Segundo Stein *et al.* (2015), essa versão só difere do software que pode ser baixado gratuitamente no site por sua interface mais amigável de ser utilizada.

O tipo de trajetória calculada foi a *Ensemble* que fornece um conjunto de 27 trajetórias diferentes de direções e altitudes de transporte de ar. O tempo de cálculo utilizado foi de 72h. Além disso, como um dos objetivos é o transporte de massas de ar para os níveis mais próximos do solo, foram gerados modelos para as altitudes 100, 400 e 1000 m acima do nível do solo (*above ground level* – AGL).

1.7.MONTAGEM E PROGRAMAÇÃO DO DISPOSITIVO DE MEDIÇÃO DE OZÔNIO

A concepção do desenvolvimento do produto é resultado da busca por uma solução que transferisse o conhecimento acadêmico para as mãos de pessoas com pouca qualificação que buscam por soluções e alternativas para problemas diários.

Para tanto, primeiramente foi feita uma busca na literatura para encontrar inspiração para alguma proposta de produto. Encontrou-se um trabalho publicado por Cao e Thompson (2016) em que foi montado e validado um dispositivo de medição individual de ozônio troposférico com um sensor de baixo custo (cerca de US\$ 150,00) montado em um hardware livre (*open source*), a plataforma de prototipagem Arduino.

O monitor foi montado com a placa de programação Arduino UNO R3 e o sensor de ozônio. O sensor mede o poluente por meio de um semicondutor de óxido metálico. Foi programado para coletar amostras de ozônio a cada 60 segundos. O armazenamento dos dados foi feito em um micro cartão de memória SD. Na placa do Arduino foi programado o sensor de temperatura bem como o display para mostrar em tempo real as medições de ozônio e temperatura. Na Tabela 4 são descritos os produtos, seus respectivos valores.

---

⁴ Disponível em: <<https://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl?runtype=archive>>. Acesso em 10 jan. 2018.

Tabela 4 – Componentes utilizados para montagem do monitor automático de ozônio e seus respectivos valores.

Componente	Custo
Kit UNO R3 com cabo USB + Ethernet shield W5100	R\$ 124,89
Sensor de ozônio troposférico	R\$ 61,53
Sensor de temperatura	R\$ 5,76
Display	R\$ 6,61
Caixa plástica (52x85x123mm)	R\$ 17,96
Cartão de memória	–
Fonte de alimentação	R\$ 86,47
Total	R\$ 303,22

O semicondutor de óxido metálico é uma resistência em que sua superfície se encontra uma camada de dióxido de estanho (SnO_2). De acordo com Gertz e Di Justo (2012) a camada de SnO_2 é reativa com qualquer espécie presente na atmosfera, o que resulta na diminuição da condutividade e aumento da resistência. A fim dos sensores serem mais seletivos a uma gama de espécies (porque uma única específica, não é possível), os fabricantes dos sensores adicionam catalisadores. Deste modo, a concentração do poluente é baseada na alteração da resistência do semicondutor que ocorre ao entrar em contato com o poluente.

Apesar de ser uma tecnologia de uso livre ela está gerando movimentos que engajam acadêmicos, setor público e a sociedade⁵, o uso como sensor de ozônio é carente de experimentos dessa natureza por conta da complexidade na calibração. Por conta disso, se constatou uma oportunidade para o desenvolvimento e sua aplicação comparando seus resultados com os dados obtidos pela estação de monitoramento da CETESB, que utiliza a metodologia de ultravioleta, que é consolidada e tem sido adotada como padrão e referência para tecnologias alternativas.

Além disso, outra motivação para a montagem do dispositivo foi que o uso da placa de prototipagem, seja para a mensuração de poluentes ou para criação de soluções domésticas ou industriais, está em ascensão em diversos locais, gerando o acesso e a democratização do conhecimento. E, ao contrário de tecnologias em que o custo de aquisição do instrumento, infraestrutura e instalação são elevados, dispositivos montados em placas de prototipagem são de baixo custo e a aquisição de conhecimento para programá-lo é de fácil acesso por conta de programações de outros projetos estarem disponíveis na Internet, sendo acessíveis aos profissionais de várias áreas.

Para verificar se as concentrações de ozônio eram medidas de maneira similar pelo aparelho da CETESB e o monitor desenvolvido na presente pesquisa, foi testado modelos

⁵ Para maiores informações a respeito de movimentos que tem ocorrido ao redor do mundo, acessar: <<https://airqualityegg.wickeddevice.com/>>; <<http://www.opensense.ethz.ch/trac/>>; <<http://snaq.org/>>.

de regressão. A princípio, modelos de regressão logística pareciam bastante adequados para o objetivo do presente estudo, porém, as variáveis coletadas não correspondiam aos pressupostos para realização do modelo de regressão linear. Desta forma optou-se pelos modelos de regressão quantílica, tendo sido estimada a variação média entre o monitor desenvolvido na presente pesquisa em relação aos valores das medições feitas pela estação de monitoramento da CETESB. Em regressões quantílicas, avaliou-se a relação mediana e os interquartis, no intuito de verificar qual a variação entre os dois monitores, assim como a variação ocorrida no primeiro e terceiro tercil ($Q0,25$ e $Q0,75$). Consideraram-se significantes resultados com valor $p < 0,05$.

1.7.1. PROCEDIMENTOS E CRITÉRIOS ADOTADOS PARA A ESCOLHA DO LOCAL DE TESTE EM CAMPO

A fase de teste em campo foi realizada entre os dias 10 de fevereiro a 3 de março de 2018. Por conta dos componentes elétricos e da necessidade de uma fonte de energia, foi necessário conseguir permissão de uma residência nas proximidades da estação de monitoramento da CETESB⁶.

O local em que foi alocado o monitor de baixo custo fica a 53 m de distância da estação de monitoramento da CETESB. Na Figura 6 pode ser observado o local em que o monitor foi colocado durante o teste em campo. A área escolhida para a exposição do monitor é externa e aberta, contando apenas com uma cobertura.

A coleta dos dados do monitor foi feita a cada minuto. Como os resultados de ozônio coletados pela estação de monitoramento da CETESB são disponibilizados a cada hora, os dados obtidos pelo dispositivo de baixo custo foram agrupados em médias horárias de forma a serem feitas as análises estatísticas para seus resultados com o monitor automático.

---

⁶ *Nos arredores da estação de monitoramento da CETESB não foi possível de alocar o monitor de baixo custo, pois o local não oferecia as condições mínimas necessárias para o funcionamento e segurança do monitor de baixo custo.*

Figura 6 – Residência em que foi realizado o teste em campo do monitor de baixo custo, nas proximidades da estação de monitoramento da CETESB.

Fonte: My Maps.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fim de compreender mecanismos e processos físicos, químicos e meteorológicos que influenciam a formação, dispersão e concentração do ozônio em ambiente urbano, rural e de áreas remotas, foi feita a revisão bibliográfica com base em artigos científicos, trabalhos acadêmicos buscando trabalhos científicos na base de dados *Web of Science*. É feita uma introdução sobre o entendimento geral a respeito das reações químicas envolvendo a formação do ozônio troposférico. Depois são apresentados os trabalhos selecionados da revisão sistematizada em forma de resumo. Com o uso de palavras-chave e filtros foram encontrados 180 trabalhos. Destes 180 trabalhos foram selecionados 29 trabalhos após análise do título e resumo. É também abordado sobre os métodos de medição do ozônio troposférico. Não foram incluídos os métodos de medição vertical e outros empregados em medições na parte superior da troposfera. Por fim, é apresentada uma revisão bibliográfica documental sobre a poluição por ozônio em Jundiaí, que teve como fonte de dados os relatórios feitos pela CETESB e o banco de dados do monitoramento dos poluentes e das variáveis meteorológicas disponibilizados no QUALAR.

2.1. OZÔNIO TROPOSFÉRICO

A atmosfera por ser dividida em várias camadas verticais. A camada mais baixa é a troposfera. A troposfera se estende na superfície terrestre a cerca de 8 km acima das regiões polares e aproximadamente 16 km nas regiões tropicais. A Camada Limite Planetária – CLP é a subcamada mais baixa da troposfera, se estendendo pela superfície a cerca de 1 a 2 km e é fortemente influenciada pelas condições da superfície, sendo prioritariamente onde ocorrem os processos de formação e distribuição do ozônio e, portanto, é onde existe um maior interesse da química do poluente devido os efeitos que ele causa à saúde humana.

De acordo com Lagzi *et al.* (2013),

Ozônio troposférico é apenas 10% da quantidade total de ozônio presente na atmosfera. Apesar disso, essa pequena quantidade de ozônio troposférico tem uma grande importância porque exerce uma importante função na formação fotoquímica da poluição do ar e sua capacidade oxidante próximo a camada superficial da terra.

Ozônio e outros oxidantes, como nitrato de peroxiacetila (PAN) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são formados na atmosfera de áreas poluídas resultantes de reações envolvendo duas principais classes de poluentes precursores, compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Parte das concentrações de ozônio presente na troposfera pode ser proveniente do transporte da estratosfera. De acordo com Wild (2007), esse processo pode ser responsável por 552–762 Tg de ozônio por ano na troposfera, comparado com 3448–5110 Tg/yr da produção fotoquímica.

O monóxido de carbono (CO) é outro poluente importante para a formação do ozônio em áreas poluídas. A formação do ozônio, outros oxidantes e a oxidação de produtos desses precursores, é complexa e não linear envolvendo vários fatores: a intensidade e a distribuição do espectro de luz solar; a mistura na atmosfera e o processo nas nuvens e aerossóis; concentrações de precursores no ar ambiente; e as reações químicas dos precursores. (EPA, 2006).

Apesar de ter a atenção quase que exclusivamente para o ozônio formado em ambientes urbanos e rurais por conta da exposição da população a concentrações elevadas do poluente, há ocorrência do ozônio mesmo em áreas remotas. Segundo Sillman (UNIVERSITY OF MICHIGAN, recurso online), a concentração de fundo (*background*) de O₃ na era pré-industrial era de 10 a 20 ppb, sendo que nos dias atuais é de 20 a 40 ppb em locais remotos do Hemisfério Norte variando de acordo com a latitude e a estação do ano. O autor também menciona que durante episódios de picos de poluição por ozônio em áreas rurais a concentração do poluente pode variar entre 80 a 100 ppb. Já em ambientes urbanos, os picos de ozônio podem variar em 120 a 200 ppb sendo que cidades com um topografia desfavorável pode apresentar picos mais elevados como, por exemplo, Los Angeles e Cidade do México que já registraram 490 ppb. Na camada de ozônio a concentração da molécula é de 15000 ppb (IARC, 2016).

2.2. FORMAÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO

Na troposfera, a formação do O₃ é iniciada com a oxidação do óxido nítrico (NO) para dióxido de nitrogênio (NO₂) por radicais orgânicos (RO₂) ou hidroperóxidos (HO₂). De acordo com Bozem *et al.* (2017), a formação do RO₂ é iniciada pela oxidação do CO e COVs pelo radical OH:

Os radicais HO₂, CH₃O₂, RO₂ reagem com o NO para produzir NO₂:

A fotólise do NO₂ produz NO e um átomo de oxigênio O(3 P),

que reage com oxigênio molecular para formar o O₃. Uma molécula de ar reage com a molécula de O₃ formada, removendo o excesso de energia para permitir que ele se estabilize.

NO e O₃ reagem para formar, novamente, NO₂:

Esta reação é responsável por diminuir o O₃ próximo de fontes de NO (p. ex., avenidas com fluxo de veículos automotores) especialmente durante a noite. A produção líquida do O₃ ocorre quando outras moléculas do CO, CH₄, hidrocarbonetos não metano (HCNM) ou alguns COVs levam a formação de espécies de radicais reativas que convertem NO para NO₂ sem a participação do O₃

O processo de formação do O₃ é apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema da formação fotoquímica do ozônio na troposfera.

Extraído de: Lagni *et al.* (2013).

De acordo com a EPA (2006, p. 108)

“COVs se referem a todos compostos que contém carbono na atmosfera, de origem biogênica e antropogênica, excluindo CO e dióxido de carbono (CO₂). As classes de COVs importantes para

⁷ M=molécula de ar.

a formação fotoquímica do O₃ inclui alcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos, compostos carbonilos (por exemplo, aldeídos e cetonas), álcoois, peróxidos orgânicos e compostos orgânicos halogenados (por exemplo, halogenetos de alquila). ”

Dentro desse conjunto, estão inseridos compostos com uma ampla gama de propriedades químicas e tempo de vida. O isopreno, por exemplo, tem uma vida atmosférica de aproximadamente uma hora, enquanto o metano (CH₄) tem uma vida atmosférica de cerca de uma década. Vasconcellos (2009, p.3) ressalta que os compostos que estão dentro do conjunto precisam ter “pressão de vapor maior de 10 Pa à 25°C, temperatura de ebulição acima de 260°C à pressão atmosférica e ter no máximo 15 átomos de C”.

COVs apresentam características distintas, o que confere uma capacidade de formar O₃ diferente a depender do composto. Por conta disto, os COVs são classificados com base na sua capacidade de gerar O₃. Não há consenso sobre a taxa potencial na formação do O₃, porém, a escala mais utilizada é o *Photochemical Ozone Creation Potential* (POCP ou Potencial Fotoquímico de Criação do Ozônio – PFCO). (EPA, 2006; JENKIN; DERWENT; WALLINGTON, 2017).

Em áreas urbanas, todas as classes de COVs são importantes para a formação do O₃ assim como o CO. Em áreas não urbanas e com ampla cobertura vegetal, compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) tendem a ser os principais contribuintes para a formação do O₃. Os COVBs são emitidos durante o crescimento e reprodução das plantas e árvores. Uma das funções dos compostos é aumentar a tolerância ao calor e ao estresse oxidativo que as plantas e as árvores sofrem. Além disso, eles impedem a colonização de agentes patogênicos após ferimentos e impede algumas ações dos insetos. A produção e emissão dos COVBs variam de acordo com a condição ambiental, ou seja, temperatura, precipitação, UR, radiação solar, dióxido de carbono (CO₂) além de fatores biológicos, são fatores determinantes para o processo. (JAARS *et al.*, 2016).

Em áreas remotas o CH₄ e o CO são os principais precursores para a formação do O₃. O CO também desempenha um papel importante na formação do O₃ em áreas urbanas. A oxidação dos COVs se inicia principalmente pela reação com radical hidroxila (OH[•]). A fonte dos OH[•] na atmosfera é a reação de átomos de O eletronicamente excitados (O (1 D)). Em áreas poluídas podem ser fontes significativas de OH[•] a fotólise de aldeídos (p. ex., HCHO), do ácido nitroso (HNO₂) – no caso ele também é importante em áreas rurais – e do peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O ácido nitroso é a principal fonte de radicais em diversas metrópoles ao redor do mundo (YUN *et al.*, 2017). O O₃ pode rapidamente oxidar alcanos; e, no período noturno, quando eles são mais abundantes, radicais de NO₃ também oxidam alcenos (ELSHORBANY *et al.*, 2010). Em ambientes costeiros e outros ambientes, radicais de cloro (Cl) e bromo (Br) podem também iniciar a oxidação de COVs. Além disso, fenômenos naturais afetam a formação do O₃ como, por exemplo, relâmpagos e as monções do verão do leste asiático (LI *et al.*, 2018; TOST, 2017).

De acordo com a EPA (p.109, 2006),

“os ciclos fotoquímicos que levam a oxidação de hidrocarbonetos (HC) para a produção de O₃ são melhores compreendidos

quando se considera a oxidação do CH₄, estruturalmente o COV mais simples. O ciclo de oxidação do CH₄ serve como um modelo para a química de ambientes limpos ou sem poluição (embora esta seja uma simplificação por conta de que a vegetação lança grandes quantidades de COVs complexos, como o isopreno, na atmosfera). Em atmosferas poluídas o princípio químico é o mesmo”.

O CH₄ é emitido para atmosfera como resultado de atividades anaeróbicas microbiológicas em pântanos, plantações de arroz, digestão de ruminantes, aterros sanitários, mineração e combustão de combustíveis fósseis. O principal processo de remoção do CH₄ é por meio de reações com o radical OH, sendo que o CO participa no processo final de oxidação do CH₄. (EPA, 2006).

A busca pela compreensão da formação do ozônio é conduzida em diversas localidades do mundo. A compreensão das fontes de emissão de poluentes atmosféricos primários, características geográficas e as reações químicas envolvidas no processo de formação, transporte, depleção e dispersão do ozônio são objeto de pesquisa desses trabalhos. A seguir são apresentados resumos de trabalhos científicos que investigaram fontes de emissão, características geográficas e reações químicas que contribuem para os níveis de ozônio troposférico em diversas localidades ao redor do mundo. Os resumos estão agrupados em categorias.

- *Formação do ozônio troposférico em áreas urbanas*

Elshorbany et al. (2009) investigaram quais poluentes mais contribuem para a formação do O₃ em Santiago e alternativas para o controle da poluição atmosférica. Santiago está entre as cidades que enfrentam níveis de poluição por O₃ elevadas por conta da geografia única e seu impacto na ventilação e dispersão dos poluentes atmosféricos. Esses fatores, aliado a altas temperaturas e emissão de precursores, em determinadas estações do ano, favorecem a formação do O₃. Os autores observaram que o propeno foi o principal precursor durante o período diurno enquanto que durante todo dia foram o 1,3,5-trimetilbenzeno, tolueno, o-xileno e 2-metil-2-butenos. O estudo concluiu que a nível local, a melhor opção é controlar a emissão de COVs por conta de existir uma maior sensibilidade local quando é aumentada a emissão de NO_x.

Da Silva et al. (2016) avaliou os COVs nas áreas urbanas próximas a Floresta da Tijuca no Rio de Janeiro, a fim de quantificar a contribuição que o isopreno exerce na formação do O₃ troposférico. Uma vez que os arredores da Floresta da Tijuca apresentam intensa circulação de veículos, a atmosfera local é abundante em NO_x e, portanto, os níveis COVs desempenham um papel importante na formação do O₃. Apesar de ter representado apenas 3% da massa total de COVs no ambiente estudado, o exerceu uma contribuição de cerca de 7% para a formação de O₃.

Desde a Reforma Econômica Chinesa em 1987, a China tem apresentado aumento dos níveis de O_3 . Como resposta a esse problema ambiental, foram lançados programas (por exemplo, *Air Pollution Prevention and Control Action Plan*, *The 12th Five-Year Plan on Air Pollution Prevention and Control in Key Regions*) e medidas com o objetivo de conter os níveis dos poluentes. Todavia, as concentrações de O_3 continuam a crescer, principalmente, no verão e outono. **Hu e Xie (2017)** estimaram o potencial de formação de O_3 de diferentes COVs, sendo que o xileno, etileno, formaldeído, tolueno e propeno foram as cinco espécies com maior potencial de formação do O_3 na China. As principais fontes de emissão dessas espécies são os veículos, processos industriais e a combustão dos biocombustíveis. De acordo com este estudo, medidas para conter o O_3 combatendo a emissão dos COVs são mais efetivas nas principais regiões urbanas da China por estas serem, possivelmente, sensíveis aos COVs.

Jia et al. (2017) analisaram as concentrações de O_3 e a relação com as concentrações de $MP_{2,5}$ com dados de 2013 a 2015 em Nanjing, uma megacidade localizada no leste da China. Foi observada relação positiva (0,40) durante o verão (junho, julho e agosto). Isso possivelmente ocorre porque altas concentrações do O_3 , em um ambiente altamente oxidativo, levam a formação de partículas secundárias que resultam no aumento dos níveis de $MP_{2,5}$. No inverno a correlação foi negativa (-0,16) devido as partículas aumentarem a dispersão da luz solar e resultar em taxas menores de formação do O_3 .

Lu et al. (2017) analisaram a contribuição dos COVs para a formação do O_3 durante o outono em Wuhan, China. Uma vez que a China tem diversas cidades que se desenvolveram de maneira exponencial nas últimas décadas (e Wuhan está entre as dez maiores da China) e a poluição atmosférica foi e tem sido uma das consequências indesejadas desse processo, os autores buscaram compreender quais moléculas são mais determinantes para o processo de formação de O_3 na região além de fatores regionais que também podem contribuir para isso. Os alcenos apresentaram maior importância na formação do O_3 (aproximadamente 45%). O ácido nitroso (HONO) desempenhou um papel importante na capacidade de oxidação da atmosfera, sendo que sem a presença dele, estimou-se que a taxa de produção do O_3 diminuiria em 31%, além de afetar significativamente outros radicais. Outro fator local que exerce um papel importante na química do O_3 são as queimadas em áreas agrícolas, que no período da realização do estudo ocorreram em mais de 500 locais. Quando os poluentes emitidos pelas queimadas foram retirados do modelo matemático, foi observada uma diferença de 18% (ou 2,9 ppb) na taxa de produção do poluente. Outra observação feita foi com relação à medida que seriam mais efetivas no controle da formação do O_3 . Neste caso, o controle dos COVs seria mais efetivo, enquanto que o controle do NO_x e do COVs não resultaria em efeitos significativos.

Yun et al. (2017) analisaram o HONO em um cânion urbano na cidade de Hong Kong. Os cânions urbanos formam microambientes com condições meteorológicas peculiares e

um local em que circulam veículos que emitem grandes quantidades de poluentes. A concentração média do HNO_2 durante o dia no Cânion estudado foi de 3,91 ppb e 2,86 ppb durante a noite. A fotólise do HONO contribuiu para 86,5% da taxa de produção de radicais primários e sendo observado que ele foi importante para a produção líquida de NO_2 e O_3 nos dias em que foram registrados ventos mais calmos e as concentrações do O_3 estavam baixas.

