



POTENCIAL DE FORMAÇÃO E IMPACTO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO NAS
ÁREAS DOS MANGUEZAIS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO

Vagner Reis da Silveira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Otto Corrêa Rotunno Filho

Luiz Claudio Gomes Pimentel

Rio de Janeiro
Outubro de 2019

POTENCIAL DE FORMAÇÃO E IMPACTO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO NAS
ÁREAS DOS MANGUEZAIS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO

Vagner Reis da Silveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Orientadores: Otto Corrêa Rotunno Filho

Luiz Claudio Gomes Pimentel

Aprovada por: Prof. Otto Corrêa Rotunno Filho

Prof. Luiz Claudio Gomes Pimentel

Prof. Afonso Augusto Magalhães de Araujo

Prof. André de Souza Avelar

Prof. Daniel Andrés Rodriguez

Prof^a. Heloisa Teixeira Firmo

Prof. José Francisco de Oliveira Junior

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2019

Silveira, Vagner Reis da

Potencial de Formação e Impacto do Ozônio Troposférico nas Áreas dos Manguezais da Região Metropolitana do Rio de Janeiro / Vagner Reis da Silveira.

– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XX, 205p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Otto Corrêa Rotunno Filho

Luiz Claudio Gomes Pimentel

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 174-200.

1. Ozônio troposférico. 2. Composto orgânico volátil. 3. Manguezais. 4. Floresta 5. Região Metropolitana do Rio de Janeiro. I. Rotunno Filho, Otto Corrêa *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

*Dedico esta tese a
minha mãe, Maria
do Carmo Reis.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, por toda ajuda e pelo apoio, e, à minha mãe, em especial, que neste momento, luta pela vida! Força! Estamos e estaremos sempre juntos!

Aos orientadores do presente trabalho, Prof. Luiz Cláudio Gomes Pimentel e Prof. Otto Corrêa Rotunno Filho, pela credibilidade, apoio e incentivo. Avante!

Agradeço ao Programa de Engenharia Civil do Instituto de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia Alberto Luiz Coimbra (COPPE) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) pelo apoio particularmente oferecido pelo Laboratório de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (LABH2O).

Ao Departamento de Meteorologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro, mais especificamente ao Laboratório de Qualidade do Ar (NCQAR), que apoia a presente pesquisa desde sua concepção inicial, em trabalho de parceria com o Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ.

Agradecimento é feito aos membros da banca examinadora, que contribuíram com a sua avaliação para a formulação da versão final do presente documento.

Reconhecimento é extensivo ao financiamento da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código Financeiro 001 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

O agradecimento é estendido à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC), por meio do apoio da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Mais especificamente, em nome do Laboratório de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (LABH2O) do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ, agradeço às agências de fomento FAPERJ e CNPq, que, por meio de suporte ao projeto PEC/COPPE FAPERJ – Pensa Rio – Edital 34/2014 (2014-2021) – E-26/010.002980/2014, bem como aos projetos CNPq Edital Universal No. 28/2018 – Processo 435714/2018-0, CNPq Edital nº 12/2016 – Processo 306944/2016-2 e CNPq Edital nº 06/2019 – Processo 303846/2019-4, entre outros, estimulam o avanço científico-tecnológico brasileiro na temática que abrange o escopo desta pesquisa.

Aos gestores da APA de Guapimirim e do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, registra-se agradecimento pelas informações concedidas.

Cabe ainda lembrar e reconhecer o papel importante desempenhado por agências e instituições que disponibilizam informações hidrológicas e hidrometeorológicas para suporte do desenvolvimento nacional, como é caso da Agência Nacional de Águas (ANA), Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro (INEA/RJ), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais (CPRM), entre outras.

A todos meus amigos do NCQAR – IGEO/UFRJ, laboratório coordenado pelo Prof. Luiz Claudio Gomes Pimentel. Uma família! Dirijo agradecimento especial ao Prof. Maurício Soares da Silva; crescemos juntos em nossa cidade natal, Três Rios (RJ), e concluímos nossos estudos sempre ajudando-nos mutuamente. Ao Prof. Nilton Moraes, agradeço por todos os ensinamentos para o uso dos modelos computacionais. Ao Prof. Leo Aragão, um arquiteto do *design* e da organização de dados. Ao Prof. William Cossich, pelas longas conversas e aprendizado. Ao Prof. Corbiniano Silva, por toda a amizade e ajuda na construção de mapas em ambiente de sistemas de informação geográfica. À técnica Maria Luiza Abiere, por toda ajuda no desenvolvimento de trabalhos de campo. Aos Professores Anselmo de Souza Pontes e Itamar Gonçalves, pelos extensos e sempre interessantes diálogos permeados por reflexões de natureza filosófica.

A todos os meus amigos espalhados pelos cantos do mundo, seja aqui na Terra ou onde estiverem num plano além do terreno.

A todos professores, amigos do Ead UniGoias. Pelo apoio, pela torcida, pela amizade e pelo carinho! “Juntos somos mais fortes!”

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

POTENCIAL DE FORMAÇÃO E IMPACTO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO NAS ÁREAS DOS MANGUEZAIS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO

Vagner Reis da Silveira

Outubro/2019

Orientadores: Otto Corrêa Rotunno Filho

Luiz Claudio Gomes Pimentel

Programa: Engenharia Civil

O presente trabalho aborda a formação do ozônio troposférico, oriunda sobretudo das interações com as reações fotoquímicas envolvendo as emissões de NO_x, NO₂ e compostos orgânicos voláteis (COVs). Em especial, diversos biomas ou fitofisionomias podem ser caracterizados por emissões de COVs e pelo potencial de formação de ozônio. A investigação concentrou-se na análise do padrão de COVs e nos processos advectivos entre as bacias aéreas da RMRJ e como cada fitofisionomia pode contribuir com a concentração desses compostos na atmosfera. Optou-se pelo estudo em floresta de Mata Atlântica e em manguezal, ambas as coberturas vegetais inseridas na região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). A metodologia aplicada a este estudo abrange a estimativa da concentração de COVs através da coleta de dados em experimentos de campo, a medição do efeito do ozônio sobre a vegetação e o uso de modelosm computacionais. Os resultados experimentais obtidos em ambiente de floresta permitiram discriminar padrões de emissão de COVs. Essa fundamentação foi empregada na análise do manguezal, que permitiu comparar a emissão de COV e o impacto da produção de ozônio com os resultados de modelagem computacional, de forma a sugerir adequações necessárias para o uso de modelos regulatórios. Adicionalmente, o estudo contribuiu para conhecer o efeito do ozônio troposférico, que provoca aumento de mortalidade sobre as plântulas de mangue.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

POTENTIAL FORMATION AND IMPACT OF THE TROPOSPHERIC OZONE IN
THE MANGROVE AREAS OF THE METROPOLITAN AREA OF RIO DE JANEIRO

Vagner Reis da Silveira

October/2019

Advisors: Otto Corrêa Rotunno Filho

Luiz Claudio Gomes Pimentel

Department: Civil Engineering

The present work addresses the formation of tropospheric ozone, which arises especially from the interrelationships with photochemical reactions involving emissions of NO_x, NO₂ and volatile organic compounds (VOCs). In particular, several biomes or phytophysionomies can be characterized by VOCs emissions and the potential for ozone formation. The investigation focused on the analysis of the VOCs pattern and on the advective processes between the RMRJ atmospheric basins and how each phytophysionomy can contribute to the concentration of these compounds in the atmosphere. The the Atlantic Forest and mangrove were chosen for the study, both types of vegetation covers inserted in the metropolitan region of Rio de Janeiro (RMRJ). The methodology applied to this study involved the estimation of the BCOV concentration by means of field experimental collected data, the measurement of the effect of ozone over vegetation and the use of computational models. The experimental results in a forested environment allowed to discriminate VOCs emission patterns. This rationale was used in the analysis of the mangrove with respect to VOC emission and ozone impact, which allowed comparing with the results of computational modeling, in such a way to make it possible to suggest necessary adjustments for the use of regulatory models. In addition, the study contributed to the understanding of the effects of tropospheric ozone, which causes increased mortality on mangrove seedlings.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Objetivo	7
1.3 Formulação do problema e hipóteses da pesquisa	8
1.4 Fundamentos teóricos	15
1.4.1 Expansão das áreas urbanas	16
1.4.2 Formação e precursores do ozônio troposférico	20
1.4.3 Compostos orgânicos voláteis (COVs)	27
1.5 Estrutura e organização do texto	32
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	36
2.1 Qualidade do ar – ozônio troposférico	36
2.2 Padrões de qualidade do ar aplicados ao ozônio	38
2.2.1 Padrões de qualidade do ar nos Estados Unidos da América.	41
2.2.2 Padrões de qualidade do ar na União Europeia (EU)	45
2.2.3 Padrões de qualidade no Brasil e estados da Federação	47
2.3 Efeitos do ozônio	54
2.3.1 Saúde humana	54
2.3.2 Fenologia das plantas afetadas	59
2.3.3 Mecanismos de defesa	63
2.4 Classificação terminológica dos domínios florestais da Mata Atlântica	65
2.4.1 Florestas ombrófilas densas	66
2.4.2 Manguezais	67
2.4.3 Diversidade, riqueza e espécies	77
2.4.4 Degradação e vulnerabilidade dos manguezais da RMRJ	79

2.5	Importância e uso de modelos computacionais de qualidade do ar.	80
2.5.1	Descrição dos modelos	82
2.5.2	WRF – <i>Weather research and forecasting model</i>	83
2.5.3	MEGAN - <i>Model of emissions of gases and aerosols from nature</i>	84
2.5.4	CALPUFF	85
CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO		86
3.1	Região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ)	86
3.1.1	Bacia aérea	92
3.1.2	Bacia aérea IV	95
CAPÍTULO 4. METODOLOGIA		102
4.1	Caracterização meteorológica, dispersão dos precursores e qualidade do ar nas bacias aéreas III e IV.	102
4.2	Dispersão dos precursores para formação do O ₃	103
4.3	Configuração dos modelos momputacionais	104
4.3.1	Modelo WRF	107
4.3.2	Dados e configuração do modelo MEGAN	110
4.4	Estimativa da concentração de BCOV em diferentes formações vegetais	112
4.4.1	Amostragem de compostos orgânicos voláteis	112
4.4.2	Amostragem na floresta ombrófila densa do Parque da Floresta da Tijuca	116
4.4.3	Amostragem de compostos orgânicos voláteis no manguezal de Guapimirim	117
4.4.4	Comparação dos perfis de concentração de COV em diferentes fitofisionomias.	121
4.5	Simulação do efeito do ozônio sobre mudas de três espécies de mangue.	121
4.5.1	Preparação das mudas	121
4.5.2	Experimento de exposição controlada ao ozônio	122
4.5.3	Parâmetros e análise estatística	123

4.5.4	Taxas de sobrevivência	123
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO		125
5.1	Violação dos padrões para concentração de ozônio nas bacias aéreas	125
5.1.1	Precusores de formação do O ₃	132
5.1.2	Potenciais causas da formação do O ₃ troposférico	134
5.1.3	Nova legislação, medidas preventivas e mitigatória	135
5.2	Avaliação do modelo WRF	136
5.2.1	Análise estatística dos resultados da modelagem com o modelo WRF para o período de 3 a 7 de dezembro de 2012	138
5.2.2	Resultado das simulações atmosféricas para caracterização sinótica da RMRJ	139
5.3	Modelagem dos precursores biogênicos – isopreno	143
5.4	Estimativa de BCOV nas formações vetegais analisadas	146
5.4.1	Amostragem dos compostos orgânicos voláteis e estimativa amostral	146
5.4.2	Estimativa do número de amostras para coleta de COV em ambientes florestais e de manguezais	152
5.4.3	Emissão nos domínios de manguezais	155
5.4.4	Comparação dos dados coletados em contraste com o MEGAN	157
5.5	Efeito do ozônio nas espécies de mangue	161
5.5.1	<i>Rizophora mangle</i>	161
5.5.2	<i>Laguncularia racemosa</i>	163
5.5.3	<i>Avicenia schaueriana</i>	165
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES		168
6.1	Considerações finais	168
6.2	Conclusões	170
6.3	Considerações para futuros trabalhos	172

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174
APÊNDICE A ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO LAND USE AND POLICY SOBRE O USO E A OCUPAÇÃO DO SOLO CONJUNTAMENTE COM AS VIOLAÇÕES DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO.	201
APÊNDICE B DADOS BRUTOS DA CONCENTRAÇÃO DE COV – FLORESTA DA TIJUCA	202

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Esquema fotoquímico simplificado de formação do ozônio troposférico. As linhas tracejadas mostram o caminho de destruição do O ₃ pelo NO. As linhas sólidas e pontilhadas indicam o caminho de formação do ozônio. Fonte: adaptado de CHOU <i>et al.</i> (2006).	26
Figura 1.2.	Visão esquemática da composição textual da tese.	34
Figura 1.3.	Fluxograma metodológico da tese.	35
Figura 2.1.	Região de domínio da Mata Atlântica com três formações vegetais.	66
Figura 2.2.	Floresta ombrófila densa no Maciço da Tijuca. Fonte: (próprio autor, 2013)	67
Figura 2.3.	Mapa de distribuição de biomassa para áreas de manguezais. Fonte: adaptado de HUTCHISON <i>et al.</i> (2014).	69
Figura 2.4.	Distribuição mundial dos manguezais pelo planeta. Fonte: National Geographic (2007)	73
Figura 2.5.	Fluxograma do sistema de modelagem da dispersão do precursor isopreno que atua na formação do ozônio troposférico.	83
Figura 3.1.	Mapa de uso do solo da RMRJ e localização de empreendimentos industriais e estações de monitoramento da qualidade do ar. Fonte: Dados INEA (2017).	87
Figura 3.2.	Comparação da mancha urbana na RMRJ entre os anos de 1984 (parte superior) e de 2018 (parte inferior). Fonte: SILVEIRA <i>et al.</i> (2020).	90
Figura 3.3.	Evolução da mancha urbana da RMRJ na década de 1930 a 2010. Fonte: editado por OLIVEIRA (2014); edição dos anos de 1930 e de 1970 com suporte do ARGIS.	91
Figura 3.4.	Bacias aéreas da RMRJ.	92
Figura 3.5.	Enquadramento geográfico do Parque Nacional da Tijuca.	93
Figura 3.6.	Classes de uso e cobertura do solo no maciço da Tijuca. Fonte: DIAS E COELHO (2011).	95
Figura 3.7.	Classificação do uso do solo apresentado no Plano de Manejo da APA de Guapimirim. Fonte: ICMBIO (2001).	100

Figura 3.8.	Fotografia aérea feita com drone da APA de Guapimirim na direção da Baía de Guanabara para o interior da APA. 1 – manguezal regenerado; 2 – manguezal preservado; 3 – manguezal alterado 1; 4 – manguezal alterado 3; 5 – manguezal em regeneração. Fonte: Foto de Paulo Vitor Braga (2016).	101
Figura 4.1.	Estações de monitoramento da qualidade do ar utilizadas no estudo.	103
Figura 4.2.	Domínios utilizados nas simulações com o modelo WRF.	105
Figura 4.3.	Categoria do uso do solo para o domínio 1.	106
Figura 4.4.	Categoria do uso do solo para o domínio 2.	106
Figura 4.5.	Categoria do uso do solo para o domínio 3.	107
Figura 4.6.	Localização das estações meteorológicas utilizadas no sistema de modelagem.	109
Figura 5.1.	Total de violações da concentração de O ₃ registradas nas estações de qualidade do ar nas bacias aéreas III e IV da RMRJ.	129
Figura 5.2.	Registro anual de violações da concentração de O ₃ nas bacias aéreas III e IV da RMRJ.	129
Figura 5.3.	Distribuição de registros diários de violações de O ₃ , comparando o CONAMA nº 03/91 (BAIII -A e BA IV- C) e o CONAMA nº 491/18 (BAIII – B e BA IV - D).	130
Figura 5.4.	Rosa de poluição do O ₃ para RMRJ.	131
Figura 5.5.	Rosa de poluição indicando a direção e a intensidade predominante para NMHC.	132
Figura 5.6.	Rosa de poluição discriminando a direção e a intensidade do poluente NO na bacia aérea IV.	133
Figura 5.7.	Rosa de poluição discriminando a direção e a intensidade do poluente NO na bacia aérea III.	133
Figura 5.8.	Meteogramas das variáveis temperatura do ar e vento para as estações meteorológicas (em azul) e respectivos pontos de grade mais próximos do WRF (em vermelho).	137
Figura 5.9.	Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 3 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.	139

Figura 5.10.	Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 4 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.	140
Figura 5.11.	Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 5 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.	141
Figura 5.12.	Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 6 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.	142
Figura 5.13.	Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 7 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.	143
Figura 5.14.	Mapas de concentração de isopreno emitido por fontes biogênicas para o período de 3 a 6 de dezembro de 2012 das 05h às 23h.	145
Figura 5.15.	Ordenamento do índice de importância (frequência +concentração) dos COVs.	146
Figura 5.16.	Variação na concentração dos COVs registrados em todas as áreas amostradas.	146
Figura 5.17.	Variação da concentração de isopreno nos diferentes pontos de amostragem.	147
Figura 5.18.	Concentração dos demais compostos orgânicos voláteis (em ppb).	148
Figura 5.19.	Concentração dos COVs em relação às áreas de amostragem.	149
Figura 5.20.	Relação entre a frequência acumulada de registros de todos os COVs e as áreas amostradas.	150
Figura 5.21.	Distribuição dos compostos orgânicos emitidos em florestas versus manguezais.	156
Figura 5.22.	Variação da quantidade de folhas das plantas de <i>R. mangle</i> com controle durante o cultivo.	161
Figura 5.23.	Variação foliar das plantas de <i>R. mangle</i> submetidas à atmosfera rica com ozônio.	162

Figura 5.24.	Curva de mortalidade para controle e tratamento das mudas de <i>Rhizophora mangle</i> .	163
Figura 5.25.	Variação da quantidade de folhas das plantas de <i>L. racemosa</i> (controle) durante o cultivo.	163
Figura 5.26.	Variação foliar das plantas de <i>L. racemosa</i> submetidas à atmosfera rica com ozônio.	164
Figura 5.27.	Curva de mortalidade para controle e tratamento das mudas de <i>L. racemosa</i> .	164
Figura 5.28.	Variação da quantidade de folhas das plantas de <i>Avicenia schaueriana</i> (controle) durante o cultivo.	165
Figura 5.29.	Variação foliar das plantas de <i>schaueriana</i> submetidas à atmosfera rica com ozônio.	166
Figura 5.30.	Curva de mortalidade para controle e tratamento das mudas de <i>A. shaueriana</i> .	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Categorias de vegetação e uso do solo no estado do Rio de Janeiro (INEA) e categorias de vegetação ou área não vegetada existentes no modelo MEGAN.	12
Tabela 2.1.	Recomendações da OMS para concentrações ambientais de NO ₂ .	39
Tabela 2.2.	Recomendações da OMS para concentrações ambientais de médias de ozônio (O ₃) - médias de 8h.	40
Tabela 2.3.	Padrões de qualidade do ar estabelecidos nos EUA.	42
Tabela 2.4.	Índice de qualidade do ar para informar a população.	44
Tabela 2.5.	Padrões de qualidade do ar na União Europeia.	46
Tabela 2.6.	Padrões de qualidade do ar no Brasil.	48
Tabela 2.7.	Padrões de qualidade do ar do estado de São Paulo (MI1 - Meta Intermediária Etapa 1 para os valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados a partir de 24/04/2013; MI2 - Meta Intermediária Etapa 2 para valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados subsequentemente à MI1, convalidados pelo CONSEMA; MI3 - Meta Intermediária Etapa 3 –valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados nos anos subsequentes à MI2; Os padrões finais (PF) são aplicados sem etapas intermediárias)	51
Tabela 2.8.	Índice de qualidade do ar do estado de São Paulo.	53
Tabela 2.9.	Estimativas temporais de áreas de manguezal no mundo e nos países com maiores áreas contínuas de manguezais.	74
Tabela 2.10.	Maiores áreas contínuas de manguezais no mundo.	75
Tabela 2.11.	Comparativo das áreas das maiores unidades de conservação e formações florestais e áreas de manguezal da RMRJ.	77
Tabela 3.1.	Compilação do censo da produção agrícola dos cinco principais municípios do estado do Rio de Janeiro e dados da produção dos municípios da região leste da RMRJ.	88
Tabela 3.2.	Evolução da mancha urbana na RMRJ no período 1880 - 2018.	89
Tabela 3.3.	Crescimento da mancha urbana na RMRJ no período 1970 - 2018.	89

Tabela 3.4.	Área das classes de uso do solo na APA de Guapimirim.	99
Tabela 4.1.	Características de cada domínio utilizado nas simulações.	105
Tabela 4.2.	Configuração das parametrizações utilizadas nas simulações com WRF.	107
Tabela 4.3.	Estações meteorológicas utilizadas para o sistema de modelagem.	109
Tabela 4.4.	Categorias de vegetações e uso do solo no estado do Rio de Janeiro (INEA) e categorias de vegetação ou área não vegetada existentes no modelo MEGAN.	111
Tabela 4.5.	Tipos de tubos com combinações de adsorventes sólidos para coletas de COV em diversos ambientes de acordo com o método TO-17 da EPA-1999.	113
Tabela 4.6.	Pontos de amostragem selecionados.	116
Tabela 4.7.	Intensidade amostral para coleta de COV nos três pontos.	121
Tabela 5.1.	Compilação dos registros de violação de O ₃ nas estações analisadas da bacia aérea III; cores indicam a frequência mensal da concentração de ozônio acima dos limites legais (CONAMA nº 03/90 e CONAMA nº 491/2018).	126
Tabela 5.2.	Compilação dos registros de violação de O ₃ nas estações analisadas da bacia aérea IV; cores indicam a frequência mensal da concentração de ozônio acima dos limites legais (CONAMA nº 03/90 e CONAMA nº 491/2018).	127
Tabela 5.3.	Estatísticas descritivas de violações de padrão de ozônio (total, frequência, média e desvio padrão) aplicadas às estações de qualidade do ar no período de 2010 a 2018.	128
Tabela 5.4.	Análise estatística da temperatura do ar a 2 metros da superfície mediante comparação entre valores simulados pelo modelo WRF, com diferentes resoluções e condições iniciais e de contorno, e dados observados nas estações meteorológicas da REDEMET e INMET entre os dias 3 e 7 de dezembro de 2012.	138
Tabela 5.5.	Composição e variação de concentração de COV na Floresta da Tijuca.	151
Tabela 5.6.	Número de amostras por composto e por local.	153
Tabela 5.7.	Número de amostras recomendadas para diagnóstico total do espectro de compostos e para isopreno.	154

Tabela 5.8.	Classes de emissão biogênica do MEGAN 2.1 e fatores de emissão ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) para cada um dos tipos funcionais (EF) da planta.	159
Tabela 5.9.	Área terrestre global (10^{12} km ²) e emissões de isopreno, monoterpenos (MT) e outras (VOC) para cada tipo funcional estimado usando algoritmo MEGAN2.1.	160
Tabela B.1.	Composição e concentração (ppbv) de BCOV registrados no Parque Nacional da Floresta da Tjuca para o período de 3 a 7 de dezembro de 2012.	202

LISTA DE ABREVIATURAS

APA	Área de Proteção Ambiental
AIQ-USA	<i>Air Quality of United States of America</i> (Índice de Qualidade do Ar dos Estados Unidos da América)
As	Arsênio
BCOV	Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos
Cd	Cádmio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
EPA-USA	<i>Environmental Protection Agency of United States of America</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América)
ESEC	Estação Ecológica
FMC	Fumaça
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis
INEA	Instituto Estadual de Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro
MCIP	Processador de Interface Meteorologia-Química
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MP ₁₀	Partículas inaláveis
MP _{2,5}	Partículas inaláveis finas
NCLAN	<i>National Crop Loss Assessment Network</i> (Rede Nacional de Avaliação da Perda da Safra)
Ni	Níquel
NO	Óxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
O ₂	Oxigênio
O ₃	Ozônio
OMS	Organização Mundial de Saúde
Pb	Chumbo*
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
PTS	Partículas totais em suspensão
RMRJ	Região Metropolitana do Rio de Janeiro
SO ₂	Dióxido de enxofre
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i> (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos)
VOC	Volatile Organic Compounds

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Historicamente, a ocupação do Brasil deu-se no litoral, o que levou à degradação da mata Atlântica, resultando na perda de aproximadamente 95% de sua cobertura original (SOS MATA ATLÂNTICA, 2012). Dentro dos domínios desse bioma, existe o manguezal, que constitui ecossistema costeiro, considerado um dos mais produtivos do planeta (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). Entre os principais vetores da degradação estão o crescimento imobiliário residencial e a construção de rodovias. Entre 2004 e 2014, os investimentos, somados do setor público e privados, no setor rodoviário, aumentaram de R\$140.000/km para R\$500.000/km (DNIT, 2014).

O crescimento desordenado de regiões metropolitanas aliado à carência de estratégias eficientes de gestão da qualidade do ar tem contribuído para a elevação dos níveis de concentração de poluentes atmosféricos como partículas inaláveis (PI) e ozônio, com desdobramentos na saúde da população e consideráveis impactos sobre as florestas (WHO, 2006). O ozônio troposférico é o poluente secundário fotoquímico de maior importância em virtude dos seus efeitos sobre alguns ecossistemas terrestres (EVTYUGINA *et al.*, 2009).

Desde o período colonial brasileiro, ocupar as regiões litorâneas é uma estratégia do ponto de vista político-militar para proteger o território de invasões, bem como econômico, devido à exploração dos recursos naturais e culturais, associado à forma de ocupação do território nacional, sobretudo de natureza familiar e hereditária com uma perspectiva de subordinação para atender os interesses do centro de poder ou metrópole situado via de regra em países no exterior

Em função dessa construção nacional empobrecida por uma visão distorcida do que seria um projeto de nação independente e soberana, houve, ao longo da história do Brasil, até o presente momento, infelizmente, a degradação ambiental significativa de diferentes áreas e biomas nacionais sem que um redirecionamento de políticas públicas ambientais interrompam efetivamente práticas ambientais lesivas ao interesse nacional, como testemunha, por exemplo, o registro da evolução temporal de áreas imensas na floresta Amazônica submetidas a queimadas e a desmatamentos ao longo do século XX e, mais recentemente, neste século XXI, com frequência e intensidade crescentes nos últimos anos.

Por outro lado, há que se observar que diversos atores e instituições ao longo da história brasileira buscaram criar leis, decretos, resoluções e códigos de natureza hídrico-ambiental no sentido de preservar o meio-ambiente. No entanto, a legislação desacompanhada de uma política perseverante e apoiada por monitoramento e fiscalização diária, por satélite e sobretudo *in situ*, acaba por se mostrar frágil diante de interesses econômico-financeiros mais imediatos de empresas privadas com apoio, muitas vezes, da administração pública, deixando, sem sombra de dúvida, um passivo ambiental enorme para ser pago pela população brasileira.

Nesse sentido, a ocupação do Brasil reflete o processo local, regional e global de desenvolvimento, circunstanciado de forma diferenciada em diferentes épocas pós-colonização do Brasil, dando margem a intensa urbanização do litoral, levando, naturalmente, em um primeiro momento, à degradação da mata Atlântica, resultando na perda de aproximadamente 95% de sua cobertura original (SOS MATA ATLÂNTICA, 2012).

A partir da década de 60 do século XX, com a transferência da capital federal do Rio de Janeiro para Brasília, observa-se uma ocupação que se desloca no sentido do interior do Brasil, sobretudo em direção ao cerrado e em direção à floresta Amazônica, sem deixar de mencionar a caatinga, que tem também sofrido constantes alterações e degradações no nordeste brasileiro, bem como na região do que se convencionou denominar de arco do desmatamento, que tangencia a parte leste e sul de toda floresta Amazônica, com degradação constante do cerrado e da caatinga, biomas que apresentam interfaces diversas com a floresta Amazônica.

Estabelecidas essas considerações mais gerais a respeito dos referenciais sociopolítico, socioeconômico e sociocultural, a degradação, de forma simplificada e direta, ocorre pela substituição das áreas com vegetação por áreas antropizadas, utilizando, inicialmente, madeiras proveniente da supressão contínua ou intermitente ao longo dos últimos cinco séculos, impermeabilizando o solo em função de sua falta de proteção e conseqüente processo de degradação ambiental temporal.

Mais recentemente, sobretudo no que concerne aos últimos dois séculos, a construção de vias de transporte e rodovias, com o uso de cimento e substrato asfáltico, ao cortar diversos biomas brasileiros, gera fortes movimentos e subseqüentes impactos antrópicos ocupacionais de forma, muitas vezes, não planejada ou antevista no planejamento.

Não é por acaso que o processo de urbanização no Brasil acelerou-se a partir da década de 60 do século XX, concentrando pessoas em cidades a partir da migração da população rural, sobrecarregando os sistemas de infraestrutura dos então incipientes núcleos urbanos. O resultado que se vê, hoje, é, cada vez mais, a evolução de cidades para metrópoles e a formação de regiões metropolitanas, incluindo a formação de duas megacidades, como é caso de São Paulo e do Rio de Janeiro.

Ao longo da história, portanto, o crescimento desordenado e o surgimento de regiões metropolitanas criaram distúrbios e impactos que foram além da alteração do solo. Alterações hidrológicas e de natureza hidroclimática, poluição química e física da água, do solo e do ar tornaram-se, também, vetores de impacto que inibem os processos naturais que mantêm o equilíbrio dos ecossistemas associados (WHO, 2006).

Entre os diversos ecossistemas afetados em todo o planeta, as áreas de vegetação costeira, especialmente as florestas da mata Atlântica e suas formações vegetais, como, matas de baixada, restingas e manguezais, foram profundamente afetadas, restando fragmentos isolados ao longo da costa. Esse ecossistema, na interface terra-mar, fornece alimentos, criadouros e viveiros para uma variedade de organismos terrestres e marinhos, incluindo muitas espécies comerciais e peixes de recife juvenis. São ecossistemas altamente produtivos, com taxas de produção primária semelhantes às das florestas tropicais úmidas e verdes (CARUGATI *et al.*, 2018). As formações de florestas ombrófilas densas de terras baixas foram praticamente exterminadas, restando pequenos fragmentos em regeneração.

Apesar de sua importância, os manguezais estão desaparecendo a uma taxa de perda global de 1% a 2% ao ano, e a taxa de perda alcançou 35% nos últimos 20 anos (CARUGATI *et al.*, 2018).

O manguezal consiste em um ecossistema costeiro, presente no bioma da mata Atlântica e também presente no bioma Amazônico, conforme a classificação oficial da biogeografia brasileira (IBGE, 2012), corresponde a zonas úmidas de transição entre ambientes terrestres, dulcícolas e marinhos, sempre associado ao ambiente salobro, situado na desembocadura de rios e regatos no mar, onde, nos solos limosos (manguitos), periodicamente inundados pela ação da maré, com grande variação de salinidade e com baixo teor de oxigênio, cresce uma vegetação especializada e adaptada à salinidade das águas (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; SOUZA FILHO, 2005). Particularmente, em baixas latitudes, os manguezais são caracterizados pela alta produtividade primária (SAENGER e SNEDAKER, 1993).

Entre as principais funções atribuídas aos manguezais, podem-se destacar vários aspectos ecológicos, como, por exemplo, ecossistema de alta produtividade, absorvedor de carbono, manutenção de diversidade costeira e controle de vazão dos corpos hídricos, entre outras (SCHAEFFER-NOVELLI, 1991). Já em relação às funções socioculturais, em cada país, há um conjunto de atividades tradicionais ligadas às áreas de manguezais (SOARES, 2002).

Do ponto de vista econômico, pode-se citar: área de abrigo; local de reprodução; desenvolvimento e alimentação de espécies marinhas, estuarinas, limnológicas e terrestres; proteção da linha de costa, evitando sua erosão e assoreamento dos corpos de água adjacentes; controle de vazão e prevenção de inundações e proteção contra tempestades; fonte de recreação e lazer, associado a seu alto valor cênico; fonte de alimentos e produtos diversos, associados à subsistência de comunidades tradicionais que vivem em áreas vizinhas aos manguezais.

O processo de compreender quais são os impactos e como afetam a vegetação litorânea aliado ao procedimento de correspondente conservação são de suma importância para gestão do território, pois, conforme mencionado anteriormente, os distúrbios não se limitam apenas a substituição direta da vegetação por construções antrópicas. Muitos impactos podem ocorrer de forma imperceptível no curto prazo, indireta e oriunda de outras regiões adjacentes às manchas de vegetação. Por exemplo, tem-se a alteração química da atmosfera, que resulta no aumento da concentração de gases tóxicos. Nesse caso, a fonte não estará necessariamente dentro da área, mas os poluentes podem ser transportados para o local.

A degradação da qualidade do ar está diretamente associada às emissões veiculares e industriais de compostos como óxidos de enxofre e de nitrogênio, material particulado e compostos orgânicos voláteis, como diversos hidrocarbonetos. Entre esses poluentes, pode-se citar o ozônio troposférico, que é uma forma reativa capaz de oxidar e degradar os tecidos vegetais. DUTTA *et al.* (2015), em um trabalho pioneiro, descreveram a formação de ozônio em áreas de manguezais da Índia, mostrando que a vegetação típica de manguezal pode absorver o gás e reduzir o fluxo, porém os autores não citaram os efeitos sobre as espécies.

O ozônio troposférico é o poluente secundário fotoquímico de maior importância em função dos seus efeitos sobre alguns ecossistemas terrestres (EVTYUGINA *et al.*, 2009). No entanto, cabe destacar que parte da sociedade ainda desconhece que o contato direto com essa molécula (O₃) pode ser prejudicial à saúde, à agricultura, a materiais e a

ecossistemas naturais e urbanos. O contato ocorre na troposfera, camada atmosférica em que ocorre a maior parte da vida na Terra. O alto poder de oxidação torna o ozônio tóxico às plantas, podendo causar danos consideráveis às espécies vegetais nativas e culturas agrícolas.

O ozônio é considerado um desafio, não só pelos impactos que causa ao meio ambiente, mas também pela complexidade dos processos físicos e químicos envolvidos na sua formação e destruição.

A sua formação dá-se por processos não lineares, entre os quais, diversas reações químicas a partir de precursores como os compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio (NO_x), além de condições atmosféricas específicas.

Os padrões de qualidade do ar estabelecidos em cada país são as principais formas de balizar a concentração de poluentes e execução de medidas de controle. Contudo a carência de conhecimento sobre como cada tipo de poluente pode afetar não apenas a saúde humana, mas também a homeostasia dos ecossistemas naturais, dificultando a tomada de decisão frente aos diferentes tipos de distúrbios impostos ao ambiente.

A Organização Mundial da Saúde (OMS, 2009) apresenta recomendações que servem como referência global. Nas publicações por parte da referida organização, são apresentados valores de concentração ambiental ou de nível de deposição relacionados a um tempo médio de exposição, expressos na forma de valores numéricos, com a denominação de valores de referência ou valores-guia.

Um crescente número de trabalhos relacionados ao efeito do ozônio ressalta a necessidade de estudos que determinem, além dos níveis de segurança para saúde humana, valores de referência de concentração de poluentes que estejam dentro de uma faixa de segurança para flora e fauna. A década de 60 do século XX foi marcada pelos estudos concernentes ao efeito do ozônio sobre as plantações de limão e de laranja nos Estados Unidos. THOMPSON e TAYLOR (1969) descreveram os sintomas dos arbustos nas plantações de cítricos, com registro de queda prematura dos frutos, redução do volume lenhoso e perda de longevidade das áreas foliares nos citrus, com presença de manchas amarelas. Na região de Cucamonga, norte da Califórnia, foi registrada a perda de 50% a 60% da produção anual (GRANTZ, 2006).

WANG e MAUZERALL (2004) calcularam a perda da produção de grãos na China, Japão e Coreia do Sul para a década de 90 do século passado devido ao aumento da poluição atmosférica. O resultado, considerado conservador, estimou uma exposição média de 7h a 12h na década de 90, demonstrando que China, Japão, e Coreia do Sul

perderam juntos 1% a 9% do seu rendimento de trigo, arroz e milho e 23% a 27% de sua produção de soja, com um valor associado, em 1990, de US\$ 3,5, 1,2 e 0,24 bilhões, respectivamente. Até 2020, considerando que não haja mudança nas práticas de produção agrícola e que se mantenham os mesmos valores de exposição, mas valores crescentes do aumento da concentração do poluente, a perda de grãos está projetada para aumentar entre 2% e 16% para o trigo, arroz e milho e entre 28% e 35% para a soja. Os custos econômicos associados são esperados para aumentar em 82%, 33% e 67% no horizonte de 2020 em contraste com 1990 para a China, Japão e Coréia do Sul, respectivamente.

A Agência de Proteção Ambiental norte-americana (EPA – *Environmental Protection Agency*, USA) e o Departamento Nacional de Agricultura americano (USDA – *United States Department of Agriculture*) instituíram a rede nacional de avaliação da perda da safra (NCLAN) para identificar os prejuízos provocados pelo ozônio e outros poluentes sobre as culturas agrícolas, estimando um prejuízo anual de aproximadamente 1,5 bilhão de dólares por ano (EPA, 2015).

Apesar dos estudos sobre o efeito do ozônio para a produção agrícola, ainda há uma carência de estudos sobre efeitos do ozônio na escala de ecossistemas, devido aos inúmeros fatores envolvidos. Alguns esforços experimentais ou simulações são realizados para ilustrarem o potencial deletério do O₃ em escala de ecossistema mediante o emprego de modelos que permitam extrapolar efeitos sobre árvores individuais para os ecossistemas ou em regiões inteiras para determinar, por exemplo, como o ozônio afeta a produtividade da vegetação na escala continental (FELZER *et al.*, 2007). Todavia estudos de campo demonstrando o real efeito do ozônio sobre a vegetação são escassos. Um ecossistema natural possui propriedades emergentes que o distingue de um simples conjunto de espécies, pois esse conjunto estabelece uma rede de interações.

Pode-se observar, na literatura existente, que os estudos se concentram nas regiões de clima temperado, carecendo de estudos em florestas tropicais ou estudos que considerem um maior número de espécies de plantas.

Nesta tese, será estudada a emissão e a dispersão dos precursores para formação do ozônio nas bacias aéreas III e IV, onde se encontram importantes remanescentes de vegetação da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), como florestas e manguezais. Em especial, destaca-se o manguezal da APA de Guapiririmim e a floresta tropical da Tijuca, onde foi realizado experimento de campo, com vistas a registrar as violações da concentração de ozônio e seus potenciais efeitos do ozônio sobre as espécies nativas, dando destaque às espécies endêmicas de mangue. Assim, exploram-se as

complementaridades entre esses dois distintos ecossistemas para interpretar os resultados mais especificamente obtidos por meio de modelagem físico-matemática associados ao comportamento de emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) de natureza biogênica e antropogênica segundo as fitofisionomias presentes no ambiente de manguezal.

1.2 Objetivo

O objetivo geral do trabalho é analisar o potencial combinado das emissões biogênicas e antropogênicas das principais áreas de vegetação das bacias aéreas III e IV da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) na produção de oxidantes fotoquímicos, notadamente por meio de processos advectivos de transporte dos precursores de oxidantes fotoquímicos provenientes das circunvizinhanças com potencial desencadeamento de um processo de retroalimentação dos precursores de oxidantes fotoquímicos nesses ecossistemas.

Observe-se que o tema central da tese versa sobre o impacto combinado das emissões biogênicas e antropogênicas na produção de oxidantes fotoquímicos, com atenção especial para áreas de manguezais, devido a sua vulnerabilidade à exposição do ozônio troposférico, com potencial desencadeamento de um processo de retroalimentação dos precursores de oxidantes fotoquímicos nesses ecossistemas.

Outro aspecto importante na pesquisa é a investigação da contribuição do processo advectivo de transporte dos precursores de oxidantes fotoquímicos provenientes das circunvizinhanças da APA de Guapimirim. Nesse sentido, o estudo do manguezal está intrinsecamente conectado com o transporte de poluentes das áreas urbanizadas da bacia aérea III e das emissões biogênicas oriundas do Parque Nacional da Tijuca e do Parque Nacional da Serra dos Órgãos. Por essa razão, destaca-se a importância da campanha experimental realizada ao longo deste trabalho no Parque Nacional da Tijuca (PNT), identificando e quantificando, por meio da concentração, os compostos orgânicos biogênicos típicos da floresta de mata Atlântica.

Esses dois eixos constituem o centro de atenção desta pesquisa. Por essa razão, destaca-se a importância dos procedimentos associados com o levantamento, organização e análise das bases de dados meteorológicos e de qualidade do ar bem como da caracterização das emissões de carbono orgânico volátil biogênico (BCOV) na campanha experimental no PNT. Adicionalmente, destacam-se as seguintes componentes metodológicas da tese: (i) caracterização das emissões das espécies de mangue, mediante

informações coletadas no experimento e na literatura científica publicada; (ii) modelagem atmosférica (WRF); (ii) modelagem da emissão de biogênicos com auxílio da base de dados de uso e ocupação do solo/vegetação (MEGAN); (iii) modelagem da dispersão de poluentes para a estimativa da concentração de biogênicos (CALMET/CALPUFF).

Com base no delineamento proposto para a pesquisa, estabeleceram-se algumas metas consubstanciadas nos objetivos específicos detalhados a seguir:

- descrever as violações de ozônio troposférico que ocorrem na bacia aérea III e IV;
- diagnosticar os principais COVs biogênicos emitidos nas áreas de domínios de vegetação (floresta ombrófila e manguezal) que predominam em cada bacia aérea;
- analisar a contribuição do processo advectivo de transporte dos precursores de oxidantes fotoquímicos provenientes das circunvizinhanças do manguezal da APA de Guapimirim;
- comparar a base de dados do modelo MEGAN com o diagnóstico de emissão de áreas de manguezal e da floresta da Tijuca;
- avaliar, em ambiente controlado, o efeito do ozônio sobre as três (3) espécies mais comuns nos manguezais da região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ).

1.3 Formulação do problema e hipóteses da pesquisa

A motivação inicial desta pesquisa está apoiada na importância de conhecer os impactos da poluição atmosférica assim como os processos de resistência e de resiliência dos domínios fitofissionômicos do bioma de mata Atlântica, que é considerado um dos mais produtivos no mundo. Complementarmente, ganha relevância a análise sob o prisma do impacto do potencial papel na formação do ozônio na resistência e na resiliência desse ecossistema em decorrência dos impactos relacionados à poluição atmosférica. Por outro lado, cabe notar que há carência de estudos e dados na literatura no que tange ao efeito do ozônio sobre as espécies ocorrentes em manguezais.

Nesse sentido, a proposta do presente trabalho acabou por estimular a condução prévia de um experimento *in situ* com medições em área de floresta tropical, que permitiu discutir e promover subsídios para a análise da área de manguezal. É oportuno registrar

que há, também, lacunas de estudos sobre o impacto do ozônio em distintas fitofisionomias ou domínios de florestas tropicais.

Dessa forma, optou-se pelo estudo experimental em floresta de mata Atlântica, considerando como variável as fitofisionomias presentes na RMRJ, o que inclui florestas ombrófilas e manguezal, procurando-se investigar, na medida do possível, a sinergia entre ambas as análises, floresta e mangue, concentrando-se, ao final, na avaliação dos perfis de emissão do COVs em área de manguezal com suporte de modelagem computacional.

Ordenou-se, portanto, a escopo da investigação em dois níveis. No primeiro, prospecta-se o comportamento em ambiente de floresta, considerada a principal fonte emissora de COVs, com base em experimento científico conduzido na floresta da Tijuca, que se trata mais precisamente de uma floresta tropical urbana, tendo em vista que se encontra cercada nas vizinhanças por perímetro urbano. No segundo nível, optou-se pelo estudo e modelagem computacional do efeito do ozônio sobre o desenvolvimento de mudas de espécie de mangue. Contribuições desta tese são previstas tanto para ecossistemas florestais como de mangue.

Evidentemente, descrever o efeito de cada poluente secundário, como é o caso do ozônio, em cada tipo e estágio sucessional da vegetação, assim como eles são formados, demanda um trabalho extenso e de longo prazo. O contínuo avanço e a melhoria de modelos matemáticos ou computacionais conjuntamente com experimentos científicos auxiliam na compreensão desses impactos. A busca por sistemas naturais mais simples ou de menor escala em direção aos de maior complexidade é uma forma de organizar tais estudos.

Neste ponto, faz-se referência ao estudo pioneiro de GUENTER *et al.* (1995), que serviu de estímulo ao presente trabalho. Os autores utilizaram o modelo MEGAN. Trata-se de um modelo global para estimar as emissões terrestres de isopreno, que é um dos principais COVs envolvidos na formação do ozônio, mostrando que as florestas tropicais (floresta tropical, sazonal, decídua a seca e savana) contribuem com cerca de metade de todas as emissões naturais globais de COV. Esse trabalho é a principal referência para estudos sobre a formação do ozônio, evidenciando a contribuição da vegetação nesse processo fotoquímico.

Para fazer simulações com o MEGAN, são necessárias informações das características da cobertura da superfície terrestre e variáveis meteorológicas.

As informações da cobertura da superfície provêm dos seguintes dados: índice de área foliar, que é a razão entre a área foliar do dossel e a unidade de superfície projetada

no solo [m^2/m^2] (WATSON, 1947); tipo funcional da planta (PFT-*plant functional type*), que é utilizado qualitativamente para descrever os ecossistemas e quantitativamente é a fração de cada tipo funcional para cada célula do modelo; fator de emissão (EF - *emission factor*), que representa a emissão de compostos dentro do dossel em condições padrões.

Os parâmetros meteorológicos são lidos no MEGAM a partir dos dados de saída do processador de interface meteorologia-química (MCIP). Essas variáveis são: velocidade e intensidade do vento, razão de mistura do vapor de água, chuva acumulada em 24 horas, pressão atmosférica, radiação solar, radiação ativa fotossintética, temperatura do ar, umidade volumétrica, temperatura e tipo de textura do solo. As distribuições globais de variáveis relativas ao uso do solo (fator de emissão, índice de área foliar e de tipos funcionais da planta) estão disponíveis para resoluções espaciais que variam de aproximadamente 1 km até 100 km e em vários formatos (por exemplo, formato netcdf), que podem ser processados em diversos sistemas de informação geográfica.

O MEGAN estima a taxa de emissão dos compostos biogênicos, gases traços e aerossóis provenientes do ecossistema terrestre acima do dossel na atmosfera num específico local e tempo como a Equação 1.1 na forma

$$E = \varepsilon \cdot \gamma \cdot \rho \quad (1.1)$$

onde:

- ε ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) - fator de emissão que representa a emissão de um composto dentro do dossel em condições padrões;
- γ (adimensional) - fator de atividade de emissão que considera as mudanças de emissões devido a desvios das condições padrões e descreve variações devido aos processos fisiológicos e fenológicos que determinam as mudanças nas taxas de emissão;
- ρ (adimensional) - fator que considera a produção e a perda dentro do dossel da vegetação.

Considerando os parâmetros, pode-se descrever que o resultado será influenciado pela base que for utilizada, que, por sua vez, estará relacionada à categoria de uso do solo e a características florestais da vegetação presente. Por outro lado, quando se analisa numa escala regional, diferenças entre a composição florística e a estrutura de cada fisionomia florestal tornam-se bastante evidentes, o que passaria de forma imperceptível em uma

escala global, devido às dimensões que um domínio florestal pode ocupar na cobertura do solo.

Mais recentemente, MORAES (2017) adequou as bases globais de uso do solo do MEGAN para escala regional abrangendo a região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). Ressalta-se que a base de dados do índice de área foliar e das emissões não foram alteradas por MORAES (2017). A reclassificação das categorias de vegetação e de uso e cobertura do solo mostrou que áreas de florestas são classificadas de forma uniforme, atribuindo apenas um valor de emissão para o grupo, e que áreas de manguezais e restingas são classificadas como áreas arbustivas.

A identificação de fontes de emissão é um fator chave na implementação de estratégias efetivas para controlar a poluição do ar em um centro urbano. Existem diferentes metodologias para identificar fontes de emissão de poluentes atmosféricos, como inventários de emissões. No entanto, em alguns casos, as informações necessárias para construir esses inventários são insuficientes ou inexistentes.

Conforme antecipado, a principal fonte de informação sobre as emissões está no estudo de modelagem apresentado por GUENTER *et al.* (1995), que classifica a tipologia da vegetação por grupos funcionais, não considerando variações das fitofisionomias em função da escala adotada no trabalho, conforme descrição apresentada por MORAES (2017). Áreas de florestas são reconhecidas com base no grupo das ombrófilas, sem distinção entre elas, ou considerando parâmetros ecológicos associados com estágios sucessional ou com subdivisões como fitofisionomias (Tabela 1.1).

Restingas e manguezais são agrupados na base de dados do MEGAN na categoria de Arbustos, porém são domínios de vegetação totalmente distintos tanto em composição florística como em estrutura fitossociológica.

Tabela 1.1. Categorias de vegetação e uso do solo no estado do Rio de Janeiro (INEA) e categorias de vegetação ou área não vegetada existentes no modelo MEGAN.

Categorias de vegetação e uso do solo no estado do Rio de Janeiro (INEA, 2017).	Categorias de vegetação ou área não vegetada (MEGAN)
Afloramento rochoso	Área não vegetada
Agricultura	Cultivo
Cordões arenosos	Área não vegetada
Dunas	Área não vegetada
Floresta	Ombrófilas
Mangue	Arbusto
Área Urbana	Área não vegetada
Corpos d' água	Área não vegetada
Pastagem	Pastagem
Reflorestamento	Arbusto
Restinga	Arbusto
Salinas	Área não vegetada
Solo exposto	Área não vegetada
Vegetação secundária	Ombrófilas
Áreas úmidas	Área não vegetada

Apesar de serem amplamente conhecidas as diferenças nas composições florística e estrutural das diferentes fitofisionomias da mata Atlântica, não há inventários sobre as emissões no bioma, nem caracterização quanto às emissões de BCOV por fitofisionomias.

A emissão do BCOV está associada à espécie de planta e à massa de vegetação (GUENTER *et al.*, 1995), assim como a fatores físicos que podem estimular o aumento ou diminuição da emissão (GUENTER *op cit.*). Contudo, ainda que sejam realizados estudos, o enfoque dos levantamentos concentra-se no método físico-químico de identificação do BCOV (ARBILLA *et al.*, 2002; ALVES *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2016). Em muitos casos, ignora-se um planejamento identificando as fitofisionomias presentes na área de levantamento, assim como a parametrização de ordem estatística quanto ao número de amostras necessárias para quantificar a concentração.