Zhang et al. (2017) avaliaram o impacto do ácido nítrico (HONO) e do cloro de nitrila (ClNO_2) nas concentrações de O_3 durante o verão na China com o objetivo de melhorar a previsão das concentrações de O_3 . Ademais das reações envolvendo NO_x para a formação do O_3 troposférico, o HONO e ClNO_2 são moléculas que durante o dia tem um efeito significativo na formação do O_3 em regiões poluídas. HONO pode ser formado durante o dia por reações do NO_2 , enquanto que o ClNO_2 é formado no período noturno por intermédio de reações envolvendo N_2O_5 e partículas contendo cloro. Reações posteriores envolvendo o HONO e ClNO_2 resultam na produção de radicais. Essas moléculas resultam na formação de radicais peróxidos que, conseqüentemente, aceleram o ciclo de oxidação na atmosfera. Com o modelo criado os autores observaram que o HONO tem um impacto nas concentrações de O_3 nas Planícies do Norte da China (PNC), no Delta do rio Yangtze (DRY) e no Delta do Rio das Pérolas (DRP) aumentando as concentrações em 11,5% a 13,5% (ou 2,9 a 6,5 ppb) no nível da superfície e 10,9% em maiores altitudes da CLP. O ClNO_2 mostrou uma maior influência acima dos 300m acima do nível da superfície nas Planícies do Norte da China (PNC) e no Delta do rio Yangtze (DRY).

Yang et al. (2018) tiveram como objetivo avaliar a contribuição dos carbonilos na poluição em Pequim, no verão de 2008. A formação dos carbonilos se deu principalmente de forma secundária, sendo que a oxidação dos alcenos foi a principal rota de formação do formaldeído (HCHO) e do acetaldeído (CH_3CHO). Os autores concluem que, em ambientes como o de Pequim, a forma para diminuir a poluição por O_3 é o controle da emissão de COVs, especificamente os alcenos.

Jianzhong et al. (2012), revisaram estudos sobre a química atmosférica da China e observaram que:

- Em Xangai, a primavera é o período em que as maiores concentrações de O_3 são registradas enquanto que os picos de CO e NO_x são mais frequentes no inverno. No caso dos COVs aparentemente não há variação sazonal e a formação do O_3 é limitada pelos COVs.
- “Efeito final de semana” foi observado em distritos de Xangai.
- Em Pequim e na parte Ocidental da China, a formação do O_3 é limitada por COVs, sendo mais sensíveis aos níveis de NO_x nas áreas mais afastadas do perímetro urbano.
- O transporte de massas de regiões distantes é um fator importante na distribuição do O_3 e seus precursores nas áreas urbanas da China. Essa verificação foi feita

após análise do monitoramento da qualidade do ar antes, durante e após os Jogos Olímpicos de 2008.

- Na Região do Delta do Rio das Pérolas, que agrupa diversas megacidades, as concentrações mais baixas de O_3 são registradas no verão enquanto que as mais elevadas são no outono. Além disso, COVBs são importantes precursores para a formação de O_3 na região.

Pires (2012) analisou as concentrações de O_3 em Londres (Inglaterra), Porto (Portugal) e Lisboa (Portugal) durante dias de semana e nos finais de semana. Nos três locais, a diferença entre os períodos foi registrada na primavera, sendo a estação em que foram observadas as maiores concentrações do poluente. De acordo com o autor, a relação do O_3 é limitada pelas emissões de NO_x , que durante a semana são maiores por conta do fluxo de veículos e no final de semana são menores resultando na diferenciação entre os dois períodos. A correlação entre o O_3 e NO_2 obtida foi negativa em todos os locais porque ocorrem reações entre espécies intermediárias que reagem com o NO_2 e formam O_3 . Porém, em Porto e Lisboa, no período da tarde durante a primavera e verão, a correlação foi positiva (0,79) por conta da maior incidência de radiação solar.

Xing et al. (2017) avaliaram o impacto dos aerossóis na formação e diminuição das concentrações de O_3 em diferentes regiões da China. De acordo com os resultados, os aerossóis podem reduzir as concentrações de O_3 em até $39 \mu g/m^3$ durante o inverno e aumentar em até $4 \mu g/m^3$ no verão. Durante o inverno, a fotólise é o fator determinante para a diminuição da formação do poluente, uma vez que os aerossóis influenciam na dispersão e absorção da luz solar, influenciando desta forma na temperatura. No verão, a dinâmica da atmosfera é determinante ao influenciar na temperatura, taxa de fotólise, transporte, dispersão, deposição e remoção de poluentes. De acordo com as simulações realizadas no estudo, a redução dos níveis dos aerossóis na atmosfera resultaria, provavelmente, no aumento do O_3 durante o inverno ao aumentar a taxa de fotólise e reduziria a formação do poluente durante o verão ao aumentar a ventilação na atmosfera. Todavia, o estudo observa que as concentrações de O_3 e dos aerossóis nos locais de estudo são diretamente influenciadas pelos níveis de NO_x e que, portanto, diminuindo as emissões deles, obtém-se melhora na qualidade do ar em geral.

- *Formação do ozônio troposférico em áreas remotas*

Ye, Heard e Whalley (2017) avaliaram as reações químicas envolvendo NO_x que contribuem para a formação do O_3 . De acordo com os autores, os modelos globais utilizam níveis do NO_x na atmosfera que muitas vezes não são semelhantes ao que de fato, é observado *in loco*. Essa dificuldade se expressa com maior intensidade em locais em que a disponibilidade de NO_x é baixa. O estudo demonstrou que para melhorar os modelos globais, a fotólise do nitrato particulado na restauração do NO_2 e, consequentemente, a for-

mação do O₃ deve ser considerada, além de ressaltar a necessidade de análises em ambientes urbanos e rurais já que o estudo foi conduzido em Cabo Verde, uma área remota sem influência direta de fontes antrópicas.

- *Influência de fenômenos naturais para as concentrações de ozônio*

A fim de melhorar a compreensão sobre os processos químicos que ocorrem nas plumas de incêndios florestais, contribuir para melhores estimativas dos fatores de emissão e, conseqüentemente, construção de modelos mais acurados, **Alvarado et al. (2010)** realizaram medições do ozônio troposférico com aeronave em 2008. Apesar de ter apresentado clara evidência em outros estudos, os pesquisadores não encontraram uma clara evidência da formação do ozônio nas plumas produzidas por incêndios em florestas boreais.

Hu, Fuentes e Zhang (2010) estimaram o transporte e a variação do O₃ troposférico associados à convecção úmida tropical profunda em Kawsara, Senegal. Este tipo de fenômeno é responsável por redistribuir os gases na atmosfera, com o efeito predominante do transporte de massas de ar da camada limite atmosférica (CLA) para as partes mais altas da troposfera. Os resultados do estudo indicaram que o transporte vertical reduziu o O₃ em 50% (50 ppbv) na atmosfera superior (12-15 km) e aumentou do O₃ em 39% (10 ppbv) na atmosfera inferior (<2 km) na área impactada pela convecção. Uma vez na troposfera inferior, a duração do ozônio diminuiu devido ao aumento da deposição seca e dos sumidouros químicos. A redistribuição do O₃ troposférico modificou substancialmente a formação de radicais hidroxílicos na superfície.

Alvarado et al. (2015), buscaram compreender as reações que ocorrem em um incêndio florestal para que ocorra a formação do O₃. De acordo com os autores, a queima de biomassa é uma das principais fontes de gases traço e partículas e apenas 30 a 50% das reações que levam a formação do O₃ em incêndios é que são conhecidas. Alguns estudos apontam um aumento de 3,8 a 32 ppb nas plumas de incêndios. A variação do tempo de vida das plumas também é um fator significativo. Até dois dias, pesquisadores encontraram um aumento de $2,0 \pm 0,8\%$, enquanto que plumas com mais de 5 dias podem apresentar um aumento de $55 \pm 29\%$ nas concentrações de O₃. Em algumas regiões a formação e depleção do O₃ não são observadas, como no caso de regiões boreais. Estima-se que os incêndios florestais contribuam com 170 Tg de O₃ por ano, ou 3,5% da produção mundial de O₃ troposférico.

Shu et al. (2016) analisaram a poluição por O₃ na região do Delta do Rio Yangtze durante os dias 7 a 12 de agosto de 2013, quando o Tufão Utor atingiu a região. A fim de analisar os processos atmosféricos individuais que participaram da formação, dispersão e depleção do O₃ durante o período, foi utilizado o modelo de Qualidade de Ar Multiescala e aplicada a análise de taxa de processo integrada. De acordo com o estudo, a difusão vertical juntamente com química em fase gasosa foram fatores que contribuíram significati-

vamente no processo de formação do poluente na região, 20 ppbv h⁻¹ e 10 ppbv h⁻¹ respectivamente. O deslocamento horizontal das massas de ar e a deposição seca foram fatores que contribuíram para a diminuição das concentrações de O₃ durante o período.

Tost (2017) avaliou o impacto dos relâmpagos na disponibilização de NO_x. De acordo com simulações do estudo, os relâmpagos contribuem em 22% para o aumento nas concentrações de O₃ na troposfera. Nas partes mais altas da troposfera a contribuição dos relâmpagos chega a aproximadamente 27%, porém, a influência dos relâmpagos é ocorre principalmente nas baixas latitudes.

- *Emissão natural de COVs e a influência nas concentrações de ozônio*

Kuhn et al. (2010) avaliaram o impacto das emissões biogênicas na região de Manaus para formação do O₃. A floresta amazônica emite grandes quantidades de COVBs – principalmente o isopreno – e o regime da formação e depleção do O₃ é limitado pela quantidade de NO_x. Desta forma, os autores chamam a atenção que o controle das emissões de NO_x de determinadas fontes (como, por exemplo, a usina de geração de energia elétrica de Manaus) resultariam na melhoria da qualidade do ar. Além disso, o estudo observou que, a produção do poluente em Manaus, se estende a localidades mais distantes que 100 km.

Kim et al. (2013) avaliaram a contribuição dos COVBs nas concentrações de O₃ em uma floresta nos arredores da Região Metropolitana de Seul (Coreia do Sul). Em um dos dias analisados, os COVBs foram responsáveis pela produção de 5 a 30 ppb de O₃, da concentração que variou entre 20 a 130 ppb. O isopreno e o monoterpeno foram os principais compostos durante o processo de formação do O₃.

Jaars et al. (2016) analisaram o potencial de formação de O₃ dos COVBs em uma região da África do Sul em que a vegetação natural é formada basicamente por pastagens. Foi concluído que na região o isopreno e os monoterpenos: α -pineno, p-cimeno, limoneno e terpinoleno tiveram a maior contribuição para o potencial de formação de O₃. O α -pineno e o limoneno apresentaram as maiores taxas de reação com o O₃, enquanto que o isopreno apresentou contribuições relativamente pequenas para a depleção de O₃. Limoneno, α -pineno e terpinoleno tiveram as maiores contribuições para a reatividade de OH dos COVBs. No que diz respeito a espécies que são fontes potenciais de emissão dos compostos na região, as plantações de milho e girassol são as principais.

Bonn et al. (2018) com o objetivo de avaliar diferentes espécies de árvores, apontar quais delas contribuem menos para a formação de O₃ com COVBs emitidos e que, por isso, são mais adequadas para ambientes urbanos, compararam dois grupos distintos de árvores. O primeiro grupo reunia árvores que emitem maiores quantidades de isopreno (*Robina pseudoacacia*, *Quercus robur* e *Populus tremula*) e o outro grupo monoterpenos (*Fagus sylvatica*).

tica, Magnolia virginiana e Viburnum lantana). O primeiro grupo apresentou maior contribuição na formação do poluente, enquanto que o outro grupo contribui para taxas menores.

- *Influências exógenas para as concentrações de ozônio*

A fim de investigar a origem do O₃ na Europa e influência da América do Norte e Ásia, **Derwent et al. (2015)** procuraram compreender o ciclo sazonal do poluente, analisar se o O₃ da camada mais baixa da troposfera é de origem estratosférica ou troposférica, e onde a produção fotoquímica ocorreu. Os pesquisadores observaram que a entrada de O₃ estratosférico para a troposfera corresponde a 3 a 5 ppb em toda Europa. As regiões do Oriente Médio, outras partes da Ásia e do Oceano Pacífico, contribuíram com 6 a 8 ppb. A formação intercontinental de O₃ e o transporte de regiões tropicais contribuíram com cerca de 4 ppb. A América do Norte foi a região que mais contribuiu para os níveis de O₃ na Europa, cerca de 20 ppb entre os meses julho a dezembro.

Lelieveld et al. (2009) buscaram compreender a variação do O₃ no Golfo Pérsico ao longo do ano, contribuições exógenas bem como das fontes locais que contribuem para a formação do O₃. Em 2006, a região do Golfo foi uma das regiões que registraram as maiores concentrações de O₃ juntamente com o Mediterrâneo, norte da China e Índia. A região é afetada principalmente pelas emissões de precursores do Mediterrâneo e do Oriente Médio por ser uma área de convergência da poluição proveniente de longas distâncias. Por conta disso, medidas de controle da emissão de precursores são limitadas e, portanto, dependentes do controle de precursores de outras regiões.

2.3. MÉTODOS DE MEDIÇÃO DO OZÔNIO

As medições das concentrações de ozônio na atmosfera podem ser realizadas mediante duas metodologias: passiva e automática. O método passivo é baseado no transporte por meio das moléculas do ar ambiente por meio da difusão molecular e, por isso, não necessita de energia elétrica. Os equipamentos que medem o ozônio de modo automático utilizam energia elétrica para funcionar e são utilizadas bombas para puxar o ar ambiente para ser analisado pelo equipamento. Além disso, existe também o biomonitoramento para avaliar a qualidade do ar, em que são utilizadas plantas e/ou animais. Essa técnica não será abordada no presente trabalho.

A seguir são descritas as características das metodologias passiva e automática.

2.3.1. MEDIÇÃO AUTOMÁTICA DO OZÔNIO

Conforme Martínez e Romieu (1997 *apud* IEMA, 2014),

A medição automática do ozônio é feita com instrumentos que se baseiam nas propriedades físico-químicas dos poluentes. A amostra é analisada em tempo real através de métodos óptico-

eletrônicos como absorção de ultravioleta ou infravermelho, fluorescência, quimiluminescência, etc. Além da análise imediata, estes monitores se diferenciam pela confiabilidade, acurácia, alto custo e requerem alto padrão de manutenção, operação e controle de qualidade de procedimentos.

Alguns equipamentos automáticos seja UV ou quimiluminescência, ainda que operem em temperaturas mais extremas, geralmente operam de forma mais adequada em temperaturas dentro da faixa dos 20 a 30°C. Monitores ativos também fornecem as médias das concentrações de ozônio em períodos que podem ser de 10s a 1 minuto, em concentrações de 0 até 0,5 ppm (alguns chegam a 1 ppm).

A seguir são descritas as duas metodologias utilizadas por monitores automáticos, ressaltando suas características positivas e limitações.

Quimiluminescência

Os monitores de quimiluminescência são estabelecidos por algumas agências ambientais dos países como o método de referência (p. ex., EPA e IBAMA), porém os monitores de UV são preteridos (EPA, 2006). Leston *et al.* (2005) argumentam que essa preferência se dá por conta da maior facilidade de operá-los. De acordo com a EPA (2014), os monitores automáticos de quimiluminescência:

Requerem um suprimento constante de etileno para operação contínua. O etileno é um gás que é armazenado em cilindros de gás de alta pressão e é inflamável e explosivo. Um cilindro de gás grande é necessário para operação prolongada, e o uso de tais cilindros de gás é restrito a um local externo ou totalmente impossibilitado em alguns locais potenciais de monitoramento, tornando o uso dos analisadores [...] algo inconveniente, se não problemático, pelo menos em muitos potenciais locais de monitoramento.

Além disso, a agência norte-americana alega que muitas empresas que fabricavam os equipamentos interromperam a produção e vem tornando o uso dos equipamentos de quimiluminescência algo impossível de ser realizado – tanto que não há nenhum equipamento de quimiluminescência em atividade no EUA.

O mecanismo geral da reação para a quimiluminescência do etileno geralmente ocorre de acordo com a equação abaixo:

A reação gera formaldeído ativado eletronicamente que emite energia luminosa no espectro de ondas visível (380 nm a 550 nm) de UV e íons de hidróxido que emitem energia luminosa visível na porção infravermelha do espectro (550 nm a 800 nm). O número de fótons emitidos durante a reação é diretamente proporcional à quantidade de

ozônio presente no ambiente. Quando uma amostra de ar contendo (ou não) ozônio é introduzida na câmara de mistura do analisador/célula de reação, os fótons emitidos (se houver) são contados por um tubo fotomultiplicador, com sua resposta centrada em 440 nm, depois a contagem é convertida em concentração de ozônio por um algoritmo de um software. (EPA, 2014).

A agência norte-americana ressalta a que o método de quimiluminescência com o uso do etileno não sofre interferências, tanto de fatores meteorológicos como de outros poluentes, o que lhe confere confiabilidade e precisão. Todavia, de acordo com as análises comparativas entre monitores UV e de quimiluminescência sob o efeito dos níveis da UR, realizadas por Kleindienst *et al.* (1993), os monitores de quimiluminescência apresentaram superestimação de, aproximadamente, 3% conforme os níveis de UR aumentavam, enquanto que os monitores de absorção UV não apresentaram os mesmos resultados. Os erros dos monitores de quimiluminescência podem chegar a 13 ppb em temperaturas acima de 30°C e UR acima de 60%.

A desvantagem do equipamento, como apontada anteriormente, é que ele requer o suprimento constante de etileno, que é perigoso, inflamável, potencialmente um gás explosivo e necessita ser armazenado em cilindros em alta pressão.

Fotometria UV

Amplamente utilizados em estações de monitoramento, monitores que utilizam medições fotométricas ultravioleta estão disponíveis desde a década de 1980. Esses equipamentos não necessitam de um fornecimento de gás e nenhum reagente, o que o torna mais conveniente de ser utilizado. (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; EPA, 2014).

A determinação do ozônio se dá por meio da medição da atenuação da luz ao ser absorvida pelo ozônio presente na célula de absorção no comprimento de onda de 253,7 nm. A concentração do ozônio geralmente é determinada em duas etapas em que a luz passa pela amostra de ar e (I) é comparado com a intensidade de luz passando por uma amostra similar de ar em que o ozônio foi removido (I_0). A razão dessas intensidades de luz fornece a quantidade de luz absorvida em ondas de 253,7 nm, e a concentração de ozônio na amostra é determinada pela lei de *Beer-Lambert*, apresentada na equação a seguir. (NIAR, 2001).

$$I / I_0 = \exp (-acd)$$

Onde:

- I_0 é a intensidade da luz medida sem ozônio na amostra de gás;
- I é a intensidade da luz medida com ozônio na amostra de gás;
- a é o coeficiente de absorção de ozônio a 253,7 nm ($1,44 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{mg}$);
- c é a concentração em massa de ozônio em mg / m^3 ;
- d é o comprimento do caminho óptico em m.

Alguns equipamentos realizam a etapa I e I₀ de forma alternada, enquanto que outros equipamentos possuem duas células de absorção que realizam essas etapas de forma separada. O ar zero (I₀) para a medição de referência é normalmente obtido com dióxido de manganês, palha de prata aquecida ou gás de óxido nítrico para “limpar” ozônio da amostra enquanto preserva outras substâncias no ar de amostra que absorvem a 254 nm, para evitar seus efeitos no cálculo da razão das duas etapas.

As vantagens de monitores que fazem análise do O₃ pela absorção do UV quando comparados com aqueles de quimiluminescência são diversas, entre elas é a operação sem a necessidade do suprimento de gases ou reagentes, a compactação dos equipamentos, facilidade de instalação e, portanto, melhores condições na operação.

As desvantagens desses tipos de equipamentos é que, de acordo com a EPA, eles sofrem diminuição do desempenho e confiabilidade na retirada do ozônio no ar zero em condições ambientais em que ocorre a mudança da UR. A agência ressalta o mesmo que Kleindienst *et al.* (1993) ressaltaram no início da década de 1990, ou seja, que produtos aromáticos de reações fotoquímicas podem interferir em 1 a 2 ppb nas medições de equipamentos de absorção de UV, principalmente em ambientes urbanos ricos nessas substâncias.

A calibração desses equipamentos é um desafio, pois envolve um procedimento delicado que necessita de dois equipamentos bem caros e com alta complexidade de operação. O primeiro é o gerador de ozônio e um fotômetro de calibração UV. Além disso, o fotômetro de calibração UV deve ser calibrado junto a outro equipamento, o fotômetro de UV NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Os equipamentos adquiridos no NIST acabam por serem verificados periodicamente pelo próprio instituto ou, alternativamente, esses equipamentos podem ser verificados por um calibrador primário que fora calibrado contra um equipamento NIST⁸. (NIAR, 2001).

2.3.2. MEDIÇÃO PASSIVA DO OZÔNIO

Amostragem passiva é bem menos custosa, tanto em termos monetários quanto em relação à capacitação e manutenção técnica. Seu uso pode ser complementar aos monitores automáticos – que são definidos como os métodos de referência – uma vez que não é necessária a construção de uma estrutura física com temperatura controlada para ele ser mantido durante o período de monitoramento; identificação de locais com concentrações de ozônio elevada; e, avaliação da exposição individual. (VARNS *et al.*, 2001; SARI; İNCECIK; OZKURT, 2016).

---

⁸ Em uma visita feita na Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em 2016, um dos técnicos informou que o valor do equipamento utilizado para calibração é, cerca de, 100 mil reais. Com relação ao equipamento NIST, esse mesmo técnico, responsável por fazer a calibração dos equipamentos informou que a agência de São Paulo é a única instituição do Brasil que possui o equipamento para a calibração dos amostradores automáticos. De acordo com a NIAR, em 2001, havia somente três unidades do equipamento na Europa.

Os amostradores passivos podem ser dispostos no ambiente a fim de monitorar as concentrações de ozônio por períodos de um dia até um mês. De acordo com o Comitê Europeu de Padronização (tradução livre), o amostrador passivo é definido como:

Um dispositivo que é capaz de amostrar gases ou vapores da atmosfera em uma taxa controlada por processos físicos como a difusão dos gases através de uma camada de gases estática ou um material poroso e/ou permeável por uma membrana, mas que não envolve um movimento ativo do ar para o dispositivo.

A qualidade dos dados coletados por amostradores passivos é confirmada pela Lei de Fick, porém, só é validada quando são cumpridos rigorosamente alguns pré-requisitos. De acordo com Carmichael *et al.* (2003), o amostrador deve estar protegido por um material inerte com a finalidade de evitar interferências nas concentrações do poluente. Além disso, a qualidade é melhor quando o tempo entre a preparação dos filtros e a amostragem é menor, pois evita a transformação da solução do filtro em outro poluente. A proteção do amostrador tem a finalidade de evitar interferências em momentos turbulentos de difusão e convecção (CARMICHAEL *et al.*, 2003; KOUTRAKIS *et al.*, 1993).

O uso de amostradores passivo é usado em diversos estudos para o monitoramento de diversos locais em uma mesma região e, principalmente, áreas remotas e de difícil acesso, em que os custos aumentariam com amostradores automáticos (COX; MALCOLM, 1999). Além disso, diversos estudos comparam as medições de amostradores automáticos e passivos.

Carmichael *et al.* (2003), com o intuito de verificar a viabilidade de formar uma grande rede de monitoramento passivo em diversos países a fim de verificar a variação ao longo de anos, realizaram um estudo piloto formando uma grande rede de monitoramento de O₃, SO₂ e NH₃ em 50 locais de 25 países (12 asiáticos, 1 europeu, 7 africanos e 5 sul-americanos). O período do estudo foi conduzido durante um ano em alguns locais enquanto que outros realizaram campanhas de amostragem durante 22 meses. A fim de verificar a distribuição das concentrações do O₃ na região montanhosa dos Cárpatos, Bytnerowicz *et al.* (2002) amostraram em períodos de 2 semanas em 32 locais. O O₃ foi amostrado com coletores passivo durante os anos de 1997, 1998 e 1999, e, em um dos locais, foi feita comparação com um equipamento de medição automática com a metodologia UV. Cox (2003) revisando alguns estudos de caso em que monitores passivo foram utilizados, cita o caso da *Forest Health Network of the Canadian Forest Service* que monitorou 26 em campanhas de duração de duas semanas durante os anos 1984 a 1986.

Além de estudos cobrindo grandes áreas com os monitores passivo muitos pesquisadores também fazem a comparação entre os métodos passivo e automático. Koutrakis *et al.* (1993), por exemplo, em testes laboratoriais encontrou um coeficiente de variação (CV) de $\pm 9,8\%$ em amostragens comparando amostradores passivo com automáticos, enquanto que em campo eles encontraram o CV de $\pm 8,7\%$. Varns *et al.* (2001) formara uma grande rede de cidadãos para realizarem o procedimento de alocação e retirada dos amostradores passivos durante oito semanas. Depois de realizadas as campanhas, os pesquisa-

dores compararam com os resultados dos monitores automáticos e obtiveram uma correlação forte em todos os locais ($R^2=0,949-0,974$). Francisco (2012) comparou as concentrações de O_3 medidas por duas estações de monitoramento automático com amostradores passivo e encontrou significativas diferenças em uma destas por conta dos resultados da coleta passiva ficarem abaixo da coleta automática durante as campanhas, ainda que a correlação entre os dois métodos fosse linear e se mostrou forte ($R^2=0,88$). A difusão das moléculas de O_3 no ar, provavelmente, pode ser a razão da subestimação dos dados passivos. Todavia, utilizando-se da taxa de coleta experimental, os resultados da amostragem passiva se mostraram bem similares aos da amostragem automática. Além disso, em uma das estações a diferença foi pequena, sendo que em diversas campanhas, as concentrações de O_3 obtidas pela amostragem passiva foram maiores que as concentrações medidas pelo amostrador automático e obtendo-se uma correlação mais forte ($R^2=0,90$). Silva (2013) comparou a amostragem automática e passiva em Cubatão. Os resultados se mostraram bem diversificados. Nos períodos em que foram registradas as maiores concentrações de O_3 pelo monitor automático, a diferença com o passivo chegou a mais de 50% em alguns casos. Contudo, em cerca de 50% do período, os resultados obtidos pelos dois métodos se mostraram semelhantes.

2.4. PANORAMA DO OZÔNIO EM JUNDIAÍ DE 2008 A 2017

Em operação desde 14 de outubro de 2008, a estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB em Jundiaí (-23.192000, -46.897131) está instalada em uma região residencial, à Rua Amadeu Ribeiro, 500, Anhangabaú, dentro de um complexo esportivo, o “Bolão”, que engloba a faculdade de educação física (Escola Superior de Educação Física – ESEF) e uma série de estruturas para treino e prática de diversas modalidades esportivas aonde a população vai para fazer atividades físicas (CETESB, 2017). Além disso, a estação de monitoramento fica a um muro de separação com o Parque Comendador Antônio Carbonari – Parque da Uva, onde são realizadas festas regionais (como a festa mais típica de Jundiaí, a Festa da Uva), eventos religiosos e shows musicais. Em determinados horários do dia e em dias específicos da semana o fluxo de veículos é maior com tráfego de veículos leves.

A estação de monitoramento da qualidade do ar de Jundiaí está situada a 784 m de altitude, em área urbana. Dista 150 m de uma das principais avenidas do município onde se encontra o principal aglomerado de prédios comerciais e do setor financeiro, a Avenida Jundiaí, 800 m da Rodovia Anhanguera e 900 m do centro da cidade. A localização da estação no município assim como as rodovias nas proximidades podem ser visualizadas na Figura 8.

Figura 8 – Imagem aérea do município com destaque para a localização da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.

Fonte: Google Earth.

Figura 9 – Imagem da estação de monitoramento da CETESB e seus arredores.

Fonte: Arquivo pessoal.

Como pode ser observado na Figura 9, próximo à estação de monitoramento existem árvores de médio porte (~6 m).

Os poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados são: MP_{10} , NO_x (NO e NO_2), O_3 , umidade relativa (UR), temperatura (T), direção do vento (DV) e velocidade do vento (VV).

Por conta da estação de monitoramento ter iniciado as medições apenas no fim do ano de 2008, os resultados não foram representativos. Entretanto, os dados foram incluídos na avaliação geral das concentrações de O_3 troposférico em Jundiaí, por conta de ser um período em que a poluição por O_3 é mais favorável de ocorrer no estado de São Paulo.

De modo a proporcionar um melhor entendimento dos resultados e do comportamento observado no período das campanhas, um resumo dos dados do período de 2008-2017 é apresentado por meio de gráficos de caixas na Figura 10.

Figura 10 – Distribuição das concentrações de ozônio registradas pela estação de monitoramento automático da CETESB em Jundiaí, no período de 2008 a 2017.

Nota:

¹ Cálculos realizados utilizando a média horária.

² Apesar de estar inserido no gráfico, o de 2008 não é representativo, pois o início da operação da estação de monitoramento foi na metade de outubro.

Como pode ser observado no Figura 10, a distribuição dos dados das concentrações de ozônio são positivamente assimétricos em quase todos os anos. A mediana de todos os anos varia entre 22 $\mu g/m^3$ no ano de 2009 a 35 $\mu g/m^3$ no ano de 2014.

Com relação à distribuição dos dados, observa-se que ficou bem disperso entre o terceiro quartil e o limite superior, o que resultou na média ser maior que a mediana em todos os anos.

Além disso, em todos os anos pode ser observado valores distoantes do conjunto todo do gráfico, os *outliers*. As concentrações elevadas de ozônio que resultam em valores

distoantes do grupo todo ocorreram geralmente nos períodos em que as condições meteorológicas proporcionam calma juntamente com alta incidência de radiação solar e, deste modo, favoreceram à formação do poluente.

Na Figura 11 são enumeradas as ultrapassagens que ocorreram durante os anos de 2008 a 2017 tendo como referência o PQAr federal (azul) e o estadual (vermelho). Também são enumeradas as ultrapassagens das MI.

Figura 11 – Número de ultrapassagens de Ozônio dos Padrões de Qualidade do Ar federal e estadual e das Metas Intermediárias, estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 3 em 28 de junho de 1990 e pelo Decreto Estadual nº 59.113 em 23 de abril de 2013.

Fonte: QUALAR.

Nas ultrapassagens dos padrões federal e estadual nota-se a mesma tendência observada nas distribuições das concentrações de O₃ do período, conforme a Figura 10.

As ultrapassagens dos padrões federal e estadual merece ser ressaltada, isso porque em uma análise imediata o padrão adotado pelo estado de São Paulo pode parecer menos restritivo. Porém, o padrão estadual reflete o conhecimento que pesquisadores e instituições ao redor do mundo vêm adquirindo ao longo das décadas de pesquisas monitorando o ozônio troposférico, e que estão sintetizadas no relatório *Air Quality Guidelines – Global update 2005* (WHO, 2006). O padrão da maior média móvel de 8 horas é recomendado, pois leva em consideração os efeitos agudos à saúde humana, assim como particularidades econômicas, sociais e técnicas de cada localidade, por isso a divisão dos padrões em MIs e MF. A concentração média de 160 µg/m³ em 1 hora consegue identificar os momentos em que ocorrem picos de ozônio ao longo do dia, enquanto que na média móvel de 8 horas esses valores discrepantes não ficam evidentes.

Em relação às ultrapassagens do PQAr federal, nota-se que em diversos anos as ultrapassagens dele foram superiores as MIs. Todavia, quando comparado com a MF, a discrepância é grande. Essa grande divergência mostra a necessidade que há da alteração

dos PQAr federal e do estadual, uma vez que os desfechos na saúde humana em concentrações médias abaixo de $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em 1 hora ou de $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em 8 horas não são mínimas e nem restritas à indivíduos mais sensíveis (WHO, 2006).

2.4.1. CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO – VARIAÇÃO SAZONAL

Como mencionado anteriormente, o ozônio troposférico é um poluente formado como resultado de poluentes primários e condições meteorológicas. Nesse sentido, altas temperaturas, com ausência de precipitações, e, portanto, baixa UR do ar, disponibilidade de poluentes precursores e distanciamento de vias de tráfego são algumas das condições que favorecem a formação do ozônio (BARROS *et al.*, 2015; SUSAYA *et al.*, 2013). As concentrações de ozônio em Jundiaí, quando observadas de forma separada, como apresentada nas Figuras 12, 13, 14 e 15, podem ser notadas as influências das condições meteorológicas.

Nos períodos apresentados, é possível observar certa regularidade das concentrações de ozônio e a variação das concentrações causadas, provavelmente, pelas variações de fatores que influenciam a formação do ozônio que são típicos de cada período do ano. Por conta de ser formado por reações fotoquímicas, o ozônio depende da radiação solar e, nesse sentido, os meses de setembro a março são mais favoráveis a sua formação. Todavia, uma característica observada em todo estado atesta que, “nos meses mais quentes (janeiro e fevereiro), provavelmente em função do aumento da nebulosidade devido à atividade convectiva, que reduz a quantidade de radiação solar incidente no período da tarde” (CETESB, p. 68, 2018) não são registradas as maiores concentrações de ozônio. E, assim como em todo o estado de São Paulo, as concentrações mais elevadas são registradas geralmente na transição entre os períodos seco e chuvoso (meses de setembro e outubro). Esse comportamento das concentrações de ozônio ser maiores entre a transição do período seco e chuvoso (inverno e verão, respectivamente) também é observada em outras cidades ao redor do mundo conforme constatado por Brönnimann *et al.*, (2000), Pires (2012) e Kalbarczyk *et al.* (2015).

Em relação há alguns anos em que as concentrações destoam de outros anos, é possível explicá-los com base nos eventos atípicos que ocorreram na região Sudeste do país. Exemplo claro disso foram os períodos em que as precipitações registradas ficaram abaixo das médias esperadas nos anos de 2012, 2014 e 2015, e, foram os anos em que as concentrações médias do ozônio foram maiores.

Em 2012, ocorreram fenômenos que acarretaram em períodos com menos nebulosidade, maior incidência solar e, consequentemente, maiores concentrações e ultrapassagens do ozônio ao longo dos meses. Os meses em que ocorreram eventos atípicos foram: fevereiro, março, outubro, novembro e dezembro.

Os meses de fevereiro e março de 2012 provavelmente tenham sido influenciados pelo sinal desfavorável da Oscilação Madden-Julian – OMJ⁹, que resultou na diminuição

---

⁹ De maneira geral, a OMJ é “um fenômeno de escala planetária que se propaga de oeste para leste e percorre todo o globo em um período de 30-60 dias em uma estação do ano. A OMJ

das precipitações no período, aumento nas temperaturas médias e propiciando deste modo a formação do ozônio. Foram registrados oito dias de ultrapassagens do padrão federal e dois dias do padrão estadual.

No último trimestre de 2012 as condições foram favoráveis para a formação de ozônio. Provavelmente essas condições ocorreram devido às médias das temperaturas máximas terem sido superior ao esperado para o período. Além disso, as precipitações em outubro e dezembro foram abaixo do esperado. Ocorreram vinte dias de ultrapassagens do padrão federal (7 em outubro, 8 em novembro e 5 em dezembro) e 8 do padrão estadual (5 em outubro e 3 em novembro). Apesar da precipitação ter ficado abaixo do esperado em dezembro, foram registrados mais dias em todo o mês com precipitação do que em outubro, fato esse que pode explicar não ter ocorrido ultrapassagens do padrão estadual que considera a maior média móvel do dia de 8 horas.

Em 2014, as precipitações no estado de São Paulo foram, de modo geral, inferiores às médias climatológicas esperadas para a região nos primeiros dez meses. Nesse sentido, as condições de três meses merecem destaque especial: janeiro, fevereiro e outubro. As condições ocorridas nos dois primeiros meses do ano são descritas abaixo, enquanto que as condições observadas no mês de outubro estão apresentadas no item (3.3) das retrotrajetórias de períodos em que as ultrapassagens do padrão de ozônio foram mais críticas em Jundiaí.

Nos últimos dias do mês de janeiro e nos primeiros dias de fevereiro de 2014 praticamente não ocorreram precipitações em todas as regiões do Estado (CETESB, 2015). As precipitações foram inferiores

“devido à atuação de vórtices ciclônicos anômalos na média e alta troposfera sobre as regiões Sudeste e Centro Oeste do país, que inibiram a formação dos fenômenos conhecidos como Zona de Convergência do Atlântico Sul – ZCAS e Zona de Convergência de Umidade – ZCOU que são, em parte, responsáveis pelas precipitações nas regiões do Brasil acima mencionadas”.

Além disso, nesse período “as médias mensais das máximas temperaturas diárias registradas foram superiores às respectivas médias climatológicas” (CETESB, p. 56, 2015). Por conta desses fatores, provavelmente não houve a formação de nebulosidade, resultando em maior incidência de radiação solar, em especial no final do mês de janeiro e início de fevereiro, o que resultou na ocorrência de dias com condições meteorológicas propícias à formação de ozônio aumentando, deste modo as concentrações médias observadas no período em questão (Figura 12) e resultando na ultrapassagem do padrão federal de 1h em sete dias e em dois dias do padrão estadual em janeiro e fevereiro.

No ano de 2015, as condições da atmosfera foram influenciadas pelo *El Niño*. O fenômeno começou a se desenvolver a partir da metade de 2014, mas seus efeitos foram sentidos prioritariamente em 2015. (CETESB, 2015; 2016).

---

influencia a circulação troposférica e na convecção tropical e, dependendo do seu sinal (negativo ou positivo), pode influenciar na ocorrência de menor ou maior precipitação também na América do Sul” (CETESB, p. 46, 2013).

As precipitações do mês de janeiro de 2015, apesar de bem distribuídas no mês de janeiro, ficaram abaixo das médias climatológicas esperadas para o estado de São Paulo e, provavelmente, tenha sido o fator que tenha contribuído para o aumento da média das concentrações de ozônio no período. Essa condição acarretou na violação do padrão federal de 1h em três dias e em um dia do padrão estadual.

Figura 12 – Distribuição das concentrações de ozônio nos meses de janeiro, fevereiro e março nos anos de 2009 a 2017.

Fonte: QUALAR.

Nota:

¹ Cálculos realizados utilizando a média horária.

² Janeiro ■ Fevereiro ■ Março ■

Figura 13 – Distribuição das concentrações de ozônio nos meses de abril, maio e junho nos anos de 2009 a 2017.

Fonte: QUALAR.

Nota:

¹ Cálculos realizados utilizando a média horária.

² Abril ■ Maio ■ Junho ■

Figura 14 – Distribuição das concentrações de ozônio nos meses de julho, agosto e setembro nos anos de 2009 a 2017.

Fonte: QUALAR.

Nota:

¹ Cálculos realizados utilizando a média horária.

² Julho ■ Agosto ■ Setembro ■

Figura 15 – Distribuição das concentrações de ozônio nos meses de outubro, novembro e dezembro nos anos de 2008 a 2017.

Fonte: QUALAR.

Nota:

¹ Cálculos realizados utilizando a média horária.

² Outubro ■ Novembro ■ Dezembro ■

2.4.2. COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO EM DIAS DE SEMANA E FINAIS DE SEMANA

Por conta de suas peculiaridades na formação, dispersão e atividades antópicas e naturais que contribuem para sua formação, o ozônio apresenta características distintas mesmo em períodos bem próximos, como nos dias de semana e nos dias de final de semana. A apresentação das concentrações de ozônio das médias horárias de 1 hora nos dias de semana e nos dias de final de semana estão apresentadas nas figuras a seguir. Na Figura 16 são apresentadas as distribuições das concentrações de ozônio ao longo dos anos de 2008 a 2017 com diferenciação dos dias de semana (em azul) e dos dias de final de semana (em amarelo). Na Figura 17 são apresentadas as concentrações horárias de ozônio ao longo da semana, dias de semana (segunda à sexta-feira) e finais de semana (sábado e domingo) dos anos de 2008 a 2017; além disso, as concentrações dos precursores NO e NO₂ estão contidas a fim de também serem analisadas.

Figura 16 – Distribuição das concentrações de ozônio em dias de semana e finais de semana, em Jundiaí entre 2008 a 2017.

Fonte: QUALAR.

Nota:

¹ Cálculos realizados utilizando a média horária.

² Dias de Semana ■ Dias de final de semana ■

Figura 17 – Variação horária das concentrações de O₃, NO e NO₂ ao longo dos dias da semana (segunda-feira a domingo), nos dias de semana (segunda à sexta-feira) e nos finais de semana (sábado e domingo) em Jundiaí, nos anos de 2008 a 2017.

Fonte: QUALAR.

Notas:

¹ Cálculos realizados utilizando a média horária.

Na Figura 16 é possível verificar que as concentrações de ozônio nos dois períodos seguiram um padrão bem definido ao longo dos anos, ou seja, as medidas de posição sempre menores nos dias de semana. No entanto, constatou-se que os valores acima do limite superior foram mais comuns nos dias de semana. Isso provavelmente ocorreu por conta do maior fluxo de veículos nos dias de semana.

Assim como na Figura 16, é possível notar na Figura 17 o contraste entre as concentrações de ozônio nos dias de semana e nos dias de final de semana ao longo das horas do dia. As concentrações máximas de ozônio ocorrem às 15h de segunda-feira à domingo e quando analisados os dias de segunda à sexta-feira; porém, apesar de ser pequena a diferença, as maiores concentrações de ozônio nos finais de semana ocorrem às 16h.

Como pode ser visto, há uma tendência da diferença nas concentrações de ozônio ser maior nos períodos em que os níveis do poluente são menores. A diferença entre os dias de semana e os finais de semana é de $5,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ou 24,7%), sendo de aproximadamente $8,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ou 81%) às 8h e menos de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ou 0,96%) às 15h.

Com relação aos precursores, há uma tendência inversa ao que é observado com o ozônio, ou seja, nos dias de semana as concentrações das médias de 1h são sempre maiores do que nos dias de final de semana. O baixo tráfego de veículos leves e, sobretudo, os veículos pesados, nos finais de semana leva a diminuição das concentrações do NO e NO₂. No caso do período da manhã, pode ser visto que às 8h ocorrem as máximas das concentrações de NO e NO₂, possivelmente por conta do horário de maior fluxo de veículos. As concentrações diminuem no período em que há maior formação líquida de ozônio e voltam a subir no fim da tarde e início por conta do maior fluxo de veículos.

Outra questão a ser mencionada é que a variação horária do ozônio em Jundiá é como geralmente ocorre em outras cidades (BAIRD, 2002; SILVA, 2013; TONG *et al.*, 2017), ou seja, as menores concentrações são durante o período da manhã e noite e o pico no meio da tarde. Esse não é um padrão fixo em todos os lugares, pois, assim como a variação das concentrações de ozônio nos dias da semana, a variação horária depende das características das atividades antrópicas locais, dentre outros fatores.

Muitos pesquisadores têm estudado esse fenômeno por ser algo comum em determinadas cidades do mundo, sendo que o fenômeno é conhecido como “efeito final de semana” (PIRES, 2012; MARTINS; NUNES; CORRÊA, 2015). Seguel, Morales e Leiva (2012) avaliando as concentrações de O₃, NO_x e COVs em Santiago, no Chile, constatou a ocorrência do “efeito final de semana”.