A mata Atlântica é um desses cenários de extrema variabilidade espacial. Apresenta-se como um mosaico composto por poucas áreas relativamente extensas (zonas que constituem núcleos de preservação de acordo com o Conselho Nacional da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica) e por uma porção bem maior composta de áreas em

diversos estágios de degradação (GUATURA *et al. apud* ZAÚ, 1998). Esses fragmentos possuem uma região de contato com áreas ocupadas, tais como agricultura, pastos e áreas urbanas, gerando áreas físicas em seu entorno denominada de borda florestal (BIERREGAARD *et al.* 1992). A borda poderá ser maior ou menor, dependente de diversos fatores, como da forma e da extensão do fragmento, como, também, da intensidade e do tipo de uso atual e pretérito bem como da proximidade ou não com fragmentos maiores ou áreas protegidas de grande porte (áreas fonte de propágulos) (ZAÚ, 1998).

Todo o conjunto sujeita o espaço a diferentes fenômenos ecológicos, como diferenciação na quantidade e na qualidade de luminosidade e na umidade, o que acarreta diferenciações, por exemplo, na densidade de plantas, na composição de espécies vegetais, dentre outros (ZAÚ, 1998). Tais fatores físicos e biológicos são responsáveis pela presença de ecossistemas variados como restingas, manguezais, campos de altitude, florestas de encostas e de baixada, que, juntos, compõem a mata Atlântica e influenciam a grande diversidade biológica dessa floresta, tornando-a um dos ecossistemas de maior biodiversidade (CÂMARA, 1996). A elevada riqueza de espécies foi reconhecida pela inclusão entre os 25 locais de maior atenção mundial (*hotspots*) de biodiversidade, áreas de extraordinária diversidade e concentração de espécies endêmicas ameaçadas devido a rápida e a elevada perda de habitat (PRIMACK & RODRIGUES, 2001; MYERS *et al.* 2000).

Além dos fatores citados, essas áreas marginais estão submetidas a outras formas de perturbação, sobretudo antrópicas, em particular, retirada de madeira, capinas e maior incidência de incêndios (ZAÚ, 1998).

O somatório desses fatores determina a ocorrência, nas bordas dos fragmentos, de uma vegetação bastante diferenciada daquela do interior, com predomínio de espécies pioneiras, plantas invasoras e lianas de espécies que germinam e se desenvolvem em áreas mais abertas (ENGEL *et al.*, 1998).

De acordo com SAKULYANONTVITTAY *et al.* (2008) e SINGH *et al.* (2011), os fatores bióticos, citados acima, como composição de espécies e aspectos da fisiologia vegetal referente à espécie das plantas, e fatores físicos, como incidência de radiação solar fotossinteticamente ativa, temperatura e umidade do ar e do solo, regime de vento e exposição a distúrbios antropogênicos, criam diferentes níveis de estresse sobre a vegetação, podendo contribuir para maiores taxas de emissão de BCOV, com possível

repercussão no aumento do nível de concentração dos oxidantes fotoquímicos e aerossóis nas regiões do entorno das áreas florestadas.

Recentemente, estudo sobre a identificação de compostos carbonílicos no Parque Nacional da Tijuca (PNT) constatou uma forte relação entre as concentrações de formaldeído e fatores físicos, como temperatura, luminosidade e umidade (CUSTÓDIO, 2009). Segundo o autor, os níveis dos compostos monoaromáticos e as baixas razões de tolueno/benzeno encontradas na Floresta da Tijuca indicam que o impacto da poluição atmosférica, no entorno do PNT, ainda não é significativo. No entanto ressalta que a extensão e a complexidade da área estudada exigem estudos mais aprofundados para uma melhor descrição dos mecanismos de emissão de compostos orgânicos voláteis por uma floresta de mata Atlântica (CUSTÓDIO, 2009).

Apesar de ser um bioma de relevante importância ambiental e socioeconômica, não há inventários de diagnóstico das emissões para compreender como essa vegetação pode contribuir para formação de ozônio troposférico, nem caracterização das emissões por fitofisionomias.

Considerando que, nos trabalhos descritos previamente, apenas realizou-se a alteração das bases de uso do solo, sem alterar os fatores de emissão, a presente tese assume que diferentes perfis de emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) podem ser discriminados segundo distintas características fitofisionômicas, seja em ambiente de floresta ou de mangue. Entende-se que cada fitofisionomia é formada por um conjunto de espécies com grau de dissimilaridade qualitativa e estrutura fitossociológica e seus respectivos estágios sucessionais, com emissões distintas de COVs.

Outro fator de relevante importância é a escala geográfica da base utilizada. Um dos parâmetros utilizados é a classificação do uso do solo em grupos funcionais, que, por sua vez, estão associados a taxas de emissão.

Em uma análise global, as emissões podem ser generalizadas para um bioma devido ao percentual de cobertura da formação florestal dominante, enquanto pequenas variações dentro de um bioma ou domínios teriam percentual de cobertura não significativo em termos de emissão, o que não justificaria o esforço operacional em discriminá-lo.

Já para uma análise local, como um município ou estado, as variações de um domínio florestal, como estágio sucessionais, estrutura vertical da vegetação ou fitofisionomias, podem representar significativos valores de cobertura. Por exemplo, os

manguezais representam 0.7% das florestas tropicais do planeta e estimada em 137.769 km² (SOS MATA ATLÂNTICA, 2017), mas, na RMRJ, considerando apenas a área de manguezal da APA de Guapiririmim e a Estação Ecológica da Guanabara, a área desse domínio é de 138,25 km², 1,8% da área da RMRJ na bacia aérea IV (ICMBIO, 2001), enquanto a área do Parque Nacional da Floresta da Tijuca possui 39,5 km² (ICMBIO, 2008), o que corresponde a 0,5% da área da RMRJ localizada na bacia aérea III.

Sendo dois domínios da mata Atlântica com composição e estrutura fitossociológica distintas, pressupõe-se que o uso de uma base global, para uma escala local, requer adequação para as categorias de uso do solo e dos valores de taxa de emissão para cada fitofisionomia.

Destaca-se que um ponto importante é a ausência de inventários da concentração de compostos orgânicos voláteis emitidos pela vegetação em ambos os domínios descritos acima dentro do bioma da mata Atlântica.

Compreender o potencial de emissões de BCOVs nas áreas que representam principais fragmentos de vegetação da RMRJ possibilitará compreender os processos e padrões que levam à formação do ozônio troposférico.

Por outro lado, torna-se um desafio discriminar adequadamente esses perfis efetivos, dadas as restrições de representação das classes de uso do solo mediante o uso de modelo matemático, como aqui se discute. Os modelos matemáticos apresentam limitação de representação espaço-temporal.

Assim, no caso específico desta pesquisa, há necessidade de se ter em perspectiva, na análise, o grau de incerteza associado ao emprego de parâmetros determinados para uma certa escala espacial passível de ser empregada no procedimento de modelagem matemática face às observações disponíveis.

Em síntese, a escala utilizada para a classificação da fitofisionomia em modelos de emissão, como é o caso do MEGAN, influenciam a estimativa de formação de ozônio troposférico em cada área.

1.4 Fundamentos teóricos

Para adotar medidas mitigatórias para redução das concentrações de ozônio, é necessário conhecer o processo de formação e os precursores associados ao processo.

Abaixo, descreve-se o processo fotoquímico, destacando-se as principais reações e a atuação do NO_x e dos COVs.

1.4.1 Expansão das áreas urbanas

Globalmente, a expansão urbana aumentou de forma significativa nas últimas décadas (COHEN, 2006). Estima-se que tal cenário se intensifique nas próximas décadas, onde a expansão das áreas urbanas está fortemente ligada ao crescimento populacional global (UNDESA, 2019). Desde a 2ª metade do século XX, a taxa de urbanização no mundo aumentou de forma rápida, particularmente nos países em desenvolvimento (CHADCHAN e SHANKAR, 2009). Em 1957, 30% da população mundial residia em áreas urbanas. Em 2008, chegou a 50%, e estima-se que 70% das pessoas viverão nas cidades até 2050 (UNITED, 2007).

Atualmente, existem mais de 400 cidades no mundo, organizadas em regiões metropolitanas, com mais de 1 milhão de habitantes (UNITED, 2007a). No futuro próximo, praticamente todo o crescimento da população mundial será absorvido pelas áreas urbanas das regiões menos desenvolvidas, cuja população está projetada para 5,3 bilhões em 2050 (United, 2007b). Portanto, o processo de urbanização desempenhou um papel importante no desenvolvimento e na modernização de países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, incrementando a atenção dada às cidades e à urbanização por parte de cientistas e gestores públicos nas últimas décadas (SICILIANO, 2012).

O processo de urbanização cria ambientes complexos, criativos e progressivos economicamente e interdependentes, deixando as cidades vulneráveis. Um único evento extremo pode levar a um colapso generalizado da infraestrutura de uma cidade (BAKLANOV, 2018). Esses ambientes urbanos em expansão foram denominados de Regiões Metropolitanas (RM's), os quais interligam áreas urbanas a setores industriais e áreas agrícolas (IBGE, 2017).

A urbanização tem implicações importantes, principalmente nas mudanças das características demográficas e transformação da paisagem física bem como no uso e ocupação do solo (DAWSON *et al.*, 2009, CORREIA FILHO *et al.*, 2019). Adicionalmente, a urbanização não planejada, não sistemática e rápida pode causar impactos profundos sobre vários componentes ambientais, especialmente na cobertura da superfície terrestre e na disponibilidade da água (LIU e DIAMOND, 2005, SHAO *et al.*, 2006; YAN *et al.*, 2016; BATTISTA e LIETO VOLLARO, 2017), na alteração do microclima, no aumento da emissão e concentração de poluentes (SOARES e PIMENTEL, 2017) e na demanda de energia (GONZÁLEZ *et al.*, 2005; CORREIA FILHO *et al.*, 2019), na demanda por moradia e instalações de saneamento e congestionamento de tráfego (JAGO-ON *et al.*, 2009), em uma redução drástica na

produção de vegetação natural e no balanço entre armazenamento e emissão de carbono (FANG *et al.*, 2003, YUAN, 2008; SANTIAGO *et al.*, 2019).

Nas regiões metropolitanas (RM's), o clima urbano é obviamente diferente do clima circunvizinho (OKE, 1987). As mudanças no uso e ocupação dos solos urbanos têm fortes implicações sociais e ambientais, como a degradação dos ecossistemas por meio da poluição do ar, da água e da terra (JATOBÁ, 2011; YAN *et al.*, 2016; BATTISTA e LIETO VOLLARO, 2017; CORREIA FILHO *et al.*, 2019).

O crescimento desordenado das RM's, aliadas à carência de estratégias eficientes de gestão da qualidade do ar (ZERI *et al.*, 2011; LYRA *et al.*, 2011; ZERI *et al.*, 2016; GOIS *et al.*, 2017), tem contribuído para a elevação dos níveis de concentração de poluentes atmosféricos, como, por exemplo, de partículas inaláveis (PI) e de ozônio (O₃), com desdobramentos na saúde da população e consideráveis impactos sobre os ecossistemas (WHO, 2006).

Entre esses impactos, a poluição do ar é reconhecida como o maior risco ambiental para a saúde e ainda ultrapassa a mortalidade por doenças causadas pela água insalubre e transmitidas por vetores (THE WORL BANK, 2016). Mais de 80% das cidades no mundo estão expostas à má qualidade do ar, em níveis que excedem os preconizados pela Organização Mundial da Saúde - OMS (WHO, 2016). Na última década, a OMS (2016) estimou que cerca de 7 a 8 milhões de pessoas morrem anualmente por doenças como pneumonia, bronquite, enfisema e câncer pulmonar.

No caso do Brasil, o predomínio da população urbana acontece a partir da década de 1970, com 56% da população nas cidades, e, em 2000, próximo de 80% (Soares and Santana, 2007).

De acordo os dados da UNDESA (2018), compilando-se a demografia brasileira de 1950 até 2018 e projetando para 2050, pode-se afirmar que, no início da década de 60 do século XX, a população urbana igualou-se à população rural, enquanto, até 2018, tornou-se 6,4 vezes maior. Estima-se que, até 2050, 92,4% dos habitantes viverão em cidades.

De acordo com as informações do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 1973, o Brasil contava apenas com 9 (nove) RM's. Passou para 36 RM's em 2012 e, em 2018, possuía 74 RM's (IBGE, 2018).

Na década de 70, a região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) era habitada por, aproximadamente, 6,87 milhões de habitantes, enquanto, no ano 2000, a ocupação

passou para 10,84 milhões de habitantes (IBGE, Censo Demográfico, 1970 a 2000) e atingiu 13,05 milhões de habitantes em 2018 (IBGE, Censo Demográfico, 2018).

A região metropolitana do Rio de Janeiro, que engloba 20 municípios mais a capital do Estado, o município do Rio de Janeiro/RJ, é a segunda região com maior densidade populacional do Brasil, congregando o segundo maior polo industrial brasileiro, contando com refinarias de petróleo, indústrias naval, metalúrgicas, petroquímicas, gás-químicas, siderúrgicas entre outras (PNUD, 2014).

Até o primeiro trimestre de 2018, estava em vigor Resolução Conama 03/90, que estabeleceu limites do padrão primário concentração média de 160 mg/m^3 de 1h, enquanto a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a EPA-USA aceitam o limite de segurança de 100 mg/m^3 . Após a publicação da nova resolução CONAMA 491/2018, o estado brasileiro passou a seguir os padrões determinados pela OMS com intervalos de 8h de medição.

Apesar dos avanços legislativos preconizados na Resolução CONAMA n° 491/2018, que revogou a CONAMA n° 03/1990, e segundo o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), cujas diretrizes consolidaram instrumentos de controle ambiental, tais como os padrões primários e secundários de qualidade do ar, os cenários da qualidade do ar das RM's brasileiras são, no mínimo, preocupantes, pois, segundo SOARES e PIMENTEL (2017), enfatizaram que apenas 12 RM's geram dados e relatórios de qualidade do ar. Com a publicação da Resolução CONAMA n° 491/2018, espera-se que tal cenário mude devido à obrigatoriedade de monitoramento por parte dos estados e municípios.

Segundo a OMS (2016), 40 cidades brasileiras que monitoram a qualidade do ar estão expostas a níveis de poluição atmosférica superiores aos limites defendidos pelo órgão. Dentre os poluentes estabelecidos pela legislação brasileira, o ozônio (O_3) troposférico é considerado um dos mais preocupantes, devido aos efeitos imediatos e contínuos sobre os organismos vivos. A formação do O_3 está ligada às reações fotoquímicas, envolvendo os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis (COVs), oriundos das emissões veiculares e industriais, e a reação é influenciada pelos fatores meteorológicos, como radiação, umidade do ar e altas temperaturas (ARBILLA *et al.* 2002).

Dentre as 12 RM's que realizam o monitoramento contínuo e permanente, a região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), apesar do crescimento e da expansão da área

edificada sobre o entorno, não foi capaz de converter toda a região em uso urbano, porém grande parte dela já se encontra nessa situação.

De acordo com DAVIDOVICH (2001) e OLIVEIRA E RODRIGUES (2009), o processo de metropolização no estado do Rio de Janeiro deu-se de forma singular, pois a RMRJ surgiu devido à expulsão das indústrias da cidade central, resultando no aumento das indústrias do município-sede em direção ao entorno, principalmente nas direções leste e oeste.

RIBEIRO (2016) cita que, no início da década de 1970, no governo estadual de Negrão Lima, foi realizado um conjunto de obras viárias, cuja finalidade foi promover a ligação da área com a zona sul da cidade com a zona oeste. Logo em seguida, foi apresentado o plano Lúcio Costa, que objetivava, não apenas regular a ocupação do solo da Barra da Tijuca (zona oeste), mas também criar o que seria, naquela oportunidade, o futuro do Rio de Janeiro, configurando um caso típico de urbanização organizada pela lógica da geração e extração de um tipo de renda da terra, conforme o conceito de “*class-monopoly rente*” que descreve o monopólio comercial e financeiro de uma determinada classe social ou entidade sobre o uso e valores da terra.

Como consequência dessa expansão do sistema viário, pode-se esperar alterações climáticas e da qualidade do ar, resultante do aumento das emissões e alteração da cobertura do solo.

Dessa forma, as indústrias tornaram-se os principais vetores de transformação do espaço metropolitano. Somando-se ao processo de industrialização, ocorreu o processo de expansão do sistema de transporte para atender a esse setor do mercado.

MACHADO (2010) analisou a variação espacial da produção agrícola na RMRJ, onde foi constatado o aparecimento de mosaicos urbanos-rurais, sendo a produção agrícola o resultado da dinâmica da cidade e de sua expansão sobre as áreas rurais.

A agricultura, apesar disso, resiste ao avanço da urbanização, que é parte de um processo dinâmico de contínua mudança espacial, gerado por uma situação de permanente conflito de interesses e disputas de áreas por usos urbanos e rurais, típicos das áreas agrícolas da periferia metropolitana (MACHADO, 2010).

As maiores áreas de produção agropecuária estão localizadas nos municípios da zona leste da RMRJ, notadamente Magé, Guapimirim, Itaboraí e Maricá, bem como na sua zona oeste, Seropédica e Mangaratiba. A porção leste da RMRJ apresenta forte tendência à industrialização com a retomada das obras do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) e, conseqüentemente, da construção e ampliação da malha viária

em torno do arco metropolitano, corredor viário que interliga diversos municípios da RMRJ (FARIAS, 2017; GUERRA, 2018).

Por fim, cabe ainda ressaltar que MORAES *et al.* (2017) analisaram o ciclo diário de variação da temperatura em cada sub-região da RMRJ, onde os dados indicaram valores de temperatura máxima em torno de 5 °C acima das médias climatológicas de cada sub-região da RMRJ, caracterizando episódios de uma onda de calor. A análise sinótica indicou que as anomalias de temperatura ocorreram como consequência da configuração meteorológica na escala sinótica do ASAS em níveis baixos e alta do geopotencial nos níveis médios da troposfera.

1.4.2 Formação e precursores do ozônio troposférico

Oriundos dos processos de combustão em indústrias e veículos, o óxido de nitrogênio está entre os maiores precursores do ozônio, atuando tanto na formação quanto na destruição desse poluente. Quando NO e NO₂ estão presentes sob atuação da radiação solar ($h\nu$), a formação de O₃ ocorre como resultado da fotólise¹ de NO₂ em comprimento de ondas menor que 424 nm, conforme SEINFELD e PANDIS (2006), segundo a formulação:



onde:

H ν - radiação solar;

M – moléculas inertes, na maior parte o N₂.

A Equação 1.3 é a principal fonte de ozônio na atmosfera, não havendo outras fontes significantes além dessa reação. Uma vez formado, o O₃ reage com NO para gerar NO₂ (Equação 1.4), consoante a seguinte forma:



Se considerado um sistema de reações composto apenas por essas três reações e forem assumidas algumas hipóteses, chega-se a conhecida relação de estado foto-

¹ Decomposição química ou dissociação molecular provocada por absorção de fótons.

estacionário. Essas hipóteses consideradas assumem que a concentração de O_2 é sempre abundante, e a concentração de O_3 é constante no tempo, chegando-se na expressão

$$O_3 = \frac{j_{NO_2}[NO_2]}{k_3[NO]} \quad (1.5)$$

onde j_{NO_2} é a taxa de fotólise do NO_2 , e k_3 é a taxa de reatividade do NO com O_3 .

A Equação 1.5 revela que a concentração do O_3 é proporcional à razão NO_2/NO . Essa é a expressão para a concentração do ozônio no seu estado estacionário, ou seja, em equilíbrio.

Geralmente, as razões de mistura observadas em ambientes urbanos são maiores que as estimadas pela relação foto-estacionária. Uma vez que a maior parte do NO_x emitido está na forma de NO e não NO_2 , as concentrações estimadas seriam menores ainda que as observadas em ambientes urbanos.

Esse fato leva a concluir que outras reações envolvendo outros compostos, além das três (3) envolvidas no estado foto-estacionário, são importantes para a química do ozônio troposférico, camada da atmosfera em que altas concentrações de ozônio ocorrem. Nesse ponto, os COVs ganham importância. Para equacionar esse problema, é necessário recorrer a uma complexa cadeia de reações que envolvem os COVs, NO_x e condições meteorológicas específicas, mais bem discriminadas a seguir.

- **Papel dos óxidos de nitrogênio (NO_x)**

A maior parte das emissões diretas de NO_x está na forma de NO , que é derivado dos processos de combustão, visto que o NO_2 é formado na atmosfera pela conversão de NO em NO_2 . Devido a sua rápida interconversão (escala de tempo de 5 minutos na troposfera), os compostos NO e NO_2 são agrupados em NO_x .

São gases altamente reativos que se formam, principalmente, quando o nitrogênio reage com o oxigênio durante a queima de combustíveis em altas temperaturas ou quedas de raios.

Os dois poluentes primários são o dióxido de nitrogênio (NO_2) e o monóxido de nitrogênio (NO), também chamado de óxido nítrico, geralmente referidos conjuntamente como NO_x . A maior parte das emissões diretas de NO_x está na forma de NO .

O monóxido responde pela maior parte das emissões de NO_x . Uma pequena parte do NO_x é diretamente emitida na forma de NO_2 , geralmente entre 5 a 10 % para a maioria

das fontes. Veículos a diesel constituem uma exceção, tipicamente responsáveis por emitir mais NO_2 do que NO , perfazendo cerca de 70% do NO_x (EEA, 2014).

Como previamente exposto, o NO_2 é formado, principalmente, pela oxidação de NO . Embora tanto o dióxido de nitrogênio quanto o óxido nítrico sejam produzidos pela ação de bactérias, suas concentrações em meios urbanos são cerca de 10 a 100 vezes maior do que em áreas não urbanas. Em ambientes úmidos, o dióxido de nitrogênio reage com o vapor de água para produzir o ácido nítrico (HNO_3), uma substância que leva à produção de chuva ácida. Em altas concentrações, produz uma névoa marrom avermelhada que reduz em muito a visibilidade local.

A fonte principal dos óxidos de nitrogênio são os motores dos veículos, das indústrias e das usinas termoelétricas a gás. Apesar dos perigos diretos à saúde relacionados às altas concentrações ao NO_x , uma das maiores preocupações atuais com esse poluente é sua contribuição no processo de formação do ozônio (O_3).

Na atmosfera, o NO_x pode reagir com os compostos orgânicos voláteis (COVs) e monóxido de carbono através de uma complicada cadeia de reações culminando na produção de ozônio.

- **Relação COVs/ NO_x na química do ozônio troposférico.**

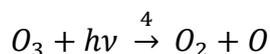
Segundo SEINFELD e PANDIS (2006), o processo de formação de ozônio inicia-se a partir da reação entre a radical hidroxila (OH) e moléculas orgânicas, onde as reações seguintes são catalisadas pelo NO_x em uma rede entrelaçada de reações com radicais livres. Dessa maneira, o entendimento sobre a cadeia de reações que envolvem OH é de suma importância para montar esse mosaico de relações. O radical OH é a principal espécie oxidante² na troposfera. Devido a sua não reatividade com a molécula de oxigênio, uma vez produzido, o OH fica disponível para reagir com todas as espécies traço³ na atmosfera. Os oxidantes mais abundantes na atmosfera são O_2 e O_3 , porém envolvem grandes quantidades de energia em suas ligações atômicas, sendo, em geral, pouco reativos, tornando o radical hidroxila o principal oxidante na atmosfera.

A fotólise do O_3 produz oxigênio em estado fundamental (O) ou no seu estado excitado ($\text{O}(^1\text{D})$) (Equação 1.5). O átomo em seu estado fundamental reage rapidamente

² Aquele que alcança um estado energético mais estável através do ganho de elétrons.

³ Espécies que representam menos de 1% a massa da atmosfera.

com O₂ para formar novamente O₃, de modo que esse ciclo não tem efeito químico, sendo um ciclo nulo.



No entanto, o oxigênio excitado pode seguir o caminho para um ciclo ou não. O oxigênio excitado não é convertido diretamente para o estado fundamental, mas a colisão com outras moléculas (*i.e.* N₂ e O₂) pode retirar sua energia, transformando-o em estado fundamental, que, por sua vez, seguirá o ciclo novamente. Entretanto, ocasionalmente o oxigênio excitado colide com a molécula de água (H₂O) e produz dois radicais OH (Equação 1.7).



Segundo SEINFELD e PANDIS (2006), essa é a única reação na fase gasosa que ocorre na troposfera capaz de quebrar a ligação H-O da molécula de água. As Equações 1.6 e 1.7 revelam a importância que as condições meteorológicas ocupam na química do ozônio troposférico.

Na Equação 1.6, demonstra-se a dependência quanto à disponibilidade de radiação solar, enquanto, na Equação 1.7, a dependência quanto à umidade do ar. Apesar de não reagir com os principais constituintes da atmosfera, tais como O₂, N₂, CO₂ ou H₂O, o radical OH é a mais importante espécie reativa na troposfera, reagindo com a maioria das espécies traço, e sua importância deriva tanto da sua alta reatividade como da sua concentração relativamente alta. Suas concentrações são sustentadas na ordem de 10⁶ moléculas/cm³. Apesar das Equações 1.6 e 1.7 serem consideradas como as principais fontes de OH, esse radical também é formado por outras reações.

Quando se examina a relação COV e NO_x na formação de ozônio, a reação entre COV e OH inicia a sequência de oxidação. O radical OH é a espécie dominante na oxidação dos COVs, embora o O₃ seja uma importante espécie na oxidação dos alcenos⁴.

⁴ Classe de hidrocarbonetos caracterizada pela dupla ligação entre carbonos. Em algumas situações, é mais conveniente denotar os hidrocarbonetos como RH; essa notação indica que eles são radicais em potencial; esse fato ocorre quando perdem um átomo de hidrogênio.

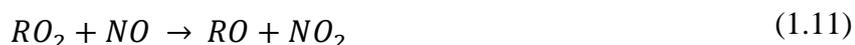
A reação de OH com muitos COVs (hidrocarbonetos – RH⁵) leva à formação de radicais alquilperoxila (RO₂) (Equações 1.8 e 1.9).



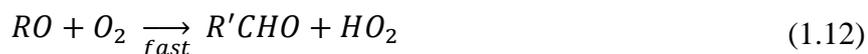
Visto que a segunda reação (Equação 1.9) acontece rapidamente, pode-se, para avaliar a formação de radicais com NO₂, assumir a forma (Equação 1.10):



O radical RO₂ reage com NO:



A Equação 1.12 ganha importância na medida em que R é maior em tamanho. O radical alcóxi (RO) reage rapidamente com o oxigênio molecular, denotando a reação de oxi-redução do radical com oxigênio e formação de peróxidos segundo a forma



onde:

R'CHO - carbonilas.

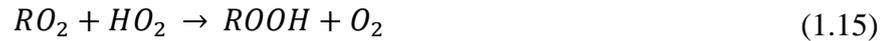
Essa reação é o único caminho dos pequenos radicais alcóxi. O radical HO₂ reagirá com NO regenerando a hidroxila (Equação 1.13).



As reações que cessariam o ciclo de formação do ozônio são as seguintes (Equações 1.14, 1.15 e 1.16):



⁵Os alcanos, geralmente, reagem substituindo um de seus átomos de hidrogênio. Uma vez que um átomo de hidrogênio é removido, a molécula torna-se um radical livre, sendo, nesse caso, um radical alquila. Os radicais alquilas são designados pela letra “R”, onde R designa a fórmula química para qualquer membro do grupo alquila. O elétron livre nesse radical torna a espécie extremamente reativa.



No entanto, o que ocorre é a fotólise de NO_2 (Equação 1.2), culminando na formação do ozônio (Equação 1.3). Dessa forma, é possível entender o que ocorre na atmosfera quando há COVs em abundância. Em condições onde a atmosfera é rica em COVs, essa cadeia de reações adiciona ao menos uma molécula de ozônio em detrimento da não participação do NO na destruição do O_3 , mas podendo gerar mais de três moléculas de O_3 , desequilibrando a química de formação e gerando a destruição do ozônio troposférico.

O fluxograma apresentado na Figura 1.1 resume o mecanismo simplificado COV/ NO_x na química de formação do ozônio troposférico.

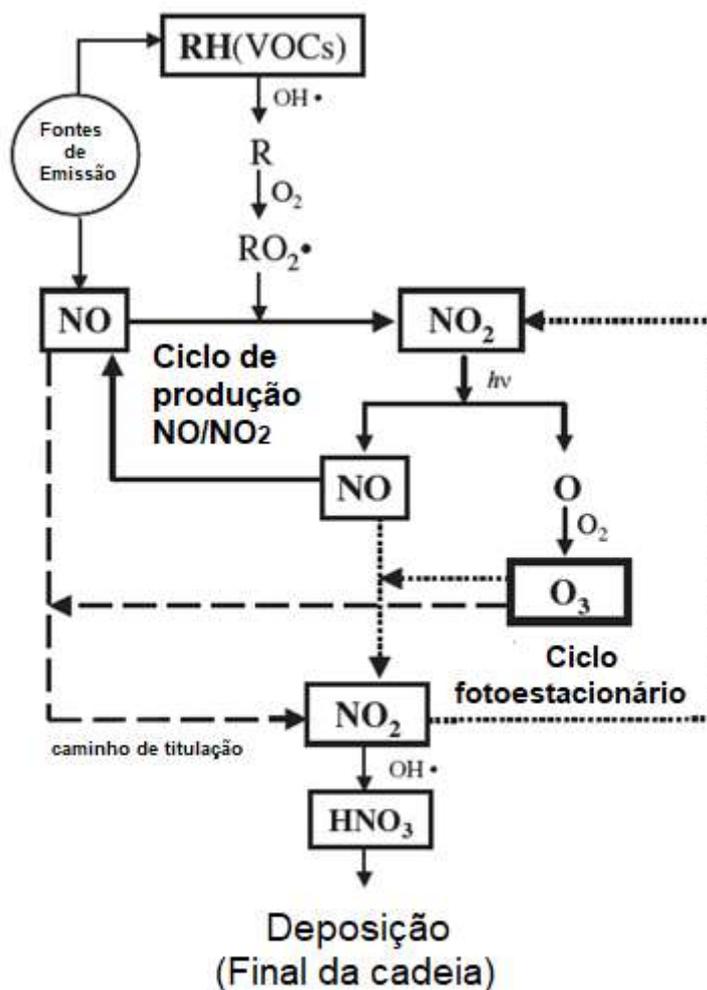


Figura 1.1. Esquema fotoquímico simplificado de formação do ozônio troposférico. As linhas tracejadas mostram o caminho de destruição do O_3 pelo NO . As linhas sólidas e pontilhadas indicam o caminho de formação do ozônio. Fonte: adaptado de CHOU *et al.* (2006).

Há uma competição entre COVs e NO_x pelo radical OH . Em elevadas razões de COV em relação a NO_x , o radical hidroxila reagirá, preferencialmente, com os COVs, porém, em razões pequenas, a preferência de reação será com o NO_x . A hidroxila reage com COV e NO_x em uma mesma taxa quando a razão $\text{COV}:\text{NO}_x$ corresponde a um determinado valor. Esse valor depende, em particular, dos tipos de COVs envolvidos, uma vez que a taxa de reação de OH com COV difere para cada espécie de COV.

Em condições naturais ambientais, a constante de velocidade para a reação $\text{NO}_2 + \text{OH}$ é de, aproximadamente, $1,7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ em unidades de razão de mistura. Considerando uma mistura urbana média de COVs, a constante de velocidade média para

VOC-OH é cerca de $3,1 \times 10^3 \text{ ppm.C}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Usando esses valores, a razão entre as constantes de velocidade é aproximadamente 5,5.

Quando a razão COV:NO₂ das concentrações é aproximadamente na proporção 5:1, as taxas de reações dos COVs e NO_x com o radical hidroxila são iguais. Se valores menores são encontrados, a reação entre NO₂ + OH predomina sobre a reação COV + OH. A reação NO₂ + OH remove radicais hidroxila que participariam do ciclo de oxidação dos COVs, retardando a produção de O₃. Por outro lado, quando a razão excede 5 (5:1), OH reage preferencialmente com COVs. Quando esse fato acontece, a fotólise de produtos intermediários gerados pela reação COV + OH gera novos radicais que aceleram a produção de O₃.

Devido a maior reatividade do OH com NO_x, comparada aos COVs, a tendência é uma remoção mais rápida do NO_x do que COVs. Na ausência de emissões de NO_x, este é consumido rapidamente, e instantaneamente a taxa COV:NO_x crescerá.

Sob baixas concentrações de NO_x, as reações entre os radicais peróxido tornam-se importantes. No limite de baixas concentrações de NO_x, a taxa de formação de O₃ aumenta linearmente com o aumento de NO, sendo independente da concentração de COV. Em condições de NO_x saturado, a taxa de formação de O₃ aumenta com a taxa de COV, mas diminui à medida que NO_x aumenta.

A explicação para tal fato é que, com ampla disponibilidade de NO_x, à medida que aumenta NO_x, a taxa de reação entre NO₂ + OH aumenta, removendo tanto HO_x e NO_x do sistema, limitando o ciclo OH - HO₂, e assim diminuindo a taxa de formação de O₃.

1.4.3 Compostos orgânicos voláteis (COVs)

A definição de compostos orgânicos voláteis (COVs), de maneira genérica e geral, apresentada na literatura especializada, implica a presença de carbono e hidrogênio na sua estrutura.

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são um grupo que incluem hidrocarbonetos não-metânicos, tais como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres e álcool (SEINFELD e PANDIS 1998). Esses compostos reagem com radicais de hidroxila (OH) e com o radical de NO_x, levando à formação de ozônio, composto esse que pode representar significativos impactos sobre ecossistemas e para a saúde humana (OMS, 2014), como também podem levar à formação de aerossóis orgânicos secundários,

afetando o balanço de radiação e formação de núcleos de nuvens (SHU e ATKINSON, 1995; ARTAXO *et al.*, 2001).

Essas substâncias, apresentam elevada pressão de vapor, ou seja, facilmente são vaporizadas sob as condições de temperatura e pressão ambientes, encontrando-se na atmosfera na fase gás. Essas substâncias compõem uma lista com mais de 600 compostos químicos, onde aproximadamente um terço constitui substâncias tóxicas (SCHIRMER e LISBOA, 2008). Nessa lista, excluem-se o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂).

Contudo, há, na literatura, trabalhos que consideram a exclusão de mais compostos como base no fato de pouca reatividade fotoquímica. Um exemplo é o metano (CH₄), que, muitas vezes, é estudado separadamente dos demais COVs por possuir tempo de vida longo, atingindo cerca de 14 anos, tornando-se, conseqüentemente, o COV de maior concentração na atmosfera.

Segundo SCHIRMER e LISBOA (2008), os COVs mais reativos são dotados de duplas ligações entre átomos de carbono, dada a sua capacidade de reagirem com os radicais livres. Os COVs incluem os hidrocarbonetos e, por essa razão, em alguns estudos, são considerados sinônimos.

Os COVs são emitidos tanto por atividades antrópicas quanto biológicas, ou seja, está presente em ambientes urbanizados e não urbanizados. Além disso, os COVs podem ser gerados secundariamente por meio de reações químicas na atmosfera.

Dentre as fontes antropogênicas, as emissões associadas à combustão de combustíveis fósseis em veículos e processos industriais são destaques, todavia também há emissões em diversos processos, como a evaporação de combustíveis, uso de solventes, entre outros.

As emissões naturais de COVs, ou emissões biogênicas de COVs (BCOVs), são oriundas de processos metabólicos de matéria viva, associadas aos vegetais, solos e ambientes marinhos. Estimativas globais sugerem que 1,8 bilhão de toneladas de COVs são emitidos todos os anos na atmosfera, sendo as emissões de BCOVs sete vezes maior que as emissões antropogênicas. Em escala global, as maiores emissões de BCOVs ocorrem nas regiões tropicais, provenientes da vegetação presente nessas regiões, sendo o isopreno (C₅H₈) e os monoterpenos os compostos mais abundantes dentre os BCOVs emitidos, 44% e 11%, respectivamente (GUENTHER *et al.*, 1995; SEINDFEL e PANDIS, 2006). Numa escala de reatividade, os COVs de maior reatividade, ou seja, os de vida curta, interagem com NO_x para produzir ozônio. Por essa razão, são precursores

do ozônio troposférico, sendo de grande interesse em estudos relacionados ao ozônio, em especial os BCOVs emitidos pela vegetação. Estudos sobre os COVs tem ganhado interesse ao longo do tempo devido a seu impacto na qualidade do ar assim como os impactos na saúde humana.

Devido às duas classes de precursores envolvidas na formação de ozônio troposférico, COVs e NO_x, uma questão chave é saber como a alteração dos níveis desses precursores influencia a formação de ozônio. A via de reação passa pelo entendimento das reações básicas que envolvem esses dois poluentes.

A concentração de NO é crítica na determinação se a atmosfera, em uma região particular, é fonte ou sumidouro de ozônio. Uma avaliação do papel do NO na química do ozônio troposférico pode ser realizada por meio de um rastreamento do radical HO₂. Segundo descrito anteriormente, a taxa de produção do O₃ quanto ao sistema de oxidação do CO é igual à taxa de reação entre HO₂ e NO (Equação 1.17). Por outro lado, a reação $HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$ leva a um consumo do ozônio. Assim, a razão entre as taxas dessas reações é um indicativo se uma região em particular da atmosfera está produzindo ou consumindo ozônio.

$$\frac{R_{HO_2+O_3}}{R_{HO_2+NO}} = \frac{k_{HO_2+O_3}[O_3]}{k_{HO_2+NO}[NO]} \quad (1.17)$$

Para um dado nível de O₃, a concentração de NO para a razão igual a 1 é a concentração de equilíbrio entre a produção e destruição de O₃. Abaixo da concentração de equilíbrio de NO, o ozônio é consumido e acima é produzido.

Na oxidação do metano, a produção de ozônio ocorre como resultado das reações $HO_2 + NO$ e $CH_3O_2 + NO$. Existe uma concorrência entre NO e HO₂ para reagir com o radical CH₃O₂. A primeira reação leva à produção de O₃ e a segunda à formação de CH₃OOH. Os coeficientes das reações $CH_3O_2 + NO$ e $CH_3O_2 + HO_2$ são grosseiramente comparáveis em magnitudes.

- **Espécimes químicas de COVs em diferentes tipos de vegetação.**

Em todo território nacional, existem cinco (5) biomas: floresta Amazônica, que é a maior floresta contínua do mundo, ocupando cerca de 5 milhões de hectares (49% do território nacional); Pantanal; caatinga, bioma exclusivamente brasileiro; cerrado e mata Atlântica. Cerrado e mata Atlântica, em especial, apesar de serem os dois mais

impactados pelos avanços da urbanização, ainda são os dois biomas terrestres com a maior diversidade do planeta.

Apesar da paisagem similar entre Amazônia e mata Atlântica, enquadrando-se ambas como florestas tropicais ombrófilas, a composição de espécies, estrutura fitossociológica e aspectos ecofisiológicos são distintos, assim como os domínios são extremamente variáveis, o que pode influenciar na taxa de emissão e espécimes químicos emitidos.

De acordo com KESSELMEIER *et al.* (2002), a espécie e fatores ambientais podem influenciar nas taxas de emissão e nas espécies químicas. O bioma Amazônico é formado por, principalmente, quatro (4) domínios, conforme a classificação do IBGE (2012): florestas abertas mistas, savanas, florestas aluviais de igapó e várzea, florestas de terra firme e respectivas faciações, sendo que 80% dessa cobertura estão dentro das florestas de terra firme (PIRES e PRANCE, 1985).

Com base nos resultados da modelagem apresentados por GUENTHER *et al.*, (2005), a região Amazônica é uma importante fonte emissora de COV, contribuindo com cerca de metade de todos os compostos orgânicos voláteis (COV) emitidos no planeta, principalmente isopreno e monoterpenos, que são os principais COVs presentes na atmosfera (KESSELMEIER *et al.*, 2000; KESSELMEIER *et al.*, 2009).

As espécies de plantas desse bioma podem apresentar taxas de emissão até 10 vezes superior às emissões veiculares (GUENTHER *et al.*, 1995; KESSELMEIER *et al.*, 2000), porém ainda há grandes incertezas, especialmente sobre os fluxos desses compostos. Adicionalmente, o número de espécies estudadas é baixo em relação a riqueza de espécies lenhosas existente nesse bioma (AQUINO, 2006). Complementarmente, há dados insuficientes para criar uma base de dados que permita melhor discutir sobre a química da atmosfera, influenciada por esses compostos (GUENTHER *et al.*, 1995; KESSELMEIER *et al.*, 2000; KESSELMEIER *et al.*, 2009).

Por outro lado, a mata Atlântica carece de estudos e inventários sobre os BCOVs emitidos pela vegetação. Esse bioma possui uma área de 15% do território brasileiro (IBGE, 2012), hoje habitada por 120 milhões de pessoas (60% da população do Brasil), em 3.408 dos 5520 municípios, cobrindo 17 estados brasileiros. Possui ainda uma riqueza de espécies considerável entre os ecossistemas terrestres, apesar da intensa fragmentação, restando apenas 13,4 milhões de hectares de floresta nativa, considerando fragmentos com mais de 3 hectares (SOSMA e INPE, 2017) ou o total 28% (32 milhões de hectares considerando todos os fragmentos) da cobertura original (FBDS, 2018)

Apesar dessa degradação, a mata Atlântica continua a manter o recorde de densidade de plantas lenhosas por hectare (458 espécies no sul da Bahia), cerca de 20 mil espécies vegetais, 8 mil delas endêmicas, e recordes de quantidade de espécies e endemismo em vários outros grupos de plantas não lenhosas (SOS MATA ATLÂNTICA, 2017).

Essa diversidade e riqueza estão distribuídas entre os sete (7) domínios que variam desde a cota zero no nível do mar, como restingas, manguezais e florestas ombrófilas de terras baixas, que inclui a floresta ombrófila densa, a floresta ombrófila mista, a floresta ombrófila aberta, a floresta estacional semidecídua e áreas inundáveis e enclaves florestais da região nordeste e floresta estacional decidual a campos de altitude que ocorrem em altitudes acima de 2000 m (IBGE, 2012).

Na região, estão as maiores cidades, 2/3 dos pólos industriais, portuários, petroquímicos, turísticos e grande parte das áreas agropastoris do país, concentrando mais de 70% do PIB Nacional (RBMA, 2002; REZENDE *et al.*, 2018), onde está concentrada aproximadamente 59% da malha rodoviária nacional (1.031.024 km de rodovias pavimentadas e não pavimentadas) (DNIT, 2014), criando um cenário favorável para a formação de ozônio devido à interação entre as fontes emissoras de NO_x e COV.

SCARANO e CEOTTO (2015) examinaram as vulnerabilidades da biodiversidade e da sociedade que vive na floresta Atlântica às mudanças climáticas, bem como os impactos do uso da terra, particularmente em evidências biológicas recentes de fortes sinergias entre elas, enfatizando que esse bioma é um ponto crítico da biodiversidade, mas com possibilidades de adaptação climática. Contudo pouco se sabe qual a resistência e qual a resiliência que cada domínio da mata Atlântica possui face aos distúrbios provocados pela presença de altas concentrações de ozônio troposférico e outros poluentes de origem industrial ou veicular.

Recente estudo na identificação de compostos carboxílicos no Parque Nacional da Floresta da Tijuca, maior área florestal urbana do Brasil, identificou uma forte relação entre as concentrações de formaldeído e fatores físicos como temperatura, luminosidade e umidade (CUSTÓDIO, 2009). Segundo o autor, os níveis dos compostos monoaromáticos e as baixas razões de tolueno/benzeno encontradas na floresta da Tijuca indicam que o impacto da poluição atmosférica do entorno do Parque Nacional da Floresta da Tijuca ainda não é significativo.

No entanto, ressalta que a extensão e a complexidade da área estudada exigem estudos mais aprofundados para uma melhor descrição dos mecanismos de emissão de

compostos orgânicos voláteis por uma floresta de Mata Atlântica (CUSTÓDIO, 2009). Outra observação acerca do experimento sobre o método utilizado é que este permite a detecção de COVs de origem antropogênica, razão essa proveniente dos resultados encontrados e da baixa concentração de isopreno, que é o composto mais encontrado em florestais.

Outra fonte de informação sobre as possíveis taxa de emissão de COV para a mata Atlântica está no trabalho de GUENTER *et al.* (1995), que utiliza o modelo computacional MEGAN para estimar as emissões biogênicas. O modelo possui uma base contendo a classificação do uso do solo, e, para cada categoria de uso, há a associação de uma taxa de emissão para cada COV.

Tendo em vista que o presente estudo contempla a avaliação de COVs em ambiente em dois domínios de Mata Atlântica, floresta ombrófila e Manguezal, cabe observar que, ao se analisar criteriosamente a classificação de uso do solo utilizada pelo modelo computacional MEGAN empregado neste trabalho, observa-se, por exemplo, que as emissões dos manguezais são tratadas de forma similar às das florestas, o que é geraria uma distorção quando o tratamento se restringisse a uma análise local onde áreas de manguezais são predominantes, pois a composição e a densidade de árvores são distintas entre os dois domínios florestais o que pode resultar em taxas de emissão e composição de COVs distintas.

Assim, na medida em que a pesquisa contempla o estudo de emissões de espécies de manguezal em contraste com áreas florestadas, ambas situadas em áreas inseridas na região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), julgou-se importante incluir uma seção que busca apresentar os efeitos do ozônio, incluindo, entre outros aspectos, o impacto e a importância na saúde humana e na própria vegetação, mostrando como também esses tipos de recobrimento de vegetação, nas proximidades de áreas urbanas, podem potencialmente afetar e serem afetadas pela composição química da atmosfera.

1.5 Estrutura e organização do texto

Nesta seção, apresenta-se estrutura textual da tese (figura 1.2) e o Fluxograma metodológico do estudo (figura 1.3).

A primeira etapa é formada pelo Capítulo 1, que consiste na apresentação da introdução e das hipóteses trabalhadas na tese. Neste capítulo, são delineados antecedentes históricos e motivações que incentivaram o desenvolvimento da pesquisa.

Adicionalmente, são indicados os objetivos, os fundamentos, as justificativas e as contribuições da tese.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre os padrões de qualidade do ar aplicados ao ozônio, abrangendo a legislação internacional e brasileira em diferentes esferas administrativas. Apontam-se avanços na legislação sobre a qualidade do ar, estabelecendo-se quadro comparativo e sua evolução até o presente momento com a publicação da resolução CONAMA 491/2018.

O Capítulo 3 caracteriza a área de estudo, que abrange as bacias aéreas III e IV e os principais remanescentes florestais existentes em cada uma delas, que são, respectivamente, o Parque Nacional da Floresta da Tijuca e a APA de Guapimirim, discutindo as possíveis causas das constantes violações dos padrões de qualidade do ar para o ozônio. Em particular, destaca-se a contribuição que as concentrações de COVs de origem biogênica tem no processo fotoquímico de formação do ozônio.

No Capítulo 4, são descritos os métodos utilizados neste trabalho para obter os resultados e atingir os objetivos enunciados neste capítulo introdutório.

O Capítulo 5 apresenta os resultados descritivos dos padrões de qualidade do ar da RMRJ, incluindo diagnóstico de violações dos padrões de qualidade do ar, resultados da modelagem para dispersão dos precursores que atuam na formação do O₃, estimativa de BCOV *in situ* e comparação com resultados de modelagem computacional, bem como os efeitos da poluição atmosférica sobre as espécies de mangue, mais especificamente do ozônio troposférico sobre as plântulas de manguezal e como pode interferir no processo de regeneração da vegetação.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões e recomendações para futuros trabalhos com os resultados obtidos, enquanto, ao final, constam as referências bibliográficas empregadas na pesquisa.

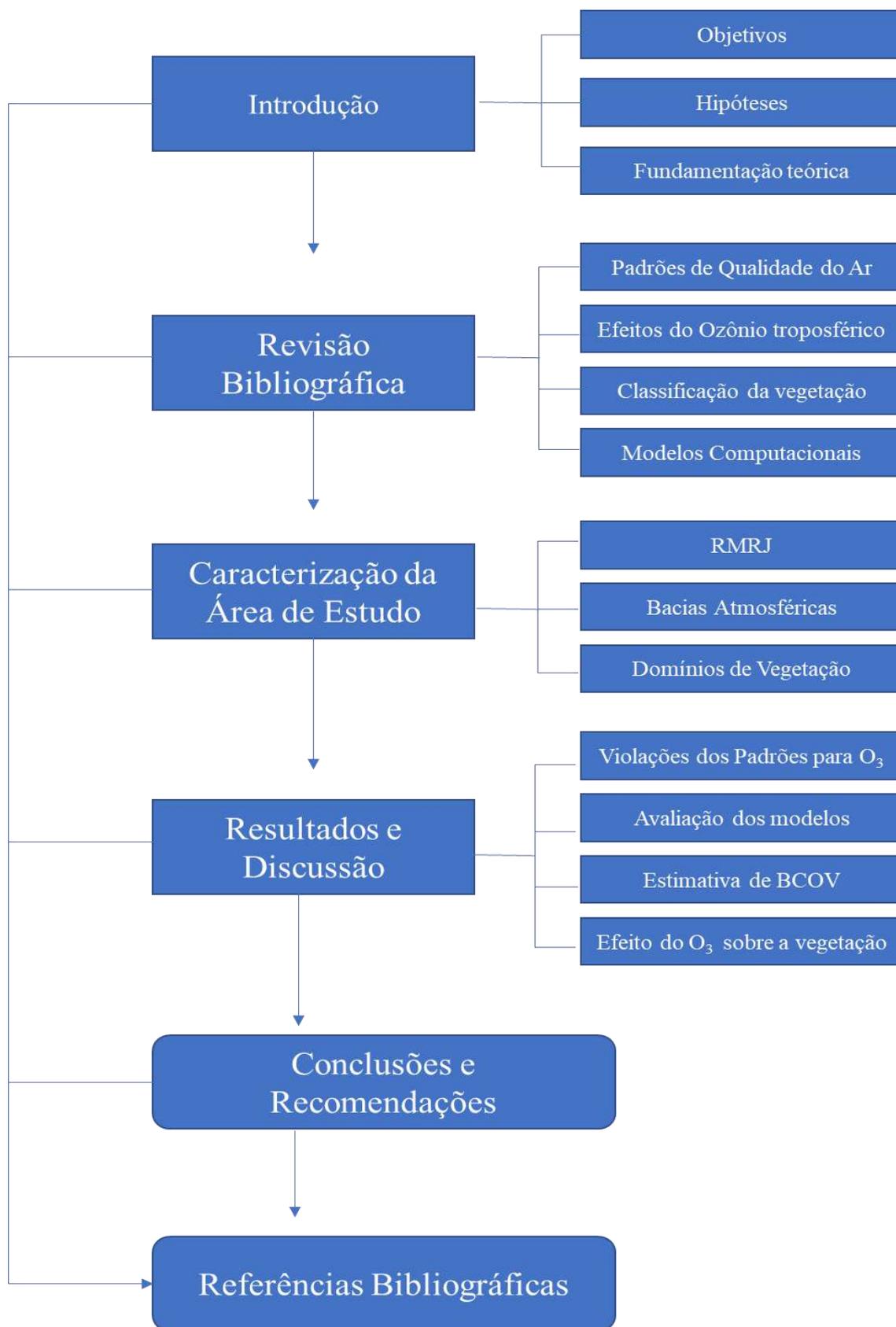


Figura 1.2. Visão esquemática da composição textual da tese.