A depender das características geográficas e de fontes fixas e móveis dos locais, o comportamento nos dias de semana e final de semana variam significativamente. Esse fenômeno é bem comum em diversas cidades e metrópoles ao redor do mundo. Todavia, algumas regiões com determinadas características podem apresentar o inverso ou mesmo não apresentar qualquer variação como, por exemplo, cidades turísticas que, por conta do fluxo de veículos de passeio aumentar nos finais de semana e com isso as concentrações tendem a serem maiores neste período (TONG *et al.*, 2017).

O *California Air Resources Board* (CARB, 2003) identificou algumas possibilidades que podem resultar no efeito final de semana, sendo elas:

1. A redução das concentrações de NO_x , que diminuem a razão de COVs e aumenta o processo de formação de O_3 . Além do mais, reduções nas concentrações de COVs diminuem a formação de O_3 por causa da razão NO_x -limitante;

2. O horário de emissão de NO_x . Estudos sobre o tráfego de veículos indicam que as emissões veiculares ocorrem poucas horas depois durante finais de semana e dias de semana o que poderia ser mais eficiente na produção do ozônio, levando as concentrações serem maiores nos finais de semana;

3. Aumento das emissões de COVs e NO_x nas sextas-feiras e sábados à noite pode resultar em um aumento das concentrações de O_3 na manhã de domingo, após o nascer do sol. Essa maior emissão no período é assumida que permanece nas proximidades e ajudam a formar mais ozônio durante os finais de semana;

4. Maior aumento da luz solar pode ocorrer nos finais de semana devido a diminuição das emissões de material particulado;

5. Diminuição do ozônio durante os dias de semana por conta da maior emissão de NO que favorecem mais a destruição do ozônio disponível próximo das estações de monitoramento.

A causa mais reportada para que aumento das concentrações de ozônio ocorra nos finais de semana é a variação na concentração dos precursores de ozônio (NO_x e COVs) e a interação que ocorre entre eles (DEBAJE; KAKADE, 2006; MURPHY *ET AL.*, 2007; SADANAGA *et al.*, 2008). A interação diz respeito à competição que existe entre esses precursores pelo radical hidroxila (OH) que tem um papel importante nas reações fotoquímicas de O_3 (PIRES, 2012).

No entanto, como a relação do ozônio não é linear, as concentrações de ozônio dependem da atmosfera local que é determinada pelas fontes locais antrópicas (p. ex., composição dos combustíveis é fundamental para esse entendimento) e naturais. Nesse sentido, se a atmosfera é limitada pelo NO_x o O_3 irá aumentar com o aumento do NO_x e terá pouco efeito o aumento de COVs. Caso a atmosfera local seja limitada pelos COVs, o O_3 irá aumentar com o aumento de COVs e terá pouco efeito o aumento de NO_x . (ABEILEIRA; FARMER, 2017).

Infelizmente, dados de COVs não estão disponíveis para o período analisado, o que limita correlações com os dados de ozônio e o entendimento das causas das concentrações de ozônio ser maiores nos finais de semana.

2.4.3. ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE POLUENTES PRECURSORES DE OZÔNIO

A estimativa das emissões de poluentes precursores é essencial para o entendimento das variáveis envolvidas no contexto de poluição atmosférica. As emissões anuais de CO, HC e NO_x estimadas para Jundiaí e as Regiões Metropolitanas de São Paulo (RMSP) e Campinas (RMC), encontram-se descritas na Tabela 5. As emissões anuais de CO, HC e NO_x estimadas para a RMC são respectivamente, cerca de, 500, 1200 e 1000%

superiores à soma das emissões das fontes estacionárias e fixas de Jundiaí. Quando comparadas com a RMSP, as emissões anuais de CO, HC e NO_x são respectivamente, cerca de, 2500, 3400 e 3600% superiores à soma das emissões das fontes estacionárias e fixas de Jundiaí.

O inventário de emissões indica que as fontes estacionárias são bem inferiores que as fontes móveis. Essa constatação corresponde com a característica do município que, prioritariamente, possui empresas do ramo logístico.

Tabela 5 – Estimativa da emissão de poluentes precursores de ozônio em Jundiaí, em 2016.

Região	Fonte de Emissão	Emissão (1000 t/ano)		
		CO	HC	NO _x
Jundiaí	Móvel	5,07	1,09	1,99
	Fixa	<0,01	<0,01	0,17
RMC	Móvel	27,26	5,98	15,05
	Fixa	2,61	6,39	9,78
	Base de combustível líquido	—	2,3 ¹	—
RMSP	Móvel	127,16	29,03	54,35
	Fixa	4,18 ²	5,6 ³	26,1 ³
	Base de combustível líquido	—	3,68 ⁴	—

Fonte: CETESB, 2017.

Notas:

¹ Ano de referência do levantamento: 2009. Os empreendimentos participantes deste levantamento foram selecionados utilizando a metodologia *top-down*, baseado nas informações da Agência Nacional do Petróleo (ANP) sobre entregas de combustíveis do ano de 2009.

² Ano de referência do inventário de fontes fixas: 2008.

³ Ano de referência do inventário de fontes: 2008. Estimativa de emissão baseada no Plano de Redução de Emissão de Fontes Estacionárias (PREFE) 2014.

⁴ Ano de referência do inventário de fontes: 2008. Estimativa de emissão baseada no PREFE 2014.

Uma observação que é preciso ser ressaltada diz respeito às três rodovias que cortam o município, que são: Anhanguera, Bandeirantes e Dom Gabriel Paulino Couto Bueno. Todas elas apresentam tráfego intenso de veículos leves e pesados ao longo da semana devido ao transporte de trabalhadores que se deslocam do interior até a RMSP e de mercadorias que circulam nas cidades do estado de São Paulo, sendo que a Rod. Dom Gabriel Paulino Couto Bueno é onde episódios de congestionamento são mais comuns logo no início do dia e após as 17h. Isso provavelmente acarreta a emissão de grande quantidade de poluentes precursores nos arredores da região de Jundiaí e contribui para a deterioração da qualidade do ar do município.

2.4.4. CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS EM JUNDIAÍ

O papel das condições meteorológicas é fundamental para compreender a química do O₃, seja na formação, dispersão e depleção de moléculas de O₃. A seguir são descritas as características meteorológicas de Jundiaí.

Segundo o portal eletrônico DataGEO da Secretaria do Meio Ambiente do estado de São Paulo, Jundiaí apresenta uma temperatura ambiente média de 20,9°C, VV de 2,3 m/s, UR 76% e predominância de ventos provenientes da região sudeste e noroeste, ao longo do dia. A Tabela 6 fornece uma descrição mais detalhada das características meteorológicas de das regiões aqui abordadas de forma separada entre período diurno e noturno, com exceção da Serra do Japi que não é uma área coberta pelo DataGEO.

Tabela 6 – Condições médias anuais das variáveis meteorológicas nos períodos diurno e noturno, em Jundiaí.

Parâmetro	Período	
	Diurno	Noturno
Temperatura ambiente	22,8°C	19°C
Temperatura do solo	27,8°C	19°C
Velocidade do Vento	2,4 m/s	2,2 m/s
Estabilidade	B ¹	E ¹
Umidade Relativa do Ar	68%	84%
Vento N_S	10,8%	2,3%
Vento NE_SO	5,2%	1,9%
Vento E_O	10,5%	11,3%
Vento SE_NO	36,6%	68,5%
Vento S_N	7,8%	5,8%
Vento SO_NE	4,2%	3,4%
Vento O_E	8,2%	3,1%
Vento NO_SE	16,7%	3,7%

Fonte: DataGEO, 2017.

Nota:

¹ Classificação do comportamento dos ventos que abrange seis classes de A até F. “A” são ventos instáveis e “F” muito estável.

Com relação à característica do comportamento dos ventos, é preciso ressaltar a predominância de ventos provenientes de sudeste (SE) com direção ao noroeste (NO) em ambos os períodos do dia, sendo que no período noturno o predomínio é mais acentuado que no período diurno. Além disso, no período noturno constata-se uma maior estabilidade da atmosfera local.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS EM JUNDIAÍ ENTRE SETEMBRO DE 2016 E SETEMBRO DE 2017

São diversas variáveis meteorológicas que exercem um papel importante na formação, transformação química e na dispersão dos poluentes atmosféricos. Em períodos de altas temperaturas as concentrações de ozônio tendem a ser elevadas. Todavia, não necessariamente altas temperaturas resultem no aumento da poluição por ozônio, pois, em períodos com elevadas temperaturas como na primavera e no verão é comum de ocorrer precipitação, o que evitaria a formação do poluente. (BLOOMER; VINNIKOV; DICKERSON, 2010; CETESB, 2017).

Como a análise de todas as variáveis meteorológicas envolvidas com a formação, distribuição e destruição das moléculas de ozônio não é possível de ser feita no presente momento, buscou-se analisar a temperatura do ar e a UR. Além disso, foi discutido condições incomuns da atmosfera no período de estudo. A distribuição semanal das temperaturas e da UR registradas em Jundiaí pela estação de monitoramento da CETESB são apresentadas Figura 18.

Figura 18 – Distribuição semanal da temperatura e UR em Jundiaí, entre 23 de setembro de 2016 a 22 de setembro de 2017.

Extraído de: QUALAR, 2018.

Na Figura 18 é possível observar que a temperatura apresentou grande variação média nas quatro estações, sendo que na primavera e verão houve um aumento crescente chegando ao maior registro na semana 11 (penúltima semana de fevereiro de 2017). Já as temperaturas mais baixas, constatou-se que elas ocorreram no inverno, porém, o menor registro (15,6°C) foi no fim do outono de 2017.

Em relação à UR, é possível verificar que a variação nas quatro estações não demonstrou um padrão muito definido quando analisadas as médias semanais. Entretanto, quando se observa a variação diurna da UR juntamente com as concentrações de ozônio, verifica-se uma relação negativa, ou seja, quando a UR está mais elevada as concentrações de ozônio registradas são as menores evidenciado quando feito um recorte da campanha 26 (15-22/9/2017), conforme a Figura 21.

Na Figura 19 são apresentadas as médias diárias das concentrações de ozônio, temperatura e UR. É possível perceber certa relação entre ambas as variáveis, ou seja, nos períodos com temperaturas mais elevadas, a concentração de ozônio também apresentou os maiores valores; assim como nos períodos em que a temperatura registrada foi menor, as concentrações de ozônio foram menores.

Figura 19 – Evolução temporal das médias diárias de Temperatura, Umidade Relativa e concentração de Ozônio na estação de monitoramento da CETESB, entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017.

Extraído de: QUALAR, 2018.

Figura 20 – Distribuição da média horária das concentrações de ozônio e temperatura na estação de monitoramento da CETESB, entre 15 a 22 de setembro de 2017.

Extraído de: QUALAR, 2018.

Figura 21 – Distribuição da média horária das concentrações de ozônio e UR na estação de monitoramento da CETESB, entre 15 a 22 de setembro de 2017.

Extraído de: QUALAR, 2018.

Ainda que a temperatura e a UR sejam indicativos de condições propícias a formação do ozônio troposférico, as condições meteorológicas que a região de Jundiaí esteve submetida no período também são importantes de serem consideradas e avaliadas.

Na primeira campanha de amostragem passiva em Jundiaí, realizada entre os dias 23 e 30 de setembro de 2016, o estado de São Paulo estava sob uma condição distinta do que geralmente se observa nesta época do ano. De acordo com a CETESB (2016), na segunda quinzena de setembro houve um déficit pluviométrico acentuado,

“ocasionado pela persistência de uma condição de bloqueio atmosférico nas latitudes extratropicais do Atlântico Sul, que possibilitou passagens de sistemas frontais pelo litoral do Estado, porém com fraca atividade convectiva, mas que manteve as temperaturas mais amenas na faixa leste do Estado, principalmente na RMSP. Esta situação possibilitou condições meteorológicas distintas novamente entre as regiões leste e sul e as demais regiões do interior do Estado, onde as médias mensais das temperaturas máximas ficaram acima da média climatológica e, consequentemente, houve condições mais propícias à formação de ozônio.” (CETESB, 2016, p. 64).

Em Jundiaí, o índice pluviométrico registrado pelo Departamento de Água e Esgoto – DAE apresentou níveis próximos de zero, sendo que, em diversos dias, foi zero (DAE, 2016)¹⁰. Apesar das condições terem sido propícias em alguns dias do período, apenas no dia 29 de setembro é que houve ultrapassagem do PQAr federal de ozônio, sendo registrado a máxima horária de 238 µg/m³ de ozônio (QUALAR, 2016).

Condições propícias para a formação de ozônio também ocorreram na segunda quinzena de outubro, em todo o estado de São Paulo. Apesar das altas temperaturas e ausência de chuva em diversos dias, em Jundiaí não foi registrado nenhuma ultrapassagem do PQAr. (QUALAR, 2016; DAE, 2016).

Em novembro, as regiões norte, leste e oeste do estado de São Paulo apresentaram precipitações acima do esperado; nas regiões central, sul e sudoeste, as chuvas ficaram abaixo das médias climatológicas (CETESB, 2017). Em Jundiaí, foram diversos dias de precipitação, porém, abaixo do esperado (DAE, 2016). Somado a ausência de chuva em alguns dias e as altas temperaturas do período, as condições para a formação do ozônio foram favoráveis em alguns dias, principalmente no dia 24, quando os níveis de ozônio estiveram acima do PQAr federal durante 5 horas e atingiu a máxima horária de 243 µg/m³ às 16 horas. No total, foram registrados 4 dias de ultrapassagens do PQAr federal e 1 dia do PQAr estadual. (QUALAR, 2016).

Em dezembro a região de Jundiaí apresentou chuvas abaixo da média climatológica. As exceções do mês de dezembro foram os dias da primeira e segunda semana em que se formaram áreas de instabilidade no estado de São Paulo por conta de uma ZCOU. Provavelmente, por conta deste episódio é que as concentrações de ozônio foram baixas nesse período. Na segunda quinzena de dezembro, ainda que tenha sido registrado poucos

---

¹⁰ DEPARTAMENTO DE ÁGUA E ESGOTO – DAE. *Índice Pluviométrico de Jundiaí em 2016*. Disponível em: <<https://daejundiai.com.br/indice-pluviometrico/indice-pluviometrico-2016/>>. Acesso em: 12 ago. 2018.

dias de precipitação e elevadas temperaturas, as concentrações de ozônio, em geral, ficaram baixas e não houve ultrapassagens dos PQAr federal e estadual. (CETESB, 2017; QUALAR, 2017).

Em relação ao ano de 2017, nos meses iniciais o estado de São Paulo registrou as “médias mensais das máximas temperaturas superiores às respectivas médias climatológicas em praticamente todo o estado de São Paulo” (CETESB, 2018, p. 65). No caso de Jundiaí as temperaturas máximas registradas ocorreram, principalmente, em fevereiro. De acordo com a agência ambiental do estado de São Paulo, “em março, [as temperaturas] foram pouco abaixo ou próximas das médias climatológicas nas faixas leste e sul do Estado e superiores às respectivas médias, nas demais regiões do Estado” (CETESB, 2018, p. 65). Possivelmente essas condições tenham sido responsáveis por terem ocorrido 4 ultrapassagens do PQAr federal e 1 do estadual em fevereiro, em Jundiaí.

O segundo trimestre do ano ocorreu como usualmente, ou seja, baixas concentrações de ozônio decorrentes das temperaturas mais amenas e poucos dias de precipitação (QUALAR, 2017).

No terceiro trimestre – e último de amostragem do ozônio com os amostradores passivo – as concentrações de ozônio subiram em comparação com o segundo semestre como consequência do aumento da temperatura e de fenômenos meteorológicos. Nesse período, por exemplo, ocorreram condições “de bloqueio atmosférico, associada a uma circulação anticiclônica anômala que se estabeleceu sobre o Atlântico Sul (sistema de alta pressão), que inibiu a formação de nebulosidade e chuvas, ocasionando longos períodos de escassez de chuva” (CETESB, 2018, p. 66).

De acordo com a CETESB (2018, p. 66),

“o mês de julho foi marcado por precipitações abaixo da média climatológica em todas as regiões. Em muitas delas não houve nenhum dia de precipitação no mês. As chuvas, quando ocorreram, se deram devido às passagens de sistemas frontais e tiveram atuação apenas nas faixas leste e sul do Estado. Em agosto, as precipitações ocorreram devido às passagens de três sistemas frontais mais atuantes: o primeiro, no início do mês, atingiu apenas a faixa leste e sul do Estado; o segundo sistema ocorreu em meados de agosto e atuou de forma semiestacionária em todo o Estado, por cerca de 4 dias; e o terceiro sistema atingiu o Estado logo após a passagem desse último, intensificando as precipitações.”

No mês de setembro as precipitações foram abaixo do esperado nas regiões sudeste, centro-oeste e sul do Brasil. Conforme salienta o relatório da CETESB (2018, p. 66), “a escassez de chuva foi decorrente da circulação anticiclônica anômala que se estabeleceu sobre o Atlântico Sul, por sua vez associada à condição de bloqueio atmosférico presente nesse trimestre”. Além da falta de chuva, em todo o estado de São Paulo foram registradas temperaturas elevadas durante setembro, tendo proporcionado dias propícios para a formação de ozônio. Em setembro ocorreram 7 dias de ultrapassagem do PQAr

federal e 5 dias de ultrapassagem do PQAr estadual, em Jundiaí, sendo registrado a máxima horária de 1 hora de $261 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no dia 20 (QUALAR, 2017). No item 3.3 é abordado com maior detalhamento os dias 16 a 20 do mês de setembro por conta da peculiaridade do período.

O comportamento da VV e DV também são outras duas variáveis que auxiliam na compreensão dos níveis de ozônio. A VV e DV são importantes de serem avaliadas a fim de verificar as áreas que possam influenciar nos níveis de ozônio em determinadas regiões, assim como indicar as direções de dispersão dos poluentes.

O comportamento da VV e DV durante as campanhas são apresentados nas rosas dos ventos na Figura 22. Os dados estão separados entre os períodos diurno (8h às 18h) e noturno (19h às 7h). Essa divisão em dois horários foi feita de modo a ser possível observar o comportamento dessas duas variáveis no período em que as concentrações de ozônio tendem a aumentar (das 8h às 18h) e no período em que as concentrações do poluente tendem a diminuir (das 19h às 7h), sendo registradas as menores concentrações.

Figura 22 – Rosas de ventos para Jundiaí calculadas com base no conjunto de dados de ventos de 23 de setembro de 2016 a 22 de setembro de 2017, e separadas para o período das 8h às 18h (à esquerda) e das 19h às 7h (à direita).

Fonte: QUALAR, 2018.

A DV em ambos os períodos foi predominante do sudeste, sendo que no período noturno quase que na totalidade os ventos são provenientes do sudeste. No entanto, no período diurno, observa-se uma maior instabilidade além de que uma parcela significativa (aprox. 15%) de ventos do foram provenientes de noroeste do estado. Além disso, é preciso ressaltar que os padrões de DV encontrados durante o período das coletas seguem o mesmo padrão do apresentado pelo DataGEO, já mencionados anteriormente, em que se observa uma maior instabilidade no período diurno e ventos mais estáveis durante o período noturno. Cabe mencionar que, nas campanhas realizadas pela CETESB em 2001-

2002 e 2006-2007 a predominância dos ventos também foi sul-sudeste (SSE), o que demonstra que o comportamento apresentado no período das campanhas foi o comportamento característico da região.

A velocidade de vento teve predominância de ventos entre 2,1-3,6 m/s e 3,6-5,7 m/s nos dois períodos. Ambos também apresentaram um pequeno percentual de ventos mais fortes (5,7-8,8 m/s).

3.2. CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO EM JUNDIAÍ

As campanhas de monitoramento do ozônio troposférico em Jundiaí foram iniciadas na primavera de 2016 e encerradas no inverno de 2017.

Com um tempo de amostragem de 7 dias, os amostradores eram dispostos no período da manhã da sexta-feira e retirados no mesmo período da sexta-feira da semana seguinte. Entre cada campanha de amostragem houve um período de 7 dias de intervalo, totalizando 26 campanhas.

Por conta dos feriados no fim do ano, muitos locais em que os amostradores eram alocados entraram em recesso. Desta forma, as amostragens de 2016 foram até dia 15 de dezembro, sendo retomadas no dia 6 de janeiro de 2017.

A comparação entre o monitor automático da CETESB com os amostradores passivos é apresentada a seguir. Depois, são apresentados os resultados das distribuições das concentrações de ozônio registradas em Jundiaí pela amostragem passiva.

3.2.1. COMPARAÇÃO DAS AMOSTRAGENS PASSIVA E AUTOMÁTICA

A comparação da medição de ozônio medido pelo amostrador passivo e o monitor automático da estação de monitoramento da CETESB está sintetizado nas Figuras 23 e 24.

Em todas as campanhas foram alocados filtros em triplicata de modo a dar maior consistência aos resultados obtidos pelo amostrador passivo. Os dados utilizados são da média dos três amostradores passivos que eram utilizados semanalmente.

Figura 23 – Concentrações médias semanais de ozônio obtidas pela amostragem passiva (calculada com base na taxa teórica) e automática durante a primavera (23/9-16/12/16) e verão (6/1-24/3/17), e a diferença percentual entre os métodos.

Figura 24 – Concentrações médias semanais de ozônio obtidas pela amostragem passiva (calculada com base na taxa teórica) e automática durante o outono (31/3-16/6/17) e inverno (23/6-22/9/17), e a diferença percentual entre os métodos.

Ao longo das 26 semanas, as medições do ozônio troposférico pelo amostrador passivo seguiram a mesma tendência das medições realizadas pelo monitor automático da CETESB. Essa constatação é relevante de ser feita uma vez que demonstra a usabilidade dos amostradores passivos na avaliação da qualidade do ar.

Apesar disso, observa-se que a diferença absoluta foi grande em alguns períodos, em média $14,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8,09-24,87). A partir do meio do outono até o fim do inverno a diferença percentual foi superior a 25%, chegando a 52,53% na Semana 17.