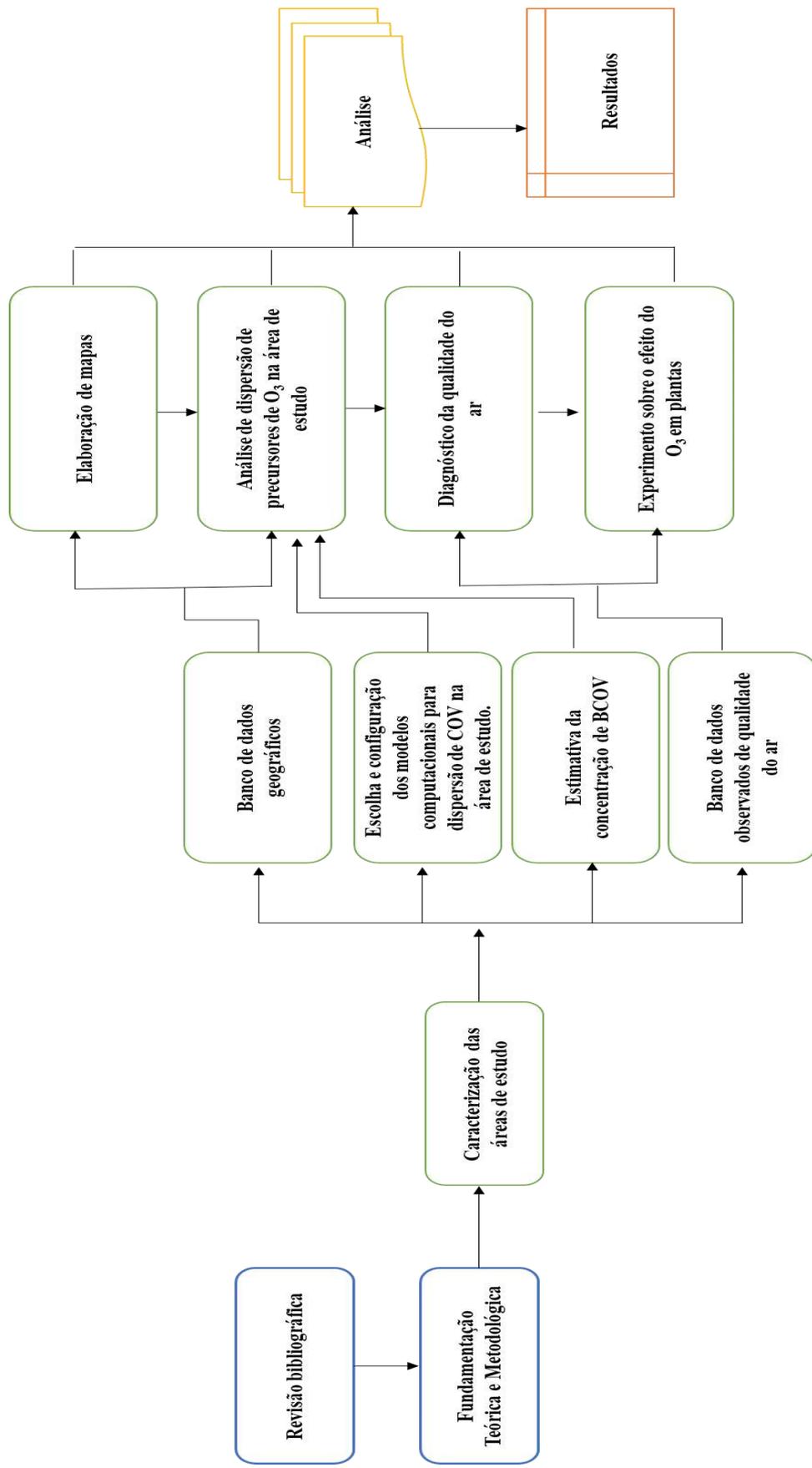


Figura 1.3. Fluxograma metodológico da tese.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo busca integrar diversos tópicos que oferecem uma perspectiva histórica e científica mais robusta com o propósito de embasar a discussão e os resultados oriundos da articulação de procedimentos que compõem a metodologia da tese.

A pesquisa bibliográfica inicia com a revisão a poluição atmosférica com foco ozônio troposférico, assim como os esforços no campo legislativo para criar medidas de controle. Em seguida, apresenta-se os padrões de qualidade do ar que são adotados internacionalmente e no Brasil, tanto na esfera federal e estadual, comparando os valores limites adotados em cada localidade, buscando trazer a reflexão sobre a efetividade das medidas de segurança contra poluentes atmosféricos.

Para desenvolver uma visão completa do problema, apresenta-se o status do conhecimento sobre os processos fotoquímicos da atmosfera envolvidos na formação do ozônio troposférico, dando destaque a participação dos compostos orgânicos voláteis emitidos pela vegetação para formação do ozônio troposférico e como estudos de modelagem são utilizados para compreender esse processo. Por fim, encerra-se a revisão, apresentando os impactos que o gás oxidante tem sobre a saúde humana e nos ecossistemas.

2.1 Qualidade do ar – ozônio troposférico

A degradação da qualidade do ar está diretamente associada a emissões veiculares e industriais de compostos como óxidos de enxofre e de nitrogênio, materiais particulados e compostos orgânicos voláteis, como diversos hidrocarbonetos, acetaldeídos e formaldeídos.

Quando presentes na atmosfera, esses compostos podem combinar-se entre si e com outros compostos atmosféricos, inclusive aqueles oriundos de fontes biogênicas como o isopreno e os monoterpenos emitidos pela vegetação, por meio de reações químicas e fotoquímicas, formando os chamados aerossóis secundários e oxidantes fotoquímicos (SEINFELD e PANDIS, 2006).

O crescimento desordenado de regiões metropolitanas aliado à carência de estratégias eficientes de gestão da qualidade do ar tem contribuído para a elevação dos níveis de concentração de poluentes atmosféricos como partículas inaláveis (PI) e ozônio, com desdobramentos na saúde da população e consideráveis impactos sobre os ecossistemas (WHO, 2006).

É inegável o avanço das técnicas de controle ambiental e mesmo da busca de ações visando estabelecer uma legislação adequada para o enfrentamento da degradação ambiental associada a emissões veiculares e industriais, sobretudo a Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA), editada pela lei 6938/1981, e as resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente, de 1989 e 1990, que constituem o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR).

Ainda que de forma morosa, a contínua atualização e a aplicação da legislação ambiental contribuem para a criação de uma cultura, onde o processo de desenvolvimento está atrelado não apenas a aspectos econômicos, mas também à sustentabilidade ambiental, sendo parcela importante no equacionamento para o crescimento e sucesso dos empreendimentos. No entanto, deve-se ter em mente que a problemática da degradação da qualidade do ar não está restrita apenas a uma questão cultural e/ou educacional, nem mesmo relacionada somente com a elaboração de uma legislação adequada ao seu enfrentamento.

Nota-se ainda um profundo desconhecimento dos processos dinâmicos, termodinâmicos e físico-químicos associados com a dispersão de poluentes na atmosfera e as dificuldades para se estabelecer os fatores de emissões atmosféricas referente aos compostos orgânicos biogênicos e antropogênicos, o que contribui para a ineficácia em se estabelecer estratégias de controle da qualidade do ar, principalmente para os chamados poluentes secundários como aerossóis e oxidantes fotoquímicos.

Os padrões de qualidade do ar estabelecidos em cada país, e particularmente em alguns estados do Brasil, são as principais formas de balizar a concentração de poluentes e executar medidas de controle.

Tais padrões são propostos pela OMS (2005), que aborda a relação entre a poluição atmosférica e os problemas de saúde, com publicações e recomendações quanto às concentrações ambientais de certos poluentes.

O objetivo dos padrões propostos pela OMS não é criar um índice mundial, mas que estes sirvam de referência, recomendação ou indicação para proteção do ser humano ou de receptores no ambiente de efeitos dos poluentes atmosféricos (WHO, 2005), proporcionando uma definição e um alcance de objetivos de gestão da qualidade do ar para uma maior proteção à saúde e ao meio-ambiente.

Os maiores problemas envolvendo a degradação da qualidade do ar no estado estão associados aos poluentes secundários ozônio e aerossóis (INEA, 2010). Ressalta-se a carência de estudos científicos buscando entender os processos de formação desses

poluentes a partir da ação combinada dos precursores óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis e da sinergia envolvendo as liberações atmosféricas provenientes das atividades industriais, veiculares e biogênicas. No que tange às emissões biogênicas, há reconhecida falta de conhecimento sobre o efeito da poluição em espécies nativas de cada bioma ou mesmo sobre efeitos associados a cada tipologia de vegetação.

O ozônio troposférico é o poluente secundário fotoquímico de maior importância em detrimento dos seus efeitos sobre alguns ecossistemas terrestres (EVTYUGINA *et al.*, 2006). Trata-se de um gás incolor, oxidante, reativo e produzido naturalmente em quantidades traço na atmosfera.

Na década de 80 do século XX, quando pesquisadores descobriram que havia se formado um buraco na estratosfera quanto à concentração do ozônio, denominado simplesmente por “buraco na camada de ozônio”, o mundo passou a associar o ozônio como um protetor da vida na Terra, o que bem é verdade. Por outro lado, parte da sociedade ainda desconhece que o contato direto com essa molécula (O₃) pode ser prejudicial à saúde, agricultura, materiais e ecossistemas naturais e urbanos. O contato ocorre na troposfera, que abrange a maior parte da vida existente na Terra. O seu alto poder de oxidação torna-o tóxico às plantas, podendo causar danos consideráveis às espécies vegetais nativas e culturas agrícolas.

Segundo o relatório de 2009 publicado pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA, 2010), em termos de poluição do ar, o estado do Rio de Janeiro apresenta duas (2) áreas críticas e, portanto, consideradas prioritárias com relação a ações de controle: a região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) e a região do médio Paraíba do Sul.

2.2 Padrões de qualidade do ar aplicados ao ozônio

A OMS (2005) apresenta recomendações formalizadas em diretrizes, com última publicação feita em 2005, servindo como referência global.

Para o caso da saúde humana, os índices de valores de referência indicam concentrações ambientais abaixo das quais não se esperam efeitos adversos ou efeitos indiretos à saúde. Contudo essa avaliação não garante a exclusão absoluta de algum efeito em concentrações inferiores ao valor de referência (WHO, 2000), sendo, assim, recomendado que o país realize testes e proceda à adequação dos índices conforme as necessidades locais. As unidades federativas podem, até mesmo, criar suas próprias normas ajustadas às políticas públicas (SANTANA *et al.*, 2012).

A última versão das recomendações da OMS de 2005 não alterou os valores que servem de guia para o CO e o NO₂ em relação às diretrizes de 2000 em decorrência da ausência de novas evidências que justificassem sua atualização. Foram alterados os valores para material particulado fino O₃, SO₂ e NO₂.

Além dos valores-guia, a OMS (2005) (Tabelas 2.1 e 2.2) também recomenda a adoção de valores intermediários provisórios para os compostos acima citados, com o objetivo de viabilizar o atendimento progressivo dos valores-guia pelos países, conforme especificações dos municípios e estrutura de gestão da qualidade do ar.

Tabela 2.1. Recomendações da OMS para concentrações ambientais de NO₂.

Tempo de amostragem	Concentração (µg/m³)
1 hora	200
Anual	40
1 hora	30
8 horas	100

Fonte: OMS (2005).

Tabela 2.2. Recomendações da OMS para concentrações ambientais de médias de ozônio (O₃) - médias de 8h.

Fase	Máxima Concentração – 8h diárias (mg/m³)	Fundamentação para o Nível Indicado
Altos níveis	240	<ul style="list-style-type: none"> • Efeitos significantes à saúde; substancial proporção de populações vulneráveis afetadas.
IT-1	160	<ul style="list-style-type: none"> • Efeitos significantes à saúde; não proporciona proteção adequada à saúde pública. • A exposição a este nível de ozônio está associada com efeitos fisiológicos e pulmonares em jovens adultos saudáveis se exercitando e expostos por períodos de 6,6 horas; • Efeitos sobre a saúde de crianças (baseado em vários estudos de campos de verão nos quais estas estavam expostas ao ozônio ambiente); • Um aumento estimado de 3 a 5% na mortalidade diária (baseado em estudos de séries temporais diárias).
AQG	100	<ul style="list-style-type: none"> • Proporciona proteção adequada à saúde pública, embora possa ocorrer algum efeito abaixo deste nível. A exposição, neste nível, é associada com um aumento estimado de 1 a 2% na mortalidade diária (baseado em estudos de séries temporais diárias); • Extrapolação de estudos de laboratório e de campo é baseada na probabilidade de repetição da exposição na vida real, considerando que os estudos de laboratório excluem sujeitos altamente sensíveis ou clinicamente comprometidos, ou crianças; • Probabilidade de que o ozônio ambiente seja um marcador de outros oxidantes associados.

Fonte: SANTANA *et al.* (2012).

*Mortes atribuíveis ao ozônio. Estudos de séries temporais indicam um aumento da mortalidade diária na faixa de 0,3 a 0,5% para cada 10 µg/m³ nas concentrações médias de 8 horas a partir de 70 µg/m³.

2.2.1 Padrões de qualidade do ar nos Estados Unidos da América

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA - *Environmental Protection Agency*) possui um padrão de qualidade e índices de qualidade do ar (AQI – *air quality index*), como orientação para a população, mais difundidos e tomados usualmente como referência no mundo.

Atualmente, a legislação federal dos EUA (*Clean Air Act* - lei americana de proteção e qualidade do ar nº 88-206, 1990) estabelece padrões de qualidade do ar para CO, chumbo, NO₂, O₃, MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂, cujos valores para os padrões primários e secundários estão apresentados na Tabela 2.3.

Os padrões primários são aqueles que permitem uma margem adequada de segurança para proteção da saúde pública, enquanto os padrões secundários devem ser adequados à proteção do bem-estar público, compreendendo, entre estes, os efeitos sobre a vegetação, colheitas, solos, águas, fauna, materiais sintéticos e a visibilidade.

Tabela 2.3. Padrões de qualidade do ar estabelecidos nos EUA.

Poluente	Padrão Primário e/ou Secundário (*)	Tempo de Amostragem	Concentração	Observação
CO (2011)	Primário	8h	9 ppm	Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano
		1h	35 ppm	Não deve ser ultrapassado
Chumbo – 2008	Primário e secundário	Média móvel trimestral	0,15 µg/m ³	Percentil 98 sobre médias de 3 anos
NO ₂ (2010)	Primário e secundário	1h	100 ppb	Média anual
O ₃ (Ozônio - 2008)	Primário e secundário	Anual	53 ppb	Quarta maior máxima média diária de horas anual sobre médias de 3 anos
	Primário e secundário	8h	0,075 ppm	Média anual sobre médias de 3 anos
MP _{2,5} (2006)	Primário	Anual	15 µg/m ³	Percentil 98 sobre médias de 3 anos
	Secundário	24h	35	Não deve ser excedido mais de uma vez
MP ₁₀ (2006)	Primário e secundário	24h	150 µg/m ³	Valor por ano sobre médias de 3 anos
SO ₂ (2010)	Primário	1h	75 ppb	Percentil 99 das máximas de 1h diária (s), média de 3 anos
	Secundário	3h	0,5 ppm	Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano

Fonte: EPA (2016)

Além do padrão normativo, o índice americano criou uma padronização para a comunicação e previsão da qualidade do ar diariamente. Ele é usado para relatar os cinco (5) poluentes ou referências mais comuns do ar ambiente que são regulados sob o *Clean Air Act*, notadamente a camada de ozônio no nível do solo, a poluição por partículas (ou número de partículas), monóxido de carbono, dióxido de enxofre e dióxido de nitrogênio.

O índice de qualidade do ar (AQI) informa ao público quão limpo ou poluído o ar está e como evitar potenciais efeitos na saúde associados (Tabela 2.4).

Para o ozônio, faixas de valores para cada categoria foram criadas com base em uma revisão da evidência de efeitos na saúde. As evidências incluíram funções de concentração-resposta derivadas de uma série de estudos de exposição humana controlada (FOLINSBEE *et al.*, 1988; HORSTMANN *et al.*, 1990; MCDONNELL *et al.*, 1991 e 2007). Nesses estudos, os voluntários saudáveis foram expostos a concentrações de ozônio variando de 80 ppb a 120 ppb durante 8 horas em câmaras ambientais.

O AQI utiliza uma escala normalizada de 0 a 500 ppb. Um valor AQI de 100 ppb corresponde, geralmente, ao nível do padrão nacional de qualidade do ar para o

poluente. O indicador AQI com valores inferiores a 100 ppb são, geralmente, considerados como sendo satisfatórios. Quando os valores de AQI estão acima de 100 ppb, distribuídos em seis (6) categorias (Tabela 2.4), a qualidade do ar é considerada como sendo pouco saudável. Tais categorias correspondem a diferentes níveis de preocupação com a saúde.

Os padrões de atividade criados para os experimentos foram projetados para simular atividades de um dia normal de dois grupos, 1 – pessoas saudáveis e 2 – pessoas com problemas pulmonares, com períodos de atividade moderada intercaladas com pausas para as refeições e para descanso. Função pulmonar e sintomas respiratórios foram registrados para cada exposição.

As seis (6) categorias da EPA (2016) (Tabela 2.4) estão abaixo transcritas como:

1 – “*bom*” (0 – 50 ppb) - *a qualidade do ar é excelente e representa pouco ou nenhum risco;*

2 - “*moderada*” (51 ppb – 100 ppb) - *a qualidade do ar é aceitável, no entanto pode haver alguma preocupação de saúde para um pequeno número de indivíduos excepcionalmente sensíveis; não se pode identificar grupos de pessoas que estão em maior risco quando a qualidade do ar está neste intervalo; por outro lado, estudos controlados de exposição humana indicam que há indivíduos que experimentam efeitos na saúde em níveis mais moderados de esforço ao ar livre ou com menores níveis de ozônio que a pessoa média, e estes indivíduos podem experimentar efeitos quando a qualidade do ar está na faixa moderada;*

3 - “*insalubre por grupos sensíveis*”(101 ppb – 150 ppb) - *quando a qualidade do ar está nesta faixa, as pessoas estão inclusas em um grupo sensível; se a sensibilidade é devida a condições médicas, condições de exposição, ou susceptibilidade inerente, podem enfrentar os efeitos descritos acima quando envolvidas em atividades ao ar livre; todavia as exposições a concentrações ambientais neste intervalo não são susceptíveis de resultar em efeitos na população em geral; para o ozônio, o grupo sensível inclui crianças, pessoas com doenças pulmonares, como asma, bronquite crônica e enfisema, adultos mais velhos e pessoas ativas que trabalham ou se exercitam ao ar livre;*

4 - “*insalubre*” (151 ppb - 200 ppb) - *quando a qualidade do ar está neste intervalo, qualquer indivíduo que está ao ar livre (ativos) pode experimentar os efeitos respiratórios descritos acima (item 3); os membros de grupos sensíveis são susceptíveis de ter efeitos mais graves; avaliação de risco da EPA (WHITFIELD et al., 1996) indica que, neste nível, para indivíduos saudáveis (adultos e crianças) submetidos a esforços*

moderados, tem-se: (i) para cerca de 30%, estima-se que experimentem deterioração da função pulmonar moderada ou superior; (ii) para aproximadamente 15%, estima-se que experimentem grandes ou maiores deficiências de função pulmonar; e (iii) para cerca de 5%, são estimados que experimentem moderada alteração pulmonar a sintomas respiratórios graves, ou seja, dor no peito com a inspiração profunda e tosse agravada);

5 - "muito insalubre" (201 ppb – 300 ppb): quando a qualidade do ar está neste intervalo, espera-se que haverá efeitos disseminados entre a população em geral e efeitos mais graves em membros de grupos sensíveis; avaliação de risco da EPA (WHITFIELD et al., 1996) indica que, neste nível, para indivíduos saudáveis (adultos e crianças) submetidos a esforços moderados, tem-se: (i) cerca de 50% são estimados para experimentar deterioração da função pulmonar moderada ou superior; (ii) para cerca de 20%, estima-se experimentar grandes ou maiores impedimentos da função pulmonar; e (iii) estima-se que aproximadamente 10-15% experimentam moderados a graves sintomas respiratórios, isto é, dor no peito com inspiração profunda e tosse agravada; indivíduos com asma ou outras doenças respiratórias, provavelmente, serão mais severamente afetados do que os indivíduos saudáveis, levando alguns a aumentar o uso de medicação e procurar atendimento médico, incluindo o aumento das urgências e consultas clínicas e aumento das hospitalizações;

6 - "perigosos" (301 ppb – 500 ppb) -se a qualidade do ar fica neste intervalo, ele acionará advertências de saúde para emergências e haverá uma ampla cobertura nos meios de comunicação.

Tabela 2.4. Índice de qualidade do ar para informar a população.

AQI	Níveis de Concentração para Saúde	Cores
Faixa	Condições da Qualidade do Ar	Simbologia de Cores
0 - 50	Boa	Verde
51 - 100	Moderada	Amarelo
101 - 150	Insalubre para pessoas sensíveis	Laranja
151 - 200	Insalubre	Vermelho
201 - 300	Não saudável	Roxo
301 - 500	Perigoso	Marrom

Fonte: EPA (2014).

2.2.2 Padrões de qualidade do ar na União Europeia (EU)

Na União Europeia, os padrões são intitulados como valores limites e valores alvos. O primeiro termo define quais índices são de atendimento obrigatório a partir da data em que entram em vigor, enquanto o segundo termo refere-se aos valores que devem ser atendidos na medida do possível até a data estipulada para atendimento. Assume-se o pressuposto de consistirem metas, inexistindo penalidades caso não sejam atingidos no prazo de atendimento.

O sistema de gestão da qualidade do ar da União Europeia (EU), disciplinado pela diretiva 2008/50/EC, busca compatibilizar as diferentes realidades econômicas, políticas e culturais de cada estado-membro, criando uma série de mecanismos de flexibilidade no cumprimento das regras e obrigações comunitárias.

Para alguns poluentes, são fixadas margens de tolerância, que se referem a percentagens dos valores limites em que esses valores podem ser excedidos em condições excepcionais, especificadas nas diretivas a respeito da proteção da qualidade do ar.

Atualmente, são estabelecidos valores limites para material particulado (MP₁₀ e MP_{2,5}), SO₂, NO₂, CO, chumbo e benzeno. Valores alvos foram definidos também para MP_{2,5}, ozônio, arsênio (As), cádmio (Cd), níquel (Ni) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Tabela 2.5).

Tabela 2.5. Padrões de qualidade do ar na União Europeia.

Poluente	Valor Limite		Valor alvo		Período de amostragem	Ultrapassagem em anuais permitidas	Margem de tolerâncias
	C (µg/m ³)	Data de atendimento	Concentração	Data de atendimento			
MP_{2,5}	25	01/01/2015	25 µg/m ³	01/01/2010	1 ano	–	20% até 11/06/2008, a reduzir gradativamente até atingir 0% em 1/1/2015.
	20(a)	01/01/2020	–	–	–	–	–
MP₁₀	50	01/01/2005	–	–	24 horas	35	50%
	40	01/01/2005	–	–	1 ano	–	20%
SO₂	350	01/01/2005	–	–	1 hora	24	150 µg/m ³ (43%)
	125	01/01/2005	–	–	24 horas	3	–
NO₂	200	01/01/2010	–	–	1 hora	18	50% em 19/07/1999, a reduzir gradativamente até atingir 0% em 1/1/2010.
	40	01/01/2010	–	–	1 ano	–	50% em 19/07/1999, a reduzir gradativamente até atingir 0% em 1/1/2010.
CO	10	01/01/2005	120 µg/m ³	–	Média máxima diária por períodos de 8h	–	60%
O₃	–	–	18000 µg/m ³ .h (b)	01/01/2010	Maio a julho - período de 5 anos	25 dias em média por ano, num período de 3 anos (e)	–
	–	–	120 µg/m ³	01/01/2010	Média máxima diária por períodos de 8h	–	–
BENZENO	5	01/01/2010	–	–	1 ano	–	5 mg/m ³ (100 %) em 13/12/2000, a reduzir gradativamente, até atingir 0% em 1/1/2010
CHUMBO	0,5	1/1/2005 (f)	–	–	–	–	100%
ARSÊNIO	–	–	6 µg/m ³	31/12/2012	1 ano	–	–
CÁDMIO	–	–	5 µg/m ³	31/12/2012	1 ano	–	–
NÍQUEL	–	–	6 µg/m ³	31/12/2012	1 ano	–	–
HPA (G)	–	–	5 µg/m ³	31/12/2012	1 ano	–	–

Fonte: SANTANA *et al.* (2012).

(a) O valor limite do MP_{2,5} de 20 µg/m³ é indicativo e deve ser revisto em 2013 à luz de novas informações sobre os efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente, mediante a análise de viabilidade técnica e a experiência obtida com o valor alvo nos estados-membros.

(b) O valor alvo tem como objetivo a proteção da vegetação. Esse parâmetro, conhecido como “AOT40”, é a soma da diferença entre as concentrações horárias maiores que 80 µg/m³ e 80 µg/m³ (40 ppb), obtidas entre 8h e 20h diariamente.

2.2.3 Padrões de qualidade no Brasil e estados da Federação

No Brasil, de 1990 até novembro de 2018, os padrões de qualidade do ar foram regulados pela resolução 003 do CONAMA de 1990, com destaque para o controle dos valores medidos em concentração de poluentes, mediante o balizamento controlado de emissão para partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, partículas inaláveis (MP₁₀), dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO) e ozônio (O₃). Desde então, os valores não sofreram alterações ou atualizações (Tabela 2.6).

Anterior a resolução CONAMA, a Política Nacional de Meio Ambiente (lei 6.938/1981) determinava que os padrões de qualidade do ar fossem incorporados como um dos instrumentos da política ambiental (artigo 2, VII; artigo 4, III; e artigo 9, I).

A resolução 005/1989, que institui o Programa Nacional de Qualidade do Ar (PRONAR) determinou a classificação dos padrões em dois tipos (SANTANA *et al.*, 2012):

- *primários- concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, podendo ser entendidas como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos;*
- *secundários - as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e meio ambiente em geral, podendo ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes.*

O PRONAR exigiu a aplicação diferenciada de padrões primários e secundários de qualidade do ar, conforme classificação de usos pretendidos (SANTANA *et al.*, 2012):

- *classe I - áreas de preservação, lazer e turismo, tais como parques nacionais e estaduais, reservas e estações ecológicas, estâncias hidrominerais e hidrotermais; a qualidade do ar dessas áreas deve ser mantida no nível mais próximo possível do verificado sem a intervenção antropogênica;*
- *classe II - áreas onde o nível de deterioração da qualidade do ar seja limitado pelo padrão secundário de qualidade;*
- *classe III - áreas de desenvolvimento onde o nível de deterioração da qualidade do ar seja limitado pelo padrão primário.*

Tabela 2.6. Padrões de qualidade do ar no Brasil.

Poluente	Tempo Médio De Amostragem	Concentração (Violações aceitas por ano)	
		Padrão Primário	Padrão Secundário
PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24h	240 (1)	150 (1)
	Anual (média geométrica)	80	60
FUMAÇA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24h	150 (1)	100 (1)
	Anual	60	40
PARTÍCULAS INALÁVEIS MP10 - ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24h	150 (1)	Igual ao padrão primário
	Anual	50	
SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24h	365 (1)	100 (1)
	Anual	80	40
CO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ – ppm)	1h	40.000 – 35 (1)	Igual ao padrão primário
	8h	10.000 – 9 (1)	
O ₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1h	160 (1)	Igual ao padrão primário
NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1h	320	190
	Anual	100	Igual ao padrão primário

Fonte: CONAMA 03/90 (1990).

Observação: para PTS, fumaça, partícula inalada e SO₂, os padrões primários e secundários relativos às médias de 24 horas podem ser ultrapassados apenas uma vez ao ano. Os padrões primários e secundários do CO de 8 horas e de 1 hora e do ozônio também não podem ser ultrapassados mais de uma vez ao ano. Não há permissão de ultrapassagem para o NO₂.

Dada a competência normativa constitucional (BRASIL, 1988 - Constituição Federal, artigo 24, VI) concorrente sobre o meio ambiente, cabe, à União, o estabelecimento dos padrões nacionalmente aplicáveis, devendo esses serem tidos como parâmetros mínimos a serem atendidos em todo o país. Os estados e o Distrito Federal (DF) podem estabelecer padrões de qualidade do ar próprios, desde que mais restritivos do que os nacionais.

No estado de São Paulo, o monitoramento da qualidade do ar, com a avaliação das concentrações de poluentes no estado de São Paulo, foi iniciado na região metropolitana de São Paulo, em 1972, com a instalação de 14 estações para medição diária dos níveis de dióxido de enxofre (SO₂) e fumaça preta (CETESB, 2015). Nessa época, a qualidade do ar passou a ser divulgada diariamente à população por meio de boletins encaminhados à imprensa. Parte das estações, denominadas manuais, continuam sendo utilizadas pela CETESB no monitoramento da qualidade do ar.

No final da década de 70 e início da década de 80 do século XX, a companhia iniciou o monitoramento automático e a instalação de novas estações para a avaliação de SO₂, material particulado inalável (MP10), ozônio (O₃), óxidos de nitrogênio – (NO, NO₂

e NO_x), monóxido de carbono – (CO) e hidrocarbonetos não-metânicos – (NMHC), além dos parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar.

Os padrões de qualidade do ar no estado de São Paulo foram estabelecidos, em 1976, pelo decreto estadual nº 8468/76, enquanto os padrões nacionais foram estabelecidos pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA) e aprovados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) por meio da resolução CONAMA nº 03/90.

Posteriormente, a legislação estadual atualizou os valores, publicando o decreto estadual nº 59113/2013 (Tabela 2.7), que, estabeleceu que a administração da qualidade do ar no território do estado de São Paulo passaria também a ser efetuada mediante a os critérios abaixo discriminados:

- *metas intermediárias – (MI) estabelecidas como valores temporários a serem cumpridos em etapas, visando à melhoria gradativa da qualidade do ar no estado de São Paulo; baseadas na busca pela redução das emissões de fontes fixas e móveis em linha com os princípios do desenvolvimento sustentável;*
 - *meta intermediária etapa 1 – (MI1) – valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados a partir de 24/04/2013;*
 - *meta intermediária etapa 2 – (MI2) – valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados subsequentemente à MI1, que entrará em vigor após avaliações realizadas na etapa 1, reveladas por estudos técnicos apresentados pelo órgão ambiental estadual, convalidados pelo CONSEMA;*
 - *meta intermediária etapa 3 – (MI3) – valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados nos anos subsequentes à MI2, sendo que seu prazo de duração será definido pelo CONSEMA, a partir do início da sua vigência, com base nas avaliações realizadas na etapa 2.*
- *padrões finais (PF) – padrões determinados pelo melhor conhecimento científico para que a saúde da população seja preservada ao máximo em relação aos danos causados pela poluição atmosférica; são aplicados sem etapas intermediárias,*

quando não forem estabelecidas metas intermediárias, como no caso do monóxido de carbono, partículas totais em suspensão e chumbo; para os demais poluentes, os padrões finais passam a valer a partir do final do prazo de duração do MI3.

Tabela 2.7. Padrões de qualidade do ar do estado de São Paulo (MI1 - Meta Intermediária Etapa 1 para os valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados a partir de 24/04/2013; MI2 - Meta Intermediária Etapa 2 para valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados subsequentemente à MI1, convalidados pelo CONSEMA; MI3 - Meta Intermediária Etapa 3 –valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados nos anos subsequentes à MI2; Os padrões finais (PF) são aplicados sem etapas intermediárias)

Padrões do Estado de São Paulo de Qualidade do Ar (Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013)					
Poluente	Tempo de Amostragem	MI1 (µg/m³)	MI2 (µg/m³)	MI3 (µg/m³)	PF (µg/m³)
Partículas inaláveis (MP ₁₀)	24 horas	120	100	75	50
	MAA ₁	40	35	30	20
Partículas inaláveis finas (MP _{2,5})	24 horas	60	50	37	25
	MAA ₁	20	17	15	10
Dióxido de enxofre (SO ₂)	24 horas	60	40	30	20
	MAA ₁	40	30	20	–
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	1 hora	260	240	220	200
	MAA ₁	60	50	45	40
Ozônio (O ₃)	8 horas	140	130	120	100
Monóxido de carbono (CO)	8 horas	–	–	–	9 ppm
Fumaça* (FMC)	24 horas	120	100	75	50
	MAA ₁	40	35	30	20
Partículas totais em suspensão* (PTS)	24 horas	–	–	–	240
	MGA ₂	–	–	–	80
Chumbo** (Pb)	MAA ₁	–	–	–	0,5

Fonte: CETESB (2013).

* Fumaça e partículas totais em suspensão – parâmetros auxiliares a serem utilizados apenas em situações específicas, a critério da CETESB.

** Chumbo – a ser monitorado apenas em áreas específicas, a critério da CETESB.

Assim como foi criado pela agência norte-americana EPA, o estado de São Paulo, utilizando como base o AIQ-EUA, elaborou um índice de qualidade do ar com uso de uma ferramenta matemática desenvolvida para simplificar o processo de divulgação da qualidade do ar e torná-lo mais acessível ao público em geral.

Para cada poluente medido, é calculado um índice, que é um valor adimensional. Dependendo do índice obtido, o ar recebe uma qualificação, que é uma nota para a qualidade do ar, além de uma cor, conforme apresentado no Tabela 2.8.

Para efeito de divulgação, utiliza-se o índice mais elevado, isto é, embora a qualidade do ar de uma estação seja avaliada para todos os poluentes monitorados, a sua classificação é determinada pelo maior índice. Essa qualificação do ar está associada a efeitos sobre a saúde; portanto, independe do padrão de qualidade ou meta intermediária em vigor.

Tabela 2.8. Índice de qualidade do ar do estado de São Paulo.

Estrutura do índice de qualidade do ar								
Qualidade	Índice	MP ₁₀ (µg/m ³) 24h	MP _{2,5} (µg/m ³) 24h	O ₃ (µg/m ³) 8h	CO (ppm) 8h	NO ₂ (µg/m ³) 1h	SO ₂ (µg/m ³) 24h	Significado
N1 – Boa	0 – 40	0 – 50	0 – 25	0 – 100	0 – 9	0 – 200	0 – 20	
N2 – Moderada	41 – 80	>50 – 100	>25 – 50	>100 – 130	>9 – 11	>200 – 240	>20 – 40	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população, em geral, não é afetada.
N3 – Ruim	81 – 120	>100 – 150	>50 – 75	>130 – 160	>11 – 13	>240 – 320	>40 – 365	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
N4 – Muito Ruim	121 – 200	>150 – 250	>75 – 125	>160 – 200	>13 – 15	>320 – 1130	>365 – 800	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas).
N5 – Péssima	>200	>250	>125	>200	>15	>1130	>800	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

Fonte: CETESB (2013).

Quando a qualidade do ar é classificada como “boa”, indica que os valores guias para exposição de curto prazo estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde, que são os respectivos padrões finais (PF) definidos no decreto estadual nº 59113/2013, estão sendo atendidos (CETESB, 2013). Os demais estados e Distrito Federal seguiam a CONAMA 03/90 e agora a nova CONAMA 491/2018.

Sob um aspecto geral, pode-se observar que a antiga resolução CONAMA 03/90 apresentava valores acima das recomendações da OMS e carecem de revisões nas últimas duas décadas, com exceção do estado de São Paulo.

Um crescente número de trabalhos relacionando o efeito de poluentes, principalmente sobre o ozônio, ressaltam a necessidade de estudos que determinem, além dos níveis de segurança para saúde humana (WHO, 1995; WONG *et al.*, 2010; WHO, 2013; ZHAO *et al.*, 2017; NUVOLONE *et al.* 2018; HOLM *et al.*, 2018; EPA, 2018a), valores de referência de concentração de poluentes que estejam dentro de uma faixa de segurança para flora e fauna (EPA, 2018b).

A tendência de reduzir os valores dos padrões em diversos países tem demonstrado a preocupação quanto aos danos provocados pelo ozônio troposférico à saúde e à agricultura, carecendo de estudos em ecossistemas naturais.

Nesse sentido, o Estado brasileiro atualizou a legislação aprovando a resolução CONAMA 491/2018. Difere da anterior, por considerar os padrões nacionais de qualidade do ar como parte estratégica do Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), que utiliza, como referência, os valores guias de qualidade do ar recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), em 2005, reduzindo, assim, os valores limites de violação para 100 µg/m³.

2.3 Efeitos do ozônio

2.3.1 Saúde humana

A exposição primária ocorre quando as pessoas entram em contato direto com o poluente atmosférico, como, por exemplo, durante a prática de exercícios aeróbicos por longos períodos em locais com a presença de ozônio, levando a que se fique fortemente exposto aos efeitos acumulativos do ozônio (EPA, 2016). Além disso, durante o exercício, pessoas respiram mais profundamente, e a absorção de ozônio pode mudar de vias aéreas

superiores para áreas mais profundas do trato respiratório, aumentando a possibilidade de efeitos adversos para a saúde.

Um efeito secundário pode ocorrer quando os níveis de ozônio passam a afetar os níveis de concentração de alguns aldeídos formados como produtos de reação de ozônio com substâncias interiores (APTE *et al.*, 2008). Essa configuração fornece um caminho potencial para as pessoas dentro de casa virem a experimentar efeitos respiratórios mediados por produtos de reação de ozônio. Porém, cabe ressaltar, há carência de estudos para testar a importância dessas exposições secundárias aos efeitos na saúde, conforme relatado em EPA (2016).

Uma vez que o ozônio tem uma solubilidade limitada em água, o aparelho respiratório superior não é tão eficaz para remover o gás inalado como ocorre com outros poluentes mais hidrossolúveis, tais como o dióxido de enxofre (SO₂) ou o gás de cloro (Cl₂). Conseqüentemente, a maior parte do ozônio inalado atinge o trato respiratório inferior e dissolve-se no fluido do revestimento epitelial mucoso existente ao longo das vias aéreas do pulmão (WEST, 2010).

Nos pulmões, o ozônio reage rapidamente com um conjunto de biomoléculas, particularmente aquelas contendo grupos tiol ou amina ou ligações carbono-carbono insaturadas. Essas reações e os seus produtos são genericamente caracterizados, mas pensa-se que os efeitos finais de exposição ao ozônio são mediados por radicais livres e outras espécies oxidantes do tecido epitelial pulmonar, que, em seguida, reagem com células epiteliais subjacentes, com células do sistema imunológico e com os receptores neuronais da parede das vias aéreas (WEST, 2010).

O efeito fisiológico predominante de exposição ao ozônio, no curto prazo, é tornar o pulmão incapaz de atingir sua capacidade de inalação total.

Estudos de exposição humanos controlados demonstraram que a exposição no curto prazo, ou seja, até 8 horas, ocasiona decréscimo da função pulmonar, tal como a redução do volume expiratório forçado no primeiro segundo, e produz sintomas respiratórios como tosse, irritação da garganta, dor, ardor ou ainda desconforto no peito, quando se respira de forma mais profunda e tem-se sensação de fadiga ou falta de ar (EPA, 2016).

Embora a exposição ao ozônio resulte em algum estreitamento das vias aéreas, acredita-se que a inibição neural do esforço de inalação em altos volumes pulmonares pode ser a principal causa de impedir a inalação da capacidade pulmonar total (WEST, 2010).

Os efeitos são reversíveis, com uma melhoria e recuperação na fase inicial de exposição, que varia entre algumas horas e 48 horas após uma exposição elevada de ozônio, desde que não seja contínua (EPA, 2016).

Outro efeito nocivo do ozônio, intensamente estudado desde a década de 70, conforme relatado pela EPA (2016), são pessoas com asma, principalmente crianças. Esse grupo é um segmento significativo e crescente da população e também são conhecidos por serem especialmente suscetíveis aos efeitos da exposição ao ozônio. Em dias em que os níveis de ozônio são altos, as pessoas com asma tendem a experimentar decréscimos da função pulmonar, aumento de sintomas respiratórios, uso ampliado de medicação, aumento da frequência de ataques de asma e aumento do uso de serviços de saúde (WEST, 2010; EPA, 2016).

Embora os dados não sejam suficientes para confirmar de forma inequívoca, alguns estudos epidemiológicos sugerem que a exposição no longo prazo ao ozônio pode desempenhar um papel relevante no desenvolvimento de asma. A exposição no longo prazo dos animais de laboratório muito jovens resulta em alterações quanto ao desenvolvimento de células do sistema imunológico nas vias respiratórias, enquanto a exposição de animais adultos aumenta a tendência para desenvolver a sensibilização a alérgicos (EPA, 2016).

A asma, característica marcante da resposta aguda à exposição ao ozônio no curto prazo, pode vir a ser ou não contraída, face à variabilidade imunológica natural que existe entre os indivíduos. A maioria dos casos de asma está associada a respostas alérgicas em decorrência de alérgenos comuns, tais como ácaros domésticos (HDM), pólenes, pelos de animais. A doença tem, também, um componente genético definitivo. Em indivíduos geneticamente pré-dispostos, exposição a alérgenos pode levar à sensibilização imunológica mais rápida.

A sensibilização envolve a produção de anticorpos que pertencem à classe da imunoglobulina E. Após a reexposição a alérgenos, imediatos e tardios (em fase final), respostas podem ocorrer em uma subpopulação de indivíduos sensibilizados. Essas respostas incluem inflamação das vias aéreas (caracterizada pela presença de células inflamatórias, tais como eosinófilos ativados e linfócitos T auxiliares) e obstrução das vias aéreas, que é reversível, quer espontaneamente quer com a medicação adequada.

De acordo com estatísticas de asma compiladas pela Academia Americana de Alergia, Asma e Imunologia (AAAAI, 2015) para os Estados Unidos, pode-se reportar:

- cerca de 23 milhões de pessoas, incluindo cerca de 7 milhões de crianças, têm asma;
- uma média de 1 em cada 10 crianças em idade escolar tem asma;
- dados de 2011 dos Centros de Controle de Doenças indicam uma taxa de prevalência de asma de 8,4%;
- a asma foi responsável por 3.384 mortes em 2005;
- o número de pessoas com asma poderá atingir mais de 100 milhões em 2025;
- a asma é responsável por aproximadamente 500.000 hospitalizações a cada ano;
- a asma é a terceira causa de hospitalização entre crianças menores de 15 anos;
- o custo econômico anual da asma é de cerca de US\$ 20 bilhões;
- os custos diretos compõem cerca de US\$ 15 bilhões desse total, e os custos indiretos, tal como perda de produtividade, adiciona mais US\$ 5 bilhões.

As tendências para o aumento da prevalência, de mortes e de custo da doença têm também sido observadas em muitos outros países. O aumento da incidência de asma não pode ser conciliado simplesmente por mudanças na categorização de diagnóstico, e tem sido muito rápida para ser explicada por alterações de ordem genética. Por essas razões, tem havido um crescente interesse na associação entre o ambiente e asma.

A compilação de resultados de 30 anos de pesquisa apresentados pela EPA (2016) demonstra, por exemplo, para uma exposição de 2 horas a 0,4 ppm (400 ppb) de ozônio, que inclui 1 hora de exercício pesado, o indivíduo menos sensível pode experimentar qualquer sintoma ou sensações de alterações pulmonar, enquanto o indivíduo mais sensível pode experimentar uma diminuição de 50% do volume expiratório forçado no primeiro segundo e ter tosse intensa, falta de ar ou dor na inspiração profunda.

Uma faixa semelhante de resposta é evidente para uma exposição de 6,6 horas para 0,08ppm (80ppb) com 5 horas de atividade moderada. Outras respostas individuais caem no que parece ser uma distribuição unimodal entre esses dois extremos. Aqueles com grandes respostas após a exposição no primeiro dia também tendem a ter grandes respostas durante a reexposição (EPA, 1996; DEVLIN *et al.* 1997).

O estudo mais representativo da população dos EUA (BELL *et al.*, 2004) avaliou as relações entre as contagens diárias de mortalidade e concentração de ozônio em diversas comunidades dos EUA durante o período de 1987-2000. Embora tenha havido uma considerável heterogeneidade na magnitude do efeito entre as várias comunidades, observou-se 0,5% de excesso do risco global na mortalidade diária não acidental para cada aumento de 20 ppb na concentração média de ozônio de 24 horas (aproximadamente igual a um aumento de 30 ppb na média de 8 horas) no mesmo dia.

Houve evidência de que o efeito foi maior no dia de exposição, com menores efeitos residuais, sendo evidente durante vários dias. Um excesso de risco cumulativo de 1,04% foi observado para cada aumento de 20 ppb na concentração média de 24 horas durante a semana anterior. Foi encontrada uma forte relação entre ozônio e mortalidade, mesmo depois de controlar possíveis efeitos de partículas e outros poluentes atmosféricos (EPA, 1996).

A concentração de ozônio, cujo efeito passa a ser observado pela primeira vez, depende do nível de sensibilidade do indivíduo, bem como da dose administrada ao trato respiratório. A dose, por sua vez, é uma função do produto entre a concentração no ambiente, a velocidade de respiração e a duração da exposição.

Assim, os indivíduos que exercem atividade extenuante (maior velocidade de inalação/respiração) durante várias horas são propensos a responder a concentrações mais baixas do que quando expostos em repouso (menor ventilação) por um tempo mais curto (EPA, 1996). Se o mesmo indivíduo estiver em repouso ao ar livre durante as duas horas, não se espera que esse tipo de efeito surja até atingir concentrações de 300-400 ppb.

Um trabalhador médio, ao ar livre, fazendo o trabalho de forma intermitente, poderá ter uma experiência similar como uma redução da função pulmonar e apresentação de sintomas, bem como uma lesão pulmonar leve a moderada com inflamação na sequência de uma exposição de 8 horas para 60 a 70 ppb de ozônio (EPA, 1996).

Apesar da natureza inconclusiva da literatura, estudos toxicológicos em animais sugerem que seria prudente evitar exposições repetidas no curto prazo, especialmente em crianças recém-nascidas (0-64 meses), até que sejam mais compreendidos os efeitos quanto à exposição ao ozônio no longo prazo.

2.3.2 Fenologia das plantas afetadas

O ozônio, ao entrar pelos estômatos presentes nas folhas, dissolve-se no fluido extracelular e provoca danos diretos às células do mesófilo foliar, resultando em alterações na permeabilidade da membrana, o que pode ou não resultar em lesões visíveis ou crescimento e rendimento reduzidos (KRUPA e MANNING, 1988)

Devido aos seus potenciais oxidantes, os efeitos do ozônio sobre a vegetação têm sido estudados em laboratório utilizando estufas controladas ou câmaras de topo aberto, que são estruturas de acrílico ou plástico circundando as amostras com a extremidade superior aberta (EPA, 2016). Em experimentos desenvolvidos em campo, utilizam-se parcelas de amostragem de campo, cujas características (tamanho amostral e intensidade) variam de acordo com as características locais (KRUPA e MANNING, 1988).

A maioria dos experimentos tem aplicado ozônio em mudas criadas em estufas de crescimento ou em câmaras de topo aberto (PYE, 1988; LYONS *et al.*, 1997 e 1999; FELZER *et al.*, 2007). Sendo assim, os estudos envolvendo os efeitos do gás oxidante, seja em árvores ou em culturas, descrevem os resultados, principalmente, sobre o crescimento das plantas, raramente descrevendo efeitos em plantas adultas ou em vegetação estabelecida em estágio médio ou climáxico (MACKENZIE e EL-ASHRY, 1989; EPA, 2016; FELZER *et al.*, 2007).

Apesar da equipe de RICHARDS *et al.* (1958) serem apontados como os primeiros a descreverem os efeitos do ozônio sobre plantações de uvas, anteriormente, KNIGHT e PRIESTLY (1914) *apud* HEGGESTAD e HECK (1971) descreveram os danos a mudas provocados pelo ozônio durante uma inspeção dos efeitos de descargas elétricas. Duas décadas depois, HOMAN (1937) estudou a hipótese de que os íons presentes no ar e o ozônio seriam capazes de prejudicar o crescimento vegetal por danificar o sistema respiratório e de fotossíntese.

Na década de 40 do século XX, o uso do ozônio para controlar fungos e ácaros nas plantações era comum, porém SCHOMER e MCCOLLOCH (1948) observaram que, após sete meses de exposição ao gás com uma concentração de 3,25ppm, as maçãs apresentavam manchas marrons ao redor das lenticelas.

MIDDLETON *et al.* (1950), estudando os efeitos da poluição em plantações de milho, descreveu os resultados que demonstravam uma perda de produtividade primária causada possivelmente pelo ozônio.

Foi, então, que RICHARD *et al.* (1958), concluindo os estudos iniciados em 1954, descreveu os danos provocados pelo ozônio às plantações de uva na Califórnia, onde as vinícolas sofreram um grande prejuízo na década de 50.

A partir de então, o ozônio passou a ser identificado como um dos principais agentes a reduzir a produção primária de milho e frutas (RICHARD, 1958; HEGGESTAD e MIDDLETON, 1959).

A década de 60 foi marcada pelos estudos sobre o efeito do ozônio sobre as plantações de limão e laranja nos Estados Unidos. THOMPSON e TAYLOR (1969) descreveram os sintomas dos arbustos nas plantações de cítricos, registrando queda prematura dos frutos, redução do volume lenhoso e perda de longevidade das áreas foliares nos citrus, apresentando manchas amarelas. Na região de Cucamonga, norte da Califórnia, foi registrada a perda de 50 a 60% da produção anual (GRANTZ, 2006).

Os mais recentes trabalhos descrevendo os efeitos foram apresentados pelo programa *Free-air concentration enrichment* (FACE), que consiste em um método experimental controlado, onde as concentrações de CO₂ e O₃ são aumentadas com o objetivo de descrever os efeitos fisiológicos e fenológicos sobre culturas agrícolas (LONG *et al.*, 2005; LONG, *et al.*, 2006; LEAKEY, *et al.*, 2006). Após a análise de 15 anos de experimentos, LONG *et al.* (2005) encontraram aumento da produção de até 20% da biomassa aérea quando expostas a altas concentrações de CO₂, mas encontraram lesões visíveis para plantas expostas ao ozônio. À medida que ozônio reduz o crescimento, ela afeta a quantidade de carbono na vegetação e no solo.

Diante das dificuldades de desenvolvimento de estudos sobre os efeitos do O₃ em escala de ecossistemas, devido aos inúmeros fatores envolvidos, alguns esforços experimentais ou simulações são efetuadas para mostrarem o potencial deletério do O₃ na escala de um ecossistema. Essas simulações são produzidas por modelos que permitem extrapolar efeitos a partir de árvores individuais para os ecossistemas ou para regiões de grande abrangência de forma a determinar, por exemplo, como o ozônio afeta a produtividade da vegetação na escala continental (FELZER *et al.*, 2007). Todavia o real efeito com estudos em campo é escasso. Um ecossistema natural possui propriedades emergentes, o que o distingue de um simples conjunto de espécies, pois esse conjunto estabelece uma rede de interações.

OLLINGER *et al.* (1997) utilizaram o modelo de ecossistema florestal PNET-II para estudar os efeitos do ozônio sobre a lenhosidade das árvores em 64 locais no nordeste do EUA durante o período do final de 1980 até o início dos anos 1990. Encontraram uma

redução na produtividade primária líquida entre 3 e 16%. Posteriormente, OLLINGER *et al.* (2002) desenvolveram algoritmos de produção de ozônio para uma nova versão do PNET (PNET-CN), que incluiu o ciclo do nitrogênio (N) para avaliar os efeitos interativos de CO₂, O₃ e N dentro de um contexto de mudanças históricas de uso da terra nos mesmos locais do primeiro experimento do nordeste dos EUA. Os autores descobriram que o ozônio reduziu o crescimento da floresta e o armazenamento de carbono (C), parcialmente compensados pelos efeitos estimulantes da fertilização por CO₂ e deposição de N.

Após os sucessivos trabalhos de análise de metadados demonstrando as perdas de produtividade em culturas e na vegetação, grupos de pesquisa econômica buscaram valorar as perdas econômicas relacionadas à redução da produtividade provocadas pelo ozônio. A Agência de Proteção Ambiental (EPA-USA) e o Departamento Nacional de Agricultura Americano (USDA – *United States Department of Agriculture*) instituíram a Rede Nacional de Avaliação da Perda da Safra (NCLAN) para identificar os prejuízos provocados pelo ozônio e outros poluentes sobre as culturas agrícolas. Foi estimado um prejuízo anual de aproximadamente 1,5 bilhão de dólares por ano, sendo que, no Vale de São Joaquim (*San Joaquin Valley*), uma perda monetária de 300 a 400 milhões de dólares (HECK *et al.*, 1984).

HECK *et al.* (2012) reavaliaram a estrutura do modelo adotado em 1984 para estimar os efeitos econômicos do ozônio sobre a agricultura nos Estados Unidos. Os autores estimaram que as perdas foram entre US\$ 1,3 a 1,7 bilhão, validando o modelo anteriormente adotado.

Quanto aos efeitos físico-químicos, os sintomas generalizados provocados pelo ozônio às plantas são lesões visíveis resultantes da exposição crônica a baixas concentrações do gás, incluindo alterações na pigmentação e resultando no amarelamento e tons de ferrugens, clorose e senescência prematura após a exposição crônica a baixas concentrações de ozônio ($\mu=20 - 40 \text{ ppm.h}^{-1}.\text{dia}^{-1}$). (KRUPA e MANNING, 1988; MCLAUGHLIN e DOWNING, 1995; BARTHOLOMAY *et al.*, 1997; CHAPPELKA e SAMUELSON, 1998; REILLY *et al.*, 1999).

Os efeitos fisiológicos da exposição ao ozônio incluem a redução da taxa de fotossíntese, rotineiramente medida indiretamente pela variação do volume e/ou biomassa, aumento da respiração, mesmo em condições de baixa luz (GRULKE e MILLER, 1994), aumento da rotatividade dos sistemas antioxidantes com danos aos processos reprodutivos (CHAPPELKA e SAMUELSON, 1998), redução do fluxo de

carbono para raízes (COOLEY E MANNING, 1987) e redução da qualidade nutricional da forragem de gramíneas do tipo fisiologicamente C4 (MUNTIFERING *et al.*, 2000).

Por outro lado, apesar dos sintomas comuns e genéricos apresentados pela maioria das plantas, a resposta das plantas à exposição do ozônio parece variar consideravelmente dentro de cada população e dentro de cada espécie. CHAPPELKA e SAMUELSON (1998) submeteram a espécie *Picea abies* (Pinaceae), uma espécie de pinheiro europeu, a diferentes concentrações de ozônio, mas não encontraram alterações na taxa de fotossíntese. Já REICH e AMUNDSON (1985) encontraram uma redução de 50% na fotossíntese para culturas como o trevo e trigo, mas apenas uma redução de 10% para o pinho branco.

Outros estudos utilizando diferentes espécies de pinheiros mostraram reduções na fotossíntese enquanto outros estudos não mostraram qualquer efeito.

REICH (1987) desenvolveu um modelo de regressão linear e postulou que uma dose de ozônio de 20 ppm resulta em uma redução da fotossíntese de 7% para as coníferas, 36% para madeiras e 73% para cultivo.

Já PERCY *et al.* (2007) têm utilizado os dados do programa *Aspen FACE - (Free-Air Carbon Dioxide Enrichment)*. O banco de dados foi construído para avaliar os efeitos do aumento dos níveis de ozônio troposférico e dióxido de carbono em ecossistemas florestais do norte dos EUA, utilizando uma estrutura artificial com doze anéis de 30 m, em que as concentrações de dióxido de carbono e de ozônio troposférico podem ser controladas. O projeto fornece a capacidade de avaliar os efeitos desses gases isoladamente e em combinação, segundo muitos atributos do ecossistema, incluindo o crescimento, o desenvolvimento foliar, as características da raiz e o carbono no solo. Cada anel é constituído por uma série de estacas verticais que dispersam o dióxido de carbono, ozônio ou ar normal para o centro do anel. Esse sistema controlado por computador utiliza a tecnologia de sinal de retorno (*feedback*) para ajustar liberação de gás a cada segundo, a fim de manter uma concentração estável e elevada de dióxido de carbono e / ou ozônio em toda a parcela experimental. Por não haver qualquer confinamento, não há qualquer mudança significativa no ambiente que não seja elevar essas concentrações de gases traços (*FACE-data*, 2016).

Com o uso dos dados para alimentar o modelo, PERCY *et al.* (2007) demonstraram que a resposta de crescimento de árvores de álamo ao ozônio mais se assemelha a uma regressão cúbica não-linear.

PYE (1988) registrou uma ampla gama de respostas de variação de biomassa de 43 espécies de árvores dos EUA expostas a concentrações elevadas de ozônio, obtendo o maior valor de redução de crescimento igual a 69%, enquanto outras espécies apresentaram variação menor que 3%, possivelmente por apresentarem mecanismos de defesa inerentes a fisiologia da planta alvo.

Diante das dificuldades de estudos os efeitos do ozônio (O₃) na escala de ecossistemas, devido aos inúmeros fatores envolvidos, alguns esforços experimentais ou simulações são realizadas para ilustrarem o potencial deletério do O₃ (FELZER *et al.*, 2007), mesmo que existam diferenças entre os resultados de experimentos controlados *in situ* e *ex situ*.

HOSHIKA e PAOLETTI (2018) estudaram a relações dose-resposta do ozônio (O₃) para três espécies de carvalho europeu (*Quercus ilex*, *Quercus pubescens* e *Quercus robur*) sob uma variedade de disponibilidade de água no solo, um experimento foi conduzido com mudas em vasos com 2 anos de idade. três níveis de disponibilidade de água no solo e três níveis de poluição por O₃ para uma estação de crescimento em uma instalação de exposição ao ar livre de ozônio. As perdas totais de biomassa foram estimadas em relação a um ar limpo hipotético na era pré-industrial, ou seja, a 10 ppb como média diária. Os resultados mostram que a disponibilidade de água pode afetar significativamente a avaliação de risco do O₃.

2.3.3 Mecanismos de defesa

A resposta ao ozônio pode depender indiretamente das condições físicas, pois a condutância estomática dependerá da abertura da estrutura. que ocorre em resposta à luz, temperatura, redução ou fechamento total em condições de baixa umidade ou estresse hídrico ou altas concentrações de dióxido de carbono (RUNECKLES e CHEVONE, 1992). Sugeriu-se que a diminuição da condutância estomática causada por O₃ é semelhante em magnitude à diminuição de 10% provocado pelo aumento de CO₂ desde as condições pré-industriais (TAYLOR *et al.*, 1994).

TJOELKER *et al.* (1995) encontraram uma dissociação entre fotossíntese e condutância estomática, como resultado da exposição ao ozônio no longo prazo. Geralmente, o controle de absorção estomática de ozônio proporciona um acoplamento entre as condições ambientais e a absorção de ozônio, bem como um potencial de sinergia (*feedback*) negativo.

Contudo o ozônio pode afetar a superfície foliar, independente da absorção ou mesmo ser absorvido diretamente por folhas com cutícula cerosa menos espessa (PLEIJEL *et al.*, 2004). Alguns estudos têm observado menores danos do ozônio sob condições de seca por causa da dependência de condutância estomática (SHOWMAN, 1991; RONECKLES e CHEVONE, 1992; MCLAUGHLIN e DOWNING, 1995)

BEYERS *et al.* (1992) e PELL *et al.* (1993) descreveram os efeitos da exposição em mudas de pinheiros correlacionando com a umidade do solo. Como resultado do experimento, os autores registram uma redução da biomassa de 19,5% para mudas bem regadas, contra 11% para mudas sob estresse quando expostas a 1,5 vez os níveis de ozônio ambiente. Os resultados demonstraram que os danos do ozônio foram menores em condições de baixa umidade do solo, já que os estômatos permanecem mais tempo fechados para evitar o ressecamento. JENSEN e ROBERTS (1986) também mostraram maior sensibilidade ao ozônio em condições atmosféricas mais úmidas devido à maior condutância estomática. No entanto, outros estudos (LONG *et al.* 2005; MCLAUGHLIN e DOWNING, 1996) mostraram que as plantas apresentaram maior sensibilidade ao ozônio em condições de múltiplos estresses.

Além dos controles estomáticos, mecanismos de defesa da planta também regulam a absorção de ozônio (MASSMAN, 2004). Um processo de eliminação pode ocorrer através de reações bioquímicas que produzem antioxidantes, como, por exemplo, as emissões de NO dentro de folhas que auxiliam na destruição do ozônio. Uma vez que os antioxidantes são produzidos a partir de fotossíntese, os níveis mais baixos de antioxidantes durante a noite podem conduzir a uma maior sensibilidade ao ozônio (MASSMAN, 2004). Além disso, como os níveis de ozônio no início do dia podem esgotar fontes de antioxidantes, as plantas podem ficar sujeitas a captação de ozônio mais efetivamente no final do dia, quando os níveis de ozônio são normalmente mais elevados (MASSMAN, 2004).

Outro processo de reparação do tecido lesado e alteração das vias metabólicas ocorre em resposta ao ozônio (MUSSELMAN e MASSMAN, 1999), porém ainda não bem elucidados.

Pode-se observar, com base nessa revisão da literatura, que os estudos se concentram nas regiões de clima temperado, carecendo-se de estudos em florestas tropicais ou estudos que considerem um maior número de plantas.

DUTTA *et al.* (2015), em um trabalho pioneiro, descreveram a formação de ozônio em áreas de manguezais da Índia, demonstrando que a vegetação típica de

manguezal pode absorver o gás e reduzir o fluxo, porém os autores não citaram os efeitos sobre as espécies.

Cabe destacar, que, no Brasil, o cenário do sistema de transporte é fortemente dominado por rodovias, que se tornam uma das principais fontes emissoras de NO_x e NO₂ e um dos fatores predominantes causadores de desmatamento. Esse fato torna o sistema de transporte um importante vetor para formação de ozônio troposférico, seja em áreas urbanas quanto em áreas rurais ou florestadas, exercendo também forte pressão antrópica sobre áreas de manguezais.

2.4 Classificação terminológica dos domínios florestais da Mata Atlântica

A mata Atlântica é o mais impactado de todos os biomas brasileiros, restando menos de 7% da sua cobertura original (SOS MATA ATLÂNTICA, 2012).

Ab' Saber (1977) dividiu o território brasileiro em seis (6) domínios morfoclimáticos, dos quais o bioma da mata Atlântica está inserido no domínio de Mares de Morro, que, posteriormente, foi denominado de domínio de floresta ombrófila densa Atlântica (MANTOVANI, 1992).

O bioma da mata Atlântica brasileira apresenta interrelações complexas com as paisagens formadas pelas planícies drenadas pelas redes hidrográficas que interligam as áreas das serras costeiras, com características estruturais e funcionais específicas, que o coloca entre os ecossistemas brasileiros mais frágeis (MANTOVANI, 1992).

Dentro desse domínio, há as formações vegetais distintas, classificadas quanto a suas características fitogeográficas como fisionomia, composição de espécies e localização geográfica. O termo “formação vegetal”, que já existia antes da classificação dos domínios, foi apresentado por GRISEBACH (1872) para designar um tipo vegetacional definido quanto a sua fisionomia. Posteriormente, foi reformulado por RIETZ (1954) como um conjunto de formas de vidas vegetais, que compõe uma fisionomia homogênea, apesar de sua estrutura complexa.

A mata Atlântica possui oito (8) principais formações vegetais: floresta ombrófila densa; floresta ombrófila aberta; floresta ombrófila mista; floresta estacional decidual; floresta estacional semidecídua; mangues; restingas; campos de altitude. A Figura 2.1 ilustra algumas dessas formações.

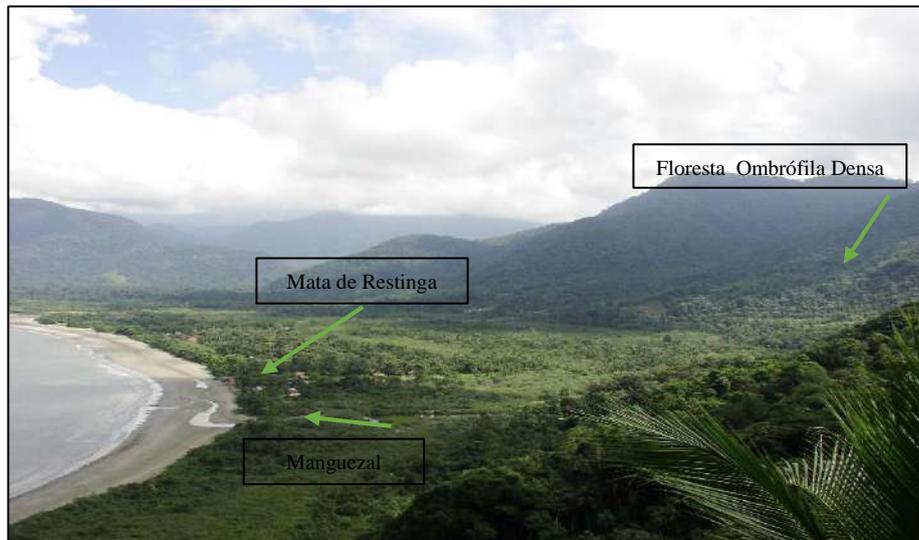


Figura 2.1. Região de domínio da Mata Atlântica com três formações vegetais.

Fonte: (próprio autor - Ubatuba, 2017)

Nesta tese, dar-se-á ênfase às florestas ombrófilas densas, que é a principal formação vegetal presente no Maciço da Tijuca, e aos manguezais, que são a formação principal da APA de Guapimirim.

2.4.1 Florestas ombrófilas densas

As florestas ombrófilas densas, termo criado por ELLENBERG e MUEELER-DOMBOIS (1967) apud IBGE (2012), significa atração pelas chuvas. São caracterizadas pelas formas de vida fanerófitas (espécies lenhosas perenes que germinam a 25 cm do solo), pela riqueza de lianas e epífitas e pela fisionomia típica de uma floresta com dossel fechado e alta umidade (Figura 2.2). Ocorrem em regiões cujos fatores climáticos predominantes incluem elevadas temperaturas, com média acima de 25°C, e alta precipitação bem distribuída durante o ano, sem longos períodos de seca.

Podem ocorrer em regiões desde áreas planas próximas ao mar, depois das formações de restingas, ou em áreas montanhosas (IBGE, 2012).

Na região metropolitana do Rio de Janeiro, os principais fragmentos de vegetação desse domínio estão localizados e fragmentadas nos maciços da Tijuca e da Pedra Branca e na Serra do Mendanha-Gericinó. Esses remanescentes fazem parte da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica (ICMBIO, 2008).

A vegetação predominante nesses maciços é de floresta ombrófila densa secundária, ou seja, sofreram fortes perdas de biomassa e, posteriormente, regeneraram-

se, mas perderam alguns de seus elementos, como grupos vegetais de palmeiras (ICMBIO, 2008). As áreas do Maciço da Tijuca tornaram-se protegidas e abrigadas no Parque Nacional (PARNA) da Floresta da Tijuca em 1961.

Os levantamentos expeditos na área do PARNA da Tijuca amostraram 682 espécimes vegetais, resultando em 140 espécies confirmadas, 84 registros identificando apenas o gênero, 2 casos identificando apenas a família botânica, enquanto os demais não foram identificados. Das 25 espécimes, foram determinados 19 indivíduos arbóreo-arbustivos, sendo que, destes, 12 eram árvores acima dos 20 metros de altura, quatro samambaias, uma epífita e uma briófitas.



Figura 2.2. Floresta ombrófila densa no Maciço da Tijuca. Fonte: (próprio autor, 2013)

2.4.2 Manguezais

O manguezal é um ecossistema costeiro que corresponde a zonas úmidas de transição entre ambientes terrestres, dulcícolas e marinhos, sempre associado aos ambientes salobro, situada na desembocadura de rios e regatos no mar, onde, nos solos limosos (manguitos), periodicamente inundados pela ação da maré, com grande variação de salinidade e com baixo teor de oxigênio, cresce uma vegetação especializada, adaptada à salinidade das águas, tais como, *Rhizophora mangle* L., *Avicennia sp.*, cuja espécie varia conforme a latitude, e *Laguncularia racemosa* (L.) C. F. GAERTN., que cresce nos locais mais altos, só atingida pela preamar (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; SOUZA FILHO, 2005).

Esse ecossistema é considerado um dos mais produtivos do planeta (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). Particularmente, em baixas latitudes, os manguezais são caracterizados pela alta produtividade primária (SAENGER e SNEDAKER, 1993). Essa alta produtividade também contribui, na maioria das vezes, de forma significativa

para a produtividade dos sistemas adjacentes (LUGO e SNADEKER, 1975; BOTO e BUNT, 1981). Consequentemente, a matéria orgânica produzida e exportada pelos manguezais constitui-se em essencial fonte de nutrientes, que, por sua vez, tendem a estimular a produtividade aquática.

Entre as principais funções atribuídas aos manguezais, pode-se destacar vários aspectos ecológicos e socioeconômicos (SOARES, 1997): fonte de detritos (matéria orgânica) para as águas costeiras adjacentes, constituindo a base de cadeias tróficas de espécies de importância econômica e/ou ecológica; área de abrigo, reprodução, desenvolvimento e alimentação de espécies marinhas, estuarinas, límnicas e terrestres; pontos de pouso (alimentação e repouso) para diversas espécies de aves migratórias, ao longo de suas rotas de migração; manutenção da diversidade biológica da região costeira; proteção da linha de costa, evitando erosão da mesma e assoreamento dos corpos de água adjacentes; controlador de vazão e prevenção de inundações e proteção contra tempestades; absorção e imobilização de produtos químicos (por exemplo, metais pesados), filtro de poluentes e sedimentos, além de tratamento de esgotos em seus diferentes níveis; fonte de recreação e lazer, associado a seu alto valor cênico, fonte de alimento e produtos diversos, associados à subsistência de comunidades tradicionais que vivem em áreas vizinhas aos manguezais.

HUTCHISON *et al.* (2014) compilaram dados de biomassa e de produtividade de 95 estudos sobre os manguezais em diferentes áreas do planeta e aplicaram os dados em modelos climáticos de estoque e fluxo de carbono (Figura 2.3). O resultado da modelagem indicou que a biomassa verde (acima do solo) dos manguezais ao redor do mundo é de 2,83 Pg e uma média de 184,8 toneladas/ha. Os autores ressaltam que esse ecossistema tem alto nível de biomassa acima do solo e outras características que o classificam como um excelente absorvedor de carbono. Os manguezais que ocorrem próximos a linha do Equador são aqueles que apresentam maior biomassa, variando entre 200 Mg/ha a 320 Mg/ha (Figura 2.3).

Para a biomassa no solo (raízes e parte dos caules), os autores estimam a quantidade global em 1,11 Pg. Ao se comparar a biomassa acima e no solo, os pesquisadores concluíram que a proporção de biomassa no solo dos manguezais é ainda maior que os níveis nas florestas tropicais terrestres. O resultado da modelagem indicou que os manguezais contêm 1,6% da biomassa total das florestas tropicais, apesar de ocuparem apenas 0,6% da área total de florestas tropicais (usando uma definição de cobertura do dossel de 10%).

HUTCHISON *et al.*(2014) salientaram que a rápida ciclagem de nutrientes, combinada com altos valores de carbono, significa que, apesar da extensão pequena, os manguezais podem contribuir com 10% do total das emissões de carbono por desmatamento. Sendo assim, necessitam estar incluídos como áreas prioritárias para conservação.

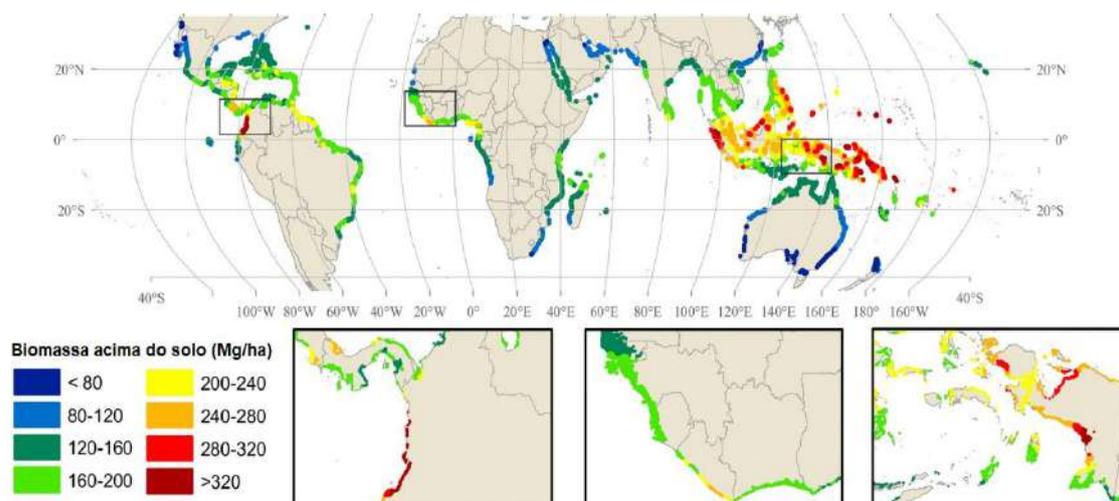


Figura 2.3. Mapa de distribuição de biomassa para áreas de manguezais. Fonte: adaptado de HUTCHISON *et al.* (2014).

Os manguezais também são conhecidos por favorecerem a criação de numerosos nichos para diferentes espécies de peixes, crustáceos, moluscos, aves, que passam toda a vida ou parte dela no ecossistema. Atuam, também, como filtro biológico de sedimentos, que evitam o assoreamento das regiões estuarinas, através da retenção mecânica das raízes, da floculação e da vegetação rasteira que se desenvolve nas áreas periféricas, fixando paisagens e o perfil geomorfológico das áreas costeiras, protegendo as habitações e as comunidades residentes em seu entorno.

A dimensão humana do manguezal tem relação também com os povos tradicionais que ocupam as regiões estuarinas que utilizam os produtos do mangue para sua alimentação e o excedente para a sua comercialização, contribuindo para a manutenção de sua família.

Esse ecossistema, por vezes tratado como um domínio de vegetação presente em diferentes biomas, outrora considerado uma comunidade vegetal, recebeu, nos dois últimos séculos, diferentes denominações e classificações.

O termo mangue é empregado, por vezes, incorretamente como sinônimo de manguezal. O termo refere-se, de fato, aos espécimes de plantas que ocorrem no manguezal. O termo representa um grupo de espécies de árvores e arbustos que apresentam características fisiológicas e adaptações próprias para sobreviverem em ambiente salobro e com baixo teor de oxigênio no solo (VANUCCI, 2002). Uma das adaptações mais conhecidas são os pneumatóforos, que são raízes adaptadas para obter o oxigênio presente no ar, sendo que, para essa função, apresentam o crescimento com geotaxia negativa, ou seja, tendem a crescer para fora do substrato.

O termo “mangrove” utilizado na língua inglesa representa uma comunidade de floresta de mangue, diferenciando-se do termo “manguezal”, utilizado na língua portuguesa, que representa o ambiente de interações entre as populações de plantas e fauna.

Uma das primeiras classificações hierárquicas foi elaborada pelos ecólogos TANSLEY e CHIPP (1926), que introduziram novos termos fisionômicos e apresentaram a seguinte classificação para a região intertropical, incluindo os manguezais dentro da categoria de floresta densa dividida em três subcategorias: 1 - pluvial 2 - de montanhas 3 – manguezal (IBGE, 2012).

Três décadas depois, a classificação da vegetação intertropical foi apresentada pelo botânico AUBRÉVILLE (1956) ao Conselho Científico para a África ao sul do Saara, no denominado Acordo de Yangambi, que visava, sobretudo, à unificação da nomenclatura fitogeográfica africana, onde os manguezais foram, então, classificados como formações florestais edáficas.

Em 1957, o botânico francês Jean-Louis Trochain definiu os tipos de vegetação da África tropical e apresentou um sistema sobre “formas comuns das plantas”, criando um sistema de classificação com três categorias conforme descrito no Manual Técnico da Vegetação (IBGE, 2012):

I - Plantas herbáceas

- 1 - Campo aquático;
- 2 – Campo pantanoso;
- 3 - Campo alto-montano;
- 4 – Pseudoestepe;
- 5 – Savana;
- 6 - Savana-estépica.

II - Plantas arbustivas

- 1 – Savana;
- 2 - Vegetação alto-montana;
- 3 - Vegetação arbustiva.

III - Plantas arbóreas

- 1 - Com um tapete gramíneo sazonal
 - a - Savana florestal;
 - b - Savana arborizada.
- 2 - Com um tapete gramíneo reduzido ou ausente
 - 1 - Floresta caducifolia;
 - 2 - Floresta densa
 - a – Ombrófila;
 - b – Semiombrófila;
 - c – Heliófila;
 - d – Rupícola;
 - e – Litorânea;
 - f – Montana.
- 3 – Manguezal

Baseado em critérios fisionômicos, o sistema de TROCHAIN (1957) inovou a classificação por ter subdividido os grupos de acordo com o fator ecológico dominante em cada comunidade vegetal.

O sistema adotado abriu um novo espaço para a Fitogeografia e uma gama enorme de possibilidades, conceituando-se, assim, a classificação fisionômico-ecológica, pela primeira vez, não apenas com base em um sistema geográfico.

Essa terminologia ecológica foi aceita e relativamente pouco alterada posteriormente pelos fitogeógrafos. Contudo várias conceituações foram aceitas e ligeiramente modificadas quando da sua aplicação ao Brasil.

Uma década depois, HEINZ ELLENBERG e MUELLER-DOMBOIS (1967), apresentou proposta à UNESCO para universalizar os sistemas de classificação. Esse sistema fisionômico-ecológica da vegetação mundial baseou-se nos últimos sistemas da

escola franco-africana de AUBRÉVILLE e TROCHAIN e nas classificações de KÜCHLER (1947, 1949) apud IBGE (2012) da escola americana. Ela obedece a um sistema hierárquico de formações, distribuídas pelas cinco classes até a formação propriamente dita, seguidas de subformações, reagrupando os manguezais dentro do grupo de florestas densas.

Foi neste sistema de classificação que o projeto RADAMBRASIL e o IBGE basearam a maior parte de sua nomenclatura fitogeográfica. Após algumas alterações, todos os termos usados foram precedidos de conceituação embasada historicamente, o mesmo acontecendo com a terminologia regionalista brasileira. Em 1973, a UNESCO publicou uma nova classificação fitogeográfica com a orientação dos botânicos HENRI GAUSSEN, KÜCHLER E ELLENBERG (1973) apud IBGE (2012). Todavia o novo sistema, em vez de simplificar a classificação, tornou-a mais complexa, dificultando, assim, a sua adoção.

O botânico GEORGE EITEN, da Universidade de Brasília - UnB, apresentou, em 1983, uma nova classificação da vegetação brasileira (IBGE, 2012). A classificação desse fitogeógrafo contém 24 itens principais, subdivididos de modo regionalista e muito detalhado (IBGE, 2012). O autor ordenou a sua classificação da seguinte maneira: em primeiro lugar, denominou os tipos florestais, em número de três, para, em seguida, enumerar os tipos não florestais, em número de sete. Os 14 itens restantes são dedicados à enumeração de ocorrências locais ou restritas a áreas específicas do país, criando uma categoria exclusiva para os manguezais divididos em duas formações: arbóreo e arbustivo.

Por fim, a atual classificação denomina o manguezal como uma vegetação com influência fluviomarinha (manguezal e campos salinos) (IBGE, 2012).

2.4.2.1 Origem e distribuição geográfica

Apesar de ainda ser necessário melhor investigar a origem e a formação dos ecossistemas tropicais, há um consenso na comunidade científica sobre a origem dos manguezais. Após as análises filogenéticas do gênero *Avicennia* e análises de dispersão das espécies típicas dos manguezais, observa-se um padrão de alta diversidade nas áreas próximas a Indonésia e em outras áreas na direção sul do oceano Atlântico, onde há escassez de espécies, com uma riqueza variando entre 1 a 6 espécies em cada local. CHAPMAN (1975) sugere que o centro de origem dos continentes está localizado na

atual região do sudeste asiático (região denominada de Indo-Pacífico), onde se registra a maior riqueza de espécies.

Com base na teoria da deriva continental de WEGENER *apud* CHAPMAN (1975), procura-se demonstrar que a dispersão das espécies de mangue seguiu em direção ao Oceano Atlântico e à costa americana do Pacífico no final do Oligoceno, ou seja, há 30 milhões de anos atrás.

Atualmente, a distribuição pantropical dos manguezais ultrapassam o Trópico de Câncer e de Capricórnio, alcançando as regiões subtropicais (WALTER, 1983) (Figura 2.4).

Sob um aspecto geral, STRAHLER (1989) verifica que os manguezais ocorrem, principalmente, nas fases orientais dos continentes, devido à influência das correntes marítimas quentes. Ainda assim, as condições mais favoráveis para ocorrência de manguezais estão próximas à linha do Equador, reduzindo gradualmente em direção norte e sul até as regiões marcadas pelas isotermas de 20 °C (COSTA, 2015) (Figura 2.4).

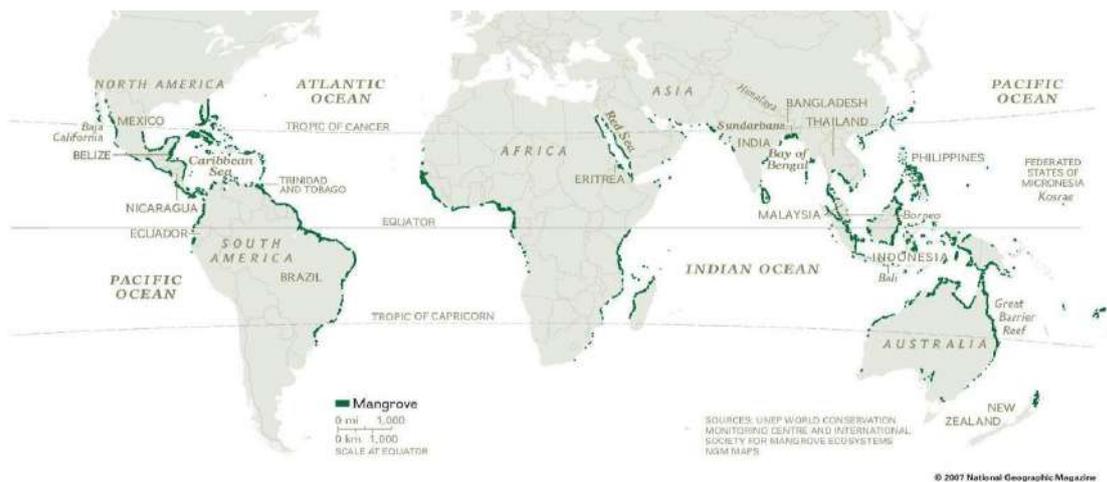


Figura 2.4. Distribuição mundial dos manguezais pelo planeta. Fonte: National Geographic (2007)

De acordo com o Atlas de Manguezais (SPALDING *et al.*, 1997 e 2010), o ecossistema representa 8% de toda a linha de costa do planeta e um quarto da linha de costa da zona tropical, perfazendo um total variando entre 152.361 km² (SPALDING *et al.*, 2010) a 181.077 km² (SPALDING *et al.*, 1997). Vale ressaltar que o Brasil é o segundo país em extensão de manguezal (13.400 km²), ficando atrás apenas da Indonésia, que apresenta 42.550 km², distribuídos ao longo de seus arquipélagos (SPALDING *et al.*, 1997).

Nos últimos anos, o mapeamento dos manguezais tem sido realizado amplamente em todo o mundo, retratando não somente a hidrografia, topografia, vegetação e geomorfologia, mas também inventários de recursos naturais, planos de gerenciamento da zona costeira, mapas das zonas úmidas e mapas de sensibilidade costeira produzidos em escalas nacionais, regionais e locais. As estimativas variam, não apenas por conta das perdas de áreas por degradação, mas também pela precisão dos métodos empregados (Tabela 2.9).

Tabela 2.9. Estimativas temporais de áreas de manguezal no mundo e nos países com maiores áreas contínuas de manguezais.

Locais/Referências	Áreas (km ²)			
	SPALDING <i>et al.</i> (2010)	SPALDING <i>et al.</i> (1997)	FISHER e SPALDING (1993)	IUCN (1983)
Indonésia	31.894 (20,9%)	42.550 (23,5%)	--	--
Malásia	7097 (4,7%)	--	--	--
Myanmar	5029 (3,3%)			
Índia	4326 (2,8%)	--	--	--
Bangladesh	4951 (3,2%)			
Sul e Sudeste da Ásia	62.154 (41,4%)	75.173 (41,5%)	76.226 (38,3%)	51.766 (30,7%)
<i>Austrália</i>	9910 (6,5%)	11.500 (6,4%)	--	--
<i>Papua Nova Guiné</i>	4265 (2,8%)	5.399 (2,94%)	--	--
Oceania	10.171 (6,7%)	18.789 (10,4%)	15.145 (7,6%)	16.980 (10%)
<i>Brasil</i>	13000 (8,5%)	13.400 (7,4%)	--	25.000 (12%)
<i>Colômbia</i>	4079 (2,7%)			
<i>América do Sul</i>	23.882 (15,7%)	--	--	--
<i>México</i>	7701 (5,0%)	5.315 (2,93%)	--	--
<i>Cuba</i>	4944 (3,2%)	7.848 (4,33%)	--	--
<i>América Central e do Norte</i>	22.402 (14,7%)	--	--	--
Américas	46284 (30,37%)	49.096 (27,1%)	51.286 (25,8%)	67.446 (40%)
<i>Nigéria</i>	7356 (4,8%)	10.515 (5,8%)	--	--
<i>África Oriental e Central</i>	20.040 (13,2%)	27.995 (15,5%)	49.500 (24,9%)	27.110 (16%)
<i>África Ocidental e Oriente Médio</i>	8.541 (5,6%)	10.024 (5,5%)	6.661 (3,4%)	5.508 (3,3%)
Total: Continente Africano e Oriente Médio	--	38.019 (21%)	--	--
Oceano Pacífico	5.717 (3,8%)	--	--	--
Área total mundial	152.361	181.077	198.818	168.810
Representatividade dos países	104.214 (68,4%)	96.527 (53,3%)	--	--

Fonte: atualizado e adaptado de SOUZA FILHO (2005)

No continente asiático, ocorrem 41,4% das áreas de manguezais do mundo, além de serem os de maior riqueza de espécies e produtividade líquida. A Indonésia detém 20,9% de área total de manguezais no mundo, porém o Brasil possui a área contínua mais extensa de manguezal localizado no bioma Amazônico, distribuído da Baía de Marajá em Belém/PA até São Luiz do Maranhão, com extensão total de 7591,09 km² (Tabela 2.9).

No ano de 2014, o governo federal expandiu as áreas de três reservas extrativistas no litoral paraense e no estado do Maranhão: Cuinarana, Mestre Lucindo e Mocapajuba – além da ampliação da Reserva Marinha de Araí-Peroba, garantindo, assim, uma área contínua de manguezal com 3,2 km² (Tabela 2.10).

Tabela 2.10. Maiores áreas contínuas de manguezais no mundo.

Maiores áreas contínuas de manguezal	Área (km²)	Proporção da área global
Norte ao Nordeste Brasileiro (Amapá a São Luiz do Maranhão) (1)	7591,09	5,0%
Florestas Sundarbans (Índia a Bangladesh) (2)	6502	4,3%
Sudeste de Papua (2)	5345	3,5%
Oeste da África (2)	7887	5,2%
Delta do Rio Níger (Nigéria) (2)	6642	4,4%
Golfo de Pária (foz do rio Orinoco) (2)	2799	1,8%
Total	36766,09	24,1%

Fonte: (1) SOUZA FILHO (2005); (2) SPALDING *et al.* (2010).

No Brasil, estudos sobre o mapeamento, distribuição e variabilidade das áreas de manguezal vêm sendo realizados desde a década de 80 do século XX, com destaque para os trabalhos de KJERFVE e LACERDA (1993), REBELO-MOCHEL (1997), SCHAEFFER-NOVELLI e CINTRON-MOLERO (1999) e KJERFVE *et al.* (2002).

Segundo o mapeamento realizado pelo MMA (2009), os manguezais abrangem cerca de 1.225.444 hectares em quase todo o litoral brasileiro, desde o Oiapoque, no Amapá, até Laguna, em Santa Catarina, constituindo zonas de elevada produtividade biológica, uma vez que acolhem representantes de todos os elos da cadeia alimentar.

O continente sul-americano possui 15,7% dos manguezais do mundo, enquanto o Brasil possui 8,5% das áreas de manguezais do mundo, o que representa 56,6% da linha da costa brasileira. Das 26 capitais estaduais brasileiras, sem o Distrito Federal, 17 capitais possuem áreas de manguezal. Por esse motivo, tal setor da costa brasileira é considerado de extrema importância para a conservação da biodiversidade segundo o Ministério de Meio Ambiente (MMA, 2009).

As maiores extensões de manguezais da costa brasileira ocorrem entre a desembocadura do rio Oiapoque, no extremo norte, e o Golfão Maranhense, formando uma barreira entre o mar, os campos alagados e a terra firme. Do sudeste maranhense até o Espírito Santo, os mangues são reduzidos e estão associados a lagunas, baías e estuários (SOUZA FILHO, 2005).

Em Pernambuco, existem cerca de 270 km² de manguezais; na Paraíba, cerca de 160 km²; o Maranhão detém 85% dos manguezais da região norte-nordeste, o que equivale a 500 mil hectares (MMA, 2009). A ilha de Fernando de Noronha é a possuidora da menor extensão de manguezal no país.

Na baía da Guanabara, no Rio de Janeiro, esse ecossistema apresenta grande extensão novamente, apesar do intenso processo de degradação que sofre. O complexo estuarino-lagunar de Iguape-Cananéia e Paranaguá, situado entre os estados de São Paulo e Paraná, representa uma das reservas de mangues mais importantes do país (DIEGUES, 2002).

Atualmente, há uma série de estudos e direcionamento da visão acadêmica e popular para as áreas de floresta ombrófila que compõem os fragmentos de floresta urbana da RMRJ em virtude dos benefícios ecológicos, tais como depuração do ar, fonte de umidade do ar e do solo, preservação de corpos hídricos e aspecto turístico, como refletem os casos da Floresta da Tijuca e do Maciço da Pedra Branca, por serem as maiores florestas urbanas do mundo. Por outro lado, as áreas de manguezais da região também merecem destaque.

A área total de manguezais existentes na RMRJ, localizados principalmente ao norte da baía de Guanabara e na região de Guaratiba, totalizam uma área 97,2 km², o que representa 5,2% da área total de remanescentes verdes da área que se convencionou denominar de grande Rio (ZEE/RJ, 2010).

Os manguezais da APA de Guapimirim possuem uma área de 61,8 km², o que representa 3,2% dos fragmentos de vegetação da RMRJ e equivale a 1,56 vezes a área da Floresta da Tijuca ou 59% da área da Floresta da Pedra Branca, podendo, assim, ser tão

representativo quanto a maior floresta urbana do mundo em termos de área superficial de emissão e absorção de compostos voláteis (tabela 2.11). Contudo são escassos os estudos que demonstrem o quanto o manguezal pode atuar na regulação e dinâmica físico-química da atmosfera da região metropolitana.

Tabela 2.11. Comparativo das áreas das maiores unidades de conservação e formações florestais e áreas de manguezal da RMRJ.

Áreas Florestais da RMRJ	Área (km²)	Proporção dos Remanescentes Florestais
Parque Nacional da Floresta da Tijuca (ICMBIO, 2008)	42,51	
Formações Florestais do PARNA Tijuca	39,5	2,11%
Parque Estadual da Pedra Branca (INEA, 2013)	123,93	
Formações Florestais do PE Pedra Branca	103,10	5,50%
APA de Guapimirim (ICMBIO, 2010)	138,25	
Manguezais da APA	61,8	3,30%
ESEC Guanabara (ICMBIO, 2001)	19,3623	
Manguezais de ESEC	16,72	0,89%
Remanescentes Florestais na RMRJ (ZEE/RJ- 2010)	1875,01	
Manguezais (proporção dos remanescentes)	97,8	5,22%

Fonte: ICMBIO (2011); ZEE/RJ (2010); INEA (2013)

2.4.3 Diversidade, riqueza e espécies

É frequente observar-se o manguezal como uma estrutura fitossociologia oligárquica com a presença dominante, as vezes exclusiva de *Rhizophora*, como o do estado do Maranhão, ou só de *Avicennia*, como o do estado do Amapá, pois a *Laguncularia* só aparece quando existe terreno firme nos terraços e nas planícies salobras do fundo das baías e dos rios.

As árvores de mangue que ocorrem em todo o Indo-Pacífico são a *Rhizophora mucronata* (mangal vermelho), a *Avicennia marina* (mangal-branco), a *Brughiera gymnorhyza* e o *Ceriops tagal*.

De acordo com TOMLINSON (1986), o número reduzido de espécie de mangue na região neotropical pode estar relacionado ao fato de serem áreas recentes comparadas às áreas do continente asiático, bem como aos processos geológicos e históricos que podem estar relacionados aos padrões atuais da distribuição e abundância das espécies. A

composição florística típica dos manguezais ao redor do mundo é representada por 16 famílias, 20 gêneros e 54 espécies. As famílias Avicenniaceae e Rhizophoraceae, com 25 espécies, são as mais dominantes em todos os manguezais do planeta.

Já no território brasileiro, segundo TOMLINSON (1986), descreve-se a baixa riqueza de seis espécies típicas formada pela composição: *Rhizophora mangle* e *Rhizophora harrisonii* (mangue-vermelho) - próprio de solos lodosos, com raízes aéreas; *Laguncularia racemosa* (mangue-branco) - encontrado em terrenos mais altos, de solo mais firme, associado a formações arenosas; *Avicennia schaueriana* (mangue-preto, canoé), *Avicennia germinans*, *Avicennia nítida* (gênero encontrado principalmente nos manguezais do norte do país).

Os três gêneros das espécies mais abundantes são:

- *Rhizophora* (Rhizophoriaceae) - popularmente chamada de mangue vermelho, ocorre, preferencialmente, onde os níveis de marés são mais elevados, permanecendo por mais tempo alagados; possuem raízes aéreas, formando verdadeiras escoras, apresentando grandes quantidades de lenticelas na sua superfície e possuindo, no seu interior, a substância tanino, que impede que as raízes submersas se deteriorem; apresenta a facilidade da reprodução por viviparidade, uma vez que da planta já se obtém o propágulo preparado para o plantio;
- *Laguncularia* (Combretaceae) - conhecido como mangue branco, ocorre em áreas mais afastadas da influência da oscilação das marés ou mesmo em áreas antropizadas, necessitando de um período maior de variação e amplitudes das marés para promover enraizamento e conseqüentemente sua fixação ao substrato; os propágulos são pequenos; apresenta um sistema radicular pouco profundo e disposto de forma radial com os pneumatóforos (estruturas responsáveis pelas trocas gasosas) dispostos perpendicularmente a raiz de sustentação. Possuem glândulas excretoras de excesso de sal na base da lâmina foliar;
- *Avicennia* (Avicenniaceae) - também chamado mangue siriúba, esse gênero tem ocorrência restrita às áreas mais afastadas da influência das marés e conseqüentemente com menor frequência de inundação; apresentam também em suas raízes as estruturas de pneumatóforos e folhas com uma cutícula cerosa com glândulas que expelem sal.

2.4.4 **Degradação e vulnerabilidade dos manguezais da RMRJ**

De acordo com a FAO (Organização de Agricultura e Alimentos da ONU), a destruição dos mangues foi de 35,600 km² entre 1980 e 2005. Embora não existam estimativas exatas de qual era a extensão da cobertura original dos mangues, existe um consenso global de que essa seria superior a 200 mil quilômetros quadrados e que mais de 50.000 km², equivalente a um quarto da cobertura original, foi perdida como resultado de intervenção humana.

Das 70 espécies de mangue avaliadas, 11 espécies (16%) foram incluídas na lista vermelha da União Internacional para a Conservação da Natureza (UICN). Pelo menos 40% das espécies de mangues consideradas como ameaçadas encontram-se nas costas do Atlântico e do Pacífico da América Central.

Na RMRJ, os principais vetores de impacto sobre os manguezais são o crescimento desordenado, ausência de tratamento de esgoto nos rios que desembocam em áreas de manguezais, construção e ampliação de rodovias.

Além das pequenas manchas de manguezais existentes em toda RMRJ, dois principais sistemas estão localizados na baía de Sepetiba e a leste da baía de Guanabara.

Na baía de Sepetiba, mesmo protegidos como áreas de preservação permanente (APP) e inseridos na área da Reserva Biológica Estadual de Guaratiba, a ocupação desordenada é o principal vetor de pressão e degradação dos manguezais (ALMEIDA, 2007).

Já os manguezais da baía de Guanabara, mesmo sendo protegidos como no primeiro sistema, são afetados pelos sistemas de rodovias, ocupação irregular, desmatamento ilegal e degradação dos corpos hídricos.

Muitos canais e rios, como o canal da Leopoldina e os rios da região de Guapimirim, foram retificados, substituindo os manguezais existentes por áreas de pastagem ou mesmo tendo o solo impermeabilizado. Ainda, os estudos realizados pelo NEMA/UERJ (SOARES *et al.*, 2006; CAVALCANTI *et al.*, 2009) comprovam que os manguezais dessa região são os mais conservados da baía de Guanabara.

Porém todos os estudos citados e demais analisados não relatam os possíveis efeitos da poluição atmosférica nas áreas de manguezal.

Um dos métodos para elaboração de cenário para avaliar as emissões dos manguezais e também a dispersão de poluentes em uma determinada área de estudo é o uso de modelos computacionais para estudos de qualidade do ar. Nesse sentido, o uso dos modelos constitui a etapa final do trabalho, diante da necessidade de adequação das bases

de dados. Na seção seguinte, aborda-se, de forma resumida, o uso e desenvolvimento de alguns modelos computacionais que serão empregados nesta tese.

2.5 Importância e uso de modelos computacionais de qualidade do ar

Um modelo é construído no sentido de permitir que sejam feitas experiências em um protótipo que reproduza da melhor forma as condições da realidade (MORAES, 2017), o que torna o modelo uma ferramenta útil para reduzir custos e testar hipóteses em sistemas controlados, já que, em ambientes naturais, haveria dificuldade de implementá-las. Alternativamente, a modelagem computacional é empregada quando o ato das coletas e experiências *in situ* são proibitivos ou logisticamente inviáveis ou ainda de alto custo, como é o caso, por exemplo, de coletar diversas amostras ao mesmo tempo em diferentes espaços geográficos.

Assim, a capacidade de examinar um determinado fenômeno com maior agilidade do que seria com experimentos de campo ou ainda a efetividade de executar ou propor diversos cenários ou opções constituem algumas das principais razões do emprego da modelagem computacional. Além disso, modelos permitem examinar resultados de forma dinâmica, avaliando como o sistema modelado evolui e responde a impulsos fornecidos quanto aos problemas em análise.

Mais especificamente, no que concerne à temática tratada nesta tese, modelos numéricos com solução do transporte, química e aerossóis atmosféricos acoplada à solução do estado atmosférico representam o estado-da-arte em modelagem acoplada da atmosfera. A utilização de um sistema único de coordenadas vertical e horizontal, bem como emprego das mesmas parametrizações físicas do modelo atmosférico para exame do transporte de elementos traço nas escalas de grade e sub-grade do modelo, faz com que o transporte atmosférico das partículas de aerossol e gases traço seja consistente com o modelo atmosférico em si, além de minimizar erros numéricos associados às interpolações no espaço (x,y,z) e no tempo, inevitáveis em modelos não acoplados (*off-line*), e que levam à violação da conservação de massa, dentre outros problemas.

Além disso, modelos acoplados permitem a retroalimentação do estado atmosférico com as perturbações decorrentes da presença de poluentes atmosféricos a cada passo no tempo do modelo. Essa abordagem segue a tendência geral de desenvolvimentos de modelos integrados, como o WRF (*Weather Research and Forecasting*), MEGAN (*Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*) e CALPUFF.

Na RMRJ, foram utilizados alguns modelos buscando investigar a formação do O₃. ARBILLA *et al.* (2002) demonstraram, através de simulações com um modelo cinético empírico, e com coletas *in situ*, que formação do O₃, na Av. Presidente Vargas, uma das principais vias de circulação veicular da RMRJ, ocorre principalmente às 15:15 horas (23,0 ppb).

ARAGÃO *et al.* (2014) utilizaram um modelo matemático computacional em código FORTRAN 90, composto por um sistema de equações diferenciais ordinárias acopladas, com vistas a modelar de forma simplificada os mecanismos de reações fotoquímicas da atmosfera. Os resultados das simulações mostraram a produção e o consumo das concentrações de poluentes, de acordo com a literatura (MARTINS & ARBILLA, 2003; HSIEH & TSAI, 2005; UTEMBE *et al.*, 2005; GRANT *et al.*, 2010). A avaliação das concentrações de O₃ em diferentes estações do ano mostrou que os meses de verão são mais propícios para formação do O₃ troposférico em ambiente urbano.

A alta intensidade de reações fotoquímicas nesse período foi apontada como a causa principal. Análise da influência de diferentes concentrações iniciais mostraram resultados alarmantes para altas emissões de formaldeído, fornecido principalmente a partir de gás natural veicular (GNV) carros. Como consequência, aproximadamente 50% dos picos nos níveis do O₃ ocorreram no horário entre 14h e 16h e, assim levantou-se a questão sobre o uso de combustíveis alternativos para frotas de veículos, a principal fonte de poluentes na atmosfera.

GIODA *et al.* (2018) avaliaram a influência das emissões veiculares na Ilha de Paqueta (IP) e na Ilha do Governador (IG), situadas na baía de Guanabara, ambas próximas à bacia aérea IV, nos anos de 2012 e 2013, para óxidos de nitrogênio (NO_x, NO₂ e NO), O₃, monóxido de carbono (CO), total de hidrocarbonetos (THC), hidrocarbonetos aromáticos (BTEX), bem como dados meteorológicos.