Entretanto, como o uso da taxa teórica pressupõe uma condição ideal de coleta do analito, variações meteorológicas locais podem resultar na diminuição ou aumento da coleta do analito. Deste modo, os resultados da amostragem passiva foram calculados com base na taxa experimental. Os resultados estão apresentados nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 – Concentrações médias semanais de ozônio obtidas pela amostragem passiva (calculados com base na taxa experimental) e automática no período da primavera (23/9-16/12/16) e verão (6/1-24/3/17), e a diferença percentual entre os métodos.

Figura 26 – Concentrações médias semanais de ozônio obtidas pela amostragem passiva (calculados com base na taxa experimental) e automática no período do outono (31/3-16/6/17) e inverno (23/6-22/9/17), e a diferença percentual entre os métodos.

A utilização da taxa experimentou para calcular as concentrações de ozônio mensuradas pelos amostradores passivos apresentou diferenças expressivas quando comparado os resultados verificados com o uso da taxa teórica.

Provavelmente a maior diferença tenha sido o fato de que nas semanas 1, 2, 5, 8, 10, 11, 23, 25 e 26 as concentrações de ozônio medidas pelos amostradores passivos foram superiores do que aos registros do monitor automático da CETESB.

Além disso, outra diferença foi a diminuição da diferença percentual entre os resultados obtidos pelos dois equipamentos. Em todas as semanas a diferença das medições dos dois equipamentos ficou abaixo de 15%, sendo que em algumas semanas a diferença foi próxima de zero.

Entretanto, apesar de algumas diferenças observadas na utilização da taxa teórica e experimental, a mesma tendência ao longo das semanas foi verificada.

Por meio de um modelo de regressão linear simples foi possível observar a estreita relação entre concentração de ozônio medida pelo monitor automático da CETESB e a do amostrador passivo ($r = \rho = 0,94$; $p < 0,001$).

Figura 27 – Gráfico de dispersão entre concentrações medidas pelo monitor automático e do monitor passivo localizado na estação de monitoramento de Jundiáí, entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017.

A qualidade da relação das medições feitas pelos dois instrumentos foi constatada com a construção de um modelo de regressão linear múltiplo, apresentado na função da seguinte fórmula:

$$\text{Concentração CETESB} = 32,43 + (0,85 * \text{Passivo}) + (0,77 * T) - (0,40 * \text{UR})$$

Verifica-se que a correlação é maior quando inseridas importantes variáveis que influenciam a concentração de O_3 , como temperatura e UR. Neste sentido, o presente estudo indica que os resultados da CETESB são explicados em 92% ($r^2=0,921$) pelos resultados do monitor passivo considerando a temperatura e UR (Tabela 7). Esses resultados corroboram outras pesquisas conduzidas no Brasil e em outras cidades de outros países, onde a correlação entre amostradores passivos de O_3 e monitores automáticos é alta (VARNS *et al.*, 2001; FRANCISCO, 2012; SILVA, 2013).

A UR está relacionada de maneira inversa à concentração de O_3 e a temperatura tem uma associação diretamente proporcional nas concentrações de O_3 e ambas auxiliam de maneira significativa na explicação do modelo.

Tabela 7 – Modelo de regressão linear simples e múltiplo.

	Coef	IC 95%	R²	Coef	IC 95%	R²
Passivo	1,13	0,96;1,3	0,879	0,85	0,64;1,07	0,921
Temperatura	3,05	1,33;4,77	0,332	0,77	-0,005;1,55	
Umidade Relativa do Ar	-1,02	-1,51;-0,53	0,407	-0,4	-0,63;-0,18	

Apesar de ter um papel importante na química do O₃, a VV, DV e NO_x não foram relevantes para a construção do modelo. Essas variáveis foram testadas, porém, não ajudaram a explicar a relação entre os métodos. Vários autores mostram a influência destas variáveis. Alejo *et al.* (2011), por exemplo, analisando as concentrações de O₃ em Cuba com amostradores Radiello, construíram um modelo para as estações do ano quentes e frias considerando a temperatura, velocidade e direção do vento e as concentrações de O₃ da semana anterior. Os autores constataram influência das variáveis meteorológicas para as concentrações do poluente, sendo que no período frio, o modelo explicou 78% da poluição por O₃; enquanto que para as estações quentes do ano o modelo demonstrou uma maior sensibilidade das variáveis meteorológicas ao explicar 95% da poluição por O₃.

3.2.2. DISTRIBUIÇÃO DO OZÔNIO EM JUNDIAÍ

A análise do comportamento do ozônio em diversas regiões do município de Jundiaí foi feito por meio da amostragem passiva. Os valores das concentrações médias semanais de ozônio nos locais escolhidos estão apresentados por meio de gráfico de linha na Figura 28. Com o objetivo de examinar os dados das campanhas realizadas em 2016 e 2017, foi feita uma análise exploratória dos dados e os dados são apresentados por meio de gráficos de caixas na Figura 29.

Figura 28 – Distribuição semanal das concentrações de ozônio durante as campanhas realizadas entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017.

Figura 29 – Perfil da distribuição das concentrações de ozônio nas campanhas entre 23 de setembro de 2016 e 22 de setembro de 2017.

A análise da diferença entre os locais de amostragem foi realizada com a utilização da Análise de Variância com um fator (*One-way ANOVA*). A verificação da distribuição normal dos dados foi feita por meio do teste de *Shapiro-Wilk* em que se aceitou a hipótese nula (H_0 $p > 0,05$) com o valor p variando entre 0,06 e 0,56. Assim, pode-se afirmar com

nível de significância de 5% que a amostra provém de uma população normal. Em seguida, foi submetido à análise do Teste de *Tukey* para verificar qual local existiu diferença nas concentrações de O₃. ($p < 0,05$). Na Tabela 8 é apresentado o resultado da Análise de Variância e na Tabela 9 são apresentados os resultados do teste de *Tukey*.

Tabela 8 – Análise de Variância (ANOVA) aplicada nas médias dos locais de amostragem passiva.

	Soma dos Quadrados	G.L	Quadrado Médio	F	p-valor
Entre grupos	3538,15	6	589,69	5,3	0,00
Dentro dos grupos	19247,8	173	111,26		
Total	22786	179			

Tabela 9 – Teste de *Tukey* calculado com base nas médias dos locais de amostragem passiva.

Local do amostrador passivo	Contrast	Std. Err.	t	Tukey P > t	Tukey (95% Conf. Interval)	
2 vs 1	-4.711154	2.925475	-1.61	0.676	-13.43888	4.016569
3 vs 1	-1.288462	2.925475	-0.44	0.999	-10.01618	7.439261
4 vs 1	-0.528846	2.925475	-0.18	1.000	-9.256569	8.198877
5 vs 1	-4.319662	2.954585	-1.46	0.767	-13.13423	4.494907
6 vs 1	9.057308	2.925475	3.10	0.036	0.3295847	17.78503
7 vs 1	3.599538	2.954585	1.22	0.886	-5.21503	12.41411
3 vs 2	3.422692	2.925475	1.17	0.904	-5.305031	12.15042
4 vs 2	4.182308	2.925475	1.43	0.785	-4.545415	12.91003
5 vs 2	0.3914923	2.954585	0.13	1.000	-8.423076	9.20606
6 vs 2	13.76846	2.925475	4.71	0.000	5.040739	22.49618
7 vs 2	8.310692	2.954585	2.81	0.079	-0.5038759	17.12526
4 vs 3	0.7596154	2.925475	0.26	1.000	-7.968108	9.487338
5 vs 3	-3.0312	2.954585	-1.03	0.947	-11.84577	5.783368
6 vs 3	10.34577	2.925475	3.54	0.009	1.618046	19.07349
7 vs 3	4.888	2.954585	1.65	0.647	-3.926568	13.70257
5 vs 4	-3.790815	2.954585	-1.28	0.859	-12.60538	5.023753
6 vs 4	9.586154	2.925475	3.28	0.021	0.8584308	18.31388
7 vs 4	4.128385	2.954585	1.40	0.803	-4.686184	12.94295
6 vs 5	13.37697	2.954585	4.53	0.000	4.562401	22.19154
7 vs 5	7.9192	2.983411	2.65	0.117	-0.981366	16.81977
7 vs 6	-5.457769	2.954585	-1.85	0.518	-14.27234	3.356799

Notas:

Local 1: Estação de monitoramento da CETESB. Local 2: Região Central. Local 3: Região Sul. Local 4: Região Leste. Local 5: Região Norte. Local 6: Vetor Oeste. Local 7: Serra do Japi.

Por meio do p-valor obtido no teste de *Tukey* foi possível verificar que há diferença entre as concentrações de ozônio no conjunto de amostras realizadas no Vetor Oeste quando comparadas com o conjunto dos resultados obtidos na estação de monitoramento da CETESB, Região Central, Região Sul, Região Leste e Região Norte. O grau de diferenciação entre os locais foi feito pelo teste de *Dunnnett* tendo como objeto de análise o Vetor Oeste com os demais locais. Os resultados são apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Mapa com os locais das campanhas e suas respectivas altitudes e resultados com probatórios de diferença estatística entre as concentrações de ozônio.

Ponto de Coleta	Coef diferença	p valor	IC95%
Passivo CETESB	-9.05	0.002	-14.8;-3.3
Região Central	-13.77	<0.001	-19.5;-8.0
Região Sul	-10.34	0.001	-16.5;-4.6
Região Leste	-9.59	0.001	-15.4;-3.8
Região Norte	-13.38	<0.001	-19.2;-7.5
Vetor Oeste	Ref		
Serra do Japi	-5.46	0.066	-11.3;0.4

Ao considerarmos o nível de significância de 5% não se rejeita a hipótese de igualdade entre as médias dos locais 1, 2, 3, 4, 5 e 7 por meio dos resultados do teste de *Tukey* com o do teste de *Dunnnett*. Tais constatações reforçam o observado nas médias das concentrações semanais, além de rejeitar a hipótese de igualdade da média do Vetor Oeste quando comparada com os demais locais. Exceção foi a Serra do Japi quando comparada com o Vetor Oeste que, apesar de tender a apresentar concentrações de ozônio mais baixas no contexto geral, em alguns poucos períodos apresentou concentrações mais elevadas (IC95% -11,3; 0,4).

Após observações das variáveis meteorológicas, dos gráficos e dos resultados das análises estatísticas é possível fazer algumas considerações a respeito da poluição por ozônio em Jundiá ao longo das estações dos anos de 2016 e 2017.

Inicialmente, observa-se que as concentrações de ozônio em muitos locais foram bem próximas em todas as campanhas, principalmente a estação de monitoramento da CETESB e as regiões: Central, Sul, Leste e Norte; constatação que ficou mais nítida nos resultados apresentados na Figura 30. Apesar disso, algumas características podem ser ressaltadas de alguns locais como, por exemplo, a Região Norte que teve praticamente as menores concentrações de ozônio durante das semanas, sendo que praticamente 75% dos dados ficaram entre $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Um comportamento semelhante foi constatado na Região Central. Na estação de monitoramento da CETESB o comportamento foi um pouco diferente dos demais por apresentar 25% dos valores superiores acima dos demais locais.

Em relação a esses cinco locais que não apresentaram diferenças estatísticas, todos são influenciados diretamente por vias próximas com um fluxo intenso de veículos automotores que consequentemente resulta em uma taxa de depleção das moléculas de ozônio pelos óxidos de nitrogênio emitidos pelas fontes móveis.

Ainda que a Serra do Japi possa ser inserida dentro do conjunto dos outros cinco locais devido a não ter apresentado diferenças estatísticas significativas, por conta das suas particularidades geográficas e meteorológicas uma análise distinta é importante de ser feita. Nesse sentido, apesar da distância de fontes locais e das temperaturas em geral serem em média $3,5^\circ\text{C}$ mais baixas que na cidade (LEITE, 2000), as concentrações de ozônio foram superiores que os demais locais de amostragem em alguns períodos do ano, principalmente no inverno (semanas 18 a 26).

As observações na Serra do Japi podem sugerir que exista transporte de ozônio e de precursores da área urbana de Jundiá assim como de outras localidades. Uma vez que regiões com ampla cobertura vegetal emitem grandes quantidades de COVBs, a região da Serra do Japi pode ser saturada desses precursores biogênicos que, reagindo com óxidos de nitrogênio, formam o ozônio, sendo deste modo NO_x -limitado.

Conforme Sillman (2003) salienta, o transporte de poluentes de regiões metropolitanas é comum de influenciar episódios críticos de poluição por ozônio em áreas rurais a uma distância de 100 km. A emissão de COVs pela vegetação na região pode ser também um fator significativo para se compreender a concentração do poluente na região. Bonn *et al.* (2017), comparando as concentrações de O_3 de duas regiões montanhosas (Vosges (França) e Floresta Negra (Alemanha)), observaram que ambas são afetadas pela emissão de COVBs da vegetação local, porém a região de Vosges é influenciada pela emissão de NO_x de veículos automotores da região circunvizinha. Chevalier *et al.* (2007) verificando a variação das concentrações de fundo em diversas estações de monitoramento de O_3 na Europa, observaram que a altitude de 1200 m é um limiar onde abaixo a influência das atividades da superfície são determinantes para a poluição por O_3 , enquanto que locais acima dessa altitude apresentaram expressam valores com uma influência bem menor das atividades antrópicas.

Além disso, outro fator importante é altitude que, de acordo com a EPA (2006), pode ser significativa na avaliação das concentrações de O_3 por conta de locais mais elevados apresentarem maiores concentrações do poluente. Aneja *et al.* (1994) avaliaram o Monte Mitchell na Carolina do Norte em duas diferentes altitudes, 2008 m e 1760 m e constataram que conforme mais elevado o local, maiores as concentrações de O_3 . Outro comportamento observado nos locais é que não existe muita diferença nas concentrações de O_3 ao longo do dia sendo que os maiores valores foram, inclusive, registrados no período noturno. Esta variação é diferente do que geralmente é observado em ambientes urbanos, em que os menores valores registrados são no período sem luz solar e os maiores valores são registrados entre às 12h e 18h. Lefohn, Shadwick e Mohnen (1990) analisando variações do O_3 em diferentes altitudes de diversos locais no EUA, observaram que a variação do poluente ao longo do dia em locais com altitudes mais elevadas é menor e quase constante quando comparadas com locais em altitudes menores que apresentam menores concentrações durante a noite os picos de O_3 durante o meio da tarde.

No Vetor Oeste, verificou-se a maior distinção das concentrações de O_3 quando comparadas com os demais locais. Em quase todas as campanhas as concentrações foram superiores, sendo que nas semanas em que a Serra do Japi apresentou maiores concentrações (20, 23 e 25), a diferença foi quase insignificante, com exceção da semana 25 em que a diferença foi mais significativa ($5,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ou 15,78%).

O entorno do local de monitoramento do Vetor Oeste apresenta em geral pouca circulação de veículos. Todavia, o local está a uma distância de 1 km da Rodovia Dom Gabriel Paulino Bueno Couto, uma das principais rodovias que cruzam Jundiaí. Uma vez que a rodovia é uma das mais importantes para o município e para cidades vizinhas, pois conecta o Distrito Industrial da cidade às rodovias Anhanguera e Bandeirantes, a circulação de veículos leves e pesados ao longo do dia é grande, o que confere emissões significativas de poluentes precursores de ozônio.

Como apresentado na Figura 5, nas proximidades do Vetor Oeste existe duas fontes fixas inventariadas pela CETESB. Ambas as indústrias são responsáveis por lançar anualmente na atmosfera 170 toneladas de NO_x e uma quantia abaixo de 10 toneladas de HC. As emissões das fontes fixas juntamente com a das fontes móveis podem contribuir para as concentrações em seus arredores, neste caso o Vetor Oeste seria um destes.

Além disso, no Vetor Oeste também está localizado o aeródromo do município de Jundiaí. As aeronaves estão a aproximadamente 2 km do local em que foram realizadas as amostragens, e devem ser consideradas como fontes potenciais de afetar a qualidade do ar da região. Pouco consideradas nas avaliações de qualidade do ar, as aeronaves emitem NO_x , COVs e CO durante a fase de decolagem e pouso. De acordo com o Lee *et al.* (2010), algumas estimativas da emissão de NO_2 indicam que ela representa mais de 80% da emissão total de NO_x no nível do solo, enquanto que outras apontam um valor entre 26-60% nas condições de decolagem e pouso. Os COVs emitidos pelas aeronaves são: alcanos, alcenos, aldeídos, formaldeídos, metanol, etileno, ácido acético, benzeno, tolueno, fenol, estireno, naftaleno e metilnaftalenos.

No aeródromo a circulação é de monomotores para aulas práticas das duas escolas de aviação presentes no município e de aeronaves particulares. De acordo com o IEMA (2014), a fase em que as aeronaves mais emitem poluentes é na decolagem (*taxi out* ou taxi de partida) e no pouso (*taxi in* ou taxi de chegada). Para efeitos de qualidade do ar local, segundo o IEMA, somente as fases do voo que ocorrem abaixo dos mil metros é que apresentam influência, sendo as fases de decolagem (*take off*) e toque e corrida de desaceleração (*landing*).

Nota-se que as concentrações de O₃ seguiram uma tendência bem definida de acordo com a estação do ano. Ou seja, nos períodos em que foram observadas temperaturas mais elevadas e umidade relativa do ar baixa, foram constatadas maiores concentrações de O₃, como foi o caso das semanas 1, 11 e 26, principalmente.

Nos resultados das variações sazonais é reforçada a observação que a agência ambiental (CETESB, 2017) vem fazendo ao longo dos anos no estado de São Paulo, em que as maiores concentrações e ultrapassagens de O₃ começam no período de transição entre o inverno e a primavera até o fim do verão. Além disso, pesquisadores, analisando séries temporais das concentrações de O₃ em cidades do interior paulista, também verificaram o mesmo comportamento ao longo dos meses do ano (BOIAN; ANDRADE, 2012; MOURA *et al.*, 2014).

No período da campanha 11 (18-25 de fevereiro), não deveriam ter sido observadas concentrações elevadas de O₃ por ser o período em que as chuvas ainda são mais frequentes. Entretanto, nesse intervalo de tempo foram registradas temperaturas mais elevadas e níveis baixos de UR, o que pode ter favorecido a formação de O₃.

Nas estações secas, as concentrações de O₃ apresentaram os menores valores considerando todas as campanhas. Além disso, foi o período em que a disparidade entre a concentração de O₃ no Vetor Oeste comparada com os demais locais foi maior, chegando a semanas em que a diferença foi três vezes maior do que outros locais, como na campanha 20.

Nos demais locais onde foram realizadas as campanhas de monitoramento, as concentrações foram bem similares ao longo do período, sendo que nas regiões Central e Norte, foram as que apresentaram as menores concentrações de O₃. Provavelmente por estarem situados bem próximos às fontes móveis, ambos os locais são favoráveis a apresentarem as menores concentrações de O₃ por conta da emissão de NO_x pelos veículos.

3.3. FATORES METEOROLÓGICOS ENVOLVIDOS NOS EPISÓDIOS CRÍTICOS DE POLUIÇÃO POR OZÔNIO EM JUNDIAÍ

Desde o início da operação da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB em Jundiaí foram constatados períodos em que a poluição por ozônio foi elevada e ultrapassou os PQAr federal e estadual de qualidade do ar.

Após análise dos registros das concentrações de ozônio desde 2008, foram verificados três períodos em que os níveis do poluente foram mais críticos. A fim de investigar

as condições que contribuíram para esses episódios, foram analisadas as variáveis meteorológicas de cada período e apresentadas as retrotrajetórias de parcelas de ar (*backward trajectories*).

- *Episódio crítico e ultrapassagem dos PQAr federal e estadual entre os dias 21 a 23 de novembro de 2012*

Dentre os anos em que a CETESB monitora a poluição por ozônio em Jundiaí, o ano de 2012 está entre os que foram registrados os episódios mais críticos. Foram 34 dias de ultrapassagens do PQAr federal e 13 dias de ultrapassagens do PQAr estadual, de ozônio.

O último trimestre de 2012 foi o período do ano em que ocorreram mais ultrapassagens do padrão de ozônio em todo o estado de São Paulo. De acordo com a CETESB (2013) não houve influência de nenhum fenômeno meteorológico no período, apenas temperaturas máximas superiores ao esperado (como em outubro e novembro) e mais números de dias com mais precipitações do que a climatologia do mês, no caso de novembro.

No estado de São Paulo as ultrapassagens ocorreram com mais frequência no mês de outubro, porém, em Jundiaí o mês de novembro apresentou mais ultrapassagens, foram 7 em outubro e 8 em novembro. O período dos dias 21 a 23 de novembro de 2012 foi o período em que apresentou as maiores concentrações médias de ozônio, sendo que foram 15h em que a poluição por ozônio esteve acima do PQAr. A variação horária do poluente está apresentada na Figura 31. Além disso, no dia 23 ocorreu a máxima horária de ozônio mais elevada em 2012, 325 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figura 31 – Distribuição horária das concentrações de ozônio na estação de monitoramento da CETESB entre os dias 21 a 23 de novembro de 2012.

Extraído de: QUALAR, 2018.

A Figura 32 mostra a evolução horária da UR e da temperatura registradas na estação de monitoramento da qualidade do ar de Jundiaí entre os dias 21 a 23 de novembro. Pode-se observar que o menor valor de UR foi registrado no dia 23, 23%. As temperaturas máximas variaram entre 30 e 34°C.