A influência das emissões veiculares nas duas ilhas mostrou que os níveis de CO e NO_x eram 2 a 6 vezes mais altos na IG, em comparação à IP. Por outro lado, os níveis de THC foram semelhantes nos dois locais. Surpreendentemente, o nível de O₃ foi 1,5 vez maior na IP do que na IG.

A possível explicação para esses níveis elevados está relacionada ao processo de formação de THC e NO_x na presença de luz solar. As razões NO_x e NO_x/NO para IP foram maiores do que as encontradas para IG, assim como os altos valores de O₃ para um local praticamente sem frota de veículos e atividades industriais. Os níveis de benzeno,

tolueno e xileno em ambos os locais tinham a mesma ordem de magnitude; no entanto, o etil benzeno foi cerca de 7 vezes maior na IP.

2.5.1 Descrição dos modelos

Mesmo sendo responsável por gerar seus próprios precursores do ozônio, os processos de dispersão atmosférica podem ser decisivos na manutenção dos níveis necessários de concentrações desses precursores para a formação do ozônio na RMRJ. Quando estes precursores são os BCOVs, há uma carência ou inexistência de estudos que investigam a sua possível relação com a formação de ozônio nas diferentes sub-regiões da RMRJ. Baseado nessa lacuna, e por ser um provável caminho para encontrar respostas que esclareçam o fenômeno da formação do ozônio na RMRJ, propõe-se investigar os possíveis efeitos dos BCOVs nas concentrações do ozônio dessa região.

Para determinar onde os BCOVs tem maior influência nas concentrações do ozônio observado na RMRJ, propõe-se o emprego de três modelos numéricos combinados no estudo. O primeiro é o modelo WRF - *Weather Research and Forecasting*, utilizados para gerar informações meteorológicas prognósticas e diagnósticas.

O segundo é o modelo de emissões MEGAN, que estima os fatores de emissões de BCOVs a partir da caracterização do uso do solo de uma região e suas condições atmosféricas, essas últimas oriundas do modelo WRF.

Por último, o sistema de modelagem CALPUFF utilizará, por sua vez, as taxas de emissões determinadas pelo MEGAN e as informações meteorológicas geradas pelo WRF para computar a concentração desses contaminantes em todo o domínio de modelagem. Nesse sentido, esses três sistemas de modelagens serão empregados conjuntamente para determinados casos críticos a fim de se avaliar o transporte desses precursores e sua disponibilidade em cada sub-região da RMRJ na formação do ozônio (Figura 2.5)

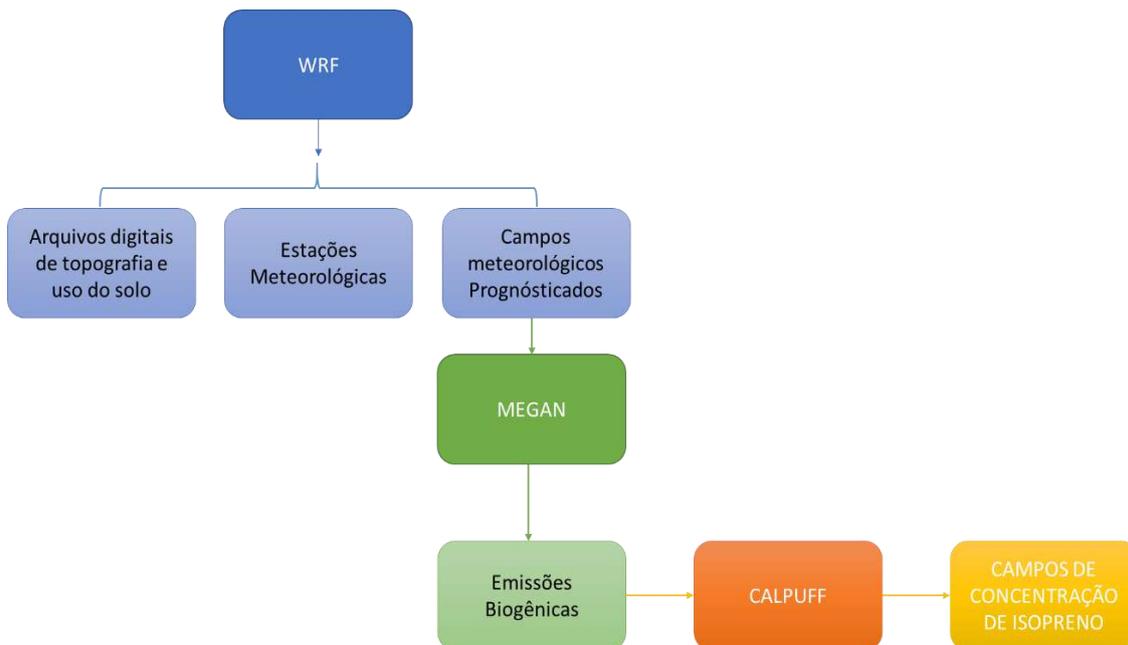


Figura 2.5. Fluxograma do sistema de modelagem da dispersão do precursor isopreno que atua na formação do ozônio troposférico.

2.5.2 WRF – *Weather research and forecasting model*

O WRF é um modelo compressível não hidrostático de previsão numérica do tempo de última geração, desenvolvido tanto para fins de pesquisa quanto operacionais (SHAMAROCK *et al.*2008).

Esse modelo foi desenvolvido conjuntamente por uma série de instituições e agências governamentais: National Center for Atmospheric Research (NCAR), National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Forecast Systems Laboratory (FSL), Air Force Weather Agency (AFWA), Naval Research Laboratory, Oklahoma University e Federal Aviation Administration (FAA).

O código do modelo é aberto e foi desenvolvido para ser flexível, portátil e eficiente em ambientes de computação paralela. Oferece uma diversidade de parametrizações físicas, além de sistemas avançados de assimilação de dados que estão sendo desenvolvidos e testados em conjunto com o modelo. Pode ser usado em aplicações de diferentes escalas espaciais, desde alguns metros até milhares de quilômetros. Essas aplicações incluem previsões numéricas do tempo operacionais e voltadas para a pesquisa, pesquisas de parametrizações físicas e assimilação de dados, modelos dirigidos de qualidade do ar, acoplamento oceano-atmosfera e simulações idealizadas (<http://www.wrf-model.org/index.php>).

O sistema de modelagem atmosférica WRF consiste em três principais programas: o WRF Preprocessing System (WPS), WRF-DA, ARW solver e Post-processing e Visualization tools. O WPS possui funções como: definição de domínios de simulação, interpolação de dados de terreno (topografia, cobertura do solo e tipo de solo) para o domínio de simulação, descompacta e interpola dados meteorológicos de outros modelos de maior escala para o domínio utilizado.

O programa WRF-DA é opcional, mas pode ser usado para inserir informações observadas nas interpolações realizadas pelo WPS, além de poder ser utilizado para atualizar as condições iniciais do modelo.

O principal sistema de modelagem dentro do WRF é o ARW *solver*; esse módulo realiza todas as integrações numéricas e aplica as parametrizações escolhidas pelo usuário. Por último, tem-se o Post-processing e Visualization tools, módulo responsável pela geração gráfica dos resultados.

2.5.3 MEGAN - *Model of emissions of gases and aerosols from nature*

O MEGAN é um sistema de modelagem que estima a emissão de gases reativos e aerossóis a partir de ecossistemas terrestres que interagem com a atmosfera (GUENTHER *et al.*1995). Essas estimativas de emissões provêm de compostos oriundos de ambientes urbanos, rurais e de agricultáveis no mundo e são necessárias para modelos regionais de qualidade do ar e modelos químicos globais de transporte, baseado nos mais recentes conhecimentos de estimativas de emissões biogênicas.

Segundo o relatório de Janssen *et al.*(2006), o MEGAN foi desenvolvido com o intuito de substituir o inventário global de emissões de GUENTHER *et al.*(1995), o GLOBEIS (*Global Biogenic Emissions Investigation System*) (GUENTHER *et al.*1999, 2000) e a família de modelos BEIS (*Biogenic Emissions Inventory System*).

As variáveis utilizadas incluem o uso do solo, parâmetros atmosféricos e composição química da atmosfera. O MEGAN é um modelo global, com uma resolução de base de aproximadamente 1 km e, por essa razão, apropriado para ser utilizado em modelagem de alta resolução, como é o caso da presente pesquisa.

O modelo é disponibilizado em linguagem de programação FORTRAN em um sistema operacional UNIX, com a necessidade de instalação prévia de diversas bibliotecas.

Para fazer simulações com o MEGAN são necessárias informações das características da cobertura da superfície terrestre e variáveis meteorológicas. As

informações da cobertura da superfície provêm dos dados de índice de área foliar (LAI - Leaf Area Index) denominado por Watson (1947) como a razão entre a área foliar do dossel e a unidade de superfície projetada no solo (m^2/m^2); tipo funcional da planta que é utilizado qualitativamente para descrever os ecossistemas e quantitativamente a fração de cada tipo funcional para cada pixel do modelo; e do fator de emissão que representa a emissão de compostos dentro do dossel em condições padrões.

Os parâmetros meteorológicos assimilados no MEGAN são: velocidade e intensidade do vento, razão de mistura do vapor d'água, chuva acumulada em 24 horas, pressão atmosférica, radiação solar, radiação fotossinteticamente ativa, temperatura do ar além de umidade no volume, temperatura e tipo de textura do solo.

Os dados meteorológicos assimilados no MEGAN são oriundos de modelos de previsão do tempo, no caso o modelo a ser utilizado para o estudo é o WRF.

2.5.4 CALPUFF

CALPUFF é um modelo de dispersão estacionário, multicamadas e multiespécies que simula os efeitos das condições meteorológicas ao longo de um intervalo de tempo e do espaço para transporte, transformação e remoção de um poluente. Inclui algoritmos para efeitos de escala de subgrade e efeitos de longo alcance. A EPA recomenda seu uso para aplicações regulatórias em escalas de dezenas a centenas de quilômetros.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1 Região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ)

Atualmente, na RMRJ, encontra-se a 2ª maior concentração populacional urbana do Brasil (IBGE, 2018). O município do Rio de Janeiro é considerado a 2ª maior mancha urbana no país e um dos maiores centros econômicos e culturais da América Latina com sua área territorial de 1.224,56 km², aumento da taxa de urbanização de 70,7% (IPP, 2005) para 81,47% em 2018 (IBGE, 2018), onde residem 6.320.446 habitantes, sendo 13 milhões somente na capital (IBGE, 2018).

RMRJ é composta por 21 municípios: Rio de Janeiro, Mesquita, Nilópolis, São João de Meriti, Belford Roxo, Duque de Caxias, Nova Iguaçu, Japeri, Paracambi, Magé, Itaboraí, Tanguá, Queimados, Seropédica, Itaguaí, São Gonçalo, Rio Bonito, Cachoeiras de Macacu, Maricá, Guapimirim e Niterói (Figura 3.1).

Entre as 71 regiões metropolitanas (RM) existentes no país, a RMRJ apresenta a segunda maior densidade demográfica, aproximadamente 1.773 hab.km⁻², com alto grau de urbanização (INEA, 2016a), dispendo de 70 % da força econômica do estado e 12,5 % de todos os bens e serviços produzidos no país (INEA, 2010), possuindo a segunda maior concentração de população, de veículos, de indústrias e de fontes emissoras de poluentes do país (INEA, 2016b).

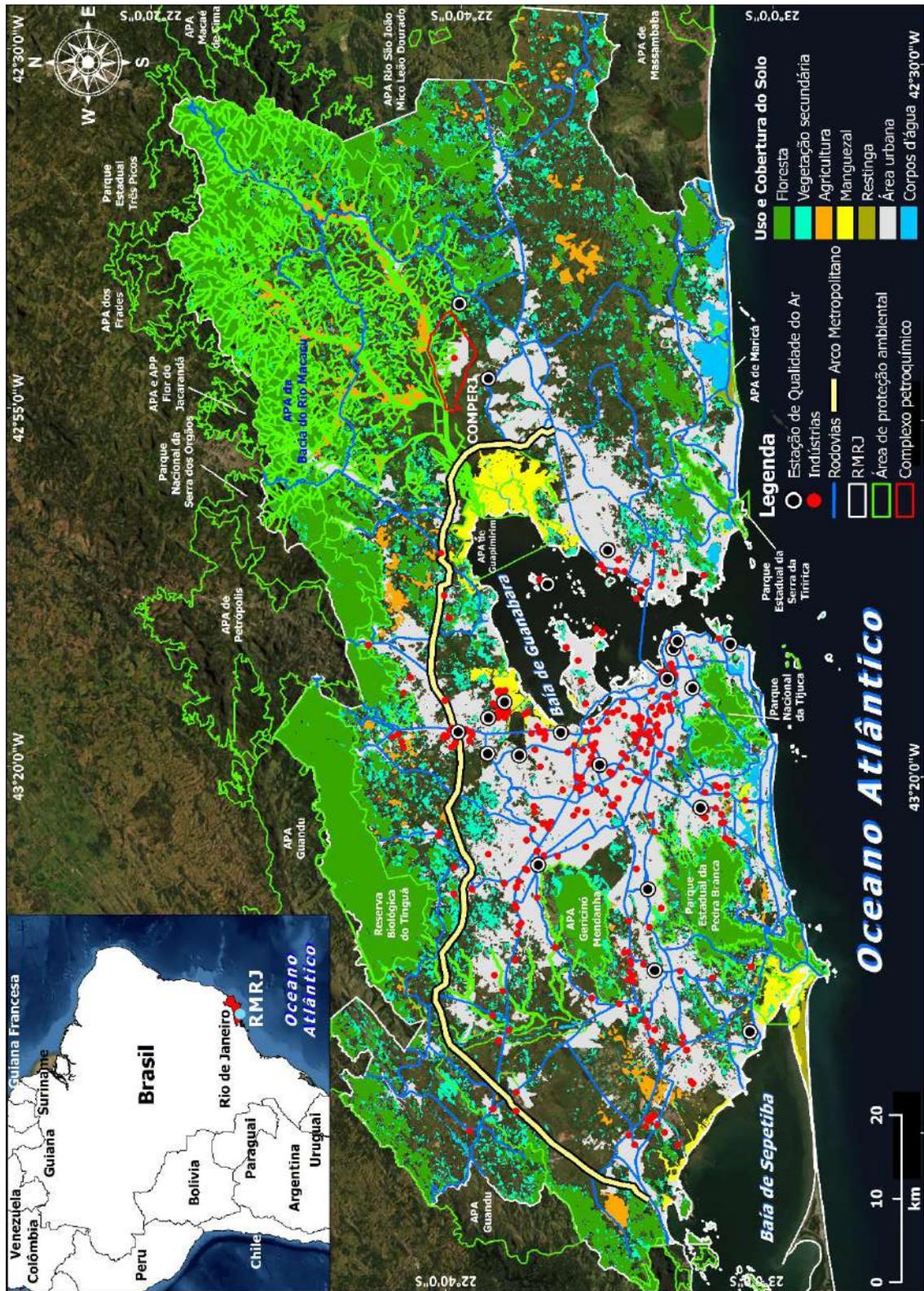


Figura 3.1. Mapa de uso do solo da RMRJ e localização de empreendimentos industriais e estações de monitoramento da qualidade do ar. Fonte: Dados INEA (2017).

Segundo OLIVEIRA (2004) e FARIAS (2012), a topografia da RMRJ é complexa. Interfere no padrão de escoamento atmosférico com elementos que favorecem a redução da velocidade do vento, limitando a circulação de brisas marítimas e terrestres e de baía (OLIVEIRA JÚNIOR *et al.*, 2017). Nesse sentido, contribui para a estagnação dos poluentes (GOIS *et al.*, 2017). Portanto, em termos da qualidade do ar, essa característica fisiográfica atua como barreira física em relação ao transporte realizado pelos ventos predominantes e, conseqüentemente, à dispersão de poluentes atmosféricos (SILVEIRA *et al.* 2020).

Em termos econômicos, predominam os setores de serviços e industrial. Destaque é feito para dois municípios, Niterói e São Gonçalo, que estão entre os seis (6) maiores valores de produto interno bruto (PIB) do estado. Somente a cidade do Rio de Janeiro responde por 50% do PIB estadual e por 69% do PIB da RMRJ (IPEA, 2012).

Com base no relatório por municípios do sistema ASPA/AGROGEO - 2018 (EMATER, 2018), cinco (5) cidades apresentam a maior produção agrícola do estado, que correspondem a 8,66% de sua produtividade, com faturamento que atinge 42% da arrecadação bruta. Os municípios de Duque de Caxias, Magé, Guapimirim, São Gonçalo, Itaboraí e Maricá correspondem a 4,29% da produtividade do estado e perfazem 3,54% do faturamento bruto (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Compilação do censo da produção agrícola dos cinco principais municípios do estado do Rio de Janeiro e dados da produção dos municípios da região leste da RMRJ.

Ranking no	MUNICÍPIOS	Nº PRODUTORES	PRODUÇÃO COLHIDA (t)	ÁREA COLHIDA (ha)	PREÇO (R\$/KG)	PRODUTIVIDADE DE (t/ha)	FATURAMENTO O BRUTO (R\$)	% Produtividade municipal/Estado	% faturamento municipal/Estado
5º municípios do Estado do Rio de Janeiro com maior faturamento e produtividade (t/ha)									
1	Teresópolis	5.180	185.552,82	6.667,52	1,4682	27,83	272.431.534,00	1,50	12,60
2	São Francisco de Itabapoana	2.580	893.670,00	24.931,50	0,2873	35,85	256.783.100,00	1,93	11,88
3	Nova Friburgo	3.005	75.735,65	2.430,15	2,0029	31,17	151.694.163,00	1,68	7,02
4	Sumidouro	4.266	84.116,70	3.700,15	1,5723	22,73	132.257.592,00	1,22	6,12
5	Campos dos Goytacazes	2.427	1.316.244,00	30.449,00	0,0777	43,23	102.253.900,00	2,33	4,73
Região Leste - Bacia Aérea IV								8,66	42,34
15	Duque de Caxias	197	14.065,37	866,86	2,2304	16,23	31.370.973,00	0,87	1,45
26	Magé	653	12.541,95	1.091,45	1,7031	11,49	21.359.955,00	0,62	0,99
41	Guapimirim	186	9.693,55	912,3	1,1501	10,63	11.148.365,00	0,57	0,52
44	São Gonçalo	348	6.160,56	316,32	1,4051	19,48	8.655.932,50	1,05	0,40
61	Itaboraí	184	1.984,50	155,8	1,4338	12,74	2.845.400,00	0,69	0,13
70	Maricá	52	712,1	77,83	1,5698	9,15	1.117.885,00	0,49	0,05
	ESTADO	54.789	3.965.240,61	139.229,11	0,5452	1856,62	2.161.962.154,50	4,29	3,54

Fonte: EMATER (2018)

A dinâmica do crescimento urbano da RMRJ é evidenciada no estudo de RODRIGUES (2011), cujos dados estão compilados na Tabela 3.2 e na Tabela 3.3, que mostram a evolução da mancha urbana entre as décadas de 1970 e 2018, seguindo na direção leste e oeste da RMRJ, mediante uso de imagens Landsat5 e Landsat8 obtidas no portal do INPE para as datas de 03 de maio de 1984 e 04 de maio de 2018 respectivamente, tratadas por meio do código computacional QGIS (SILVEIRA *et al.*, 2020). As imagens foram pré-processadas usando a máscara de contorno da RMRJ do portal do INEA para recortar o arquivo matricial (*raster*). Em seguida, foram aplicadas as correções geométricas e atmosféricas (radiométricas), sucedidas por classificação visual das áreas antropizadas, com registro da ocupação nos anos entre maio de 1984 e maio de 2018.

Pode-se observar que a expansão da região metropolitana do Rio de Janeiro ocorreu, principalmente, na direção leste e oeste, onde ainda há os remanescentes de manguezal da região (Figura 3.2).

Nos últimos anos, ocorreu alta taxa de urbanização, reduzindo a cobertura vegetal, tanto nativa como reflexo da ocupação agrícola, sendo que a atividade agrícola passou a sofrer a pressão dos altos custos do setor imobiliário da RMRJ, considerado a mais valorizado do Brasil e da América Latina (FIPE/FipeZap, 2019) (Figura 3.3).

Tabela 3.2. Evolução da mancha urbana na RMRJ no período 1880 - 2018.

Década	Área (km²)
1880	123,60
1930	253,96
1970	843,39
1980	990,92
1990	1253,25
2000	1521,70
2010	1569,87
2018	1646,16

Fonte: adaptado e atualizado de RODRIGUES (2011).

Tabela 3.3. Crescimento da mancha urbana na RMRJ no período 1970 - 2018.

Período	Área (km²)	Territorial Area (%)
1970 - 1980	147,53	14,89%
1980 - 1990	262,33	20,93%
1990 - 2000	268,45	17,64%
2000 - 2010	48,17	3,07%
2010 - 2018	76,29	4,63%

Fonte: adaptado e atualizado de RODRIGUES (2011).

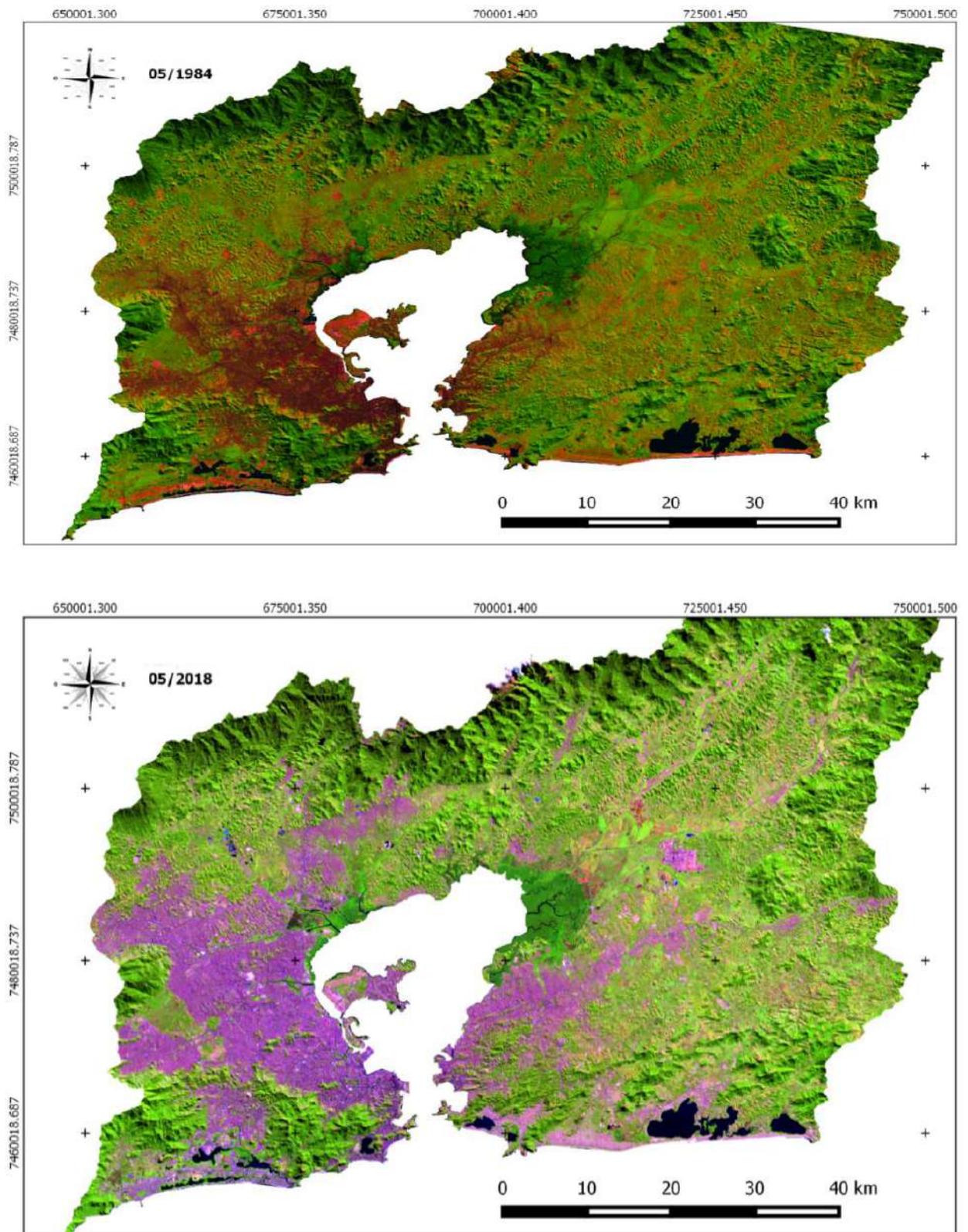


Figura 3.2. Comparação da mancha urbana na RMRJ entre os anos de 1984 (parte superior) e de 2018 (parte inferior). Fonte: SILVEIRA et al. (2020).

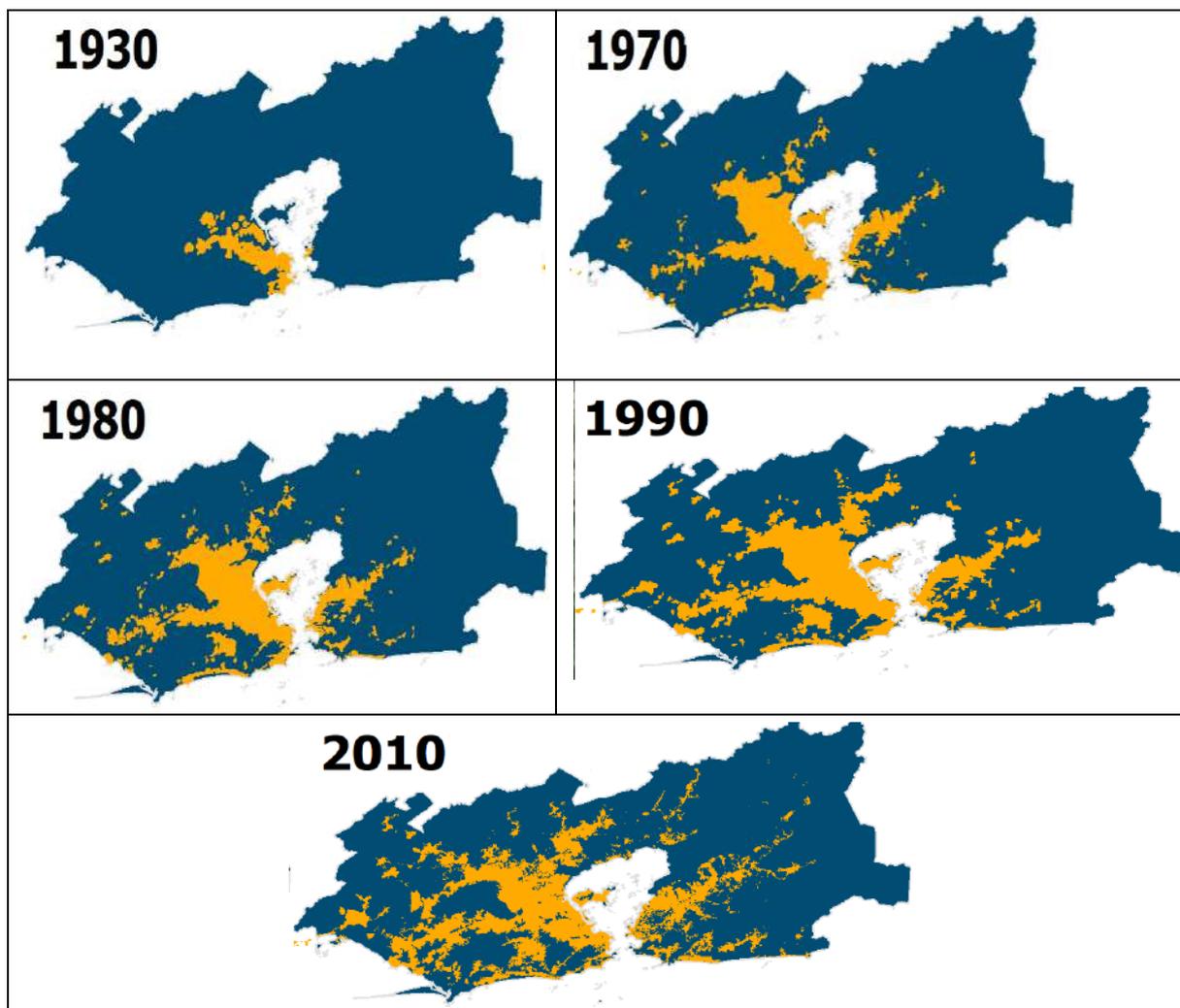


Figura 3.3. Evolução da mancha urbana da RMRJ na década de 1930 a 2010. Fonte: editado por OLIVEIRA (2014); edição dos anos de 1930 e de 1970 com suporte do ARGIS.

De forma conjunta, o aumento da população, a pressão imobiliária e o alto custo dos serviços e das mercadorias, bem como a ausência de ofertas de emprego, são fatores sociais que levam à migração de parte da população para ocupar áreas com “vazios demográficos” e com custos habitacionais menos elevados (CORREIA FILHO *et al.*, 2019).

Todavia, em vez de uma ocupação para a promoção de atividades rurais, observa-se, a partir das imagens, que ocorreu a urbanização de áreas rurais, principal fator que promoveu a descaracterização das zonas de produção agrícola. e, assim, criaram-se cenários tipicamente urbanos.

Ainda que o foco do estudo seja a RMRJ, observa-se, na literatura, que o mesmo processo ocorreu em outras RM's brasileiras, como, por exemplo, no litoral norte de São

Paulo (MARANDOLA JÚNIOR *et al.*, 2013), Campinas (BERNARDINI, 2018); Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) (INPE, 2011) e na Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH) (TUBALDINI e RODRIGUES, 2000; COSTA e PEIXOTO, 2007; Agência de Desenvolvimento da RMBH, 2016).

Considerando a influência que a topografia exerce nas condições meteorológicas de cada região, a FEEMA dividiu a RMRJ em quatro sub-regiões (Figura 3.4), notadamente bacia aérea I (BAI), bacia aérea II (BAII), bacia aérea III (BAIII) e bacia aérea IV (BAIV), adotando o conceito de OLIVEIRA (2004, p70), ou seja “*uma bacia aérea, embora o nome sugira um volume da atmosfera, é uma área cujo relevo, delimitado por uma cota altimétrica mínima, dificulta a dispersão de poluentes gerados pelas atividades socioeconômicas*”.

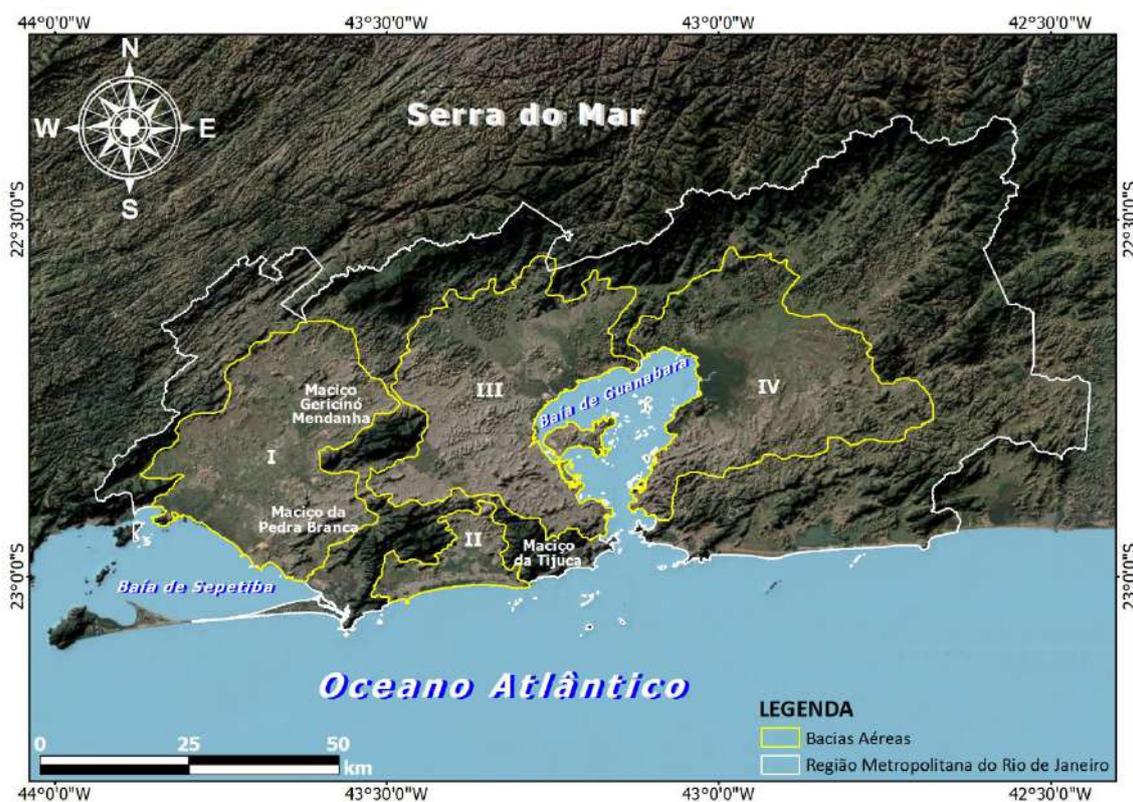


Figura 3.4. Bacias aéreas da RMRJ.

3.1.1 Bacia aérea III

A área da bacia aérea III engloba os bairros da zona norte do município do Rio de Janeiro e municípios da Baixada Fluminense, como Duque de Caxias e Nova Iguaçu. Ocupa uma área aproximada de 700 km².

Caracteriza-se como a bacia aérea de maior densidade populacional e industrial, devido ao processo histórico de ocupação, e apresenta as maiores violações em relação aos índices de qualidade do ar.

Margeando essa bacia aérea, encontra-se o maciço da Floresta da Tijuca.

3.1.1.1 Área de floresta ombrófila densa no Parque Nacional da Floresta da Tijuca

O Parque Nacional da Tijuca (PNT) constitui-se uma unidade de conservação dividida em quatro (4) áreas principais (Floresta da Tijuca, Serra da Carioca, Pedra Bonita/Pedra da Gávea e Pretos Forros/Covanca), conforme mostra a Figura 3.5, com um total de 3.953 ha e situado no coração metropolitano da cidade do Rio de Janeiro.

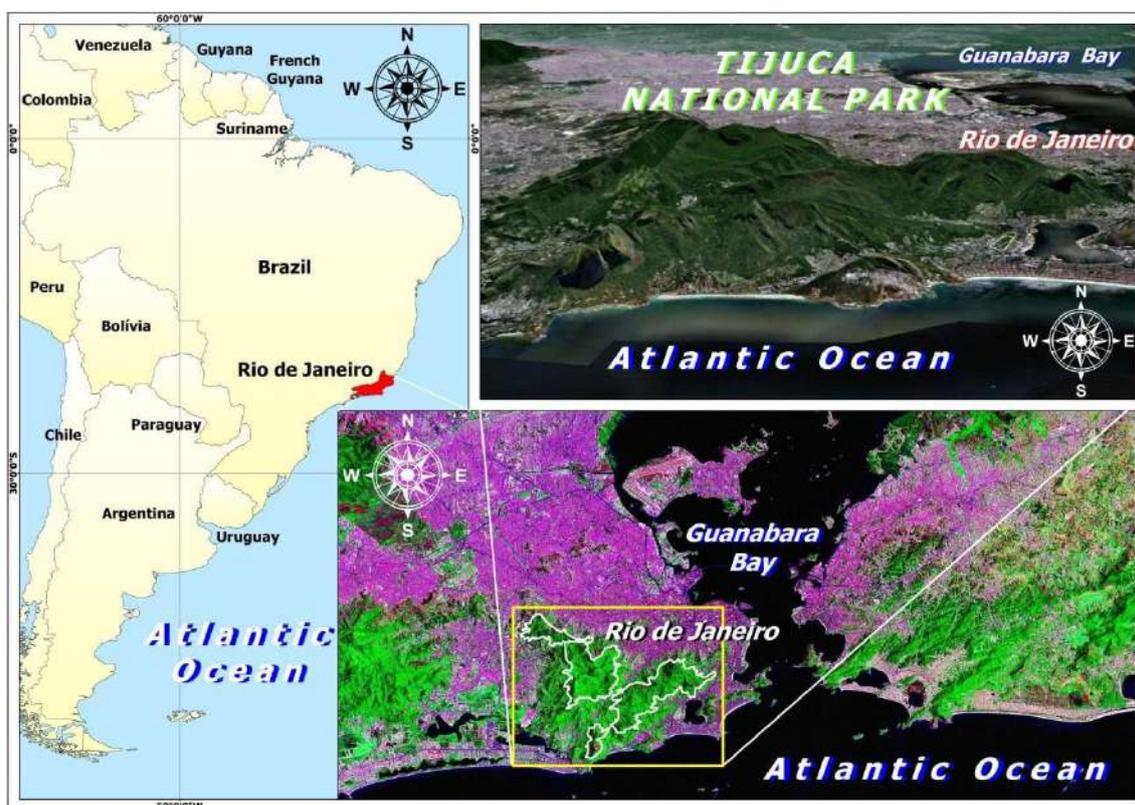


Figura 3.5. Enquadramento geográfico do Parque Nacional da Tijuca.

Historicamente, a área atual do PNT esteve recoberta por densa floresta em seu estado original, permanecendo intocada até meados do século XVII, quando a demanda por extração de madeira para a transformação em lenha e carvão se iniciou, acompanhando o início da indústria canieira. À extração de madeiras, somaram-se outras atividades agrícolas, destacando-se o café e o cultivo de plantas frutíferas, tendo ambas coexistindo na área até fins do século XIX.

Estende-se por aproximadamente 12.000 ha em área planimétrica, sendo que esse número sobe para quase 14.000 ha em superfície real, com altitudes variando de 40m (cota considerada para individualização do maciço) a 1.021 m (Pico da Tijuca). Essa formação montanhosa é drenada por bacias hidrográficas que desaguam nos reservatórios da baía da Guanabara, nas lagoas costeiras ou diretamente no Oceano Atlântico, formando três subsistemas hidrográficos.

A região possui clima tropical de altitude (Cf, Koppen), pluviosidade média anual entre 2.000 e 2.500 mm (podendo variar de 1.300 a cerca de 3.000 mm anuais, segundo dados da estação Capela Mayrink, com eventos mais extremos de chuva no verão. As temperaturas variam entre 19 °C em junho (média mínima) e 25 °C em fevereiro (média máxima), com média anual de 22 °C.

Por sua intrínseca relação com o ambiente urbano, mesmo após a criação da Unidade de Conservação de Proteção Integral, o maciço sofre constantes distúrbios perceptíveis e outros não visíveis ou mesmo ainda não bem descritos pela ciência, como o efeito da poluição atmosférica sobre a vegetação, assim como o efeito associado dessa poluição antrópica à emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) emitidos pela flora.

De acordo com DIAS e COELHO (2011), que mapearam o uso do solo na área interna e no entorno da área do Parque Nacional da Tijuca e analisaram a cobertura de gramíneas ao longo de uma série temporal, identificou-se que, como esperado, a cobertura florestal apresentou-se bem preservada e cobrindo a maior parte do PARNA. Já nas áreas externas ao Parque Nacional da Tijuca, verificou-se uma grande heterogeneidade na distribuição das classes de uso e cobertura. Enquanto as vertentes sul e leste do maciço permanecem, em grande parte, cobertas por floresta, as vertentes norte e oeste abrigam um complexo mosaico. Esse fato pode ser atribuído a fatores como ocupação humana mais antiga, densa e desordenada, maior exposição à poluição industrial e maior insolação na vertente norte (subsistema hidrográfico da baía de Guanabara) (COELHO NETTO, 2005).

Contudo a denominação da classe de floresta é reducionista, uma vez que as condições topográficas (vales e montanhas) são complexas, e inúmeras intervenções ocorreram. A estrutura fitossociologia pode variar consideravelmente em cada ponto do PARNA, conforme demonstrado em MATOS (2007), que estudou diferentes áreas dentro da floresta da Tijuca e calculou baixa similaridade florística, utilizando o índice de Jacard, indicando significativas distinções florísticas entre as áreas.

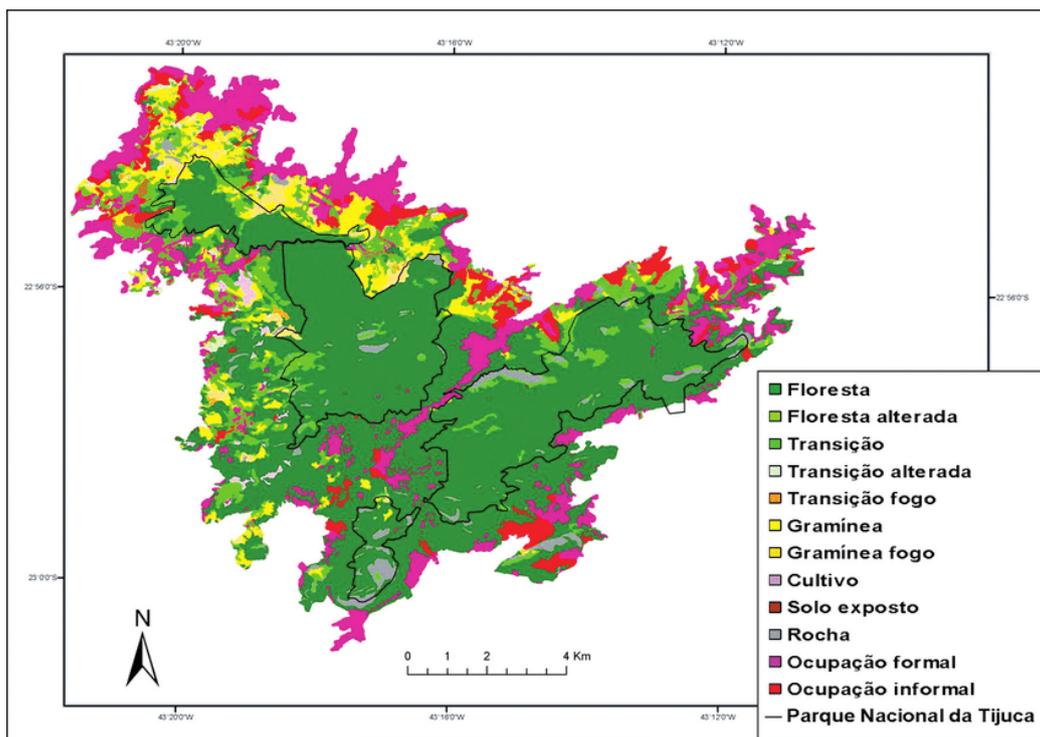


Figura 3.6. Classes de uso e cobertura do solo no maciço da Tijuca. Fonte: DIAS E COELHO (2011).

3.1.2 Bacia aérea IV

A região é composta pelos municípios de Magé, Guapimirim, São Gonçalo, Itaboraí, Cachoeiras de Macacu, Tanguá, Rio Bonito, Niterói e Maricá, com destacada produção agrícola familiar, áreas urbanas consolidadas e com áreas de expansão sobrepondo as áreas rurais

A região de estudo faz parte da bacia aérea IV, com área aproximada de 830 km², sendo atualmente a bacia aérea com menor densidade urbana e industrial, embora seja uma região de expansão do setor petrolífero somada com áreas de expansão residencial, que, com a construção do COMPERJ, deverá alterar as emissões dos poluentes atmosféricos locais, contribuindo para alterações ambientais e na qualidade do ar na região, além de outros impactos (FARIAS, 2017)

A região leste da RMRJ possui ocupação urbana altamente densa nos municípios com maior desenvolvimento econômico e populacional, apresentando densidade que varia de baixa a média nas cidades menos desenvolvidas. Dados do IBGE (2017) mostraram que a população atual da região abrange 2,3 milhões de habitantes distribuídos pelos 9 municípios que a compõe.

Os principais remanescentes de vegetação existente são os manguezais protegidos pela APA de Guapimirim e pela Estação Ecológica da Guanabara.

Apesar da forte ocupação, possui uma área total de manguezais, localizados principalmente ao norte da baía de Guanabara e na região de Guaratiba, abrangendo área de 97,2 km², o que representa 5,2% da área total de remanescentes verdes do Grande Rio (ZEE/RJ, 2010).

3.1.2.1 Área de manguezal da APA de Guapimirim

Atualmente, os manguezais da RMRJ são circundados pelas principais rodovias do estado: BR-101, BR-040 e BR-493, que está em fase de duplicação. Somada a essas duas fontes emissoras e de alto potencial de impacto, ao redor da área, há os maiores centros de petroquímicos e futuramente a instalação do COMPERJ.

Como forma de compreender e diagnosticar sintomas apresentados pelas espécies de mangue que ocorre na APA de Guapimirim é fundamental a realização de experimentos controlados simulando a atmosfera rica em ozônio analisando os efeitos sobre as mudas para posterior avaliação em campo.

A Estação Ecológica da Guanabara e a Área de Proteção Ambiental de Guapimirim foram criadas respectivamente em 2006 e 1984 e possuem área de 138,25 km². Protegem o maior remanescente de manguezal da região Metropolitana do Rio de Janeiro.

No entorno das unidades de conservação (UCs), os municípios concentram grande atividade industrial, inclusive unidades potencialmente poluidoras, muitas situadas às margens da baía. São exemplos a Refinaria Duque de Caxias – REDUC – da Petrobrás.

A APA de Guapimirim é influenciada pela rede hidrográfica da baía de Guanabara (RHBG), principalmente através da água. Por um lado, tem-se a água da baía, com toda a sorte de resíduos oriundos de sua área de drenagem, enquanto, por outro, tem-se a água doce dos rios que nela desaguam. Os maiores rios de toda a RHBG despejam diretamente no manguezal tudo que trazem de montante, na forma de lixo, esgotos e mesmo espécies exóticas de peixes (ICMBIO, 2001).

O plano de manejo da Unidade (ICMBIO, 2001) cita que, dentre os processos antrópicos desenvolvidos a partir da ocupação portuguesa, sob o ponto de vista de uma história socioambiental desse território, ocorreram, entre os anos 1500 e 1700, as plantações de cana e engenhos de açúcar e aguardente, a “cultura do barro” (que permanece até hoje), que explorava as jazidas de tabatinga locais, usando a tecnologia e a mão-de-obra indígena em aldeamentos jesuíticos ou nos próprios engenhos.

Posteriormente, entre 1700 e 1870, a região passa pelo crescimento econômico, principalmente como caminho de comércio flúvio-terrestre, primeiro para o ouro das Minas Gerais, e depois para o café, no sentido que se permitisse o escoamento desses produtos até poderem chegar ao porto do Rio. Os imponentes casarios e construções coloniais da época encontram-se, hoje, com raras exceções, em estado de deterioração (ICMBIO, 2001).

A partir de 1830, inicia-se um ciclo de febres palustres, conhecido como tempos de febre de Macacu, que periodicamente inviabiliza a ocupação humana, provocando o despovoamento da região. A primeira delas atinge o lugarejo de São José, no baixo vale do Macacu, na primeira metade do século XIX. Depois será a vez de Visconde de Itaboraí/Itambi e, já no final do século, Magé. Toda a região do entorno da APA atual sofre um profundo despovoamento, que perdurará até a década de 30 a 40 do século XX (ICMBIO, 2001). Durante essas duas décadas, o poder público federal, instalado na capital do Brasil, na época a cidade do Rio de Janeiro, promove grandes obras de saneamento e retificação de cursos de rios em toda a área.

Tendo em vista que se trata de uma bacia hidrográfica de bom porte, com aproximadamente 3.000 km² de área de drenagem e 120 m³/s de vazão total, tais obras envolveram modificações nos sistemas abióticos e bióticos locais ainda não totalmente estudados em suas recíprocas consequências. No entanto, por outro lado, essa intervenção aplainou o caminho para o processo de urbanização que se alastrava com a transformação da economia carioca e fluminense por meio da implantação progressiva de grandes, médias e pequenas indústrias de diversos ramos.

Os acidentes de 1975 e de 2000, que resultaram em grandes volumes de óleo despejados na baía de Guanabara, são exemplos das ameaças existentes. Os manguezais da APA de Guapimirim não foram diretamente atingidos nessas ocasiões, mas continuam vulneráveis a eventos dessa natureza (ICMBIO, 2001).

Atualmente, as duas unidades abrigam áreas de manguezais preservados e outras áreas em processo de regeneração natural ou de replantio.

Com base na descrição do plano de manejo (ICMBIO, 2001), que realizou a classificação do uso do solo e cobertura vegetal da APA Guapimirim através do método de classificação supervisionada de máxima verossimilhança, obtiveram-se as 14 classes apresentadas na Tabela 3.4, descritas a seguir com base na classificação apresentada no plano de manejo da APA de Guapimirim (ICMBIO, 2001).

- Áreas de Manguezal Preservado

A classe representa as feições de mangue de domínio das três espécies arbóreas principais (*Rizophora mangle*, *Avicenia schaueriana* e *Laguncularia racemosa*) que ocupam, preferencialmente, regiões da franja e da mesozona, com árvores que chegam a alcançar altura entre 8 e 15 metros, DAP (diâmetro na altura do peito) entre 7,5 a 25 centímetros e densidade de 23 a 55 indivíduos por hectare.

A classe apresenta dossel irregular, onde é comum identificar bosques ou árvores isoladas de *Avicenia* sp. de até 18 m de altura e 41 cm de DAP.

- Áreas de Manguezal Regenerado

A classe corresponde a feições de domínio das três espécies arbóreas que, hoje, ocupam áreas anteriormente desmatadas. Apresentam altura média entre 5,5 e 7,0 m, DAP, entre 5 e 7 cm, e densidade variando entre 75 e 85 indivíduos por hectare, apresentando alta densidade, dossel mais ou menos regular e pouco solo exposto aparente.

- Áreas de Manguezal em Regeneração

A classe corresponde a feições com predomínio de uma ou outra espécie arbórea, ocupando áreas de manguezal desmatado mais recentemente. As espécies apresentam indivíduos com altura média entre 3,0 a 3,8 m, DAP entre 2,5 e 3,0 cm e densidade variando entre 175 e 195 indivíduos por hectare, apresentando densidade muito alta, dossel regular e nenhum solo exposto aparente.

- Áreas de Manguezal Alterado 1

Seções do manguezal ocupadas por espécies invasoras, principalmente *Hisbicus pernambucensis*, *Achrosticum aureum* e gramíneas. Apresentam substrato alterado e solo exposto evidente.

- Áreas de Manguezal Alterado 2

Feições arbustivas esparsas, gramíneas, água e solo exposto.

- Áreas Manguezal Alterado 3

Seções totalmente ocupadas por gramíneas, somente alcançadas por grandes marés.

- Áreas de Manguezal Residual

Seções do manguezal com domínio de uma ou outra espécie arbórea que ficaram isoladas da massa contínua do mangue devido às atividades de uso agropastoril.

Outras classes de uso de solo também foram descritas como solo exposto, campos alagados, culturas temporárias, áreas urbanizadas e água, conforme mostram a Tabela 3.4

e as Figuras 3.7. Utilizando-se o drone para registro de imagens aéreas, apesar da área parecer uniforme, é possível observar diferenças sutis na paisagem (Figura 3.8).

Tabela 3.4. Área das classes de uso do solo na APA de Guapimirim.

Classes	Área (ha)	%
Manguezal Preservado	1672	12,09
Manguezal Regenerado	1003	7,26
Manguezal em Regeneração	927	6,7
Manguezal Alterado 1	817	5,91
Manguezal Alterado 2	533	3,86
Manguezal Alterado 3	918	6,64
Manguezal Residual	612	4,43
Solo Exposto	148	1,07
Capoeira	43	0,31
Cultura 1	683	4,94
Cultura 2	308	2,23
Campo Inundado	96	6,94
Área Urbana	91	0,66
Água	172	1,25

Fonte: ICMBIO (2001)

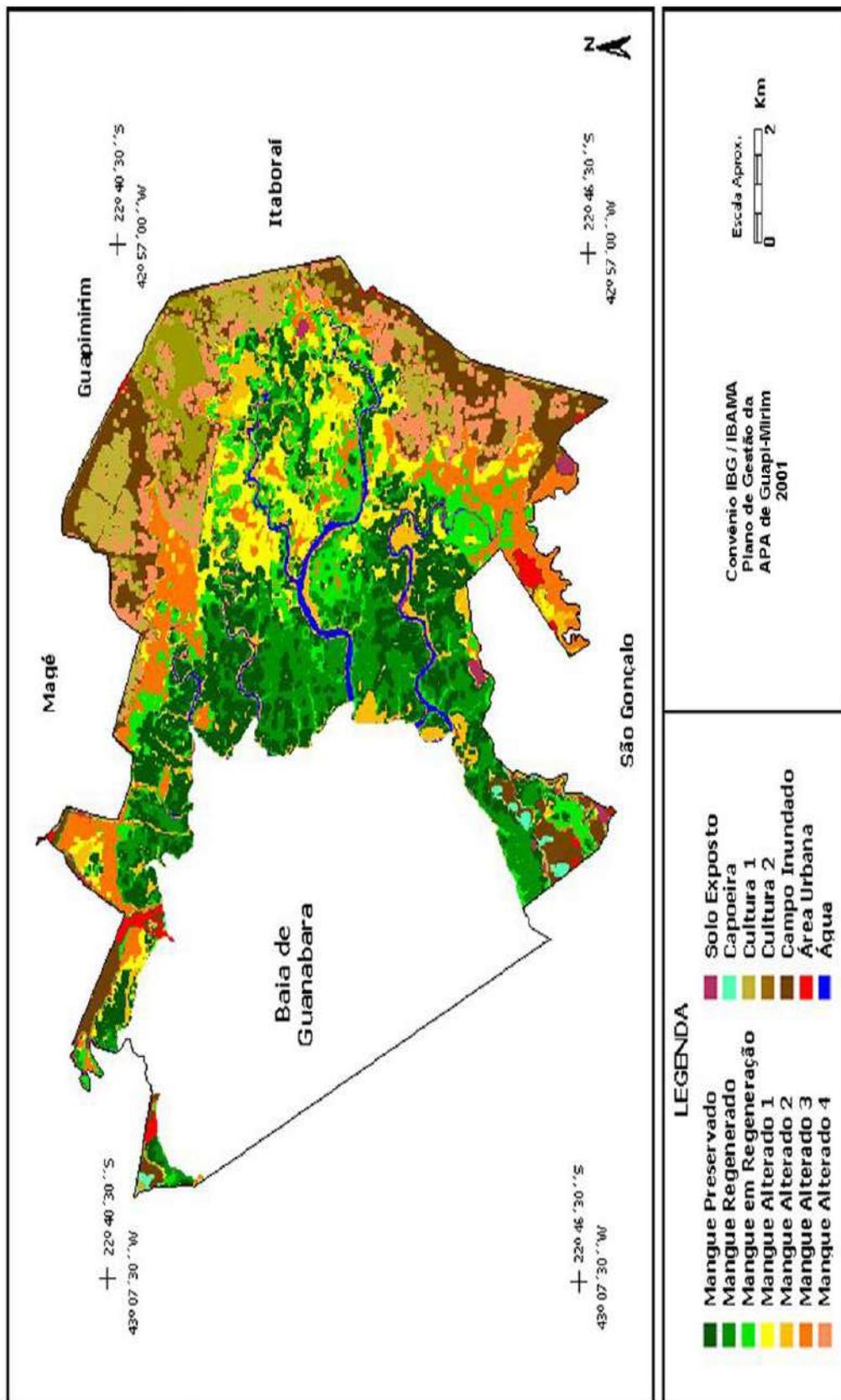


Figura 3.7. Classificação do uso do solo apresentado no Plano de Manejo da APA de Guapimirim. Fonte: ICMBIO (2001).

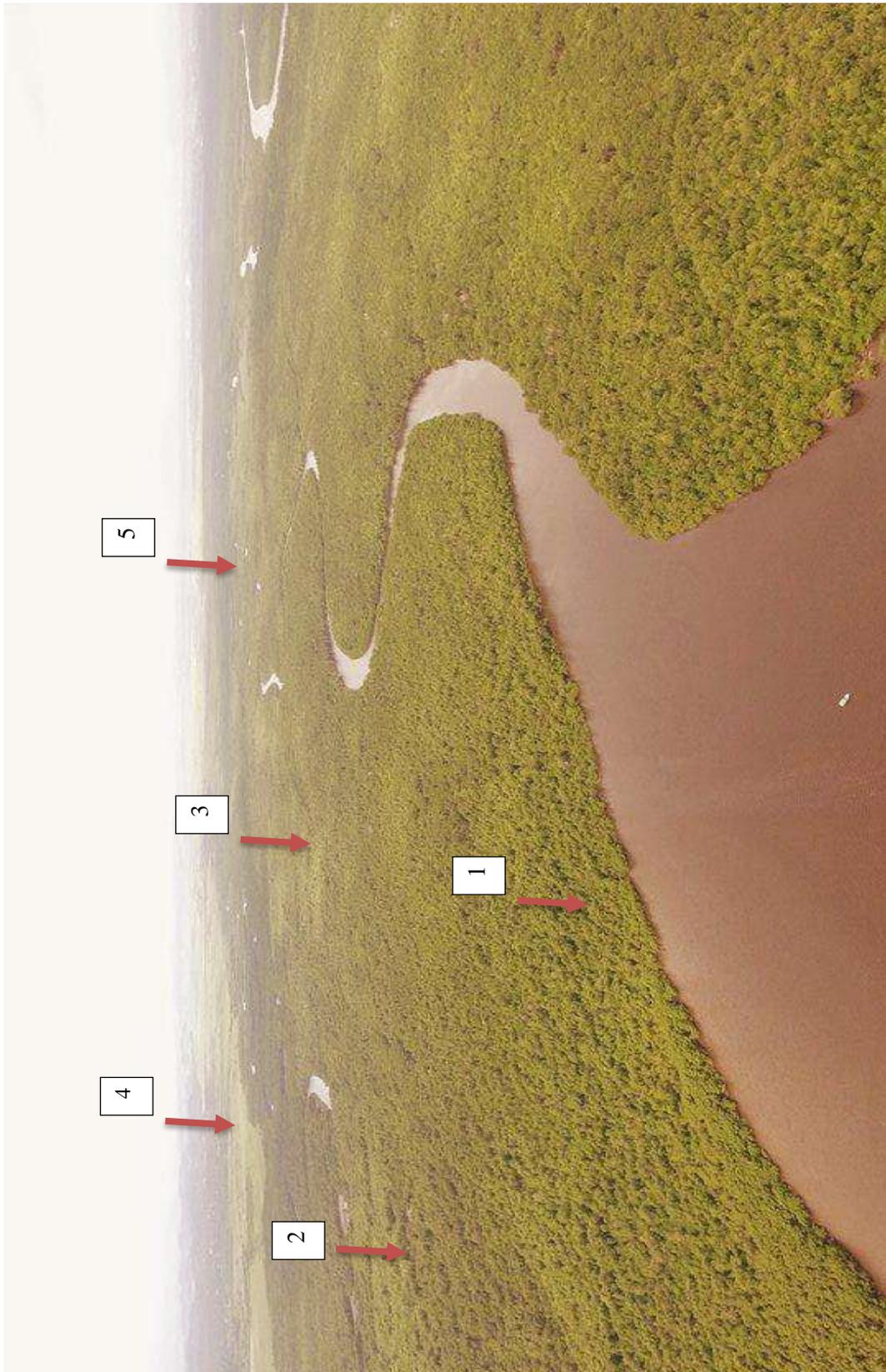


Figura 3.8. Fotografia aérea feita com drone da APA de Guapimirim na direção da Baía de Guanabara para o interior da APA. 1 – Manguezal regenerado; 2 – Manguezal preservado; 3 – Manguezal alterado 1; 4 – Manguezal alterado 3; 5 – Manguezal em regeneração. Fonte: Foto de Paulo Vitor Braga (2016).

CAPÍTULO 4. METODOLOGIA

O presente capítulo busca estruturar os procedimentos que serão empregados na composição do arcabouço metodológico da tese com vista a atender o objetivo geral, decomposto em um conjunto de objetivos específicos apresentados no capítulo introdutório. A Figura 1.2 contempla a abordagem metodológica com sua articulação mais geral. Nesse sentido, conceberam-se o suporte de bancos de dados geográficos, de qualidade do ar e de emissão do COVs em áreas de floresta e de mangue. Essas bases foram empregadas com dados coletados em experimentos controlados e na literatura para elaboração de mapas e análises espaciais diversas e para diagnóstico de qualidade do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro.

Mais especificamente, a ordem de apresentação obedece o seguinte escopo: (i) caracterização da área de estudo e exposição dos dados e informações geográficas de uso e ocupação do solo; (ii) dados meteorológicos e de qualidade do ar; (iii) escolha e configuração dos modelos WRF/MEGAN/CALPUFF para a área de estudo; (iv) planejamento e organização dos experimentos em campo para coleta de COV. Em seguida, após o tratamento dos dados, foi organizado um experimento para avaliar o efeito do ozônio em mudas das espécies de plantas que ocorrem na área de estudo.

4.1 Caracterização meteorológica, dispersão dos precursores e qualidade do ar nas bacias aéreas III e IV

Inicialmente, para descrever e identificar o histórico de violações da concentração de ozônio ao redor das duas áreas alvos deste estudo, foram escolhidas, para análise, as estações automáticas de qualidade do ar sob a gestão do INEA e SMAC (Figura 4.1).

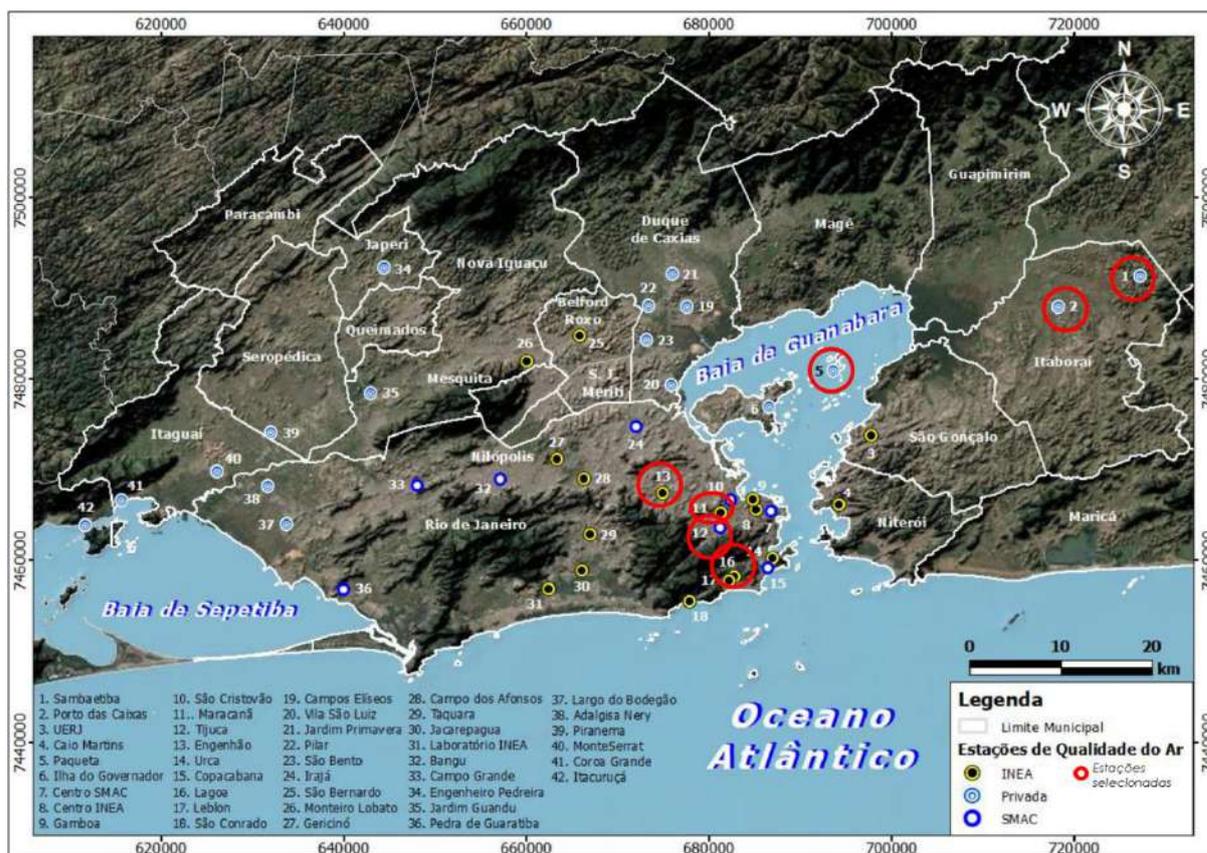


Figura 4.1. Estações de monitoramento da qualidade do ar utilizadas no estudo.

Foram obtidos os dados de medição horária da concentração de ozônio no período de janeiro/2010 até novembro de 2018 da base do INMET, registrados pelas estações que circundam a APA de Guapimirim, notadamente Porto das Caixas, Sambaetiba e Paquetá. A estação UERJ São Gonçalo foi excluída da análise, devido a inconsistências ou ausência de registros de dados por longos períodos (> 3 dias). Para avaliar a concentração de ozônio ao redor da Floresta da Tijuca, foram escolhidas as estações da bacia aérea III: Tijuca, Maracanã, Engenheiro e Lagoa.

A estação instalada na APA de Guapimirim não monitora compostos poluentes atmosféricos. Então foram analisados os dados de qualidade do ar das estações nas vizinhanças da unidade de conservação.

4.2 Dispersão dos precursores para formação do O₃

A rosa dos ventos é uma ferramenta gráfica de análise vetorial, que permite representar a estatística da direção e da intensidade do vento em um determinado intervalo de tempo. É um instrumento fundamental para a avaliação dos padrões da circulação

atmosférica horizontal de um determinado local. Por meio dela, pode-se observar a frequência e a intensidade dos ventos em uma dada direção.

Para analisar a direção dos precursores formadores de O₃ nas bacias aéreas III e IV, foram obtidos os dados da concentração de NO e NO₂ das estações de Porto das Caixas, Sambaetiba, Paquetá e Tijuca para o período de 3 a 7 de dezembro de 2012. Elaboraram-se as rosas do vento através do código computacional *gratuito Lakes Environmental WRPLOT View Freeware* (WRPLOT, 2011), propiciando a análise climatológica da dispersão dos precursores de O₃. O software usa, como entrada, dados horários de direção e de intensidade dos ventos e do poluente alvo.

4.3 Configuração dos modelos computacionais

Para as simulações realizadas no período de 3 a 7 de dezembro de 2012, coincidente com a campanha de campo para levantamento dos compostos orgânicos voláteis na Floresta da Tijuca, foram utilizados três (3) domínios (Figura 4.2), sendo o primeiro o mais abrangente e de menor resolução espacial, enquanto os outros dois domínios foram formulados de forma aninhada com resoluções espaciais horizontais, decaindo na proporção de 3:1 (Tabela 4.1), tendo em perspectiva que a interação bidirecional (“*two-way*”) entre os domínios fosse realizada com sucesso pelo WRF. A interação bidirecional permite avaliar as consequências dos processos de microescala produzida numa resolução mais refinada a partir da grande-escala (SHAFRAN *et al.*, 2000).

As grades foram aninhadas de forma que o domínio de maior resolução espacial 1 km X 1 km (domínio mais refinado) incluísse toda a RMRJ. O domínio foi centrado na latitude de 22,03307° S e longitude de 44.0254° W, próximo ao aeroporto do Galeão. Todos os domínios foram configurados com 43 níveis da coordenadas sigma na vertical. Nesses domínios, foram utilizados os dados de topografia e dados de elevação do *United States Geological Survey* (USGS), com diferentes resoluções espaciais, conforme a Tabela 4.1. As Figuras 4.3 a 4.5 mostram como o módulo GEOGRID representa, em cada domínio, as categorias de uso do solo utilizadas no modelo WRF por MORAES (2017).

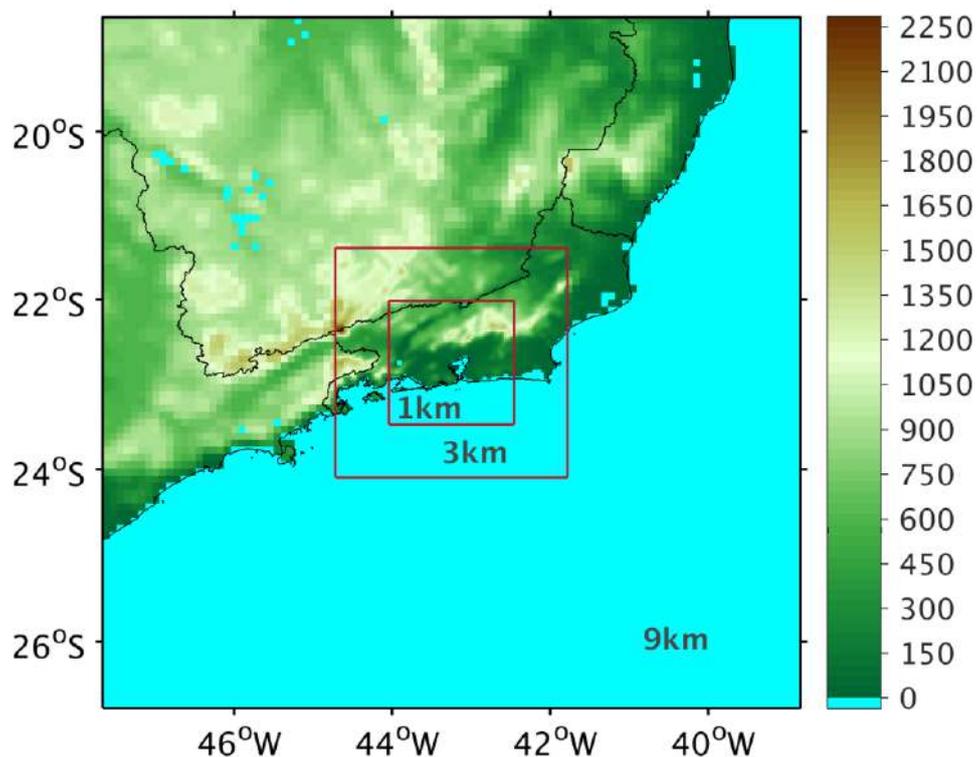


Figura 4.2. Domínios utilizados nas simulações com o modelo WRF.

Tabela 4.1. Características de cada domínio utilizado nas simulações.

Domínios	Características			
	Pontos em x e y	Resolução espacial (km)	Dimensão da grade - (°) (Latitude/Longitude)	Topografia / LULC - USGS (km)
1	46 x 46	9	-24.878 - 20.6618	9
			-45.5574 - 41.0169	
2	76 x 76	3	-23.8487 - 21.6731	1
			-44.4406 - 42.0757	
3	160 x 160	1	-23.1840 - 22.7186	1
			-44.0435 - 42.4624	

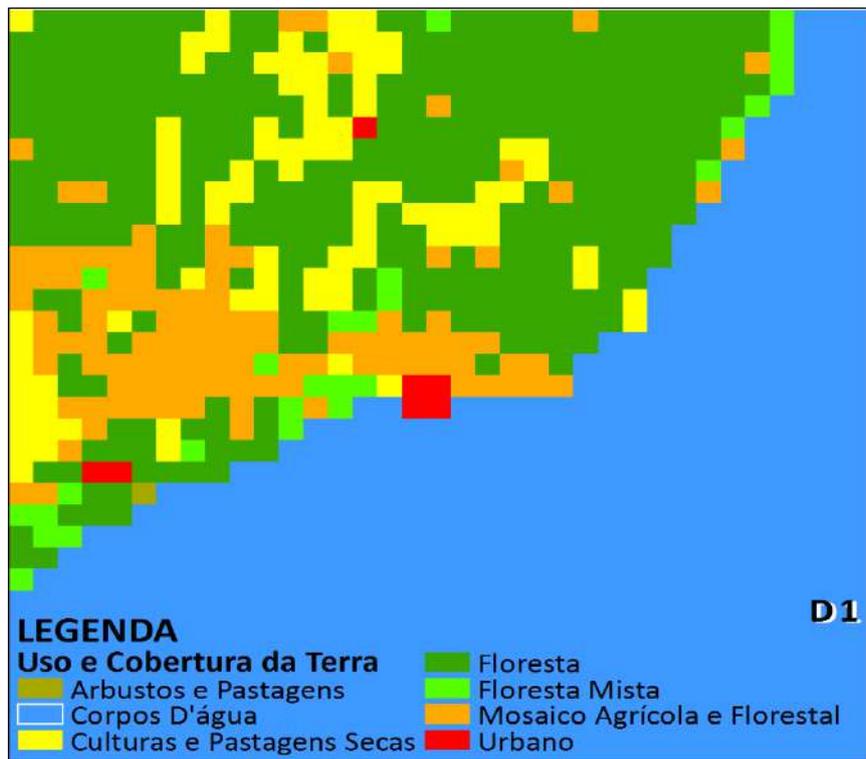


Figura 4.3. Categoria do uso do solo para o domínio 1.

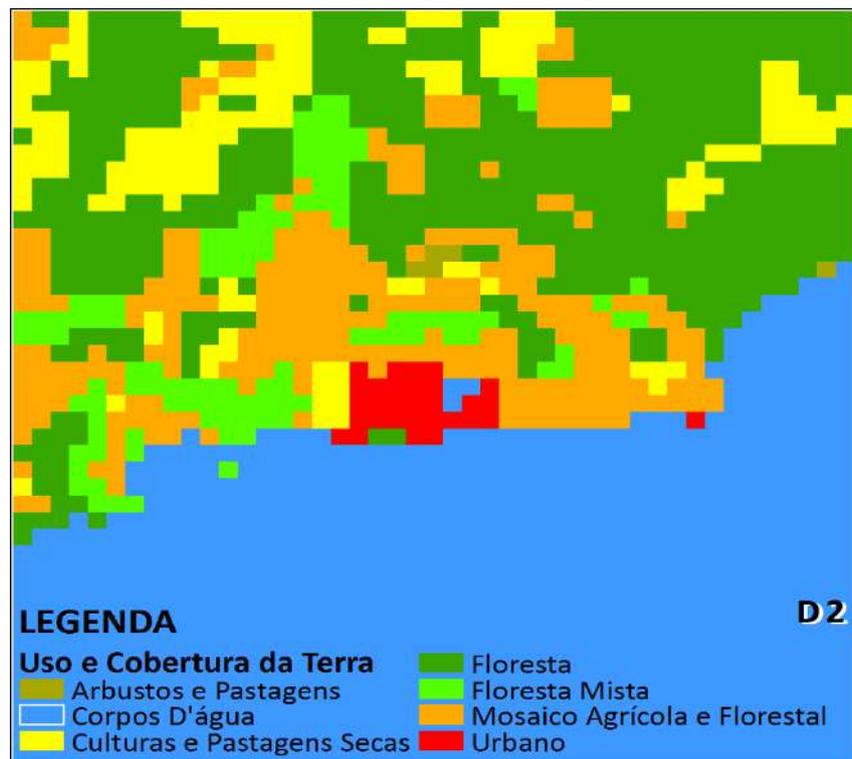


Figura 4.4. Categoria do uso do solo para o domínio 2.

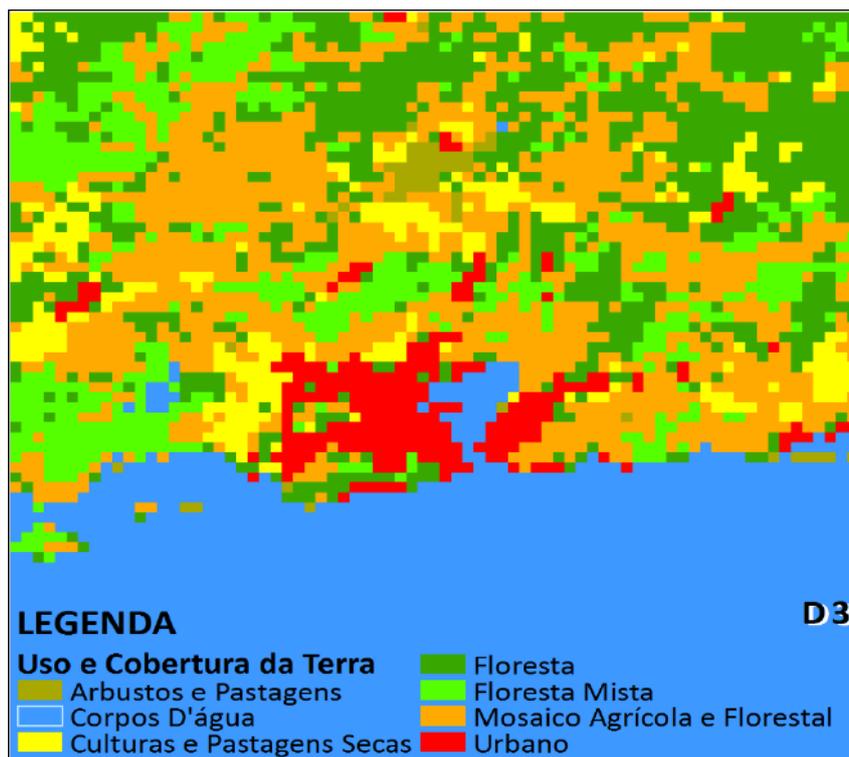


Figura 4.5. Categoria do uso do solo para o domínio 3.

4.3.1 Modelo WRF

O modelo WRF foi inicializado com dados meteorológicos provenientes do modelo global GFS (*Global Forecast System*) e do NCEP (*National Centers for Environment Prediction*). Esses dados são assimilados pelo WRF, com resolução espacial de 0,5° (50km) e uma resolução temporal de 3 horas, tendo, para o horário de 00Z, dados referentes à análise, enquanto, nos horários das 00h, 6h, 12h e 18h, dados referentes à previsão. Essa base de dados fornece as condições iniciais e de contorno para o WRF.

O modelo GFS é inicializado com uma base de dados composta por observações de superfície e altitude recolhidas globalmente. A aquisição dos dados observados é feita pelo *Global Telecommunications System of WMO* (GTS) do Brasil (documentação disponível em <http://www.wmo.ch/web/www/DPS/Annual-TechProgress/1999/Brazil.html>).

4.3.1.1 Parametrizações Físicas

A definição das parametrizações físicas utilizadas nos três domínios dos modelos está na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Configuração das parametrizações utilizadas nas simulações com WRF.

Parâmetros Físicos	Referência
Cumulus	Esquema Kain-Fritsch (Kain,2004)
Microfísica de Nuvens	Esquema WSM5 (Hong <i>et al.</i> , 2004; Hong & Lim, 2006)
Radiação de onda curta	Dudhia (1989)
Radiação de onda longa	Mlawer <i>et al.</i> (1997)
Solo	Modelo de Solo NOAH LSM (Chen e Dudhia, 2001)
Camada Limite Atmosférica	Janjic (1990, 1996, 2000)
Camada de Superfície	Janjic (1996, 2002)

4.3.1.2 Dados meteorológicos e período do estudo

Neste trabalho, em particular, em função do experimento na Floresta da Tijuca, é feita uma síntese dos sistemas sinóticos que atuaram no estado Rio de Janeiro para o período de 3 07 de dezembro de 2012.

Para todo o período estudado, no modelo, foram assimilados os dados meteorológicos de temperatura do ar, temperatura do ponto de orvalho, pressão, velocidade e direção do vento, condições de tempo presente e cobertura de nuvens. As demais cinco estações meteorológicas de superfície são gerenciadas pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), que registram continuamente, em frequência horária, dados meteorológicos, e seis estações da Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica (REDEMET). Os dados são disponibilizados por meio do portal www.inmet.gov.br. Quanto à estação meteorológica de altitude, só existe uma estação na RMRJ cujos dados são disponibilizados gratuitamente. Essa estação está localizada no aeroporto internacional Antônio Carlos Jobim (Galeão), cuja sigla é SBGL (Tabela 4.3 e Figura 4.6).

Tabela 4.3. Estações meteorológicas utilizadas para o sistema de modelagem.

Estação	Tipo	Localização	Responsável
SBGL	Altitude	Aeroporto do Galeão	REDEMET
SBGL	Superfície	Aeroporto do Galeão	REDEMET
SBAF	Superfície	Aérea Campos dos Afonsos	REDEMET
SBRJ	Superfície	Aeroporto Santos Dumont	REDEMET
SBJR	Superfície	Aeródromo de Jacarepaguá	REDEMET
SBSC	Superfície	Aérea de Santa Cruz	REDEMET
ECOLOGIA AGRÍCOLA	Superfície	Seropédica	INMET
MARAMBAIA	Superfície	Marambaia	INMET
VILA MILITAR	Superfície	Vila Militar	INMET
XERÉM	Superfície	Xerém	INMET
FORTE DE COPACABANA	Superfície	Forte de Copacabana	INMET

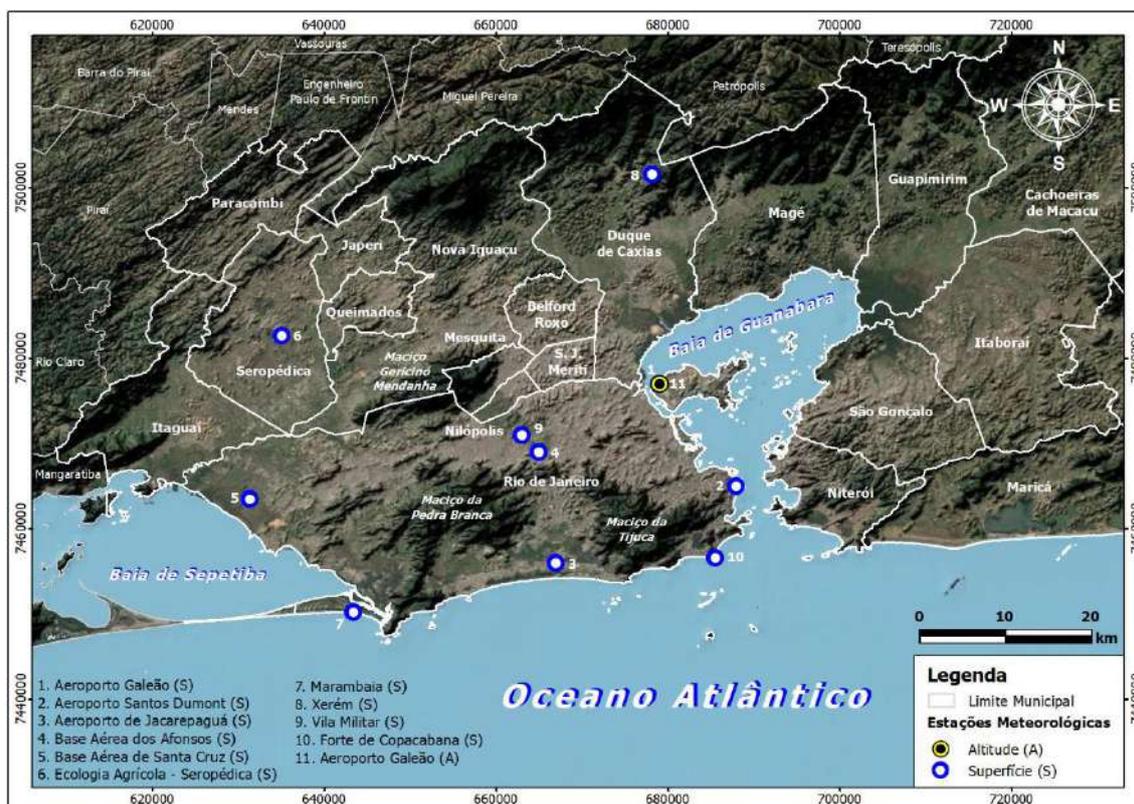


Figura 4.6. Localização das estações meteorológicas utilizadas no sistema de modelagem.

Os índices escolhidos para o trabalho, baseados em EEA (2011), são descritos a seguir, onde “P” representa os valores prognosticados ou simulados pelos modelos, enquanto “O” representa os valores observados.

O coeficiente de correlação (COR) determina qual é a relação linear entre os valores de “P” e do “O”, dada pela seguinte expressão:

$$COR = \frac{Cov(P, O)}{\sigma_P \cdot \sigma_O} \quad (4.1)$$

onde σ_P e σ_O representam, respectivamente, os desvios padrões dos valores prognosticados (“P”) e observados (“O”).

A covariância é dada por

$$Cov(P, O) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_i - \mu_P)(O_i - \mu_O) \quad (4.2)$$

onde n é o número de elementos utilizados no cálculo, e μ_P e μ_O são as médias dos valores simulados e observados. O valor da correlação pode assumir valores de -1 a 1, sendo 1 considerado um valor ótimo.

A raiz do erro quadrático médio (*root mean square error* – RMSE) é a raiz da média quadrática da diferença entre “P” e “O”, sendo que os melhores valores são próximos a zero.

$$RMSE = \left| \frac{1}{n} \sum_i (P_i - O_i)^2 \right|^{1/2} \quad (4.3)$$

O erro absoluto médio (EAM) é a soma dos valores absolutos dos erros. Os melhores valores são próximos de zero. O EAM é expresso como:

$$EAM = \frac{1}{n} \sum_i |P_i - O_i| \quad (4.4)$$

4.3.2 Dados e configuração do modelo MEGAN

Na sequência do estudo, foram feitas estimativas das emissões biogênicas com o modelo MEGAN, apresentando as estimativas de emissões de isopreno e terpenos - os COVs, que correspondem a maior parte das emissões biogênicas, além de serem os compostos mais reativos à formação do ozônio (GUENTHER, 2010). Para as estimativas de emissões de isopreno e terpenos, são apresentados resultados com a base de dados disponíveis (acessíveis para *download*) conjuntamente com o MEGAN, constituindo uma base de dados que foi tratada em programas de Sistema de Informações Geográficas (Quantum GIS/ArcGIS) e por meio do código computacional MATLAB. Nessa nova base de dados, utilizou-se o mapeamento da cobertura vegetal e uso do solo da RMRJ, do Instituto Estadual do Ambiente (INEA) disponível em <http://www.inea.rj.gov.br/Portal/MegaDropDown/EstudosePublicacoes/EstadoAmbie>

nte/index, informação acessível em formato *shapefile* e inserida em conjunto com a grade do modelo MEGAN no sistema SIG. Após seu processamento, o resultado obtido é uma matriz de dados com a porcentagem da cobertura vegetal e uso do solo para cada píxel; logo, o píxel pode ter uma ou mais categorias. A partir desse arquivo, no programa Excel, foram feitas as reclassificações da vegetação e de uso do solo para as categorias de vegetação e área não vegetada. Por fim, um algoritmo (*script*) do *software* MATLAB permite reescrever o arquivo PFTF que contém as informações geográficas com o percentual para cada categoria de uso do solo. Utiliza-se a base original, substituindo e criando um arquivo PFTF atualizado, de acordo com as categorias do modelo MEGAN. Ressalta-se que a base de dados do índice de área foliar e das emissões não foram alteradas. A reclassificação das categorias de vegetação e uso e cobertura do solo estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Categorias de vegetações e uso do solo no estado do Rio de Janeiro (INEA) e categorias de vegetação ou área não vegetada existentes no modelo MEGAN.

Categorias de vegetação e uso do solo no estado do Rio de Janeiro	Categorias de vegetação ou área não vegetada (MEGAN)
Afloramento rochoso	Área não vegetada
Agricultura	Cultivo
Cordões arenosos	Área não vegetada
Dunas	Área não vegetada
Floresta	Ombrófilas
Mangue	Arbusto
Área Urbana	Área não vegetada
Corpos d' água	Área não vegetada
Pastagem	Pastagem
Reflorestamento	Arbusto
Restinga	Arbusto
Salinas	Área não vegetada
Solo exposto	Área não vegetada
Vegetação secundária	Ombrófilas
Áreas úmidas	Área não vegetada

Nos outros domínios, cujas resoluções espaciais são de 9 km, 3 km e 1 km, foram utilizadas as bases de dados disponíveis para executar o MEGAN, bem como para os três (3) domínios, onde é utilizado o mecanismo químico *Carbon Bound* CB05SOA.

4.4 Estimativa da concentração de BCOV em diferentes formações vegetais

Foram selecionadas duas áreas para amostragem dos BCOVs com base na fitofisionomia geral de cada um. A primeira corresponde à área do PARNA na Floresta da Tijuca, que foi escolhida por ser um dos principais e maiores remanescentes de floresta ombrófila densa da bacia aérea III. A segunda área abrange a área de manguezal da APA de Guapimirim que é o maior remanescente existente na RMRJ localizado na bacia aérea IV.

4.4.1 Amostragem de compostos orgânicos voláteis

Para as duas áreas de coleta dos compostos orgânicos voláteis (COVs), foi planejado o uso dos equipamentos LICOR-6400 associado ao MiniRAE de forma a analisar a taxa de emissão por indivíduo de cada espécie. Esse equipamento emite um pulso de radiação similar à energia solar que excita a folha até o ponto de compensação da fotossíntese e captura o gás emitido por um tubo até o MiniRae, que indica, por sua vez, a concentração do composto emitido.

Propunha-se a amostragem do COV em cada área, utilizando um tubo inox vedado com resina Tenax® seletiva ao COV e uso de uma bomba de compressão para concentração das amostras, que, em seguida, foram analisadas utilizando a técnica de cromatografia gasosa.

Contudo, devido a restrições orçamentárias, somente foi possível realizar a amostragem na área do Parque Nacional da Floresta da Tijuca. Diante dessa limitação, optou-se, para a área do manguezal, em utilizar dados secundários disponíveis na literatura no que tange a outras áreas de manguezal que possuem as mesmas espécies e estrutura fitofisionômica similar.

Na sequência, apresenta-se o procedimento experimental adotado para o trabalho.

4.4.1.1 Instrumentos de Amostragem

- Tubos de amostragem + bombas

A amostragem de COVs sobre adsorventes sólidos é um dos métodos mais utilizados em razão da capacidade de reterem uma grande diversidade de compostos com base em uma ampla gama de suportes adsorventes e pela simplicidade do processo de amostragem e precisão do processo de análise.

Foram utilizados tubos de vidro preenchidos com adsorventes sólidos.

Utilizando o trabalho de BARR *et al.* (2003) para reconhecer os compostos emitidos, optou-se pela combinação de alguns adsorventes (Tabela 4.5): tipo I - 350mg da combinação resina Tenax GR35/50 – 350 mg + Carbograph 5TD 40/60; tipo II - 150 g de resina Tenax TA60/80 +170mg Carbotrap 20/40; tipo III - 170 mg Carbotrap 20/40.

Tabela 4.5. Tipos de tubos com combinações de adsorventes sólidos para coletas de COV em diversos ambientes de acordo com o método TO-17 da EPA-1999.

Tipo de cartuchos	Combinação de adsorventes	Faixa de retenção	Recomendado
I	Tenax GR35/50	C6 – C20	COV em ambientes com qualquer UR.
II	Carbotrap com Carbosieve SIII	C3-C12	COV em ambientes com UR maior que 65%
III	Carbotrap C, Carbotrap + Carbosieve SIII	C3-C16	COVs em ambientes com UR abaixo de 65%

*UR- Umidade Relativa

Os tubos foram acoplados a uma bomba portátil de baixa vazão adaptada para bombeamento, onde o volume de ar a ser avaliado é comprimido nas substâncias adsorventes próprias. Na extremidade de cada tubo, é instalado um filtro para reter ozônio e os outros compostos que possam reagir com o COV armazenado.

As bombas elétricas para aspiração de ar garantem os volumes amostrados, desde que a vazão esteja regulada. Utilizou-se uma bomba portátil de ar com fluxo de 200 mL.min⁻¹ por 40 minutos para cada amostra. No total, foram utilizados 33 tubos.

4.4.1.2 Instrumentos para análise

- **Dessorvedor térmico**

A remoção do COV adsorvido nos anteparos sólidos inoculados dentro dos tubos pode ser realizada em altas temperaturas (PICELI, 2005; SILVA, 2010).

Atualmente, os dessorvedores térmicos realizam rotinas automatizadas, retirando as concentrações dos compostos em uma armadilha fria e injetando-os em cromatógrafos gasosos.

A primeira fase da dessorção consiste na pressurização do cartucho e no expurgo das amostras em temperatura elevada para retirada de oxigênio e água, sendo, então, realizado o aquecimento a uma temperatura pré-selecionada (250°C) durante um tempo definido.

O fluxo de hélio empregado conduz os compostos em análise desprendidos para a concentração em uma armadilha fria. Após a transferência total da amostra, a armadilha inicia seu aquecimento rápido, onde os compostos são dessorvidos e transferidos para a coluna cromatográfica, manualmente ou automaticamente.

- **Cromatografia gasosa**

A cromatografia consiste em um método físico de separação em que cada componente de uma solução gasosa é distribuída em duas fases, sendo uma estacionária e outra móvel, que flui através da primeira.

Durante o processo de movimento das moléculas presente em uma amostra, ocorrem repetidas adsorções e dessorções levando à separação em função da diferença constante de distribuição e peso molecular de cada composto.

As amostras são introduzidas em uma corrente de gás inerte (H, He, ou N) que promoverão o movimento. O fluxo de gás passa pela coluna capilar através da qual os componentes das amostras se deslocam em velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil.

Na medida em que cada substância flui pela coluna, pode-se quantificar por um detector ou promover uma reanálise, como no caso do uso do espectrofotômetro.

O sistema de cromatografia pode ser dividido em quatro partes: suprimento de gás de arraste; coluna; forno para coluna; e sistema de detecção. De acordo com SILVA

(2010), dois detectores são amplamente utilizados: detector de ionização de chama (DIC ou *FID*) e o detector por condutividade térmica (DCT).

Para análises de COVs, o DIC é o mais utilizado (SILVA, 2010), por oferecer uma leitura rápida, contínua e precisa da concentração total dos compostos, mesmo quando apresentam níveis muito baixos.

Para identificação dos compostos, é importante a criação de uma biblioteca com o maior espectro de compostos puros possíveis para que possa ser identificada a maior parte dos compostos. Para quantificação dos COVs é necessário a utilização de curvas de calibração com padrões certificados e amostras de referências.

A quantificação será baseada na área do pico de razão entre massa (m) e carga (z), segundo a relação $m/z = 93$, obtido no modo por íon selecionado, em comparação com $m/z = 93$ de canfeno num padrão em fase gasosa contendo 71,2 ppbv de canfeno, ajustando para a proporção de $m/z = 93$ para o espectro total de íon de cada composto.

As condições experimentais padrão serão de 400 ppm de CO₂ no ar que entra na tubulação a uma velocidade $1.000 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ a com temperatura da folha de 30 °C.

- **Espectrômetro de massa**

O espectrômetro de massa, que consiste na terceira etapa do processo de análise dos COVs, ioniza as moléculas e separa íons de acordo com a razão massa/carga (m/z). Obtém-se um gráfico de histograma que representa as abundâncias relativas de íons individuais com diferentes razões geradas por um composto em condições específicas.

A espectrometria de massa é uma importante ferramenta na identificação qualitativa dos COVs, produzindo fragmentos e proporções de massa/carga que são próprias de cada composto, enquanto DIC é dial na quantificação dos COVs.

4.4.1.3 **Intensidade amostral**

Muitos estudos de amostragem de COV utilizam apenas três (3) amostras por local devido ao tempo necessário para coletar e custos de instrumentação. Porém, em áreas de maior complexidade florestal e de relevo, os parâmetros físicos e biológicos podem interferir nas emissões, aumentando a quantidade de amostras para que o levantamento seja significativo.

Utilizou-se a fórmula para estimativa de número de amostras para população infinita que considera a média amostral (Equação 4.5), desvio padrão e variância, dos

resultados obtidos no levantamento de COV da Floresta da Tijuca. Foi calculada a quantidade mínima de amostras para cada composto para cada área, utilizando a fórmula para população de tamanho infinito segundo a expressão abaixo.

$$N=(z*\alpha/e)^2 \quad (4.5)$$

onde:

N - número de amostras por local;
 Z - 1,96 para erro de amostragem de 5%;
 α - desvio padrão amostral;
 e - média amostral.

4.4.2 Amostragem na floresta ombrófila densa do Parque da Floresta da Tijuca

Dentro da área da unidade de conservação e no entorno, foram selecionados locais de acesso que serviram para amostragem fitossociológica e também dos compostos orgânicos voláteis (Tabela 4.6).

Tabela 4.6. Pontos de amostragem selecionados.

Local	Fitofisionomia	Altitude (m)	UTM Long.	UTM Lat.
Açude Solidão	Floresta alterada	395	675454	7459656
Bom Retiro	Floresta Ombrófila- estágio inicial	661	675177	7461279
Capela do Mayrink	Floresta Ombrófila- estágio médio	370	676555	7460209
Esquilo	Floresta Ombrófila- estágio inicial	526	675650	7460437
Estrebaria	Floresta alterada	484	675855	7460076
Guarita Praça	Floresta alterada	395	677192	7459727
Casa do Pesquisador	Floresta Ombrófila- estágio avançado	517	675760	7460405
Restaurante A Floresta	Floresta Ombrófila- estágio médio	604	675759	7461012
Sede do Parque	Floresta Ombrófila- estágio médio	498	676040	7460567
Sumaré	Vegetação aberta	763	680768	7460781
Sumaré 2	Vegetação aberta	747	681533	7460964

4.4.2.1 Intensidade amostral

Por ser um campo piloto, foi realizada a coleta de três (3) tubos de amostra para cada sítio escolhido, conforme a acessibilidade do local. Os possíveis efeitos das variáveis ambientais (luminosidade, temperatura, vento, entre outras) de cada local ainda são desconhecidos. Cabe ressaltar que a coleta por meio de apenas três tubos, conforme

descrito na literatura, é uma decisão empírica sem avaliação prévia do comportamento estatístico das amostras.

Nesse sentido, serão utilizados os valores de concentração e variação intra-amostral da Floresta da Tijuca para estimar o número de amostras para coleta na área de manguezal conforme os procedimentos descritos abaixo.

4.4.3 Amostragem de compostos orgânicos voláteis no manguezal de Guapimirim

Com objetivo de otimizar o tempo em campo e coletar amostras que representem a composição e a concentração de compostos orgânicos voláteis emitidos pelo manguezal em condições ambientais distintas, o experimento de campo foi desenhado com base nas informações existentes na literatura.

4.4.3.1 Dados da composição e variação para estimativa

Apesar de escassos e não oriundos do Brasil, os estudos sobre as emissões de COV em manguezais são restritos a um ponto específico de coleta.

BARR *et al.* (2003) estudaram os compostos emitidos pelo mangue vermelho da Flórida utilizando *canisters* para coleta de amostras de COV emitido pelas folhas por período de 8 h a 22 h por apenas um dia. Os autores encontraram 62 compostos orgânicos com concentração que variaram entre 0,1 ppbv a 11 ppbv, sendo que tolueno, butano, propeno e diclorometil foram as substâncias químicas de maior representatividade. A variância entre as concentrações oscilou de 0,1 a 0,4 ppbv².

O resultado da composição química de espécimes e a variação são fundamentais para estimar área mínima de amostragem, contudo os dados quantitativos de área são insuficientes.

4.4.3.2 Estruturas fitofisionomias distintas predominantes na área da APA/ESEC – manguezal preservado e manguezal em regeneração;

Três ambientes representativos nas unidades de conservação são: 1 - áreas de manguezal antropizado, localizadas próximo a vias de tráfego que circundam a APA, cujo objetivo será obter os compostos e a taxa de emissão em condições de estresse antrópico; 2- manguezal em regeneração, que permite conhecer, também, os mesmos parâmetros, mas em condições de distúrbios intermediários e plantas juvenis; por fim, 3 - ambiente que abrange os manguezais preservados, que permitirá identificar qual o potencial de

emissão de COVs emitidos pelos manguezais em condições climáticas de desenvolvimento (Figura 4.7).

Para essa condição, um conjunto formado por três conglomerados de parcelas paralelas servirá de orientação para estabelecimento dos pontos e estimar a quantidade mínima amostral. Sendo assim, três áreas de amostragem são necessárias.

4.4.3.3 Efeito da variação de maré na estrutura do manguezal

Os pontos de amostragem da área dos manguezais preservados estão localizados junto à foz dos rios na baía de Guanabara, onde a variação da maré é notável. Avaliando-se por dois ciclos de maré baixa, alta e vazante ao longo do dia, pode-se diagnosticar como a variação da maré pode afetar as emissões de COV.

Para essa condição de distúrbio natural, as mesmas parcelas de amostragem da área do mangue preservado são utilizadas para registrar a possível variação.