No dia 21, conforme apresentado na Figura 33, os ventos sopraram de sudeste durante quase todo o dia, com uma variação de ventos provenientes de sul-sudeste no fim da tarde e no término do dia ventos provenientes de leste-sudeste. Com relação a VV, houve variação ao longo do dia foi, sendo que pela manhã se registrou 3,75 m/s e durante a noite ocorreu o valor mais alto registrado, 4 m/s. No dia 22 a predominância dos ventos foi de sudeste, sendo que após o meio-dia, ocorreu uma variação de duas horas dos ventos soprarem de norte-noroeste e, em seguida o padrão voltou a ser o mesmo. A VV se manteve entre 1,75 e 3 m/s no dia 22. No dia 23 a DV foi de leste-sudeste, sendo que das 11 às 17h, os ventos sopraram de oeste e noroeste e a velocidade do vento atingiu a máxima diária de 2,6 m/s em três horários (às 13h, 15h e 16h).

Figura 32 – Média horária da UR e temperatura na estação de monitoramento da CE-TESB, entre os dias 21 a 23 de novembro de 2012.

Extraído de: QUALAR, 2018.

Figura 33 – Distribuição horária da VV e DV na estação de monitoramento da CETESB, entre os dias 21 a 23 de novembro de 2012.

Extraído de: QUALAR, 2018.

- *Episódio crítico e ultrapassagem do PQAr federal e estadual entre os dias 11 a 19 de outubro de 2014*

Dos treze dias em que ocorreram ultrapassagens do PQAr estadual em 2014, oito foram entre os dias 11 a 19 de outubro de 2014. O dia 14 foi quando a poluição por ozônio foi maior, chegando a $210 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e apresentando 9h consecutivas de ultrapassagens do PQAr. Nesse período de nove dias, apenas no dia 12 é que o padrão não foi violado - não obstante ter sido de $151 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a máxima horária de 1h e a média móvel de 8h ter sido de $137 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A variação horária do poluente ao longo do período está apresentada na Figura 34.

Entre os dias 8 a 19 de outubro de 2014 as Regiões Sudeste e Centro-Oeste do país ficaram submetidas a um evento incomum para essas regiões do país. De acordo com a CETESB, essas regiões ficaram

“sob o domínio do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul, que é uma massa de ar de alta pressão com movimentos descendentes, que provoca estabilidade atmosférica. De maneira genérica, a atuação dessa massa de ar provocou uma situação de bloqueio atmosférico, inibindo a incursão de frentes frias que, em geral, provocam instabilidade, bem como o processo de convecção profunda (movimentos de ar ascendentes) nas regiões aludidas

acima, o que fez com que não ocorressem precipitações no período. Dessa forma, é possível inferir que esta situação meteorológica pode ter dificultado a diluição vertical dos poluentes primários [...] nesse período. [...] Além disto, nesse período, devido à ausência de precipitação, foi registrado um aumento significativo dos focos de queimada em todo o Estado, principalmente nas áreas de preservação da Serra da Cantareira e da Serra do Japi, localizadas entre as regiões metropolitanas de São Paulo e de Campinas, ocasionando extensas áreas com cobertura de fumaça.” (CETESB, p. 55-56, 2013).

A companhia concluiu que, “devido a esses fatores, que associados às fontes de emissão dos precursores de ozônio, ocasionaram as altas concentrações deste poluente, registradas entre os dias 8 e 19, na maioria dos locais onde a CETESB realiza o monitoramento deste parâmetro.” (CETESB, 2013, p. 56-57).

Figura 34 – Distribuição horária das concentrações de ozônio na estação de monitoramento da CETESB entre os dias de 11 a 19 de outubro de 2014.

Extraído de: QUALAR, 2018.

A Figura 35 mostra a evolução horária da temperatura registrada na estação de monitoramento da qualidade do ar de Jundiaí entre os dias de 11 a 19 de outubro de 2014. Pode-se observar que os menores valores da temperatura foram registrados nos dias em

que as concentrações de O_3 foram maiores (14 e 18/10/14). Isso provavelmente tenha ocorrido em função de outras variáveis que exercem influência na formação do ozônio.

Em relação as ultrapassagens do PQAr de ozônio do período, é possível também ressaltar que muitas delas ocorreram em dias de final de semana (dias 11, 12, 18 e 19). Possivelmente por conta do menor fluxo de veículos e, portanto, a diminuição da taxa de emissão de precursores tenha ocasionado altas concentrações no fim de semana.

Figura 35 – Distribuição horária da temperatura na estação de monitoramento da CE-TESB, entre 11 a 19 de outubro de 2014.

Extraído de: QUALAR, 2018.

Conforme apresentado na Figura 36, os ventos que sopraram para a estação de monitoramento foram provenientes de diferentes direções, sendo que ventos das regiões sudeste e noroeste foi maioria, sendo possível notar, geralmente, uma predominância dos ventos de noroeste entre às 10h até o fim da tarde. Com relação a VV, o comportamento foi mais instável no período, sendo registrados períodos de calmaria e outros em que a VV atingiu 8,25 m/s.

Figura 36 – Distribuição horária da VV e DV na estação de monitoramento da CETESB, entre 11 a 19 de outubro de 2014.

Extraído de: QUALAR, 2018.

- *Episódio crítico e ultrapassagem dos PQAr federal e estadual entre os dias 16 a 20 de setembro de 2017*

Em 2017 ocorreram 24 dias de ultrapassagem do PQAr federal e 10 dias do PQAr estadual. Em setembro, período em que as temperaturas começam a subir e a poluição por ozônio fica mais propícia de ocorrer, foram registrados 9 dias de ultrapassagens. Entre os dias 16 e 20 de setembro ocorreram ultrapassagens consecutivas do padrão federal. No dia 20 foi quando as concentrações de ozônio foram maiores com 5 horas consecutivas do padrão violado e atingindo a máxima horária de 1h de $261 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A variação das concentrações de ozônio deste período está apresentada na Figura 37.

Figura 37 – Distribuição horária das concentrações de ozônio na estação de monitoramento da CETESB entre 16 a 20 de setembro de 2017.

Extraído de: QUALAR, 2018.

De acordo com o Relatório de Qualidade do Ar da CETESB, por conta das condições oceânicas e atmosféricas, o regime de chuva e as temperaturas registradas foram atípicos e favoreceram a formação do ozônio, e, conseqüentemente, ultrapassagens no mês de setembro de 2017.

Em relação às chuvas,

“foram bem abaixo das respectivas médias climatológicas em todas as regiões do Estado. Setembro foi marcado pela acentuada redução das chuvas numa extensa área das Regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do Brasil. A escassez de chuva foi decorrente da circulação anticiclônica anômala que se estabeleceu sobre o Atlântico Sul, por sua vez associada à condição de bloqueio atmosférico presente nesse trimestre. Além disso, a situação se agravou pela baixa umidade do solo e pelo fraco transporte de umidade da Amazônia em direção ao interior do Brasil, que proporcionou condições para ocorrência generalizada de focos de queimada em diversas regiões do Estado. Vale salientar que, durante o terceiro trimestre, houve dois períodos prolongados de estiagem. O primeiro, que durou cerca de dois meses (de meados

de junho até meados de agosto), e atingiu toda a região Norte, Noroeste, Oeste, Centro e Sudoeste do Estado. Em Ribeirão Preto o período de estiagem foi ainda mais longo e se estendeu do final de maio até meados de agosto. O segundo período de estiagem, se estendeu do fim de agosto até o fim de setembro, e atingiu, além de toda a região do evento anterior, boa parte das outras regiões do Estado, com exceção de São José dos Campos, Registro, Santos e Santo André, onde, devido à atuação de um anticiclone polar marítimo, houve precipitações leves nos primeiros dias de setembro.” (CETESB, p. 66, 2018).

Com relação à temperatura, no mês de setembro as

“médias mensais de temperaturas máximas mais elevadas que as médias climáticas em todo o Estado, sendo que, em várias regiões, ocorreram anomalias positivas maiores que 5°C da média de temperatura máxima, com considerável diminuição da atividade frontal. Durante todo o terceiro trimestre, as médias mensais de temperatura mínima foram predominantemente mais elevadas do que as respectivas médias climatológicas.” (CETESB, p. 66, 2018).

Na Figura 38 é apresentada a variação das temperaturas registradas no período em análise. Em geral, as concentrações máximas de ozônio foram registradas em proximidade com as temperaturas máximas diárias (entre as 15h e 16h).

Na Figura 39, são apresentados os dados da velocidade e direção do vento para o período os dias 16 a 20 de setembro de 2017. Observa-se que, a DV foi bem constante no período, apresentando em sua maioria ventos de sudeste (150°) e em curtos períodos houve variação dos ventos provenientes de noroeste. Nota-se que o comportamento da VV não foi regular nos dias 16 e 17, sendo registrados períodos de mais calmaria e também ventos mais fortes. Nos dias em que a poluição por ozônio foi maior, os ventos se mantiveram com uma velocidade mais constante, entre 2,75 a 4,74 m/s.

Figura 38 – Distribuição horária da temperatura na estação de monitoramento da CETESB, entre 16 a 20 de setembro de 2017.

Extraído de: QUALAR, 2018.

Figura 39 – Distribuição horária da VV e DV na estação de monitoramento da CETESB, entre 16 a 20 de setembro de 2017.

Extraído de: QUALAR, 2018.

3.4. RETROTRAJETÓRIA DE PARCELAS DE AR (BACKWARD TRAJECTORY)

As trajetórias das parcelas de ar que chegaram a Jundiaí no início dos episódios críticos de poluição por ozônio em Jundiaí estão apresentadas nas Figuras de 40 a 45.

No período compreendido entre os dias 21 e 22 de novembro de 2012 (Figura 40 'a' e 'b'), é possível verificar que as parcelas de ar foram provenientes do sudeste do estado. Com origem no litoral do Brasil, elas passaram pela RMSP até chegarem em Jundiaí. No dia 23 (Figura 40 c) as trajetórias das massas de ar se iniciaram na Região Metropolitana do Vale do Paraíba – RMVP e, antes de chegar à estação de monitoramento da CETESB, uma pequena parcela passou sobre a RMC.

As trajetórias das massas de ar que chegaram entre os dias 11, 13 e 14 de outubro de 2014 em Jundiaí, apresentadas na Figura 43, foram de diversas localidades. Ressalta-se também que, parte das parcelas de ar adentrou pelo litoral da Bahia, passaram por Minas Gerais e norte e nordeste do estado de São Paulo antes de passarem por Jundiaí.

Em relação aos dias 15 a 19 de outubro de 2014, é possível observar a variação que houve no trajeto das massas de ar, conforme as Figuras 42 e 43. Essa mesma constatação não é observada nas trajetórias dos dias 16, 17, 19 e 20 de setembro de 2017, apresentadas nas Figuras 44 e 45. Nesse período grande parte das parcelas de ar foi proveniente do sul da Bahia, Minas Gerais e nordeste do estado de São Paulo até chegar a Jundiaí.

Diante das observações das trajetórias de massas de ar em episódios críticos de poluição por ozônio em Jundiaí, é possível ressaltar que a contribuição de outras regiões para os níveis de ozônio provavelmente seja significativa e determinante em alguns períodos. Dos diversos dias analisados, dois chamam atenção por representarem esse papel de outras regiões para os níveis de ozônio em Jundiaí.

No dia 22 de novembro de 2012, por exemplo, às 18 horas, a concentração de ozônio saltou de 225 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 325 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o que pode sugerir contribuição de outras regiões ou mesmo alguma anormalidade no fluxo de veículos ou nas atividades das fontes fixas.

E o outro dia que exemplifica esse comportamento é o dia 14 de outubro de 2014. Nesse recorte foi possível verificar que as concentrações de ozônio aumentaram significativamente a partir das 11h atingindo 185 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e chegando a máxima horária de 277 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ às 16h (Figura 34). Durante grande parte do dia se observou ventos provenientes de sudeste (Figura 35).

A RMSP, RMC e RMVP são locais que emitem anualmente grandes quantidades de poluentes atmosféricos e que impactam a qualidade do ar de diversas cidades do estado de São Paulo. De acordo com o relatório anual da CETESB, a RMSP emite anualmente aproximadamente 250 mil toneladas de poluentes precursores de ozônio troposférico enquanto que a RMC emite aproximadamente 70 mil toneladas. Já a RMVP emite uma quantidade perto das 31 mil toneladas de poluentes precursores de ozônio. A RMVP tem a cidade de São José dos Campos como principal emissora de poluentes devido às atividades industriais e sua frota de veículos. (CETESB, 2017).

Com relação à RMSP, ainda que não fique clara a magnitude da influência exercida nos níveis de ozônio em Jundiaí, algumas pesquisas já apontaram que ela é uma

“transportadora” de poluentes para outras regiões. Em trabalho realizado por Boian e Andrade (2012) avaliando episódios de poluição por ozônio na RMC, foi observado que, além da contribuição das emissões locais para a formação do O₃, a emissão de poluentes da RMSP é importante para os níveis do poluente. De acordo com as autoras, os fatores meteorológicos (velocidade e direção do vento) foram determinantes para os episódios. Além do mais, por conta da RMSP estar a uma altitude mais elevada do que a RMC, o transporte de massas de ar contendo ozônio e outros poluentes é favorecido. Silva (2013) avaliando episódios de poluição por ozônio em Cubatão constatou que grande parte dos episódios mais críticos foram observados no período de 2003 e 2010, e tiveram origem na RMSP, Santos e Cubatão.

As retrotrajetórias mostram o padrão sinótico, ou seja, de grande escala dos fenômenos meteorológicos. Entretanto, como em Silva (2013), uma análise de meso-escala seria importante para se compreender as influências de sistemas como brisas (marítima e vale-montanha) na evolução diurna da concentração de ozônio e nas variações horárias do vento.

Figura 40 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 15 h nos dias 21 (a), 22 (b) e 23 (c) de novembro de 2012.

Extraído de: HYSPLIT, 2018.

Figura 41 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 15 h nos dias 11 (a), 13 (b) e 14 (c) de outubro de 2014.

Extraído de: HYSPLIT, 2018.

Figura 42 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 15 h nos dias 15 (a), 16 (b) e 17 (c) de outubro de 2014.

Extraído de: HYSPLIT, 2018.

Figura 43 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 15 h nos dias 18 (a) e 19 (b) de outubro de 2014.

Extra-

ido de: HYSPLIT, 2018.

Figura 44 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 13h no dia 16/9/17 (a) e às 14h no dia 17/9/17 (b).

Extraído de: HYSPLIT, 2018.

Figura 45 – Trajetórias das massas de ar que chegaram à estação de monitoramento da CETESB, em Jundiaí, às 14h entre os dias 19 e 20 de setembro de 2017.

Extraído de: HYSPLIT, 2018.

3.5. DISPOSITIVO DE BAIXO CUSTO DE MEDIÇÃO DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO

A montagem do dispositivo envolveu três etapas. Em todas as etapas foi feito o registro fotográfico, sendo apresentado nas Figuras 46, 47 e 48.

A primeira etapa realizada foi o reconhecimento dos componentes necessários e o entendimento de como programá-los.

Figura 46 – Perfil do dispositivo de medição de ozônio troposférico na fase inicial do projeto.

Após a programação do intervalo de tempo em que seriam feitas as medições de O_3 pelo sensor, buscou-se a melhor forma de alocar os componentes dentro da caixa plástica de forma a proteger os componentes do dispositivo. É possível visualizar na Figura 48 que somente o sensor de O_3 e o sensor de temperatura que ficaram na parte externa. Uma vez que o objetivo do dispositivo é servir, primeiramente, como uma “estação de monitoramento fixa”, foi programado e inserido o *display* na parte frontal do dispositivo, de modo a proporcionar a visualização em tempo real da variação do O_3 e da temperatura ambiente. Nesta fase, o dispositivo estava realizando análise do O_3 presente em ambiente residencial sendo que os dados gerados pelo dispositivo eram enviados instantaneamente para o computador via cabo USB.

Figura 47 – Imagem frontal e interna do dispositivo de medição de ozônio troposférico na segunda fase do projeto.

Por depender de um computador para alimentar e armazenar os dados coletados ficou inviável testes em campo. Diante disso, na etapa 3 do projeto foi conectado um cartão de memória de 2 *gigabytes* para armazenar os dados coletados pelos dois sensores. A versão final do dispositivo é apresentada Figura 48.

Figura 48 – Imagem frontal e interna do dispositivo de medição de ozônio troposférico na terceira e última fase do projeto.

O dispositivo foi levado a campo para verificar o desempenho e comparar suas medições com o monitor automática da CETESB. Uma descrição maior dessa fase é apresentada no item 3.5.1.

3.5.1. COMPARAÇÃO DAS AMOSTRAGENS DE O_3 ENTRE O DISPOSITIVO DE BAIXO CUSTO E O MONITOR DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA CETESB

A Figura 49 apresenta o dispositivo em campo. Os resultados do monitoramento de O_3 medidos pelo sensor do dispositivo montado e pela estação de monitoramento da CETESB conduzidas durante os dias 10 de fevereiro a 3 de março de 2018 estão apresentados em forma de gráfico na Figura 50. Na Figura 51 são apresentados os dados do mesmo período das medições de temperatura feitas pelo sensor do dispositivo montado no presente trabalho e pela estação de monitoramento da CETESB. Tanto os sensores do

dispositivo montado como o monitor automático da CETESB tiveram períodos em que não fizeram leitura. Esses períodos foram em geral de 1h, mas nos sensores do dispositivo houve momentos em que o intervalo foi de 5h. Em casos em que apenas um dos equipamentos registrou a concentração de ozônio não foram considerados os dados válidos do outro monitor nas análises estatísticas.

Figura 49 – Dispositivo instalado na área externa de uma residência próxima à estação de monitoramento da CETESB.

Figura 50 – Distribuição horária das concentrações de ozônio medidas pelo sensor do dispositivo de baixo custo e pela estação de monitoramento da CETESB, entre 10 de fevereiro de 2018 e 3 de março de 2018.

Figura 51 – Distribuição horária da temperatura registrada pelo dispositivo de baixo custo e pela estação de monitoramento da CETESB, entre 10 de fevereiro de 2018 e 3 de março de 2018.

Uma vez que as unidades em que os resultados disponibilizados por ambos os monitores são diferentes e a calibração “convencional” não foi possível de ser realizada como mencionada anteriormente, foram criados modelos de regressão linear e regressão quantílica a fim de avaliar o quanto os resultados obtidos pelo sensor de baixo custo predizem os resultados coletados pela estação de monitoramento da CETESB. Os resultados dos modelos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Modelos de regressão linear e regressão quantílica para verificar predição da concentração de ozônio a partir do dispositivo desenvolvido na presente pesquisa.

	Linear		Q(0.25)		Q(0.50)		Q(0.75)	
	Coef	p valor	Coef	p valor	Coef	p valor	Coef	p valor
Monitor de baixo custo	-0,02	0,288	-0,06	0,002	-0,04	0,029	-0,004	0,87
Temperatura	2,58	<0,001	2,3	0,001	1,2	0,054	2,7	0,004
Umidade Relativa do Ar	-1,13	<0,001	-1,01	<0,001	-1,38	<0,001	-1,28	<0,001

É possível notar que em média a variação é de -0,02 em uma análise controlada por temperatura e umidade relativa do ar. Ou seja, a cada aumento de um ponto nas me-

dições do sensor do Arduino, diminui 0,02 do monitor da CETESB. Apesar de as unidades de medida serem distintas, a variabilidade média se mostra pequena (no entanto, o resultado não é significativo).

De maneira similar, observamos que a variação mediana também é relativamente pequena (-0,04) e esta sim expressa melhor a relação entre aferição da CETESB e variação obtida pelo Arduino (p valor <0,001). A diferença possivelmente se encontra a partir do terceiro quartil (0,75), no qual, apesar do baixo coeficiente, não notamos significância estatística (p-valor 0,87) e, desta forma, faz com que o conjunto de dados não seja significativo.

Uma das possíveis causas para o comportamento dos resultados apresentados pelo sensor são as condições ambientais do período. Em mais de 50% dos dados obtidos no período, a UR esteve acima dos 85% (Figura 52). De acordo com manual do sensor, a melhor condição de uso é na faixa de 60-70%. Além disso, Williams *et al.* (2014) observaram em outro tipo de sensor de O₃, que entre 25 a 85% de UR as medições dos sensores tendem a ser instáveis.

Com relação à temperatura, ocorreram variações ao longo do teste em campo. De acordo com o manual, a condição ideal para o sensor de O₃ trabalhar é na faixa de 18-22°C. Contudo, o sensor de temperatura registrou apenas 4h dentro desta faixa, sendo que a grande maioria dos dados ficou acima dos 22°C. Aproximadamente 50% dos dados registrados pela estação de monitoramento da CETESB estiveram fora da faixa 18-22°C, conforme a Figura 53.

Outros poluentes também exercem forte interferência no desempenho do sensor de O₃, sendo que um deles é o NO₂. Devido à proximidade do local de amostragem com vias que apresentam um fluxo de veículos grande principalmente nos horários de pico, a quantidade de NO₂ emitido na atmosfera é significativa ao longo do dia e, portanto, pode ter afetado consideravelmente nas medições do sensor, pois, de acordo com Kamionka, Breuil e Pijolat (2006), a presença de NO₂ pode resultar na diminuição da condutividade do sensor e, desta forma, diminuir seu desempenho. Essa é uma ressalva que Spinelle *et al.* (2014) fizeram ao analisarem o desempenho dos sensores. De acordo com os autores, o NO₂ resultou em uma leve diferença no desempenho do sensor, sendo que inserido no modelo de regressão, ele melhorou em 4% a explicação do modelo.

A alocação do dispositivo nas dependências da estação de monitoramento da CETESB não foi possível de ser realizada. Isso ocorreu por não existir nenhuma cobertura disponível que protegesse o dispositivo da chuva e outras intempéries possíveis de ocorrerem. Por conta disto, o único local em que foi possível fazer a instalação do dispositivo foi no quintal de uma residência, a cerca de 50m da estação de monitoramento da CETESB. Possivelmente esse distanciamento dos locais de monitoramento aliado com as características físicas do local tenha resultado em parte da diferença dos dados coletados pelo sensor de ozônio do monitor de baixo custo.