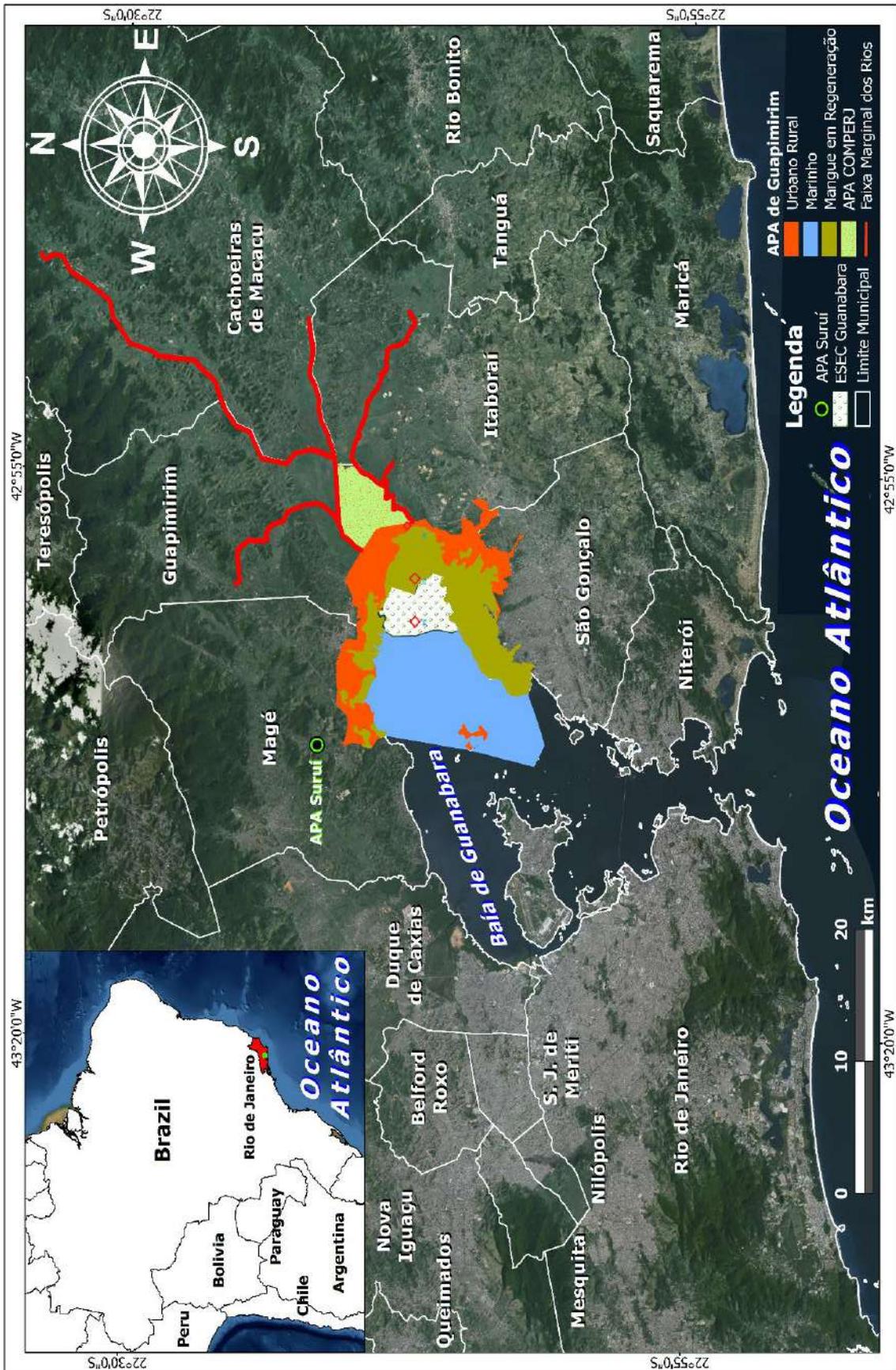


Figura 4.7. Mapa do zoneamento ambiental da APA de Guapimirim sobreposta com os pontos de amostragem.

4.4.3.4 Intensidade Amostral

Para estimar o número mínimo de amostras, visto que não há trabalhos de diagnóstico de COV emitidos em manguezais no Brasil, e o método de *canisters* empregado por BARR et.al (2003) não permite a investigação da variação horária, foi utilizado, para balizamento, método proposto por EPA (1999) TO-17, que sugere três (3) diferentes tipos de cartuchos adsorventes ideais para coleta de acordo com os espécimes químicos desejados.

Com base nas informações apresentadas acima e na vistoria da área, foram escolhidas três (3) áreas de amostragem. Em cada área, foi escolhido um ponto de amostragem, onde foram coletados os COVs biogênicos durante 2 h (40 min/tubo), com intervalos entre as amostragens de 4 h, iniciando 7 h da manhã até as 21 h (fuso horário - 3), realizando-se, assim, 3 amostragens/ponto por dia.

Assim sendo, em cada ponto, são utilizados, a cada intervalo, três (3) tubos preenchidos com adsorventes para coleta do ar e mais três (3) tubos para coleta do ar dentro do *enclosure* com objetivo de descrever os compostos emitidos estritamente pelo indivíduo de planta da espécie dominante na área, totalizando assim, seis (6) tubos/ponto por hora.

O procedimento é repetido por dois dias consecutivos em condições favoráveis (sem chuva), totalizando 30 amostras por ponto, perfazendo o quantitativo total final de 90 amostras (Tabela 4.7).

Tabela 4.7. Intensidade amostral para coleta de COV nos três pontos.

ETAPA 1 - Saída de barco as 5h30 - início das atividades as 6h10									
Pontos (3 tubos externos e 2 Enclosure)	Dia 1/ Semana 1 /Dez				Dia 2/ Semana 1 /Dez			Total	
	7h-9h	13h-15h	19h-21h	Subtotal por dia de amostras	7h-7h30	12h-12h30	17h-17h30	Subtotal por dia de amostras	Total geral de amostras
PO1 - Manguezal /Antropismo	5	5	5	15	5	5	5	15	30
PO2 - Manguezal em recuperação	5	5	5	15	5	5	5	15	30
PO3* ESEC - Manguezal preservado	5	5	5	15	5	5	5	15	30
3 pontos – Total de tubos	15	15	15	45	15	15	15	45	90

4.4.4 Comparação dos perfis de concentração de COV em diferentes fitofisionomias

Para comparar os perfis químicos, espécimes de COV e concentração, foi realizado o levantamento bibliográfico de ambientes florestais e de manguezais que tivessem utilizado o mesmo método de amostragem descrito.

Os dados foram organizados em planilhas e apresentados na forma de gráfico de pirâmide para facilitar a comparação.

4.5 Simulação do efeito do ozônio sobre mudas de três espécies de mangue

Foi aplicado método similar ao descrito pela EPA (2010), que foi empregado em culturas agrícolas.

4.5.1 Preparação das mudas

Na região de Guaratiba, zona oeste do Rio de Janeiro, no mês de maio de 2016, foram selecionados 152 propágulos sadios do mangue-branco (*Laguncularia racemosa*), 112 de mudas de mangue preto (*Avicenia schaueriana*), e 139 unidades de mangue vermelho (*Rizophora mangle*). Cada indivíduo foi condicionado a sacos plásticos utilizando-se o mesmo substrato lodoso em que se encontravam originalmente e irrigados com água salobra do estuário.

Após um mês do condicionamento (junho/2016), as unidades sobreviventes foram transferidas para o espaço aberto localizado no prédio do Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza (CCMN) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, na Cidade Universitária da Ilha do Fundão, distante aproximadamente 400 m do manguezal mais próximo e onde não foram registradas concentrações significativas de O₃ (média de 28 ppm, desvio padrão de 5,4 ppm).

Um total de 70 unidades de cada espécie foi transferida para vasos de 7 L, preenchidos com 10% de areia de restinga e 90% com substrato do manguezal de origem e irrigadas com solução hipersalina, com concentração de 30 dS.m⁻¹, conforme o experimento realizado para COSTA (2015).

Com vistas ao preparo da solução hipersalina para irrigação, foi utilizada água de abastecimento da CEDAE, diluindo-se a água hipersalina, oriunda da dissolução de cristais de sais marinhos, conforme a equação de AYERS e WESTCOT (1991).

As irrigações foram realizadas duas vezes por dia com uso de regador de 5 L, evitando-se que as folhas fossem molhadas com água hipersalina. O volume aplicado a cada irrigação baseou-se no protocolo recomendado por RHOADES (1992), de forma a favorecer o crescimento das mudas e lixiviar o excesso de sais do substrato.

A adubação foi realizada uma vez por semana, substituindo 1% do substrato de manguezal pelo mesmo volume de um novo substrato de manguezal.

Após 35 dias do plantio em vasos (julho/2016), as 45 mudas que apresentam aspectos fenológicos saudáveis (cor, suculência, brotamento foliar e rigidez do caule), foram submetidas ao experimento de exposição a concentrações controladas de ozônio.

As demais mudas foram descartadas por apresentar baixa qualidade ou sintomas que poderiam prejudicar a interpretação dos efeitos do ozônio.

4.5.2 Experimento de exposição controlada ao ozônio

O experimento iniciou-se na quarta semana de julho de 2016 por um período de 60 dias, concluindo-o em setembro de 2016, onde três (3) vezes por semana, intercalando-se os dias de exposição, um conjunto de 35 mudas de cada espécie foi submetido a uma atmosfera com concentração de 160 ppm de O₃, utilizando-se dois (2) aparelhos de ozonizador (modelo IZA)

Um conjunto de 10 mudas de cada espécie foi mantido como controle para observação da fenologia e desenvolvimento das mudas durante o período.

Os aparelhos foram ligados sobre a bancada, e, após 2h10min de operação, foi obtida a concentração desejada, abrindo-se a parte superior do envoltório (*enclosure*) e procedendo-se o monitoramento por sensores de ozônio portáteis durante 1h de exposição.

4.5.3 Parâmetros e análise estatística

O experimento foi conduzido com observações diárias da fenologia de cada muda, contabilizando-se o número de folhas saudas, mortalidade e a observação do surgimento e da permanência de sintomas associados ao efeito do ozônio.

Ao término do experimento, foram criados grupos relacionados a fenologia: 1- surgimento dos sintomas; 2 – perda de 50% da quantidade foliar inicial; 3 – perda total das folhas; 4 – morte; 5 – rebrotamento.

Os dados foram diariamente transcritos para o *software* Excel-2010, o qual foi utilizado para cálculo do desvio padrão e coeficientes de variação.

Após o trigésimo dia correspondente ao término do experimento, para avaliar a possibilidade de rebrotamento, os dados de perda e de ganho foliar são comparados utilizando o teste não paramétrico de Wilcoxon para as amostras pareadas de controle e experimento teste, separadamente, utilizando o código computacional *Statistica*.

Por um período de 60 dias, após a aclimação e cultivo das mudas em vasos, um conjunto de 35 mudas de cada espécie foi submetido a uma atmosfera com concentração de 160 ppm de O₃ durante três dias/semana, utilizando dois (2) aparelhos de ozonizador (modelo IZA, 40 mg/H). Os aparelhos foram ligados sobre a bancada, e, após 2 h10 min de operação, foi obtida a concentração desejada, abrindo a parte superior do envoltório (*enclosure*), com monitoramento realizado por sensores de ozônio portáteis durante 1 h de exposição.

4.5.4 Taxas de sobrevivência

Para representar a sobrevivência e a mortalidade dos indivíduos expostos à atmosfera com ozônio, foi utilizado um método estatístico descritivo empregado nos estudos de ecologia de populações, que é conhecido por tabela de vida e curva de sobrevivência. Nesse procedimento, os dados são tabelados e agrupados por número de indivíduos vivos (n_x) e mortos (d_x) para cada classe etária ou tempo do experimento

(KREBS,1994). Tabelas de vida e curvas de sobrevivência são usualmente utilizadas para facilitar a visualização de como e quando ocorre a mortalidade ao longo das faixas etárias.

Para o experimento em questão, criou-se, empiricamente, classes de sete dias por corresponder ao intervalo semanal de exposição e avaliação.

O número de indivíduos vivos no início de uma classe etária (n_{x+1}) é dado pelo número de indivíduos vivos no início da classe etária anterior (n_x), excluído aqueles que morreram ao longo da idade (dx) na forma

onde

$$N_{x+1} = n_x - dx \quad (4.6)$$

ou

$$dx = n_x - n_{x+1} \quad (4.7)$$

A partir dos dados, foi calculada a taxa de sobrevivência (lx) e a taxa de mortalidade (qx), a saber:

Taxa de sobrevivência no tempo (x)

$$lx = n_x / n_0 \quad (4.8)$$

n_x – tempo final;

n_0 – tempo inicial;

Taxa de mortalidade (q) no tempo (x):

$$qx = dx / n_x \quad (4.9)$$

Calculada as taxas de sobrevivência e mortalidade, o número de sobrevivência é plotado graficamente em escala logarítmica para que possa ser visualizado se a mortalidade foi constante ou variável em cada intervalo de tempo.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo dispõe os resultados encontrados consoante à metodologia apresentada no Capítulo 4. Inicialmente, apresentam-se a violação dos padrões para concentração de ozônio nas bacias aéreas III e IV. Passa-se, então, ao exame dos precursores do O₃. São produzidas análises de comportamento das variáveis atmosféricas na RMRJ, que abrange a área do experimento (PNT) realizado na Floresta da Tijuca entre 3 e 7 de dezembro de 2012, bem como a área de manguezais, notadamente a APA de Guapimirim. Com base nessa análise, efetua-se a modelagem dos precursores biogênicos, com enfoque no isopreno. Estimam-se, então, as emissões de BCOV nas formações vegetais analisadas. Análise é feita, então, por meio de dados experimentais e de literatura em contraste com o uso do modelo MEGAN.

5.1 Violação dos padrões para concentração de ozônio nas bacias aéreas

As violações de O₃ foram observadas em todas as estações de qualidade do ar utilizadas no estudo. Nas estações selecionadas da bacia aérea III, apesar de algumas falhas de registros entre os anos 2010 e 2012, pode-se observar que os períodos com maior frequência de violações foram dezembro, janeiro e fevereiro em todos os anos analisados (Tabela 5.1).

Com total de 724 registros de violação, a estação da Tijuca registrou 40,0% dos casos, enquanto, na estação do Engenheiro, foram registrados 24,8%. Observa-se, ainda, que a estação do Maracanã registrou 19,7% , enquanto a estação da Lagoa foi a estação com menor número de registros, com 15,3%.

As violações de ozônio (O₃) foram observadas em todas as estações de qualidade do ar utilizadas no estudo, principalmente entre os meses de outubro a março, correspondentes às estações da primavera e do verão (Tabelas 5.1 e 5.2).

Os resultados obtidos mostraram diferenças significativas ao longo da série temporal do O₃ em relação ao total de violações, principalmente em Paquetá (184) e Porto das Caixas (105) (Figura 5.1). As estações de Porto das Caixas (30,3%) e Paquetá (53,2%) destacaram-se com as maiores frequências de violações do O₃, seguidas de Sambaetiba (12,7%) (Figura 5.1). Com base na Tabela 5.3, segundo as médias e os desvios padrões em relação ao O₃, no período de 2010 a 2018, as estações de Paquetá ($20,4 \pm 16, 7$ violações) e Porto das Caixas ($11,7 \pm 12,1$ violações) destacaram-se novamente em comparação à estação Sambaetiba ($4,9 \pm 4,1$ violações).

Tabela 5.2. Compilação dos registros de violação de O₃ nas estações analisadas da bacia aérea IV; cores indicam a frequência mensal da concentração de ozônio acima dos limites legais (CONAMA n° 03/90 e CONAMA n° 491/2018).

Concentração O ₃ = 160 µg/m ³													O ₃ = 100 µg/m ³												
Estação de qualidade do ar	2010												2010												
	Jan	fev	mar	abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	fev	mar	abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	
Porto das Caixas			10	1									6	1	18	1		1		3		1	1		
Sambaetiba				1									6	1	5	1	1		1	3	4	4		1	
Paquetá																									
2011													2011												
Porto das Caixas							4						2	5	2	2	3	4	2	16			1	3	
Sambaetiba													2	4			2		1	2	1	5	2	3	
Paquetá										1	1	5							4	7	9	5	11		
2012													2012												
Porto das Caixas											2	2	2	1	3		2	1	3		9	6	1	12	
Sambaetiba			1	1								2	2	7	5	3			4	2	10	7	3	9	
Paquetá	4	8	7	1			4	1	2	4	2	16	14	16	17	12	3		13	4	9	12	4	27	
2013													2013												
Porto das Caixas				7				1					5	3	8	12	2			5		3	1		
Sambaetiba				1	1								1	3	1	3	3			1	2	5	1	3	
Paquetá	6	2	9	7	2		1	4	1	2	1	4	16	7	16	17	10	10	7	11	10	9	10	15	
2014													2014												
Porto das Caixas												1	1	2			1			1	3	3	4		
Sambaetiba											1	1	1	4	4	3	3	1	1	5	7	8	4	9	
Paquetá	11	3	3		1				1	2	3	4	29	22	13		5	4			5	13	7	14	
2015													2015												
Porto das Caixas	7	3						5	9	11	9		17	11	9	5	1	1	3	14	17	19	20	2	
Sambaetiba	6								1				22	8	6	2	1	1	1	3	8	10	6	2	
Paquetá	13	4	1	1	1	1		1	5	1		4	26	18	16	6	5	7	7	10	14	11	7	14	
2016													2016												
Porto das Caixas	2	1		1	2		3	2	1			3	7	13	2	3	6	5	11	15	13	8		13	
Sambaetiba		2				1						2	1	8	2	5	3	1	3	4	8	2		13	
Paquetá	1	6	1		1		4	3			1	4	7	22	5		2	7	13	10	5	9	9	10	
2017													2017												
Porto das Caixas	4	1				1	1	1	1	1	1		13	1				1	1	5	10	13	3	7	
Sambaetiba	1		1		1	1	1	3		2		2	14	1	1		1	1	1	8	12	18	8	14	
Paquetá	6	2											21	12	1	2	1	1	1		1	2			
2018													2018												
Porto das Caixas	1		4	1		1							11	6	10	4	7	5							
Sambaetiba	2	1	2		2		1				1	2	16	18	11	5	10	5	12	7	13	7	7		
Paquetá													4			2		2							
total violações O3/mês	64	34	39	21	11	5	15	25	21	30	20	48	243	194	155	88	72	58	84	132	166	184	103	186	
Violação dos padrões da qualidade do ar ≥ 3 dias consecutivos.																									
Violação dos padrões da qualidade do ar em dias não consecutivos.																									
Sem violações																									
Sem registro de dados na estação.																									

Tabela 5.3. Estatísticas descritivas de violações de padrão de ozônio (total, frequência, média e desvio padrão) aplicadas às estações de qualidade do ar no período de 2010 a 2018.

Estações	Total	Frequência (%)	Média	Desvio Padrão
Porto das Caixas	105	30,3	11,7	12,1
Sambaetiba	44	12,7	4,9	4,1
Paqueta	184	53,2	20,4	16,7
Maracanã	143	19,7	5,30	5,90
Tijuca	290	40,2	5,92	4,80
Engenhão	180	24,8	6,67	4,47
Lagoa (ZS)	111	15,3	3,70	2,72

Ao analisar os dados utilizando os novos parâmetros apresentados na resolução CONAMA 491/2018, além do aumento esperado das violações devido aos limites mais restritivos apresentados, notadamente de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$, observou-se que, no período de junho a setembro, a média mensal variou entre de 3 a 7 dias por mês com violações da concentração de O_3 . Com base na antiga legislação que era menos restritiva, onde o limiar era de $160 \mu\text{g.m}^{-3}$, a variação seria de 1 a 3 dias por mês no período citado (2010 a 2018) (Figuras 5.1 e 5.2) Tal diferença abre discussão sobre quais fatores meteorológicos e quais as taxas de emissão dos precursores do O_3 estão influenciando sua formação no período citado.

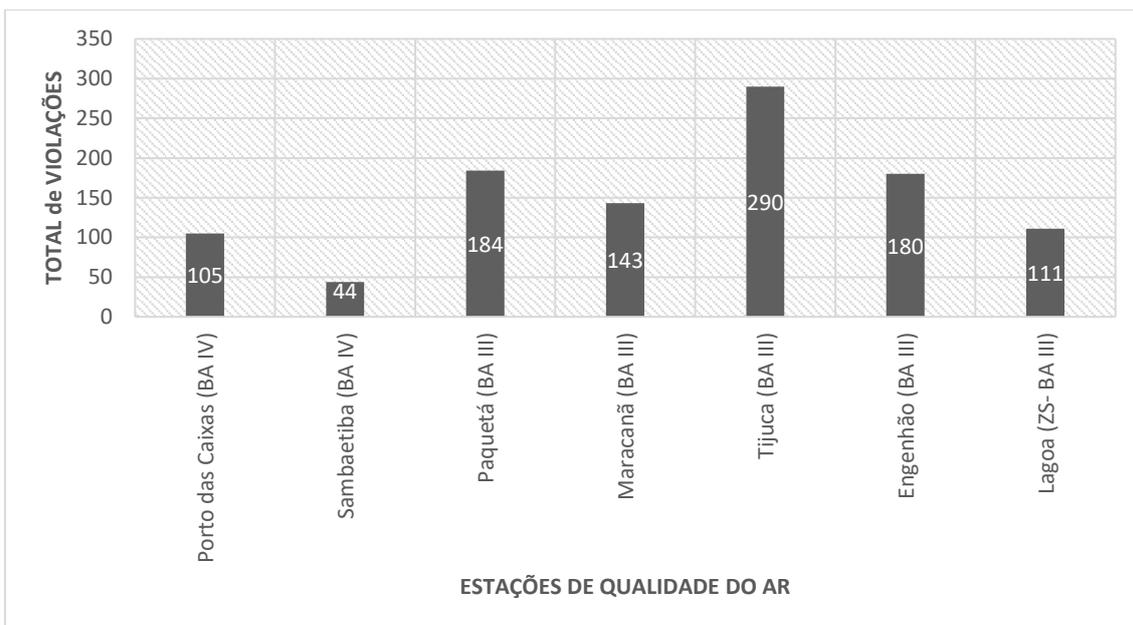


Figura 5.1. Total de violações da concentração de O₃ registradas nas estações de qualidade do ar nas bacias aéreas III e IV da RMRJ.

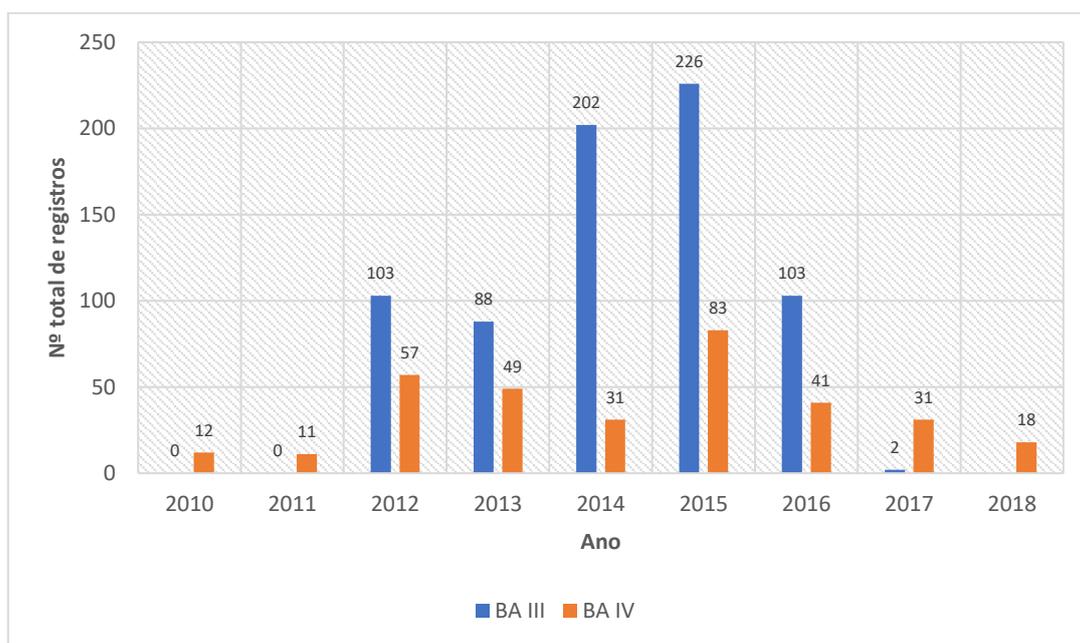


Figura 5.2. Registro anual de violações da concentração de O₃ nas bacias aéreas III e IV da RMRJ.

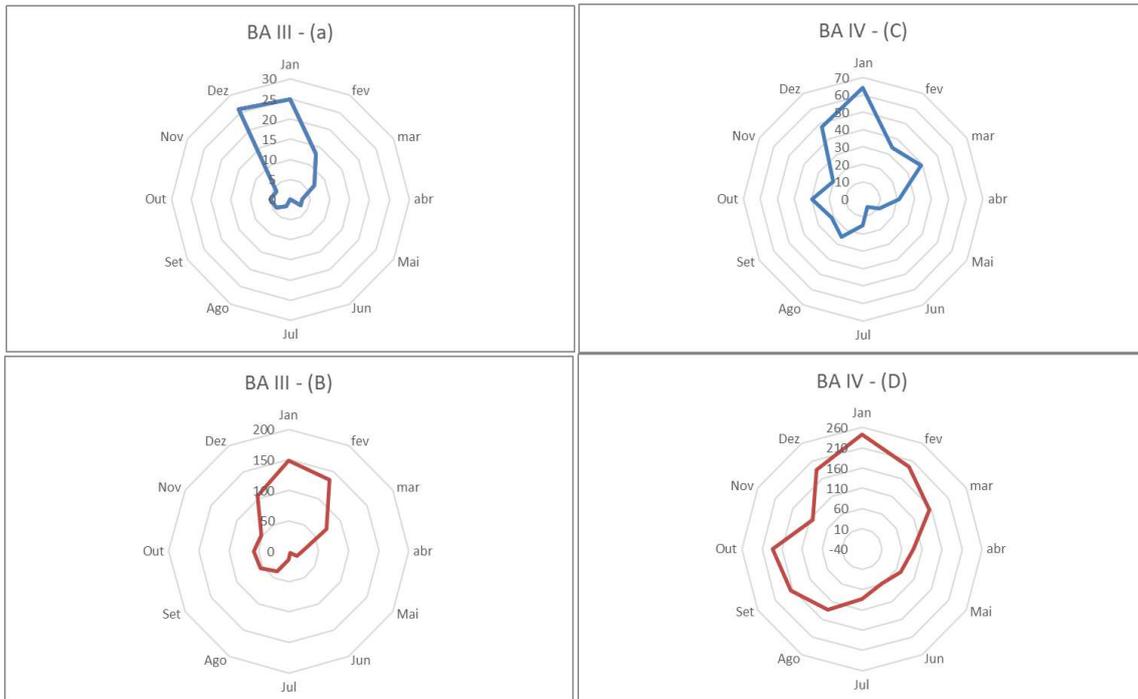


Figura 5.3. Distribuição de registros diários de violações de O₃, comparando o CONAMA n° 03/91 (BAIII -A e BA IV- C) e o CONAMA n° 491/18 (BAIII – B e BA IV - D).

Através da leitura das rosas de poluição das estações analisadas, pode-se observar que, na bacia aérea III, predomina a direção leste, enquanto, na bacia aérea IV, mediante o exame apenas dos dados da estação da Tijuca, observa-se que predomina a direção sudoeste, onde se encontra o PARNA da Floresta da Tijuca (Figura 5.4).

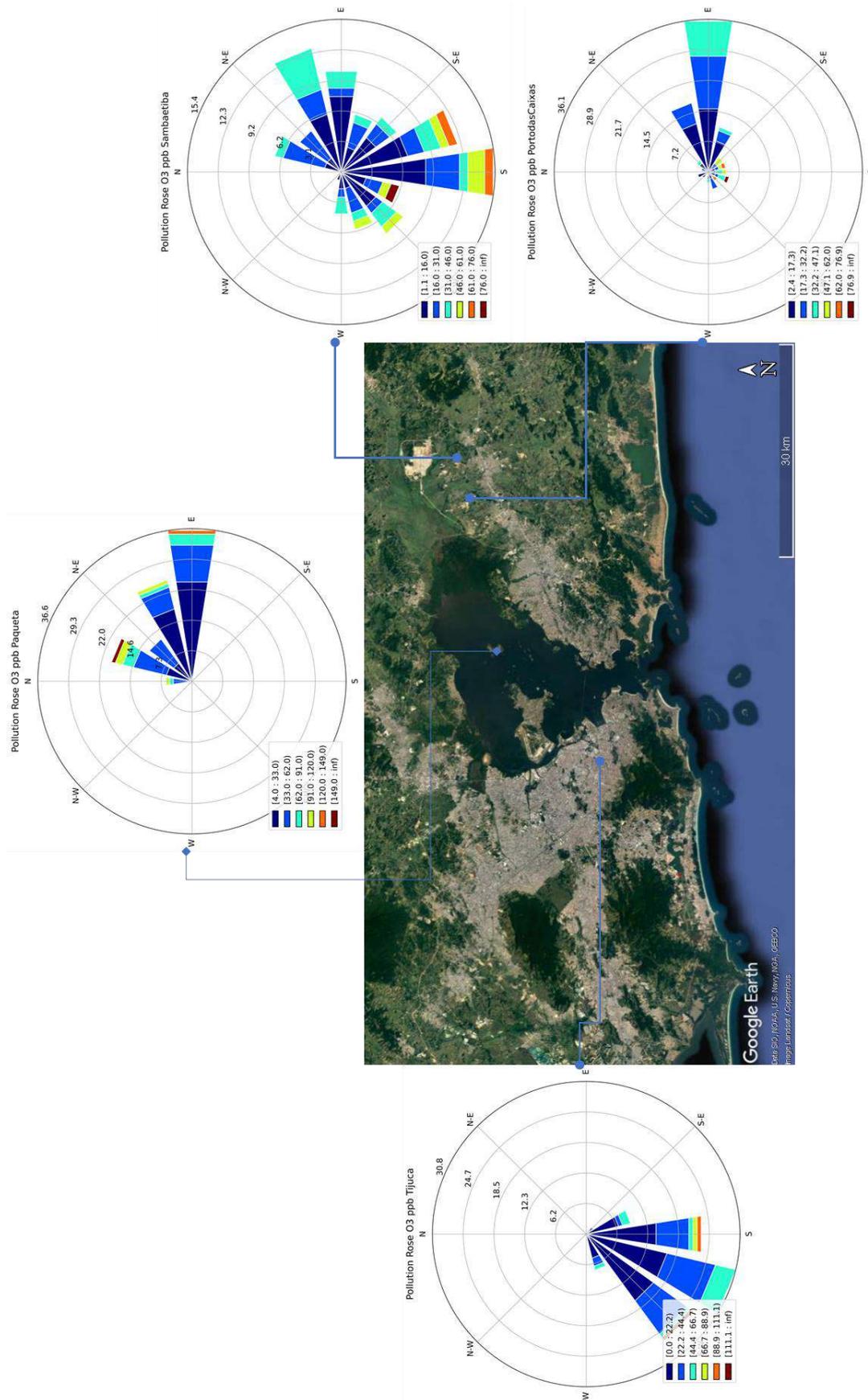


Figura 5.4. Rosa de poluição do O₃ para RMRJ.

5.1.1 Precusores de formação do O₃

- NMHC

Na bacia aérea IV, os hidrocarbonetos não metano (NMHC) compreendem os HC totais (THC) menos a parcela de metano (CH₄), que também tem sua origem predominante da direção leste, oposta a APA de Guapimirim. Não foi possível avaliar na bacia aérea III.

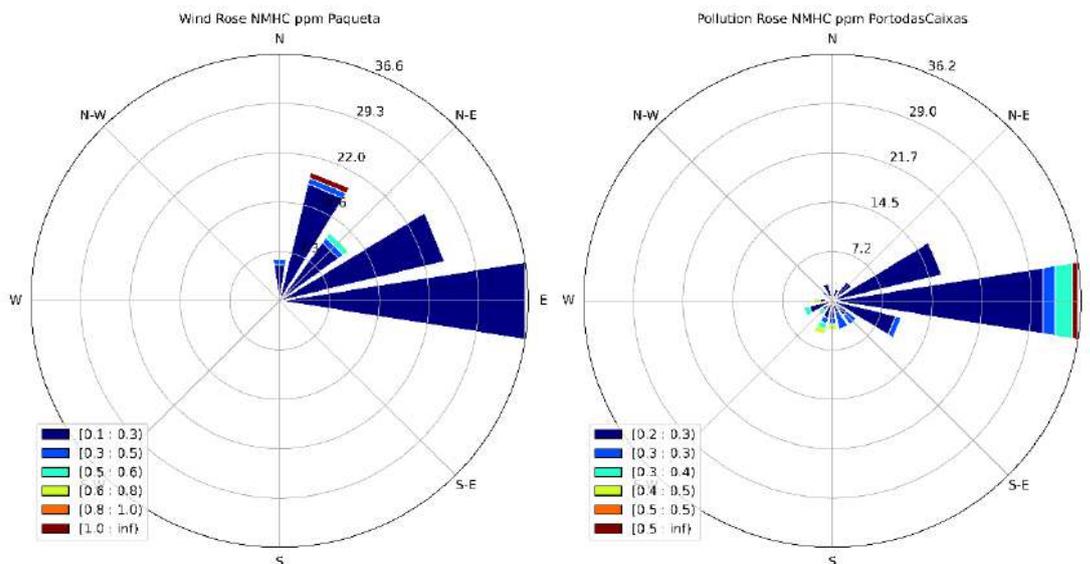


Figura 5.5. Rosa de poluição indicando a direção e a intensidade predominante para NMHC.

- NO

O óxido de nitrogênio (NO), que é um dos principais precursores para a formação de O₃, também apresentou um perfil de direção e intensidade similar ao NMHC, indicando a origem leste para a bacia aérea IV com base na análise dos dados das estações de Porto das Caixas e Paquetá. Contudo a estação de Sambaetiba indicou uma predominância na direção sul e leste. Quanto à bacia aérea III, há o predomínio da direção sudoeste.

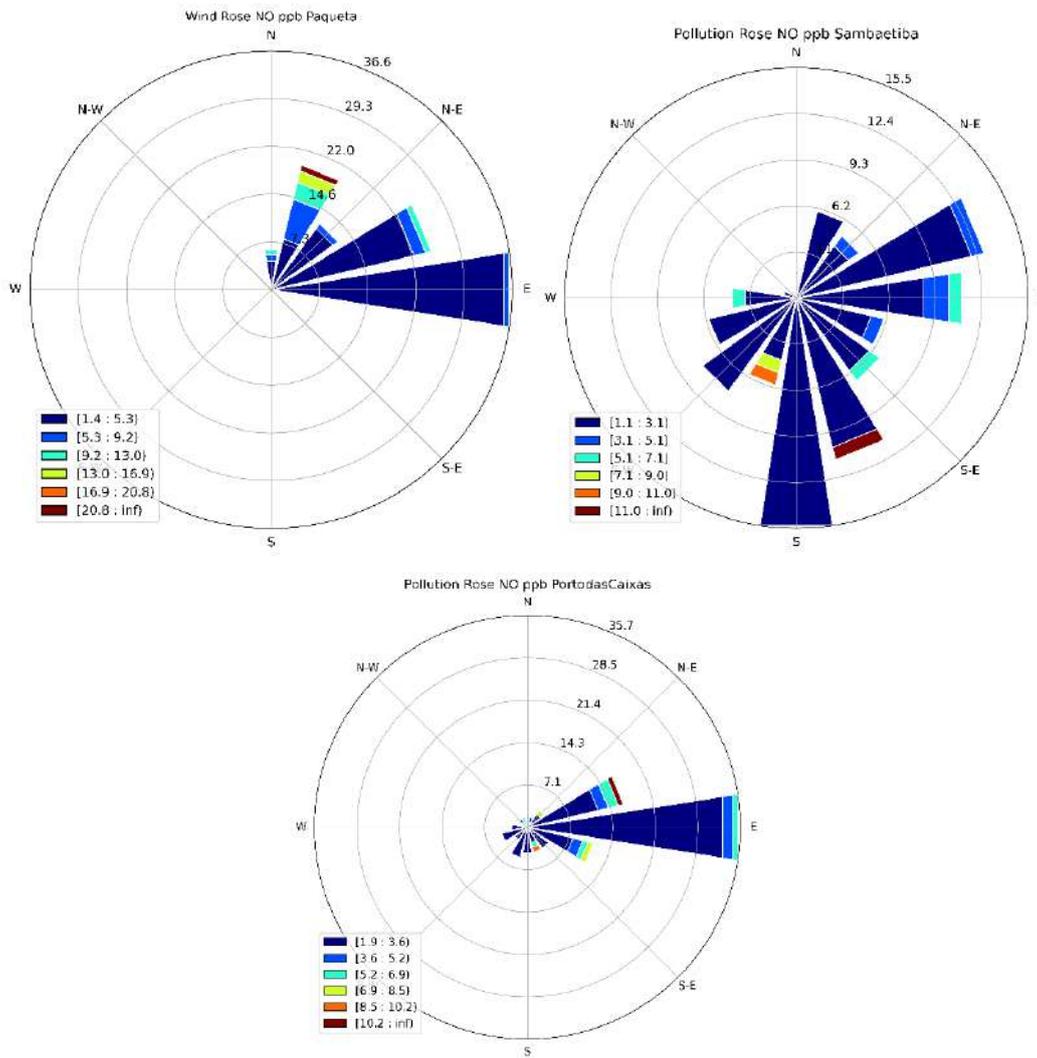


Figura 5.6. Rosa de poluição discriminando a direção e a intensidade do poluente NO na bacia aérea IV.

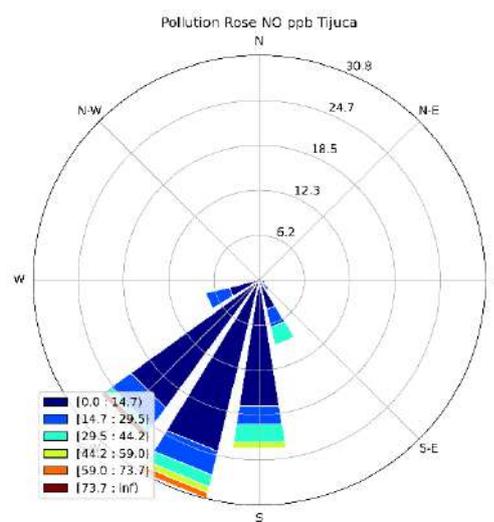


Figura 5.7. Rosa de poluição discriminando a direção e a intensidade do poluente NO na bacia aérea III.

Os resultados acima descritos corroboram as afirmações apresentadas por SOARES (2019), quando evidenciou que, no mapa de dissimilaridade para o ozônio na RMRJ, os dados das estações da bacia aérea IV constituem um grupo homogêneo e distinto das demais bacias, o que sugere que os processos que levam à formação do ozônio ocorrem intrinsicamente relacionados às características meteorológicas e químicas da atmosfera local, mesmo que tenham influência de outras bacias face ao transporte advectivo dos precursores.

5.1.2 Potenciais causas da formação do O₃ troposférico

As violações que ocorrem na área de estudo podem estar associadas não somente aos processos de combustão veicular e industrial, mas também às emissões de COV pela vegetação (ARBILLA *et al.*, 2002; SOUZA *et al.* 2016; SILVA *et al.* 2016a, b; GIODA *et al.*, 2018).

Os óxidos de nitrogênio (NO₂ e NO) estão entre os maiores precursores do O₃, com atuação tanto na formação quanto na destruição desse poluente, seguido do transporte e da dispersão dos COVs. Os COVs são um grupo que incluem hidrocarbonetos não-metânicos, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres e álcoois (SEINFELD e PANDIS, 1998). Esses compostos reagem com radicais de hidroxila (OH) e com o radical de NO_x, o que leva à formação de O₃, composto esse que pode representar significativos impactos sobre ecossistemas e para a saúde humana (OMS, 2016), como também podem levar à formação de aerossóis orgânicos secundários, afetando o balanço de radiação e a formação de núcleos de condensação (NC) que atuam nas nuvens (SHU e ATKINSON, 1995; ARTAXO *et al.*, 2001).

Conforme a revisão da literatura apresentada por NETTO *et al.* (2017), fatores meteorológicos como temperatura, umidade e a presença de COV são fatores que tem influenciado na formação do ozônio no Rio de Janeiro. De acordo com os autores, nas duas últimas décadas, houve redução substancial das emissões de COV de origem veicular, com uma redução significativa das emissões primárias de monóxido de carbono, COVs e NO_x, porém os níveis de O₃ permanecem elevados e com violações rotineiras de limiares nas grandes cidades brasileiras. Essa constatação deve-se a não linearidade e à complexidade das reações envolvidas no processo fotoquímico de produção do ozônio.

Não é possível inferir a redução da concentração de um poluente secundário apenas pela redução de seus precursores. Ainda assim, o esforço em reduzir os

precursores NOx e COVs deve ser mantido, pois essas substâncias também são poluentes com efeitos adversos à saúde populacional e ao meio ambiente (NETTO *et al.*, 2017).

5.1.3 **Nova legislação, medidas preventivas e mitigatórias**

Uma medida importante na legislação ambiental brasileira foi a atualização da resolução CONAMA nº 03/90, que apresentava valores superiores às recomendações da OMS (WHO, 2005), ao publicar a resolução CONAMA nº491/2018, que alinha as concentrações dos poluentes com os padrões internacionais, associados a um intervalo de tempo de exposição, para que o meio ambiente e a saúde da população sejam preservados em relação aos riscos de danos causados pela poluição atmosférica.

Os padrões nacionais de qualidade do ar foram divididos em duas categorias: (1) PI - padrões de qualidade do ar intermediários, que são estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas; e (2) PF - padrão de qualidade do ar final, que são valores guias definidos pela OMS em 2005 (WHO, 2005).

Segundo o novo padrão, os órgãos ambientais estaduais e distrital elaborarão, após o prazo de três (3) anos de adequação, o relatório de avaliação da qualidade do ar, sendo garantida a sua publicação anualmente. O relatório deve conter os dados de monitoramento e a evolução da qualidade do ar, conforme conteúdo mínimo estabelecido no anexo da resolução CONAMA nº 491/2018, onde serão considerados a rede de monitoramento e o uso e ocupação do solo, entre outros parâmetros.

Outro instrumento de fundamental importância destacado na resolução foi a obrigatoriedade de elaboração de planos estaduais para episódios críticos de poluição do ar. Os órgãos ambientais estaduais e distrital deverão elaborar, com base nos níveis de atenção, de alerta e de emergência, um plano para episódios críticos de poluição do ar, a ser submetido à autoridade competente do estado ou do Distrito Federal, visando registrar medidas preventivas com o objetivo de evitar graves e iminentes riscos à saúde da população, de acordo com os poluentes e concentrações.

Para o controle das fontes móveis, destacam-se a normatização das novas fases do PROCONVE: P7 (resolução CONAMA nº 403/2008) e L6 (resolução CONAMA nº 415/2009), bem como dos programas de inspeção e manutenção de veículos em uso (resolução CONAMA nº 418/2009). Baseado nessa premissa, outra ação de destaque foi a elaboração do Plano Nacional da Qualidade do Ar - PNQA (MMA, 2009), com o objetivo de “... *proteger o meio ambiente e a saúde humana dos efeitos da contaminação*”

atmosférica por meio da implantação de uma política contínua e integrada de gestão da qualidade do ar no país”.

5.2 Avaliação do modelo WRF

De forma geral, observa-se que a modelagem pelo WRF foi satisfatória para todas as estações meteorológicas avaliadas quando comparadas aos resultados obtidos em outros estudos para a mesma região (PAIVA *et al.*, 2014; DRAGAUD, 2014).

Pode-se descrever que o modelo superestima as temperaturas em relação aos dados observados em até 5 °C. A excepcionalidade dá-se apenas para a estação SBRJ, Marambaia e SBSC.

Quanto ao vento, a maior parte da RMRJ é predominantemente dirigida pela circulação de brisa terrestre e marítima (OLIVEIRA JÚNIOR *et al.*, 2013; PIMENTEL *et al.*, 2014; PAIVA *et al.*, 2014; e ARAGÃO *et al.*, 2017), regime este que está evidenciado na intercalada presença de ventos do setor norte associados à brisa terrestre e ventos do setor sul associados à brisa marítima (Figura 5.8). Esse regime é verificado até mesmo na estação Ecologia Agrícola, onde se conecta em muitas das vezes com a circulação de brisa vale-montanha (OLIVEIRA JÚNIOR *et al.*, 2013), mesmo encontrando-se a 20 km de distância da linha de costa (SILVA, 2019).

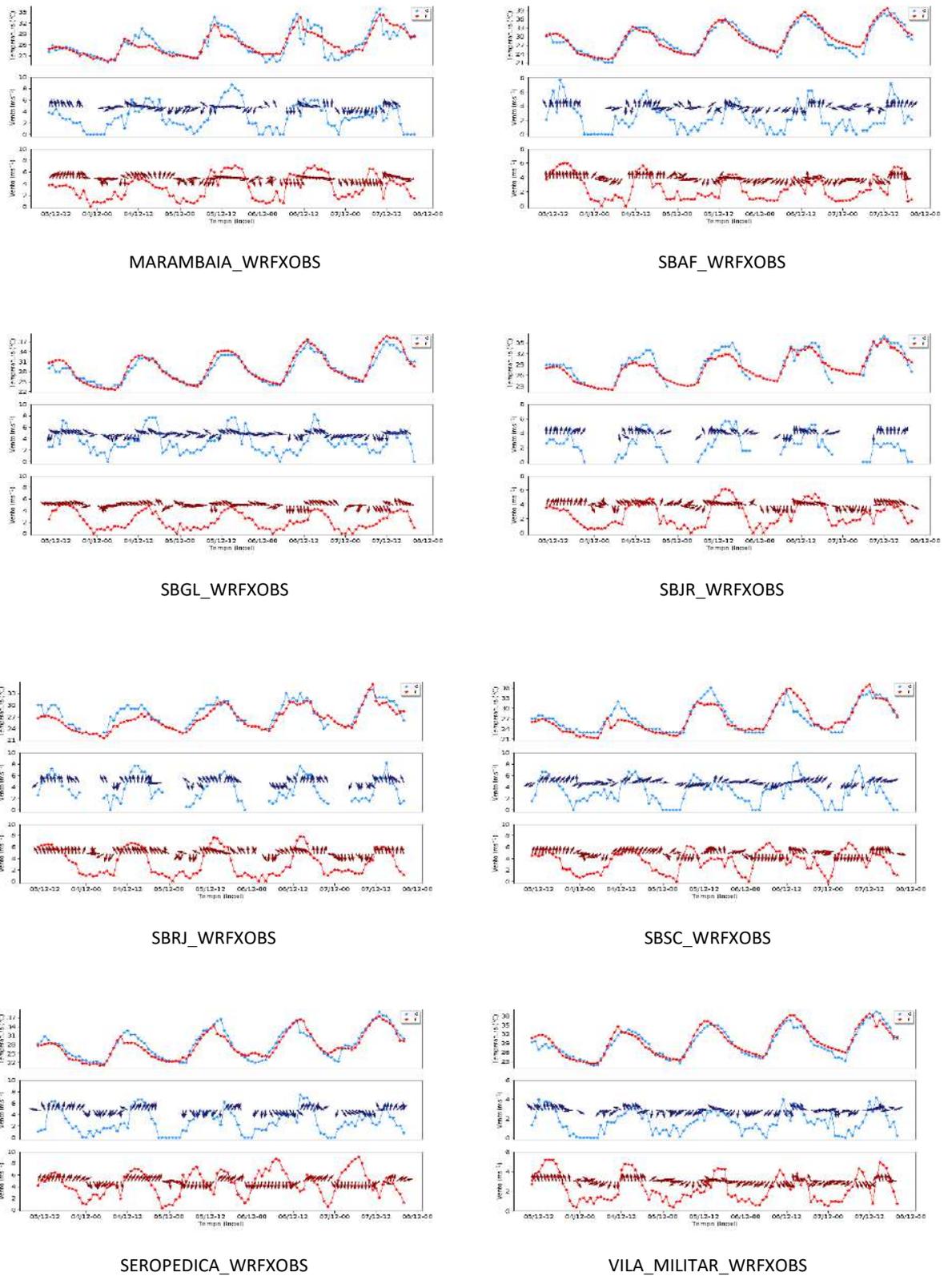


Figura 5.8. Meteogramas das variáveis temperatura do ar e vento para as estações meteorológicas (em azul) e respectivos pontos de grade mais próximos do WRF (em vermelho).

5.2.1 Análise estatística dos resultados da modelagem com o modelo WRF para o período de 3 a 7 de dezembro de 2012

Os índices estatísticos utilizados na avaliação do WRF com as condições iniciais e de contorno de 0,5° em contraste com os dados observados a 2 metros da superfície foram o índice de correlação, erro quadrático médio, erro médio absoluto e o viés estatístico. Na Tabela 5.4, destaca-se a análise realizada para o período entre os dias 3 e 7 de dezembro de 2012. As estações que possuem características continentais apresentaram os melhores índices de correlação, principalmente Xerém (0,92/0,92) e Ecologia Agrícola (0,93/0,93). De um modo geral, para esse índice, os resultados para 0,5° apresentaram índices similares e superiores a 0,70, indicando uma boa correlação entre os dados observados e simulados.

O erro quadrático médio indicou melhores resultados para Marambaia (1,95), SBSC (1,92) e SBRJ (1,86). De maneira geral, os erros desses tipos ficaram próximos de 2 em todas as estações observadas. Segundo o erro médio absoluto (EAM), conforme ocorrido no índice anterior, os menores erros ocorreram em SBGL (0,98/1,45) e os maiores erros em SBJR (1,53/39,91). Analisando os erros, pode-se verificar que não há um padrão definido de uma melhor condição inicial e de contorno para a configuração de grade definida para este estudo. Além disso, as diferenças entre os resultados de cada estação não são tão discrepantes, sendo os resultados obtidos nas condições inicial e de contorno, de 0,5°, portanto ligeiramente melhores que os resultados com condição inicial e de contorno de 1,0°.

Tabela 5.4. Análise estatística da temperatura do ar a 2 metros da superfície mediante comparação entre valores simulados pelo modelo WRF, com diferentes resoluções e condições iniciais e de contorno, e dados observados nas estações meteorológicas da REDEMET e INMET entre os dias 3 e 7 de dezembro de 2012.

	Temperatura do ar				Intensidade do vento				Direção do vento		
	Viés	EAM	RMSE	Média	Viés	EAM	RMSE	Média	Viés	EAM	RMSE
SBRJ	-1,18	1,51	1,86	28,2	0,08	0,98	1,26	3,56	10,44	41,65	59,5
SBGL	0,58	0,98	1,29	28,42	-1,26	1,45	1,79	3,35	5,11	37,78	50,45
SBJR	-0,74	1,53	1,85	30,01	0,68	1,03	1,24	2,36	-29,15	39,91	58,79
SBAF	0,39	1,18	1,44	28,56	0,15	1,05	1,29	2,16	1,57	56,84	77,1
Vila M	0,5	1,25	1,57	28,7	0,6	0,99	1,19	1,63	19,17	57,6	76,44
Mara,	-0,06	1,43	1,95	25,92	0,33	1,06	1,34	2,73	-4,98	45,61	62,46
SBSC	-0,26	1,39	1,92	26,84	0,26	1,43	1,86	2,98	-15,6	52,8	68,5
Serop.	-0,51	1,28	1,68	27,65	1,84	2,07	2,7	2,47	14,84	37,98	56,02

* Média da observação

5.2.2 Resultado das simulações atmosféricas WRF para caracterização sinótica da RMRJ

No dia 3 de dezembro de 2012, no horário local (HL) das 00h às 06h, os ventos permaneceram com predomínio da componente leste e calma na área continental, com temperatura entre 23 °C a 27 °C. No período vespertino, observa-se uma mudança para a direção norte, e as temperaturas elevam-se em relação aos valores matutinos, ficando entre 29°C a 31°C (Figura 5.9).