Figura 52 – Frequência da UR na estação de monitoramento da CETESB, entre 10 de fevereiro de 2018 e 3 de março de 2018.

Fonte: QUALAR, 2018.

Figura 53 – Registro da temperatura na estação de monitoramento da CETESB, entre 10 de fevereiro de 2018 e 3 de março de 2018.

Fonte: QUALAR, 2018.

Existem alguns estudos que utilizaram sensores de O_3 e de outros poluentes em ambientes externos. Todavia, os estudos realizaram análises prévias em um ambiente controlado, de preferência uma câmara fechada com gerador de ozônio e um monitor automático de referência. Em um estudo que revisou estudos que testaram em laboratório e campo sensores de diferentes marcas, Rai *et al.* (2017) observaram que os sensores tendem apresentar correlação linear quando comparado com monitores automáticos. Todavia, como o sensor é composto de óxido metálico, ao ser exposto ao poluente ele fornece a concentração ambiente, porém seu desempenho em ambientes com presença de outros poluentes e com as mais variadas condições meteorológicas, a resposta não tende a ser linear.

Cao e Thompson (2017) em um estudo avaliando a exposição pessoal às concentrações ambientes de $MP_{2,5}$ encontraram uma relação linear ($R^2=0,998$) entre o sensor e um monitor automático ao calibrarem em uma câmara controlada apesar de não encontrarem relação forte com o monitor automático de $MP_{2,5}$ ($R^2=0,026$). Robert *et al.* (2011) avaliaram o desempenho de sensores de medição de NO_2 em campo após realizarem calibração em campo. Os autores encontraram uma forte relação entre as medições pelo sensor semicondutor de SnO_2 de NO_2 e monitores automáticos ($R^2=0,82$). Hasenfratz *et al.* (2012) montaram um dispositivo de medição de O_3 com um smartphone. O objetivo do trabalho foi desenvolver uma rede móvel de medição do poluente de acordo com os locais que as pessoas circulam. O estudo realizou a calibração do sensor de forma indireta com monitores automáticos e encontrou uma variação de $2,74 \pm 4,19$ ppb das medições do sensor de O_3 em comparação os monitores automáticos. Kamionka, Breuil e Pijolat (2006), utilizaram três sensores de O_3 em medições em ambiente controlado, sendo que, em seguida, fizeram medições em campo para avaliar os resultados obtidos pelo sensor e os monitores convencionais. Ainda que tenha resultado em um bom desempenho em ambiente controlado, quando realizadas medições em campo, o desempenho não foi satisfatório. Outros métodos calibraram o sensor de ozônio de forma indireta, porém, os resultados apresentaram distribuição normal sendo, portanto, possível de serem aplicadas outras técnicas como, por exemplo, Spinellea *et al.* (2015) que aplicaram regressão ortogonal nos resultados e encontraram uma boa relação entre o sensor de baixo custo e o monitor automático com um grau de incerteza de 30%.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho buscou verificar os perfis das concentrações de ozônio nas quatro estações em Jundiaí por intermédio da amostragem passiva. Deste modo, é possível concluir que:

- Jundiaí apresenta uma variação sazonal nas concentrações de ozônio bem definida. A poluição por ozônio é maior durante as estações quentes, mas principalmente no início da primavera, reforçando o que tem sido observado pela agência ambiental do estado de São Paulo ao longo dos anos.
- As concentrações do ozônio nos locais amostrados em Jundiaí não variaram significativamente apesar das particularidades de uso e ocupação do solo. Ainda assim, foi possível observar que nos locais mais próximos de vias movimentadas por veículos automotores, as concentrações de ozônio foram menores em grande parte do período (Centro e Região Norte, por exemplo). Todavia, no Vetor Oeste a diferença foi significativa, provavelmente pelas fontes móveis e fixas ou mesmo por outros fatores que não foram possíveis de serem avaliados. Em relação Serra do Japi, o regime da poluição por ozônio na área provavelmente é diferente do ambiente urbano por conta das emissões biogênicas de COVs e seja influenciado pelo transporte de poluentes precursores gerados em Jundiaí ou mesmo em outras cidades.
- As condições meteorológicas afetam a química do ozônio em Jundiaí. Observou-se relação com a umidade relativa do ar e a temperatura, principalmente em períodos em que as concentrações do poluente excederam o PQAr. Todavia, com as análises estatísticas aplicadas para análise da velocidade do vento e direção do vento, não foi observado qualquer relação ainda que a predominância da direção dos ventos durante o período diurno e noturno tenha sido das principais regiões metropolitanas do estado de São Paulo. Um motivo possível seja o agrupamento dos dados em média semanal.
- Com relação a influência de outras regiões para as concentrações de ozônio em Jundiaí, é possível concluir que as emissões de outras regiões têm um papel significativo na poluição atmosférica em Jundiaí, principalmente a RMSP. Isso ficou evidente nas retrotrajetórias que demonstraram que, grande parte das massas de ar que chegam em Jundiaí, tem como passagem a RMSP antes de chegar em Jundiaí. Além disso, é preciso ressaltar a influência das fontes móveis e fixas para a poluição no município.
- Em relação à representatividade da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB, verificou-se que ela é válida para quase a totalidade do município de Jundiaí, uma vez que as variações dos níveis de ozônio no Vetor Oeste foi significativamente diferente em muitos períodos do estudo.

Buscou-se também contribuir para o aperfeiçoamento metodológico e uso dos sensores de baixo custo e é possível concluir que:

- Foi atingido o objetivo de montar o dispositivo de medição de ozônio. A montagem e programação possibilita que o dispositivo seja usado fixadamente em algum local.
- Ainda que seja de baixo custo de aquisição, a montagem e programação de dispositivos com sensores de ozônio requer que se tenha à disposição uma estrutura laboratorial com equipamentos de alto custo para fazer a curva de calibração, o que acaba por tornar essa parte do projeto mais desafiadora.

Com base nos resultados deste estudo recomenda-se que:

- Estudos em Jundiaí sejam conduzidos a fim de aprofundar o entendimento até o momento obtido. Nesse sentido, a busca por compreender algumas peculiaridades em eventos críticos por poluição de ozônio assim como a contribuição das fontes locais são questões a serem melhor compreendidas por meio de análises que não foram possíveis de serem aplicadas no presente trabalho.
- Estratégias a nível municipal seriam de grande importância para a gestão da qualidade do ar de Jundiaí. O município de Jundiaí tem uma frota estimada de 187 mil veículos e duas fontes fixas que emitem uma quantidade significativa de precursores de ozônio, o que provavelmente influenciam nas ultrapassagens dos PQAr federal e estadual e faz com que o município registre um dos maiores números de ultrapassagens do padrão estadual no interior de São Paulo entre os anos de 2009 a 2017, atrás somente de Paulínia, conforme o Quadro 2. Por conta disto, é necessário que tanto medidas municipais sejam discutidas e adotadas, como também medidas regionais e nacionais sejam tomadas, já que a poluição local tem impactos regionais e até mesmo transfronteiriço. Nesse sentido também vale ressaltar a modificação dos PQAr federal e estadual. No nível federal a situação é mais alarmante, pois, além do dispositivo vigente ser de quase três décadas atrás, as ações visando a gestão do ar em muitos estados sequer existem ou foram implementadas em sua totalidade, conforme apresentado no Quadro 1. No âmbito do estado de São Paulo, apesar de ter sido implementada a MI baseada nas recomendações da OMS, a implementação da MI seguinte (de $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$) não possui data para entrar em vigor. Portanto, tanto o PQAr federal quanto o do estado de São Paulo ficam aquém do valor-guia da OMS (média móvel de 8 horas de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e, por isso, podem resultar em uma percepção errônea sobre a qualidade do ar no Brasil.
- Seja dada continuidade nas pesquisas avaliando os níveis de poluição por ozônio nas cidades do interior de modo melhorar a compreensão da contribuição que as fontes fixas e móveis têm na formação do ozônio troposférico, além da verificação da influência de outras regiões. Pesquisas em algumas grandes metrópoles brasileiras são mais recorrentes (como, por exemplo, na RMSP) e servem como um exemplo de como está sendo gerido o ar no país; porém, nas cidades médias, onde

os estudos são mais escassos, faz-se necessário mais estudos por serem as cidades que mais tem crescido no país nos últimos anos. A responsabilidade da gestão da qualidade do ar ainda que seja do poder público, deve ser de intuições e organizações privadas também, uma vez que a qualidade do ar não é determinada apenas pelas atividades públicas. Nesse sentido, vale salientar que o Brasil possui apenas 1,22 estações de monitoramento por milhão de habitante, um valor bem abaixo de outros países desenvolvidos ou mesmo dos emergentes como, por exemplo, o Chile e a África do Sul que possuem 11,12 e 2,69 estações por milhão de habitantes (CARVALHO, 2016). O estado de São Paulo, por exemplo, possui uma parcela significativa das estações de monitoramento da qualidade do ar do Brasil, aproximadamente 25%. Esse valor representa 1,37 estações por milhão de habitante¹¹ ou 2,5 estações por 10.000 km². A despeito dessas questões, quando comparado os dados nacionais com outros países desenvolvidos, observa-se que a atenção dispensada ao monitoramento da qualidade do ar, em geral, não é suficiente. A localização das estações de monitoramento da qualidade do ar quando analisadas com as publicações sobre poluição atmosférica, demonstram como as pesquisas ficam restritas a poucas regiões do país e, provavelmente, tenham alguma conexão com o interesse dispensado pelo poder público nesse assunto. Essas questões possivelmente não estão de acordo com os problemas de deterioração da qualidade do ar que muitas regiões do país enfrentam devido às emissões de fontes móveis ou fixas que, junto com outros fatores, podem ocasionar a formação de poluentes secundários, como, por exemplo, o ozônio troposférico.

- A continuidade de pesquisas utilizando sensores de ozônio baixo custo no Brasil. Deste modo, faz-se imprescindível o financiamento dos custos para aquisição de mais sensores bem como que se tenha disponível um laboratório para a realização de testes controlados para a calibração dos sensores. Além disso, a escolha do período do ano é essencial para o melhor desempenho dos sensores, sendo ideal estudos nas diferentes estações do ano a fim de verificar se existem interferências e qual a magnitude delas. O prosseguimento de pesquisas dessa natureza também é importante para complementar e difundir pesquisas em regiões e cidades onde o poder público ainda não tem dado a devida atenção, como exige a legislação vigente.

---

¹¹ O cálculo das estações de monitoramento por milhão de habitante foi calculado utilizando dados da população do IBGE (<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp>) e da quantidade de estações de monitoramento do estado de São Paulo obtido a partir do Relatório da Qualidade do Ar do estado de São Paulo (CETESB, 2018).

REFERÊNCIAS

ABELEIRA, A. J.; FARMER, D. K. Summer ozone in the northern Front Range metropolitan area: weekend–weekday effects, temperature dependences, and the impact of drought. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 17, p. 6517–6529, 2017

ALEJO, D.; MORALES, M. C.; NUÑEZ, V.; BENCS, L.; VAN GRIEKEN, R.; VAN ESPEN, P. Monitoring of tropospheric ozone in the ambient air with passive samplers. **Microchemical Journal**, v. 99, n 2, p. 383-387, nov. 2011.

ALVARADO, M. J.; LOGAN, J. A.; MAO, J.; APEL, E.; RIEMER, D.; BLAKE, D.; COHEN, R. C.; MIM, K.-E.; PERRING, A. E.; BROWNE, E. C.; WOOLDRIDGE, P. J.; DISKIN, G. S.; SACHSE, G. W.; FUELBERG, H.; SESSIONS, W. R.; HARRIGAN, D. L.; HUEY, G.; LIAO, J.; CASE-HANKS, A.; JIMENEZ, J. L.; CUBISON, M. J.; VAY, S. A.; WEINHEIMER, A. J.; KNAPP, D. J.; MONTZKA, D. D.; FLOCKE, F. M.; POLLACK, I. B.; WENNERBERG, P. O.; KURTEN, A.; CROUNSE, J.; CLAIR, J. M. ST.; WISTHALER, A.; MIKOVINY, T.; YANTOSCA, R. M.; CAROUGE, C. C.; LE SAGER, P. Nitrogen oxides and PAN in plumes from boreal fires during ARCTAS-B and their impact on ozone: an integrated analysis of aircraft and satellite observations. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 10, p. 9739–9760, 2010.

ALVARADO, M. J.; LONSDALE, C. R.; YOKELSON, R. J.; AKAGI, S. K.; COE, H.; CRAVEN, J. S.; FISCHER, E. V.; MCMEEKING, G. R.; SEINFELD, J. H.; SONI, T.; TAYLOR, J. W.; WEISE, D. R.; WOLD, C. E. Investigating the links between ozone and organic aerosol chemistry in a biomass burning plume from a prescribed fire in California chaparral. **Atmos. Chem. Phys.**, 15, 6667–6688, 2015.

ANEJA, V.P.; CLAIBORN, C. S.; LI, Z.; MURTHY, A. Trends, seasonal variations, and analysis of high-elevation surface nitric acid, ozone, and hydrogen peroxide. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 10, pp. 1781-1790, 1994.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Trad.: Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARROS, N.; FONTES, T.; SILVA, M. P.; MANSO, M. C.; CARVALHO, A. C. Analysis of the effectiveness of the NEC Directive on the tropospheric ozone levels in Portugal. **Atmospheric Environment**, v. 106, p. 80-91, 2015.

BELL, M. L.; MCDERMOTT, A.; ZEGER, S. L.; SAMET, J. M.; DOMINICI, F. Ozone and Short-term Mortality in 95 US Urban Communities, 1987-2000. **JAMA**, v. 292, n. 19, p. 2372-2378, nov. 2004.

BLOOMER, B. J.; VINNIKOV, K. Y.; DICKERSON, R. R.. Changes in seasonal and diurnal cycles of ozone and temperature in the eastern U.S. **Atmospheric Environment**, p. 1-9, 2010, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.04.031.

BOIAN, C.; ANDRADE, M. DE F. Characterization of ozone transport among metropolitan regions. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 27, n. 2, p. 229-242, 2012.

BONN, B.; KREUZWIESER, J.; SANDER, F.; YOUSEFPOUR, R.; BAGGIO, T.; ADEWALE, O. The Uncertain Role of Biogenic VOC for Boundary-Layer Ozone Concentration: Example Investigation of Emissions from Two Forest Types with a Box Model. **Climate**, 5, 78, p. 1-21, 2017.

BONN, B.; SCHNEIDEMESSER, E.; BUTLER, T.; CHURKINA, G.; EHLERS, C.; GROTE, R.; KLEMP, D.; NOTHARD, R.; SCHAFER, K.; STÜLPNAGEL, A.; KERSCHBAUMER, A.; YOUSEFPOUR, R.; FOUNTOUKIS, C.; LAWRENCE, M. G. Impact of vegetative emissions on urban ozone and biogenic secondary organic aerosol: Box model study for Berlin, Germany. **Journal of Cleaner Production**, v. 176, 827-841, 2018.

BOZEM, H.; BUTLER, T. M.; LAWRENCE, M. G.; HARDER, H.; MARTINEZ, M.; KUBISTIN, D.; LELIEVELD, J.; FISCHER, H. Chemical processes related to net ozone tendencies in the free troposphere. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 17, p. 10565–10582, 2017.

BRASIL. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 5, de 15 de junho de 1989**, 1989.

BRÖNNIMANN, S.; SCHUEPBACH, E.; ZANIS, P.; BUCHMANN, B.; WANNER, H. A climatology of regional background ozone at different elevations in Switzerland (1992–1998). **Atmos. Environ.**, v. 34, n. 29–30, p.5191–5198, 2000.

BYTNEROWICZ, A.; GODZIK, B.; FRĄCZEK, W.; GRODZIŃSKA, K.; KRYWULT, M.; BADEA, O.; BARANČOK, P.; BLUM, O.; ČERNÝ, M.; GODZIK, S.; MANKOVSKA, B.; MANNING, W.; MORAVČÍK, P.; MUSSELMAN, R.; OSZLANYI, J.; POSTELNICU, D.; SZDŹUJ, J.; VARŠAVOVA, M.; ZOTA, M. Distribution of ozone and other air pollutants in forests of the Carpathian Mountains in central Europe. **Environmental Pollution**, v. 16, n. 1, p. 3-25, jan. 2002.

CAMPOS, V.; CRUZ, L.; ALVES, E.; DE, T.; SANTOS, S.; SILVA, A.; DOS SANTOS, A.; LIMA, A.; PAIXÃO, C.; SANTOS, D.; BRANDÃO, D.; ANDRADE, E.; MOREIRA, J.; CONCEIÇÃO, K.; DE, M.; RAMOS, S.; PONTES, M.; DO AMARAL, M.; MATTOS, R.. Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. **Quim. Nova**, v. 29, n.4, 2006, p. 872-875.

CANGERANA, F. A.; PACHECO JÚNIOR, E.; FRANCISCO, A. P.; ASSUNCAO, J. V.; SANTOS, J. C.. Monitoramento Passivo de Ozônio no Município de Jundiaí. **SUSTENTABILIDADE EM DEBATE**, v. 6, p. 89-99, 2015.

CAO, T.; THOMPSON, J. E. Personal monitoring of ozone exposure: A fully portable device for under \$150 USD cost. **Sensors and Actuators B**, n. 224, p. 936–943, 2016.

CAO, T.; THOMPSON, J. E. (2017). Portable, Ambient PM_{2.5} Sensor for Human and/or Animal Exposure Studies. **Analytical Letters**, 50:4, 712-723, DOI: 10.1080/00032719.2016.1190736.

CARB – CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD. **The Ozone Weekend Effect in California**. California: California Environmental Protection Agency, 2003. 28p. Disponível em: https://www.arb.ca.gov/research/weekendeffect/arb-final/wee_sr_ch0.pdf. Acesso em: 25 jan. 2018.

CARMICHAEL, G. R.; FERM, M.; THONGBOONCHO, N.; WOO, J.; CHAN, L. Y.; MURANO, K.; VIET, P. H.; MOSSBER, C.; BALA, R.; BOONJAWAT, J.; UPATUM, P.; MOHAN, M.; ADHIKARY, S. P.; SHRESTHA, ARUN B.; PIENAAR, J. J.; BRUNKE, E. B.; CHEN, T.; JIE, T.; GUOAN, D.; PENG, L. C.; DHIHARTO, S.; HARIANTO, H.; JOSE, A. M.; KIMANI, W.; KIROUANE, A.; LACAUX, J.; RICHARD, S.; BARTUREN, O.; CERDA, J. C.; ATHAYDE, A.; TAVARES, T. COTRINA, J. S.; BILICI, E. Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa, and South America using passive samplers. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 9-10, p. 1293-1308, mar. 2003.

CARVALHO, H.. The air we breathe: differentials in global air quality monitoring. **The Lancet**, v. 4, n. 8, p. 603–605, August 2016.

CAU – CONSELHO DE ARQUITETURA E URBANISMO DE SÃO PAULO. **Instrumentos de Planejamento, Licenciamento e Gestão Ambiental no Estado de São Paulo**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do estado de São Paulo – SMA. 2017. 552p.

CEPEDA, M.; SCHOUFOUR, J.; FREAK-POLI, R.; C. M. KOOLHAAS; KLODIAN DHANA; WICHOR M BRAMER; OSCAR H FRANCO. Levels of ambient air pollution according to mode of transport: a systematic review. **The Lancet**, v. 2, n. 1, p. 23-24, January 2017.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Monitoramento da Qualidade do Ar em Jundiaí – SP maio/2001 a março/2002**. São Paulo: CETESB, 2002. 15p.

_____. **Qualidade no Ar no estado de São Paulo 2008** [recurso eletrônico]. São Paulo: CETESB, 2009. 354p.

_____. **Qualidade no Ar no estado de São Paulo 2016** [recurso eletrônico]. São Paulo: CETESB, 2017. 198p.

_____. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2008** [recurso eletrônico]. São Paulo: CETESB, 2009. 340 p.

CHEVALIER, A.; GHEUSI, F.; DELMAS, R.; ORDÓÑEZ, C.; SARRAT, C.; ZBINDEN, R.; THOURET, V.; ATHIER, G.; COUSIN, J. M. Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: a ground-based study for western Europe over the period 2001–2004. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 7, p. 4311–4326, 2007.

COMEPP - Committee on the Medical Effects of Air Pollutants. **Quantification of Mortality and Hospital Admissions Associated with Ground level Ozone**. [Recurso eletrônico]. ____: COMEP, 2015. 132p.

COX, R. M.; MALCOLM, J. W. Passive ozone monitoring for forest health assessment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 116, p. 339-344, 199.

COX, R. M. The use of passive sampling to monitor Forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and some case studies. **Environmental Pollution**, v. 126, p. 301-311, 2003.

DA SILVA, C. M.; DA SILVA, L. L.; CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near Tijuca Forest, Rio de Janeiro. **Bull Environ Contam Toxicol.**,v. 97, p. 781–785, 2016.

DataGEO. Disponível em: <<http://datageo.ambiente.sp.gov.br/app/?ctx=DATAGEO#>>. Acesso em 28 dez. 2017.

DEPARTAMENTO DE ESTATÍSTICA UFPR. **Estatística II**. Curitiba: Departamento de Estatística UFPR, 2009. 154p.

DERWENT, R. G.; UTEMBE, S. R.; JENKIN, M. E.; SHALLCROSS, D. E. Tropospheric ozone production regions and the intercontinental origins of surface ozone over Europe. **Atmospheric Environment**, v. 112, p. 216-224, 2015.

EEA - European Environmental Ambient. **Air quality in Europe** — 2017 report. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017. 80p.

ELSHORBANY, Y. F.; BARNES, I.; BECKER, K. H.; KLEFFMANN, J.; WIESEN, P. Sources and Cycling of Tropospheric Hydroxyl Radicals – An Overview. **Z. Phys. Chem.**, v. 224, p. 967–987, 2010.

ELSHORBANY, Y. F.; KLEFFMANN, J.; KURTENBACH, R.; RUBIO, M.; LISSI, E.; VILLENA, G.; GRAMSCH, E.; RICKARD, A. R.; PILLING, M. J.; WIESEN, P. Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile. **Atmospheric Environment**, v. 43 p. 6398–6407, 2009.

EMBERSON, L.; ASHMPRE, M.; MURRAY, F. (Ed.). **Air Pollution Impacts on Crops and Forests – A Global Assessment**. London: Imperial College Press. 2003.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. CHAPTER 11 - Analytical Methods and Typical Atmospheric Concentrations for Gases and Particles. In: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Cambridge: Academic press, 2000.

FLEMING, Z. L.; DOHERTY, R. M.; VON SCHNEIDEMESSER, E.; MALLEY, C. S.; COOPER, O. R.; PINTO, J. P.; COLETTE, A.; XU, X.; SIMPSON, D.; SCHULTZ, M. G.; LEFOHN, A. S.; HAMAD, S.; MOOLLA, R.; SOLBERG, S.; FENG, Z. Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. **Elem Sci Anth**, v. 6, n. 12, p. 1-42, 2018.

FLINN SCIENTIFIC (2016). **Ozone Test Paper**. Disponível em: <<https://www.flinnsci.com/api/library/Download/e057b1e3331d48099ae4ab4beeb5cbd4>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

FLORES M.; RAY J.; JOSEPH D.. Passive Sampling Devices: A Cost-Effective Method of Obtaining Air Quality Data in Protected Areas. **National Park Service**, [s.d.], pp: 1-7.

FRANCISCO, A. P. **Contribuições da atividade canavieira para as concentrações de ozônio troposférico em Araraquara, SP**. 2012. 209 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

GERTZ, E.; DI JUSTO, P. **Atmospheric Monitoring with Arduino**. 1 ed. São Francisco: Maker Media, 2012.

GOUVEIA, N. (2015). **Nelson Gouveia - Histórico da pesquisa em poluição do ar e saúde**. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=TQC0Qkqid48&index=7&list=PL5iOYS13yCgCUXkIy_vnT2ZwpknqK1w2O>. Acesso em 10 nov. 2017.

GUEDES, T. A.; MARTINS, A. B. T.; ACORSI, C. L. R.; JANEIRO, V. **Estatística Descritiva**. 49p. Disponível em: <http://www.each.usp.br/rvicente/Guedes_etal_Estatistica_Descritiva.pdf>. Acesso em: 30 dez. 2017.

HASENFRATZ, D.; SAUKH, O.; STURZENEGGER, S.; THIELE, L. Participatory Air Pollution Monitoring Using Smartphones. **2nd International Workshop on Mobile Sensing**, p. 16–20, abril 2012.

HEALD, C. L.; GEDDES, J. A. The impact of historical land use change from 1850 to 2000 on secondary particulate matter and ozone. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 16, p. 14997–15010, 2016.

HEI - HEALTH EFFECTS INSTITUTE. **State of Global Air 2017**. Special Report. Boston, MA:Health Effects Institute. 2017.

HU, R.; XIE, S. Spatial Distribution of Ozone Formation in China Derived from Emissions of Speciated Volatile Organic Compounds. **Environ. Sci. Technol.**, v. 51, p. 2574–2583, 2017.

HU, X.; FUENTES, J. D.; ZHANG, F. Downward transport and modification of tropospheric ozone through moist convection. **J. Atmos. Chem.**, v. 65, p. 13–35, 2010.

IARC – International Agency for Research on Cancer (2016). **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans** – Volume 109. Outdoor air pollution. WHO: Geneva. 454p.

IEMA - Instituto Energia e Meio Ambiente. **1º Diagnóstico da rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil**. São Paulo: IEMA. 2014. p.267.

IEMA - Instituto Energia e Meio Ambiente. **Inventário nacional de emissões atmosféricas da aviação civil**. São Paulo: IEMA. 2014. p. 78.

INSTITUTO SAÚDE E SUSTENTABILIDADE. **Monitoramento da qualidade do ar no Brasil Instituto Saúde e Sustentabilidade**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.saudeesustentabilidade.org.br/>>.

JAARS, K.; VAN ZYL, P. G.; BEUKES, J. P.; HELLÉN, H; VAKKARI, V.; JOSIPOVIC, M.; VENTER, A. D.; RÄSÄNEN, M.; KNOETZE, L.; CILLIERS, D. P.; SIEBERT, S. J.; KULMALA, M.; RINNE, J.; GUENTHER, A.; LAAKSO, L.; HAKOLA, H. Measurements of biogenic volatile organic compounds at a grazed savannah grassland agricultural landscape in South Africa. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 16, p. 15665–15688, 2016.

JENKIN, M. E.; DERWENT, R. G.; WALLINGTON, T. J. Photochemical ozone creation potentials for volatile organic compounds: Rationalization and estimation. **Atmospheric Environment**, v. 163, p. 128-137, 2017.

JIA, M.; ZHAO, T.; CHENG, X.; GONG, S.; ZHANG, X.; TANG, L.; LIU, D.; WU, X.; WANG, L.; CHEN, Y. Inverse Relations of PM_{2.5} and O₃ in Air Compound Pollution between Cold and Hot Seasons over an Urban Area of East China. **Atmosphere**, 8, 59; doi:10.3390/atmos8030059, 2017.

JIANZHONG, M.; XIAOBIN, X.; CHUNSHENG, Z.; PENG, Y. A Review of Atmospheric Chemistry Research in China: Photochemical Smog, Haze Pollution, and Gas-Aerosol Interactions. **Advances in atmospheric sciences**, v. 29, n. 5, p. 1006–1025, 2012.

KALBARCZYK, R.; KALBARCZYK, E.; NIEDŹWIECKA-FILIPIAK, I.; SERAFIN, L. Ozone concentration at ground level depending on the content of NO_x and meteorological conditions. **Ecol. chem. eng.**, n. 22, v. 4, p. 527-541, 2015.

KAMIONKA, M.; BREUIL, P.; PIJOLAT, C. Calibration of a multivariate gas sensing device for atmospheric pollution measurement. **Sensors and Actuators B**, v. 118, p. 323–327, 2006.

KIM, S.; JIANG, X.; LEE, M.; TURNIPSEED, GUENTHER, A.; KIM, J.; LEE, S.; KIM, S. Impact of biogenic volatile organic compounds on ozone production at the Taehwa Research Forest near Seoul, South Korea. **Atmospheric Environment**, v.70, p. 447-453, 2013.

KLEINDIENST T. E.; HUDGENS, E. E.; SMITH, D. F.; MACELROY, F. F.; BUFALINI, J. J. Comparison of Chemiluminescence and Ultraviolet Ozone Monitor Responses in the Presence of Humidity and Photochemical Pollutants. **Air & Waste Management Association**, v. 43, n. 2, p. 213-222, 1993.

KOUTRAKIS, P.; WOLFSON, J. M. BUNYAVIROCH, A.; FROEHLICH, S. E.; HIRANO, K.; MULIK, J. D. Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter. **Anal. Chem.**, v. 65, p. 209-214, 1993.

KUHN, U.; GANZEVELD, L.; THIELMANN, A.; DINDORF, T.; SCHEBESKE, G.; WELLING, M.; SCIARE, J.; ROBERTS, G.; MEIXNER, F. X.; KESSELMEIER, J.; LELIEVELD, J.; KOLLE, O.; CICCIOLO, P.; LLOYD, J.; TRENTMANN, J.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O. Impact of Manaus City on the Amazon Green Ocean atmosphere: ozone production, precursor sensitivity and aerosol load. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 10, p. 9251–9282, 2010.

LAGZI, I.; MÉSZÁROS, R.; GELYBÓ, G.; LEEÓSSY, Á. **Atmospheric Chemistry**. 2013. Eötvös Loránd University. Disponível em: <<http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/AtmosphericChemistry/index.html>>. Acesso em: 10 mar. 2018.

LEE, D. S.; PITARI, G.; GREWE, V.; GIERENS, K.; PENNER, J. E.; PETZOLD, A.; PRATHER, M. J.; SCHUMANN, U.; BAIS, A.; BERNTSEN, T.; IACHETTI, D.; LIM, L. L.; SAUSEN, R. Transport impacts on atmosphere and climate: Aviation. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 4678–4734, 2010.

LEFOHN, A. S.; SHADWICK, D. S.; MOHNEN, V. A. The Characterization of Ozone Concentrations at a Select Set of High-Elevation Sites in the Eastern United States. **Environmental Pollution**, v. 67, p.147-178, 1990.

LEITE, E. C. **A vegetação de um Reserva Biológica Municipal: contribuição ao manejo e à conservação da Serra do Japi, Jundiaí, SP**. 2000. 189p. Tese de Doutorado (Doutorado) - Instituto de Biologia, Universidade de Campinas, Campinas, 2000.

LELIEVELD, J.; HOOR, P.; JOCKEL, P.; POZZER, A.; HADJINICOLAOU, P.; CAMMAS, J.-P.; BEIRLE, S. Severe ozone air pollution in the Persian Gulf region. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 9, p. 1393–1406, 2009.

LI, S.; WANG, T.; HUANG, X.; PU, X.; LI, M.; CHEN, P.; YANG, X.; WANG, M. Impact of East Asian Summer Monsoon on Surface Ozone Pattern in China. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 123, p. 1401–1411, 2018.

LU, X.; CHEN, N.; WANG, Y.; CAO, W.; ZHU, B.; YAO, T.; FUNG, J. C. H.; LAU, A. K. H. Radical budget and ozone chemistry during autumn in the atmosphere of an urban site in central China. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 122, p. 3672–3685, 2017.

MALLEY, C. S.; HEAL, M. R.; BRABAN, C. F. Insights from a Chronology of the Development of Atmospheric Composition Monitoring Networks Since the 1800s. **Atmosphere**, v. 160, n. 7, p. 1-22, 2016.

MARTINS, E. M.; NUNES, A. C. L.; CORRÊA, S. M. Understanding Ozone Concentrations During Weekdays and Weekends in the Urban Area of the City of Rio de Janeiro. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 10, p. 1967-1975, 2015.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Programa Nacional de Controle de Qualidade do ar - PRONAR**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2009. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/estruturas/163/arquivos/pronar_163.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2016.

MONJARDINO, J.; MESQUITA, S.; TENTE, H.; FERREIRA, F.; GOMES, P.; FRANCO, N. Evaluating ozone spatial distribution in Portugal using passive samplers. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v.101, 2007, p. 35-44.

MOURA, B. B.; ALVES, E. S.; SOUZA, S. R.; DOMINGOS, M.; VOLLENWEIDER, P. Ozone phytotoxic potential with regard to fragments of the Atlantic Semi-deciduous Forest downwind of Sao Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 192, p. 65-73, 2014.

NIAR – Norwegian Institute for Air Research. Siting Criteria. In: **EMEP Manual for Sampling and Analyses**. 2001. Disponível em: <<https://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

OGAWA. **Assembly of Ogawa Sampler**. Disponível em: <<http://ogawausa.com/wp-content/uploads/2014/04/assembly.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

PACHECO JÚNIOR, E.; FRANCISCO, A. P. ; ASSUNCAO, J. V. ; SANTOS, J. C. ; CANGERANA, F. A.. Aumento da concentração do ozônio poluente no município de Jundiaí e sua relação com a frota de veículos. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**, v. 2, p. 48-58, 2014.

PIRES, J. C. M. Ozone Weekend Effect Analysis in Three European Urban Areas. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 40, n.8, 790–797, 2012.

PLATAFORMA DA QUALIDADE DO AR. Disponível em: <<http://qualidade-doar.org.br/>>. Acesso em: 16 fev. 2018.

PORTAL ACTION. **6.4 - Teste de Shapiro-Wilk**. Disponível em: <<http://www.porta-laction.com.br/inferencia/64-teste-de-shapiro-wilk>>. Acesso em: 30 dez. 2017.

RAI, A. C.; KUMAR, P.; PILLA, F.; SKOULLOUDIS, A. N.; DI SABATINO, S.; RATTI, CARLO; YASAR, ANSAR; RICKERBY, D. End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring. **Science of the Total Environment**, v. 607–608, p. 691–705, 2017.

REIS; M. M. **Poluição atmosférica e efeitos adversos na gravidez em um município industrializado no estado do Rio de Janeiro**. [tese de doutorado]. São Paulo: USP, 2009. 135p.

ROBERT, O. P.; RAHMAN, M.; HONDA, K.; SHRESTHA, A.; VASEASHTA, A. SnO₂ gas sensors and geo-informatics for air pollution monitoring. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, v. 13, n. 5, p. 560-564, maio-2011.

SARI, D.; İNCECIK, S.; OZKURT, N. Surface ozone levels in the forest and vegetation areas of the Biga Peninsula, Turkey. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1284–1297, 2016.

SATHER, M.; VARNS, J.; MULIK, J.; GLEN, G.; SMITH, L.; STALLINGS, C. Passive ozone network of dallas: A modeling opportunity with community involvement. 2. **Environmental Science and Technology**, v.35, n.22, 2001b, p. 4426-4435.

SEGUEL, R. J.; MORALES, R. G. E.; S.; LEIVA, M. A. G. Ozone weekend effect in Santiago, Chile. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 72-79, 2012.

SHU, L.; XIE, M.; WANG, T.; GAO, D.; CHEN, P.; HAN, Y.; LI, S.; ZHUANG, B.; LI, M. Integrated studies of a regional ozone pollution synthetically affected by subtropical high and typhoon system in the Yangtze River Delta region, China. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 16, p. 15801–15819, 2016.

SILLMAN, S. **Overview: Tropospheric ozone, smog and ozone-NO_x-VOC sensitivity**. Disponível em: <<http://www-personal.umich.edu/~sillman/ozone.htm>>. Acesso em: 27 fev. 2018.

SILLMAN, S. Tropospheric Ozone and Photochemical Smog. **Treatise on Geochemistry**, v. 9, p. 407–431, 2003

SILVA, M. F. **Reatividade fotoquímica da atmosfera de Cubatão e a influência de fontes exógenas**. 2013. 256 p. Tese de Doutorado (Doutorado) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

SPINELLE, L.; GERBOLES, M.; ALEIXANDRE, M.; VILLANI, M. G.; BONAVITA-COLA, F. Calibration of a cluster of low-cost sensors for the measurement of air pollution in ambient air. **Sensors**, 2014.

SPINELLEA, L.; GERBOLES, M.; VILLANI, M. G.; ALEIXANDRE, M.; BONAVITACOLA, F. Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air quality monitoring. Part A: Ozone and nitrogen dioxide. **Sensors and Actuators B**, v. 215, p. 249–257, 2015.

STEIN, A. F.; DRAXLER, R. R.; ROLPH, G. D.; STUNDER, B. J. B.; COHEN, M. D.; NGAN, F.. NOAA'S HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. **American Meteorological Society**, dez. 2015, p. 2059-2077

SUSAYA, J.; KIM, K.; SHON, Z.; BROWN, R. J. C. Demonstration of long-term increases in tropospheric O₃ levels: Causes and potential impacts. **Chemosphere**, v. 92, p. 1520-1528, 2013.

TONG, L.; ZHANG, H.; YU, J.; HE, M.; XU, N.; ZHANG, J.; QIAN, F.; FENG, J.; XIAO, H.. Characteristics of surface ozone and nitrogen oxides at urban, suburban and rural sites in Ningbo, China. **Atmospheric Research**, v. 187, p. 57-68, 2017.

TOST, H. Chemistry–climate interactions of aerosol nitrate from lightning. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 17, p. 1125–1142, 2017.

U. S. EPA – United States Environmental Protection Agency (2006). **Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants** - Volume I of III. Research Triangle Park, NC: U.S. EPA. 821p.

_____ (2014). **Performance of the Proposed New Federal Reference Method for Measuring Ozone Concentrations in Ambient Air – Technical Report**. Office of Research and Development: U.S. EPA. 32p.

VARDOULAKIS S.; LUMBRERAS J.; SOLAZZO E. Comparative evaluation of nitrogen oxides and ozone passive diffusion tubes for exposure studies. **Atmospheric Environment**, v.43, n. 16, 2009, p. 2509-2517.

VARNS, J. L.; MULIK, J. D.; SATHER, M. E.; GLEN, G.; SMITH, L.; STALLINGS, C. Passive Ozone Network of Dallas: A Modeling Opportunity with Community Involvement. 1. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 845-855, 2001.

VASCONCELLOS, P. DE C. **Compostos Orgânicos Voláteis**. Disponível em: http://www2.iq.usp.br/docente/perola/Aulas/COV_22setembro.pdf. Acesso em: 14 mai. 2018.

XING, J.; WANG, J.; MATHUR, R.; WANG, S.; SARWAR, G.; PLEIM, J.; HOGREFE, C.; ZHANG, Y.; JIANG, J.; WONG, D.; HAO, J. Impacts of aerosol direct effects on tropospheric ozone through changes in atmospheric dynamics and photolysis rates. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 17, p. 9869–9883, 2017.

WHEELER, A.; XU, X.; KULKA, R.; YOU, H.; WALLACE, L.; MALLACH, G.; VAN RYSWYK, K.; MACNEILL, M.; KEARNEY, J.; RASMUSSEN, P.; DABEK-

ZLOTORZYNSKA, E.; WANG, D.; POON, R.; WILLIAMS, R.; STOCCO, C.; ANASTASSOPOULOS, A.; MILLER, J.; DALES, R.; BROOK, J.. **Journal of the Air Waste Management Association**, v.61, n.3, 2011, p. 142-156.

WHO – World Health Organization. **WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**. Global update 2005. Copenhagen: WHO, 2006. 496p.

_____. **HRAPIE project: recommendations for concentration–response functions for cost–benefit analysis of particulate matter, ozone and nitrogen dioxide**. Copenhagen: WHO. 2013. 60fl.

WILD, O. Modelling the global tropospheric ozone budget: exploring the variability in current models. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 7, p. 1995–2035, 2007.

WILLIAMS, R.; LONG, R.; BEAVER, M.; KAUFMAN, A.; ZEIGER, F.; HEIMBIN-
DER, M.; HANG, I.; YAP, R.; ACHARYA, B.; GINWALD, B.; KUPCHO, K.; ROBIN-
SON, S.; ZAOUAK, O.; AUBERT, B.; HANNIGAN, M.; PIEDRAHITA, R.; MASSON,
N.; MORAN, B.; ROOK, M.; HEPPNER, P.; COGAR, C.; NIKZAD, N.; GRISWOLD,
W. Sensor Evaluation Report. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC,
EPA/600/R-14/143 (NTIS PB2015-100611), 2014.

YANG, X.; XUE, L.; WANG, T.; WANG, X.; GAO, J.; LEE, S.; BLAKE, D. R.; CHAI,
F.; WANG, W. Observations and Explicit Modeling of Summertime Carbonyl Formation
in Beijing: Identification of Key Precursor Species and Their Impact on Atmospheric Ox-
idation Chemistry. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 123, p. 1426–
1440, 2018.

YE, C.; HEARD, D. E.; WHALLEY, L. K. Evaluation of Novel Routes for NO_x For-
mation in Remote Regions. **Environ. Sci. Technol.**, v. 51, p. 7442–7449, 2017.

YUN, H.; WANG, Z.; ZHA, Q.; WANG, W.; XUE, L.; ZHANG, L.; LI, Q.; CUI, L.;
LEE, S.; POON, S. C. N.; WANG, T. Nitrous acid in a street canyon environment:
Sources and contributions to local oxidation capacity. **Atmospheric Environment**, v.
167, p. 223-234, 2017.

ZHANG, L.; LI, Q.; WANG, T.; AHMADOV, R.; ZHANG, Q.; LI, M.; LV, M. Com-
bined impacts of nitrous acid and nitryl chloride on lower-tropospheric ozone: new mod-
ule development in WRF-Chem and application to China. **Atmos. Chem. Phys.**, 17,
9733–9750, 2017.

CURRÍCULO LATTES

Edson Pacheco Júnior

Possui graduação em Gestão Ambiental pela FATEC Jundiaí (2015). Tem experiência na área de Ciências Ambientais, com ênfase em Gestão Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: poluição do ar, Licenciamento Ambiental, Convenção de Minamata e Gestão Ambiental.

Atualmente é Consultor Ambiental prestando serviços de consultoria para o setor público e privado.

Certificado pelo autor em 14/08/2018

João Vicente de Assunção

Graduado em Engenharia Industrial Modalidade Química pela Faculdade de Engenharia Industrial FEI da PUCSP(1970), graduado em Engenharia Sanitária pela Universidade de São Paulo (1977), Master of Science em Hygiene/Air Pollution - University of Pittsburgh, EUA (1974), doutorado e livre-docência em Saúde Pública/Saúde Ambiental pela Universidade de São Paulo (1993 e 2006). Professor Assistente (1987-1993), Professor Doutor (1993-2006), Professor Associado (2006-2008) e Professor Titular (2008-2014) da Universidade de São Paulo, lecionando na Faculdade de Saúde Pública e na Escola Politécnica da USP.

Atualmente é Professor Colaborador Sênior da USP. Tem experiência na área da Saúde Pública e Engenharia Ambiental/Engenharia Sanitária, com ênfase em poluição do Ar, atuando principalmente nos seguintes temas: Tecnologias de controle da poluição do ar, poluentes tóxicos, monitoramento do ar, ventilação industrial e gestão ambiental. Realiza estudos e pesquisas sobre substâncias tóxicas (poluentes orgânicos persistentes - POPs, em especial dioxinas e furanos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA, e metais).

Certificado pelo autor em 08/03/2018.