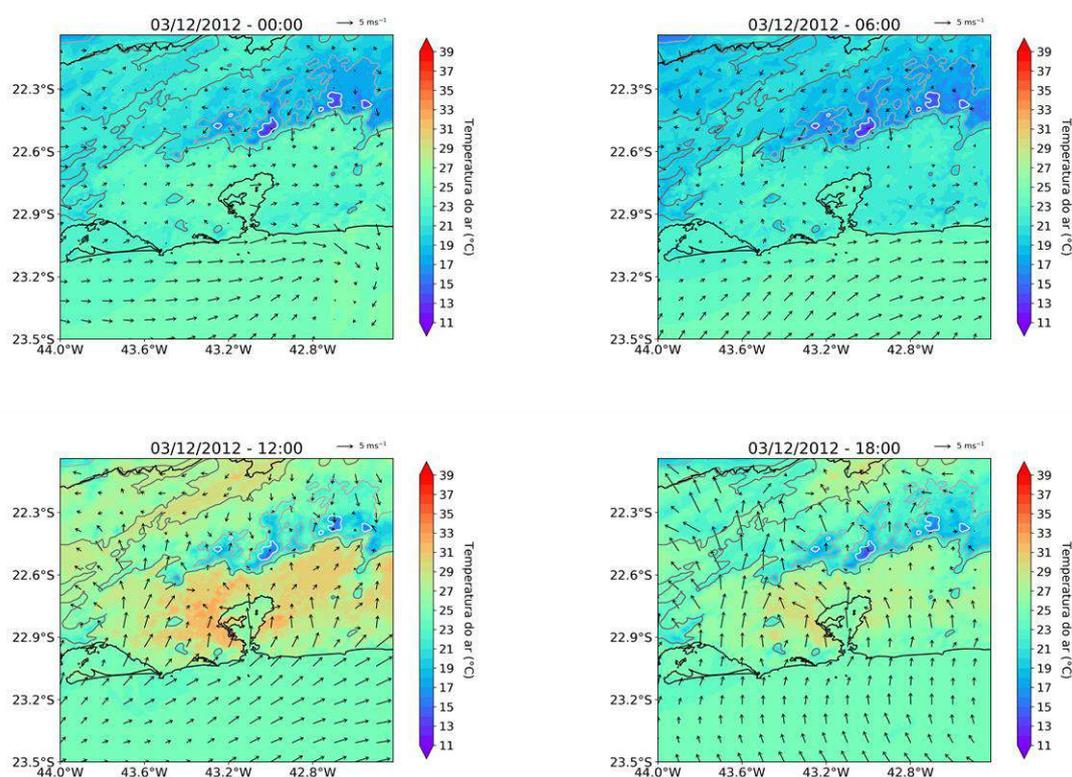


Figura 5.9. Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 3 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.

No dia 4 de dezembro de 2012, no horário local (HL) das 00h às 06h, observa-se um período de calma. Após as 12h, há ventos com predomínio da componente oeste com temperatura entre 29 °C a 31 °C (Figura 5.10).

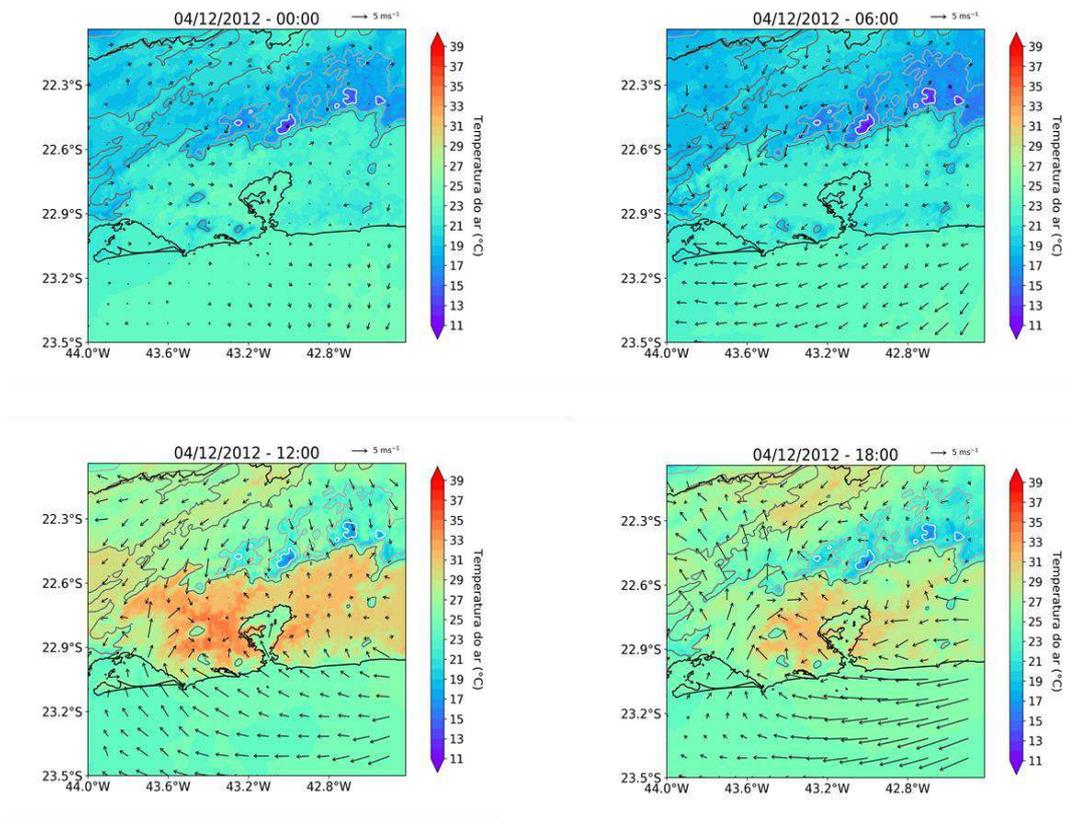


Figura 5.10. Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 4 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.

No dia 5 de dezembro de 2012, registrou-se comportamento da temperatura similar ao dia anterior. No horário local das 00h às 06h, observaram-se temperaturas entre 21°C e 25 °C, enquanto, no período vespertino, a temperatura oscilou entre 29 °C a 31°C. Quanto ao regime de ventos, notou-se o predomínio da componente oeste (Figura 5.11).

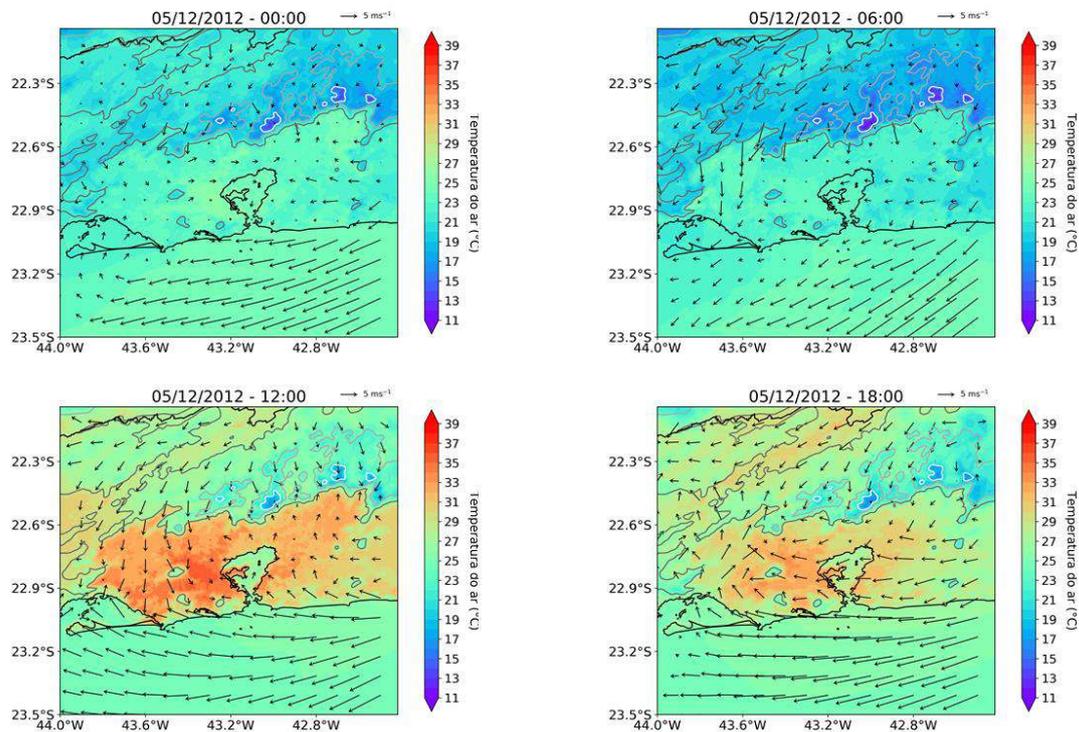


Figura 5.11. Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 5 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.

No dia 6 de dezembro de 2012, observam-se temperaturas mais elevadas no horário das 00h às 06h, entre 25 °C e 27 °C, enquanto, no período vespertino, as temperaturas variaram entre 31 °C e 35 °C. Quanto ao regime de ventos, observa-se, no período do horário local das 12h às 18h, a direção atuante no sentido continente – oceano, enquanto, após as 18h, ocorre a inversão, com direção oceano - continente (Figura 5.12).

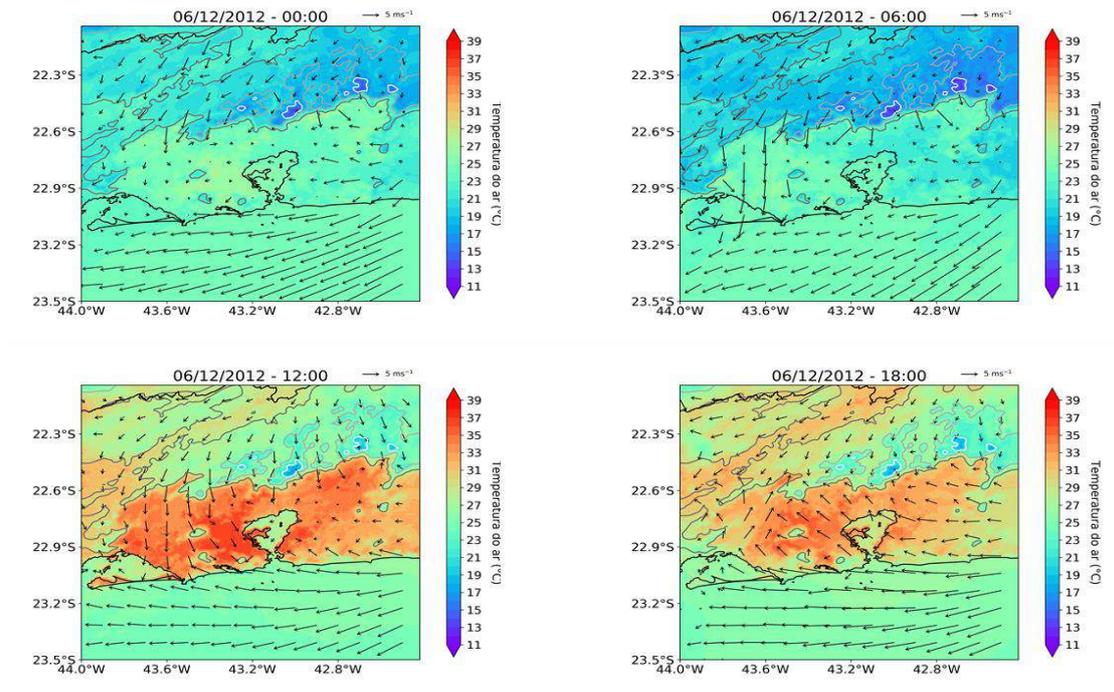


Figura 5.12. Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 6 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.

No dia 7 de dezembro de 2012, observam-se, por meio dos mapas, as temperaturas mais elevadas em todo período analisado, com temperaturas acima de 35°C no período vespertino. Quanto ao regime de ventos, observa-se, no período das 12h às 18h, a direção continente – oceano, enquanto, após as 18h, ocorre a inversão, seguindo a direção oceano - continente (Figura 5.13).

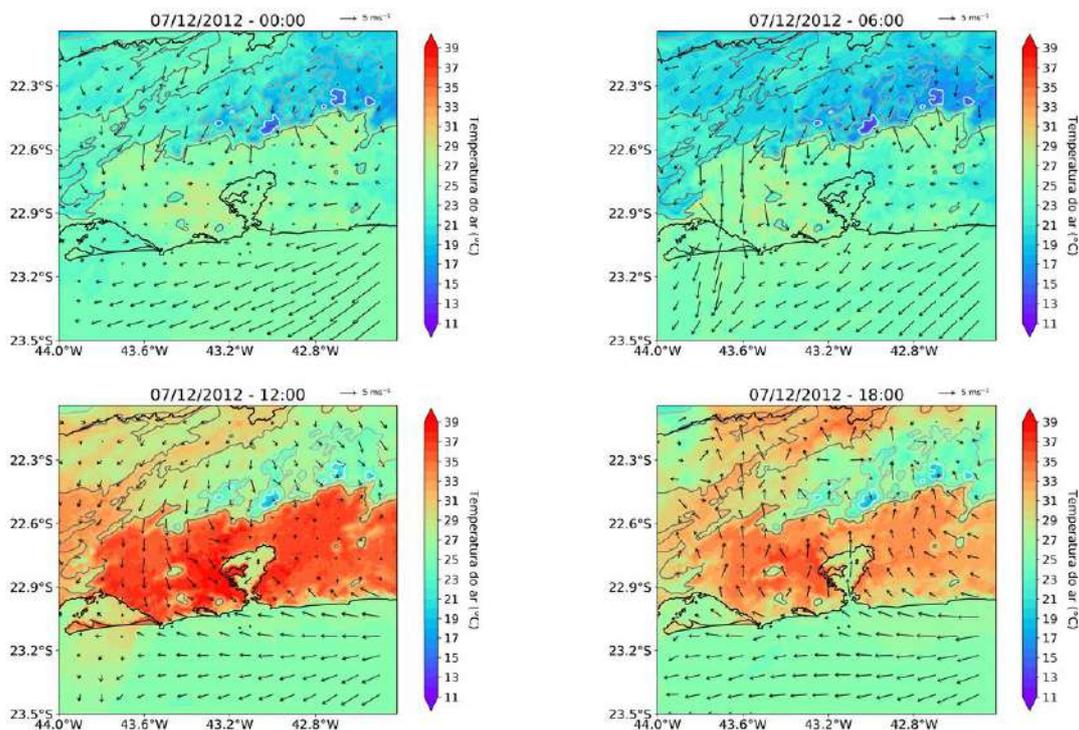


Figura 5.13. Campos de temperatura do ar a 2 metros da superfície e de ventos a 10 metros para 00 HL (A), 06 HL (B), 12 HL (C) e 18 HL (D) do dia 7 de dezembro de 2012 gerados por simulações do modelo WRF.

5.3 Modelagem dos precursores biogênicos – isopreno

A análise dos mapas de concentrações extraídos como resultado da modelagem MEGAN/CALPUFF para o período compreendido entre os dias 3 e 6 de dezembro de 2012, no intervalo das 5h às 23 horas (Figura 5.14), evidencia que praticamente não há emissões significativas de isopreno no horário matutino entre 5h e 11h. Essa observação pode estar relacionada ao fato do isopreno ser um produto do metabolismo vegetal, emitido para a atmosfera durante a abertura estomática, que permite as trocas gasosas existentes durante as atividades de fotossíntese e de respiração (KESSELMEIER & STAUDT, 1999). Apesar do processo de fotossíntese ocorrer praticamente durante todo o período com radiação solar disponível, as condições físicas favoráveis para formação e emissão do isopreno estão fortemente relacionadas com um valor de temperatura ideal e radiação em determinado comprimento de onda (KESSELMEIER & STAUDT, 1999). Por esse motivo, não se observam áreas com a presença desse composto durante as primeiras horas da manhã. Por outro lado, observa-se um aumento da concentração do BCOV a partir das 14h até 17h, prosseguindo por até às 20h. Somente, então, começa o

decaimento da concentração simulada, como pode ser observado no horário de 23h, até o próximo ciclo do dia seguinte.

Cabe ressaltar que, para o sistema de modelagem, não foram consideradas as possíveis reações fotoquímicas, mas apenas os processos advectivos e difusivos relacionados ao transporte do poluente.

Com base na leitura dos mapas, pode-se observar que as bacias aéreas III e IV possuem as maiores concentrações de isopreno, principalmente nas áreas próximas às margens da baía de Guanabara, enquanto, nos extremos leste e oeste, observam-se as menores concentrações. Esse resultado mostra que as áreas de maiores concentrações de isopreno estão localizadas em toda a extensão da Serra do Mar, nos maciços de Gericinó, Pedra Branca e Tijuca e remanescentes de manguezal (Figura 5.14). Por essa razão, estudos com modelos fotoquímicos, que dediquem atenção a essa espécie, precisam ser realizados para que se possa quantificar a influência dos biogênicos na produção do ozônio.

Observa-se, ainda, que, durante o período vespertino, pode ocorrer o transporte de isopreno da bacia aérea III para a bacia IV, e o processo inverso, da bacia IV para a bacia III, pode ocorrer no período noturno.

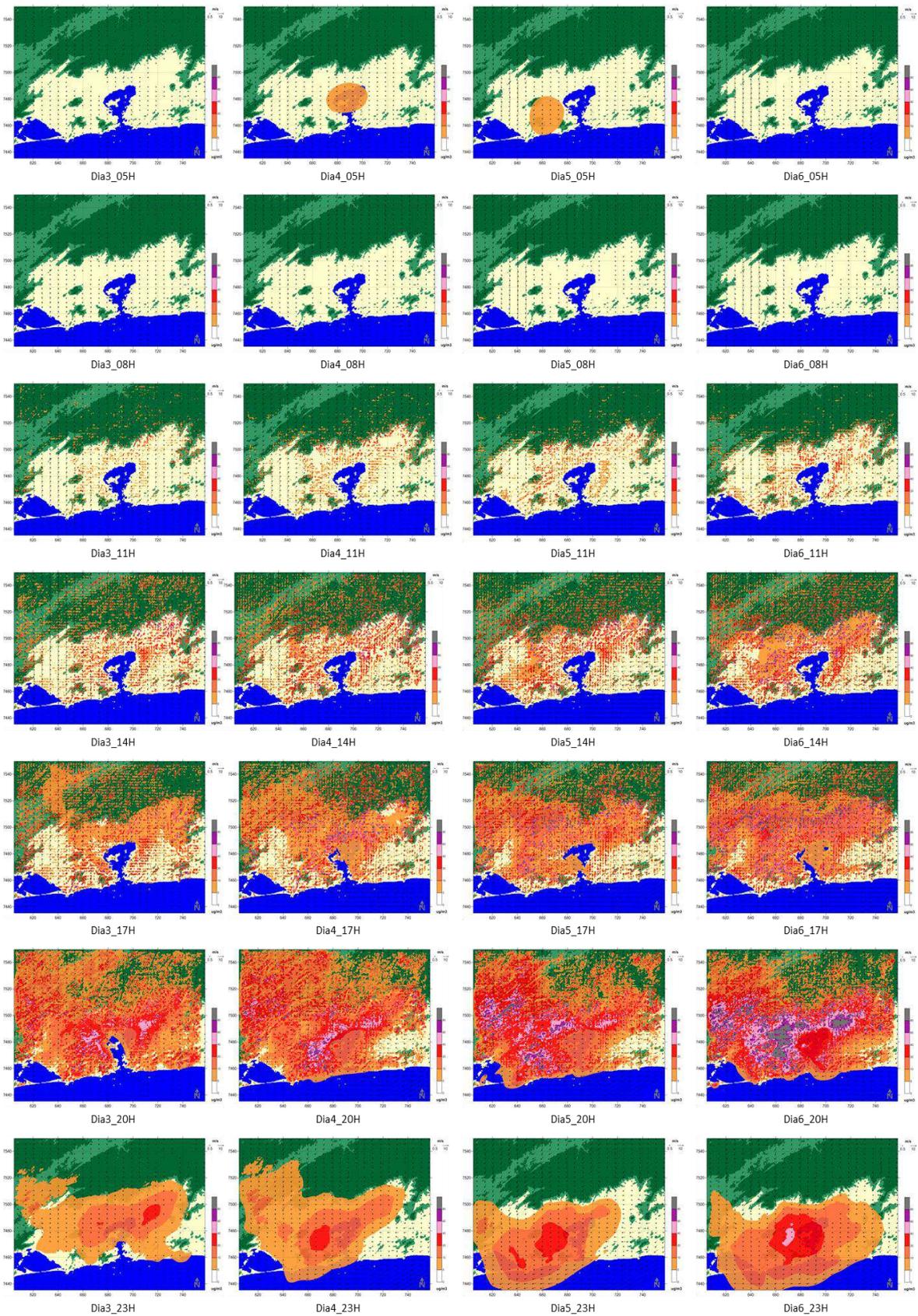


Figura 5.14. Mapas de concentração de isopreno emitido por fontes biogênicas para o período de 3 a 6 de dezembro de 2012 das 05h às 23h.

5.4 Estimativa de BCOV nas formações vegetais analisadas

5.4.1 Amostragem dos compostos orgânicos voláteis e estimativa amostral

Na análise conjunta de todas as áreas amostradas, o isopreno foi o composto orgânico com maior frequência e concentração (Figuras 5.15 e 5.16).

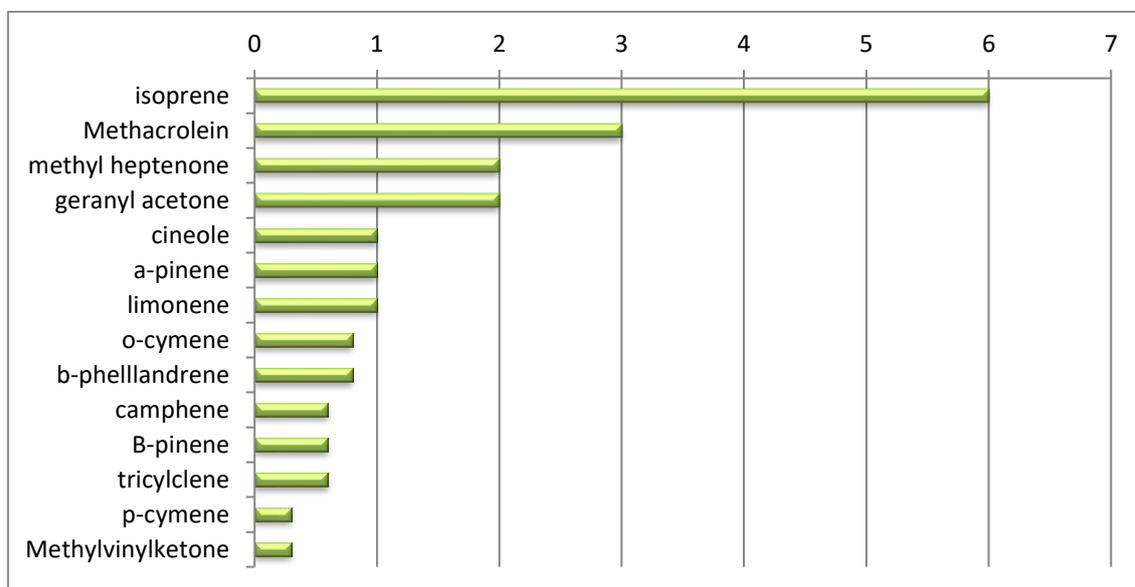


Figura 5.15. Ordenamento do índice de importância (frequência +concentração) dos COVs.

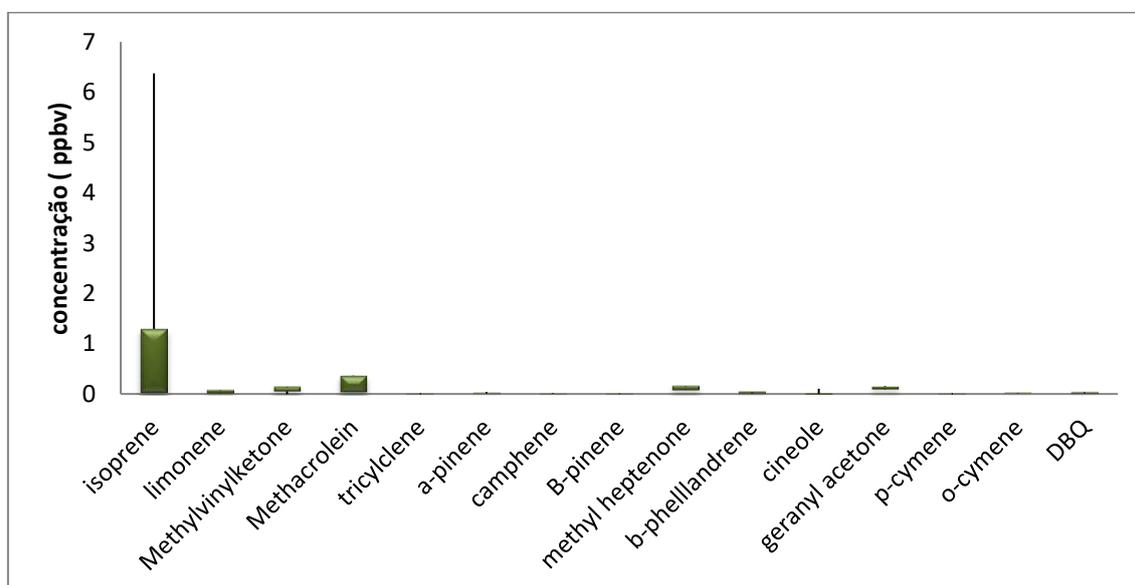


Figura 5.16. Variação na concentração dos COVs registrados em todas as áreas amostradas.

Com relação à variação da concentração do isopreno por área, pode-se observar que, apesar de ser o composto com maiores valores de concentração, atingiram-se valores médios menores que os apresentados na literatura.

Cabe observar ainda que se observou uma grande variação por área, onde a Vista Chinesa, Mirante Zona Norte, Tijuca Mirim e Mirante Zona Sul alcançaram as maiores concentrações (Figura 5.17).

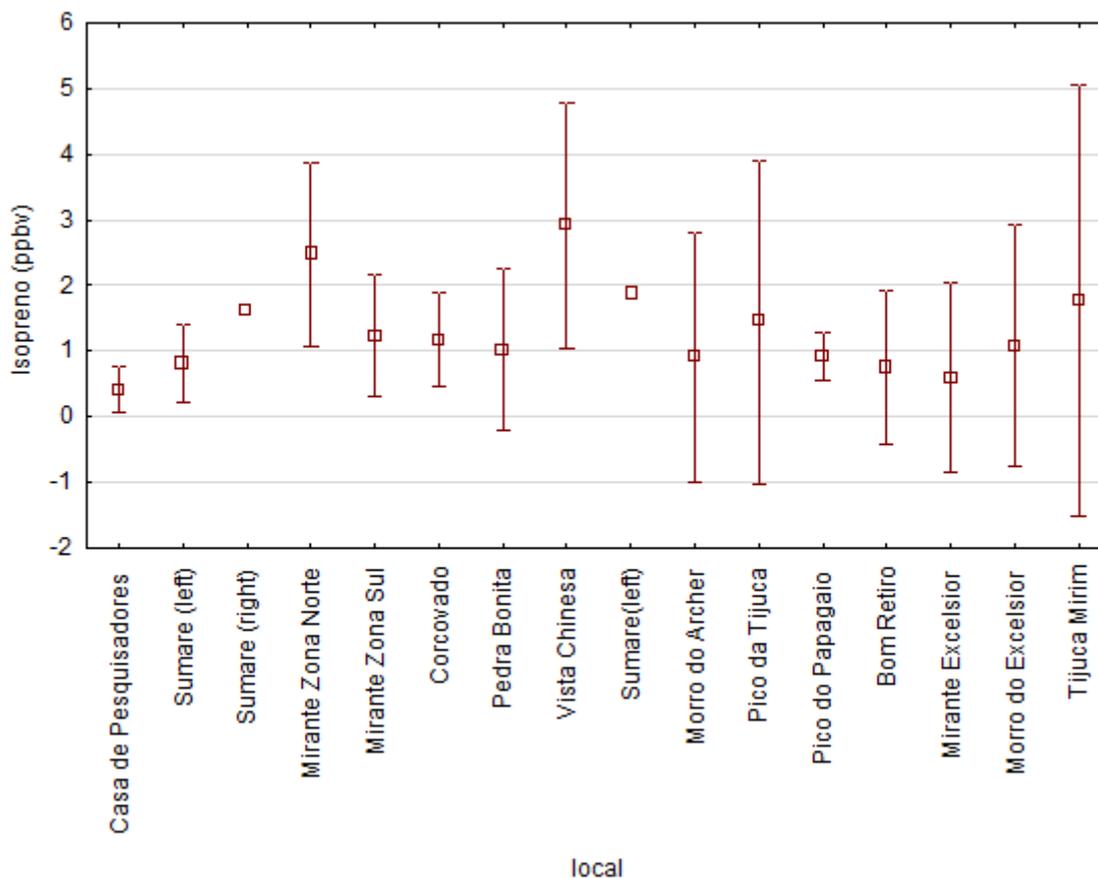


Figura 5.17. Variação da concentração de isopreno nos diferentes pontos de amostragem.

Com relação aos demais compostos, a metacroleína atingiu concentrações médias de 0,4, enquanto metilheptelono e acetona atingiram concentrações de 0,15 ppbv (Figura 5.18).

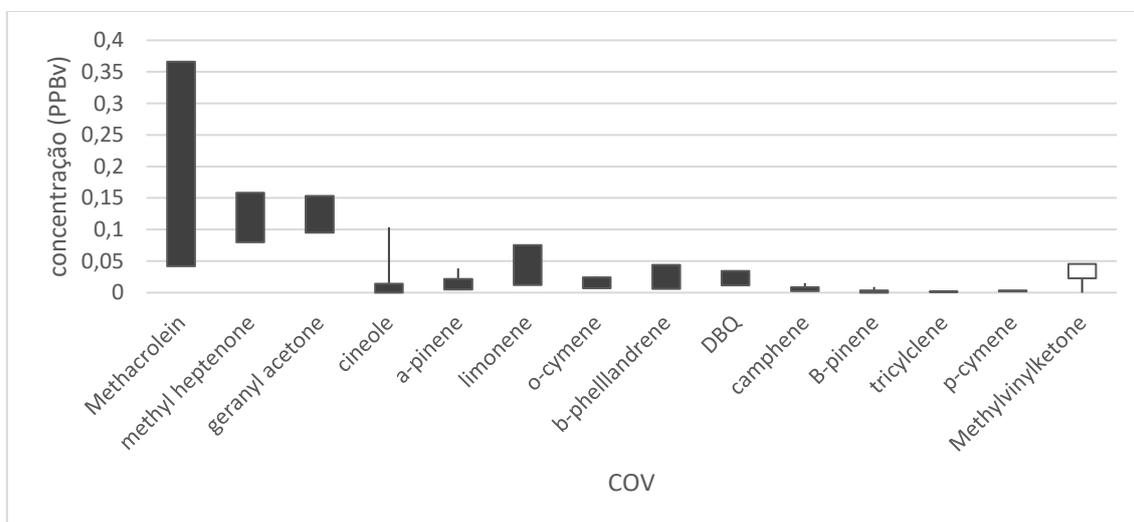


Figura 5.18. Concentração dos demais compostos orgânicos voláteis (em ppb).

Pode-se observar que cada área apresentou um COV predominante. Por exemplo, pode-se citar que, na Vista Chinesa, foram observados os maiores valores de concentração do isopreno (6,2 ppb); no Corcovado, o limoneno e a metilvinilcetona foram os COVs predominantes com concentração de 1,3 ppb e 0,8 ppb, respectivamente.

Entre os pontos de amostragem, pode-se observar que a Vista Chinesa, Corcovado e Mirante Excelsior (Figura 5.19) foram aqueles que apresentaram maior diversidade de COVs e os maiores valores de concentração e frequência acumulada de registros para todas espécies químicas de COV (Figura 5.20). Essas áreas, ainda em estudo, apresentam vegetação pioneira, com intenso efeito de borda, estando mais expostas à radiação e ao vento.

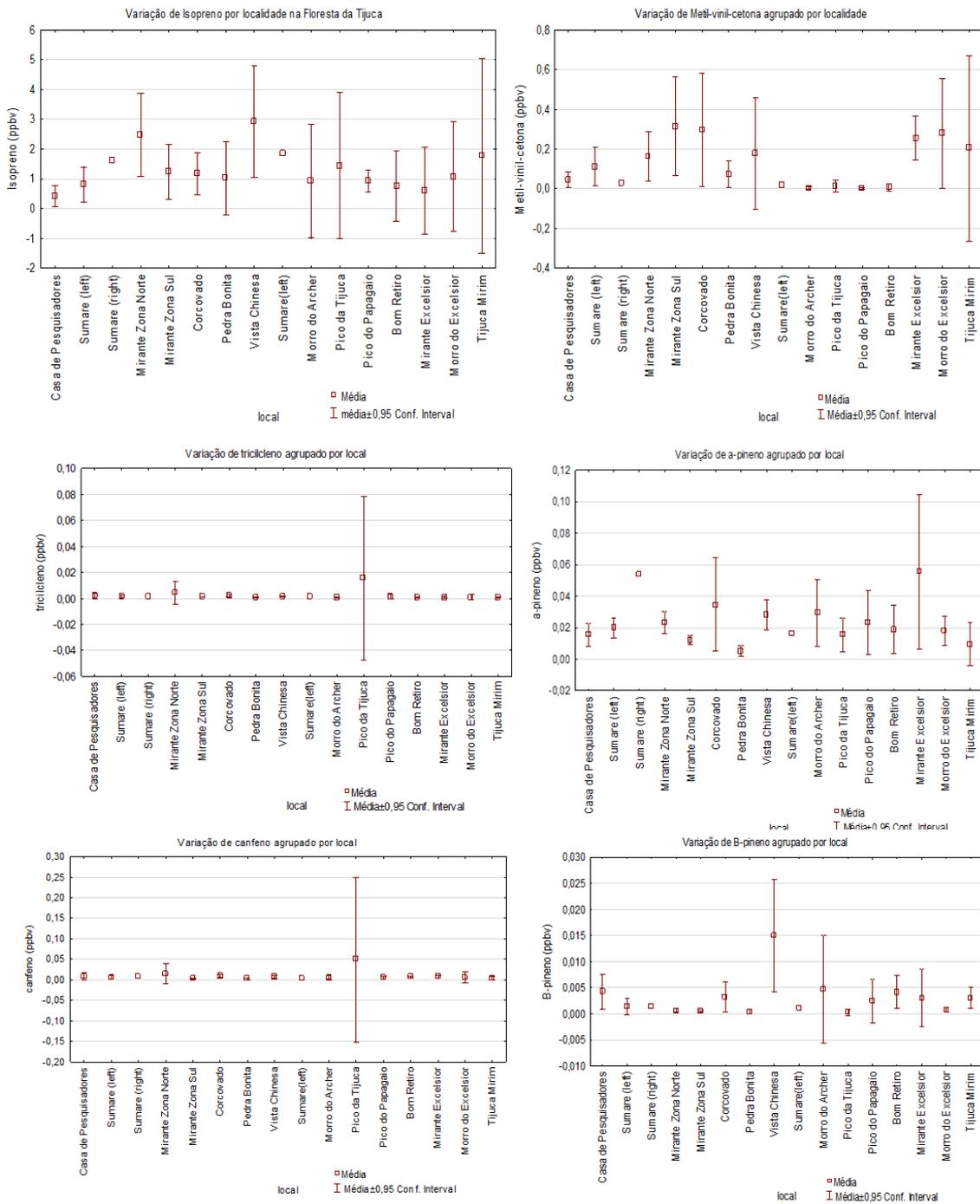


Figura 5.19. Concentração dos COVs em relação às áreas de amostragem.

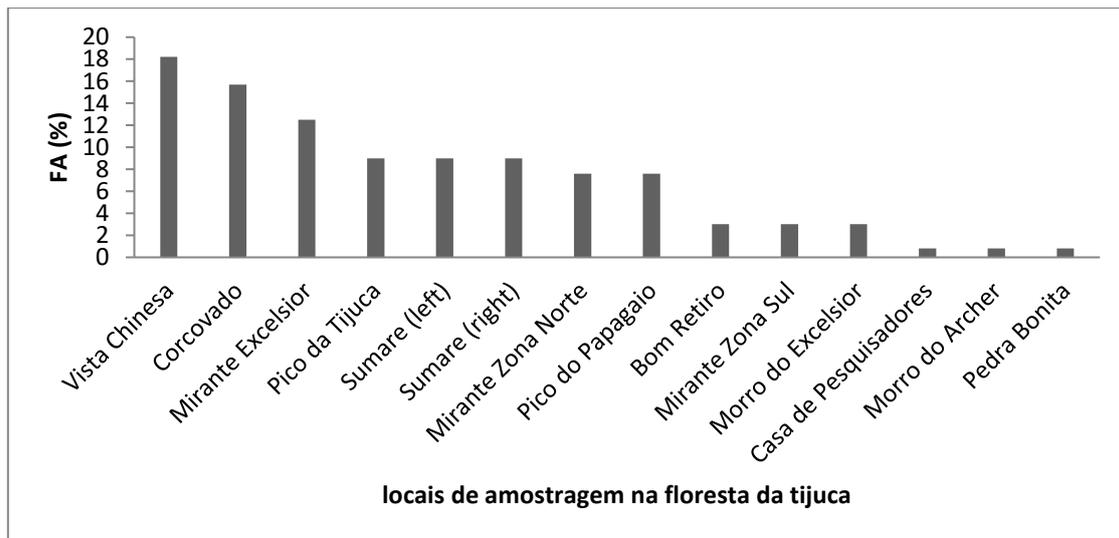


Figura 5.20. Relação entre a frequência acumulada de registros de todos os COVs e as áreas amostradas.

Com relação as espécies encontradas em todos os pontos de amostragem, três (3) apresentaram altas taxas de emissão: *Casearia commersoniana*, *Euterpe edulis* e *Ficus* sp. Essas espécies estão amplamente distribuídas no PARNA Tijuca, sendo mais abundantes em áreas em estágio de desenvolvimento pioneiro.

Com base nesses resultados, pode-se abrir espaço para discussões preliminares quanto à geografia e à ecologia dos pontos de amostragem. As áreas na face da montanha voltada para as áreas urbanas apresentaram concentrações médias ou altas de carbono orgânico volátil (COV).

Fatores e distúrbios locais podem ter algum efeito sobre as taxas e concentração de emissões. Pontos com maior riqueza de espécies e estágio sucessional ou climácico avançado apresentaram baixas concentrações de COV. Esse resultado pode estar relacionado, não somente às taxas de emissão, mas também de absorção pela própria vegetação, uma vez que, na medida em que atinge estágio de desenvolvimento mais avançado, o ecossistema pode apresentar propriedades ecológicas de equilíbrio dinâmico, que confere maior resiliência a certos distúrbios.

No entanto, foi constatada a necessidade de se alterar o tamanho e a distribuição das parcelas para atender os objetivos do projeto, uma vez que foi amostrada uma baixa riqueza. Uma possível forma é adotar uma distribuição radial, tendo o centro do PARNA da Tijuca como referência, distribuindo-se parcelas em direção ao entorno da unidade, medindo, assim, o efeito das interferências antrópicas em diferentes direções bem como a variação dos COVs de fora para dentro de Parque Nacional da Tijuca.

Durante a campanha, foram coletadas três (3) amostras em cada área, onde foram encontrados 14 compostos orgânicos voláteis de origem biogênica (Tabela 5.5).

Isopreno foi o composto presente em todas as áreas e aquele de maior concentração, similar a resultados encontrados em outros estudos, tanto em florestas tropicais quanto em florestas temperadas.

Tabela 5.5. Composição e variação de concentração de COV na Floresta da Tijuca.

Composto	ppbv ±α
isopreno	1,297±1,135
Metacroleína	0,366±0,631
Methyl heptenone	0,158±0,126
Geranyl acetona	0,153±0,086
Metil vinil cetona	0,143±0,182
Limoneno	0,075±0,229
b-phellandreno	0,043±0,133
o-cymeno	0,024±0,041
a-pineno	0,021±0,016
Cineole	0,014±0,025
Campheno	0,008±0,018
p-cymeno	0,003±0,013
B-pineno	0,003±0,005
Tricycleno	0,002±0,005

O segundo composto mais abundante identificado foi a metacroleína, o que pode ser resultante da degradação de alguns dos compostos encontrados. O resultado evidencia que cada fitofisionomia ou área com estágio sucessional possui um perfil químico quanto à concentração e quanto à composição de COV.

Observou-se uma alta variação da concentração nas amostras coletadas para o mesmo local, sugerindo que o número de amostras por ponto foi insuficiente.

BARR *et al.* (2003) e CUSTÓDIO (2009) também realizaram amostragem com apenas 3 tubos e 1 cannister, contudo sem estimar o número mínimo de amostras necessárias ou analisar as variações observadas.

No tópico abaixo, apresenta-se a estimativa do número de amostras com base nas concentrações de COVs observadas no levantamento de campo da Floresta da Tijuca.

5.4.2 Estimativa do número de amostras para coleta de COV em ambientes florestais e de manguezais

Para amostragem de isopreno de forma independente dos demais compostos, são necessárias de 1 a 4 amostras. Por outro lado, para estimativa da concentração do espectro total de COV de um ambiente com cenários diversificados, são necessários até 23 tubos de amostragem devido a alguns compostos apresentarem baixa concentração, sendo que outros possuem ampla variação da concentração na mesma área (Tabelas 5.6 e 5.7).

Tabela 5.6. Número de amostras por composto e por local.

Número de amostras por local	Isopreno	Limoneno	Metil vinil cetona	Methacroleina	Tricycleno	a-pineno	campheno	B-pineno	methyl heptenone	b-phellandreno	cineole	geraniil acetona	p-cymeno	o-cymeno
N - casa do pesquisador	3	2	3	2	4	2	4	3	1	1	16	1	2	2
N - Bom retiro	4	1	15	1	1	1	1	2	2	2	4	1	2	2
N - Corcovado	2	4	4	2	2	3	1	3	3	4	5	2	2	3
N - Mirante Excelsior	2	16	12	3	23	20	21	23	15	19	23	11	22	20
N - Mirante Zona Norte	2	4	2	11	13	2	12	2	2	4	4	2	1	1
N - Mirante Zona Sul	1	1	4	1	1	2	1	6	1	1	9	1	2	2
N - Morro do Archer	2	2	11	1	1	2	3	6	5	2	12	2	11	10
N - Morro do Excelsior	2	1	3	1	2	2	1	2	2	1	3	2	2	1
N - Pedra Bonita	6	1	3	2	3	2	3	2	1	1	13	2	3	1
N - Pico da Tijuca	1	2	12	7	11	1	10	3	4	3	5	1	2	1
N - Pico do Papagaio	2	2	10	3	2	1	1	1	2	2	12	5	2	2
N - Sumaré	2	6	5	2	1	1	3	4	1	6	16	2	2	1
N - Tijuca Mirim	2	1	9	5	2	5	2	7	1	2	3	1	9	5
N - Vista Chinesa	2	1	7	2	1	1	2	2	3	1	4	2	2	2
Máximo	4	16	15	11	23	20	21	23	15	19	23	11	22	20
Mínimo	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1

Tabela 5.7. Número de amostras recomendadas para diagnóstico total do espectro de compostos e para isopreno.

Local	N^a de amostras p/ todos os compostos	N^a de amostras p/ Isopreno
N - casa do pesquisador	16	3
N - Bom retiro	15	4
N - Corcovado	5	2
N - Mirante Excelsior	23	2
N - Mirante Zona Norte	13	2
N - Mirante Zona Sul	9	1
N - Morro do Archer	12	2
N - Morro do Excelsior	3	2
N - Pedra Bonita	13	6
N - Pico da Tijuca	12	1
N - Pico do Papagaio	12	2
N - Sumaré	16	2
N - Tijuca Mirim	9	2
N - Vista Chinesa	7	2

Nesse sentido, é imprescindível que seja realizado o levantamento florístico e fitossociológico para determinar o grau de homogeneidade, diversidade local e número de ambientes distintos existentes na área de estudo.

Quando se consideram outros domínios de vegetação, está implícito que a composição de espécies e a estrutura da vegetação serão distintas. Consequentemente, espera-se outro perfil químico das emissões de COV. Dentro dos domínios de vegetação da mata Atlântica, os manguezais diferem quanto à riqueza reduzida de espécies e quanto à dominância de cobertura de espécies típicas e adaptadas ao ambiente de manguezal.

Por exemplo, BARR *et al.* (2003) investigaram a existência de emissões de isopreno em manguezais, contudo o composto não foi encontrado na pesquisa conduzida pelos autores. Na presente tese, conforme comentado previamente no delineamento metodológico da pesquisa, face a limitações para realizar também um trabalho experimental em áreas de manguezais nos moldes conduzido para a Floresta da Tijuca, optou-se por empregar o trabalho de BARR *et al.* (2003) como referência do presente estudo. O fundamento justifica-se em função de o local de estudo empregado por BARR *et al.* (2003) possui alta similaridade florística com os manguezais da APA de

Guapimirim. Assim, os resultados apresentados por esses autores para manguezais serão considerados no presente trabalho, conforme análise apresentada na sequência do texto.

5.4.3 Emissão nos domínios de manguezais

BARR *et al.* (2003), ao estudarem os manguezais na Flórida/EUA, demonstraram que o tolueno é o principal composto emitido com valores que variaram de 1 a 14 ($\mu\text{g.g(LDW)}^{-1}.\text{h}^{-1}$), respondendo, principalmente, à variação diária de radiação incidente. Em contraposição, florestas ombrófilas em planícies não inundáveis apresentam emissão e concentração de isopreno 1,5 a 2,0 $\mu\text{g.g(LDW)}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e baixas taxas de emissão de tolueno (KESSELMEIER *et al.*, 2000; KESSELMEIER *et al.*, 2002), além de uma riqueza maior de compostos orgânicos, isso quando estudado em florestas intactas da Amazônia.

Por outro lado, na região geográfica da mata Atlântica, não há estudos, apenas generalizações baseadas nos estudos das florestas tropicais amazônicas para criação de banco de dados de modelos computacionais de forma a permitir estimar e compor as taxas mundiais de emissão. Esse procedimento pode conduzir a um erro ou desvio de estimativas, na medida em que não contempla a diversidade de compostos emitidos ou fatores que estimulem as espécies quanto à emissão de determinados compostos.

Utilizando-se os resultados da Floresta da Tijuca e unindo a extensa base de dados sobre as taxas de emissão de COVs (WIEDINMYER *et al.*, 2001), com suporte do método descrito na TO-17 da EPA(1999), levando-se também em conta o trabalho de BARR *et al.* (2003) para o manguezal da Flórida, observou-se que as espécies de manguezais possuem uma assinatura química diferente do perfil encontrado em florestas, onde o principal composto emitido é o isopreno, enquanto compostos aromáticos como tolueno e benzeno são mais abundantes para áreas de manguezal (Figura 5.21).

Esse perfil da composição química dos COVs emitidos pelos manguezais são qualitativamente distintos do registro feito na Floresta da Tijuca, reforçando a necessidade de adequar as bases do modelo para análises locais.

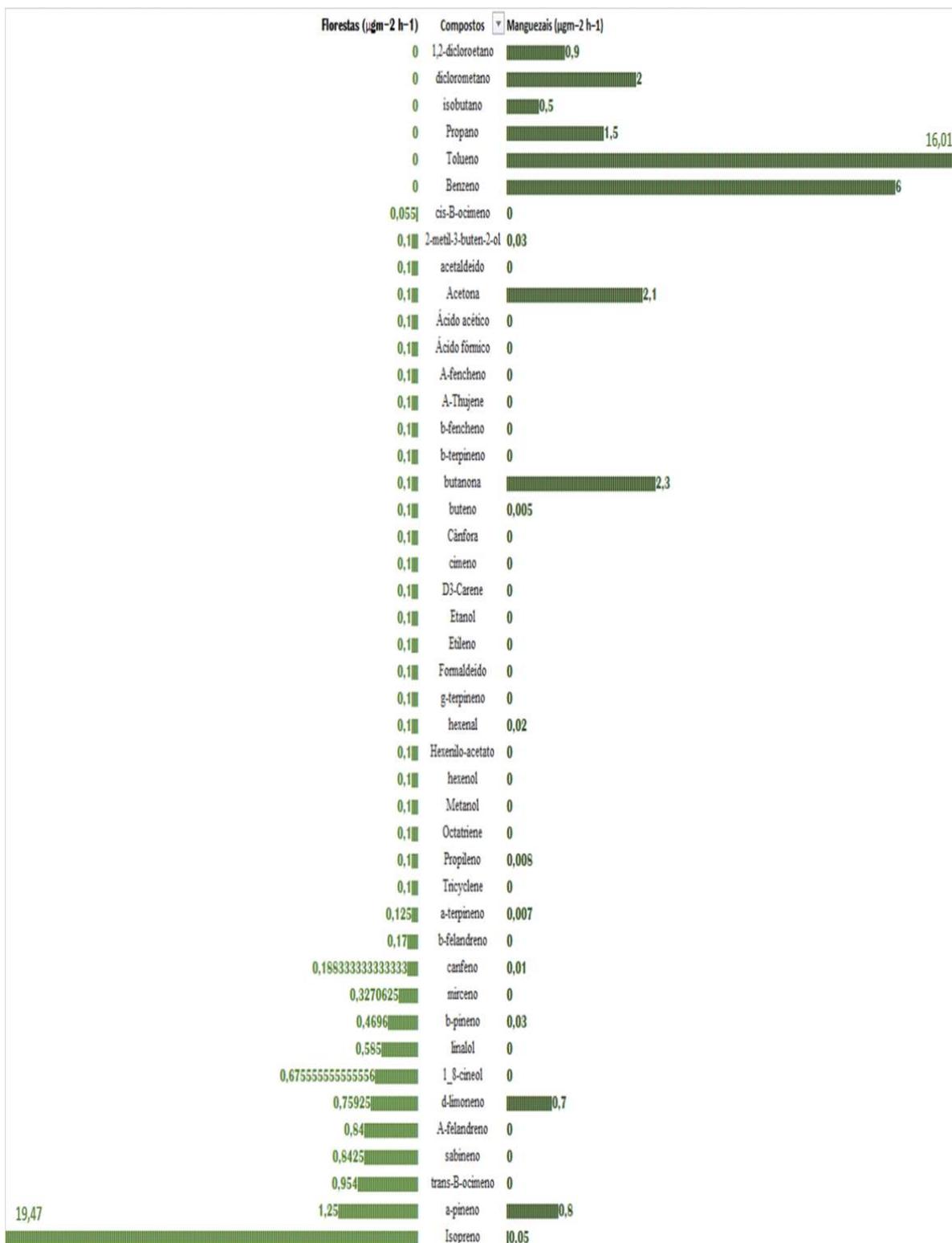


Figura 5.21. Distribuição dos compostos orgânicos emitidos em florestas versus manguezais.

Os resultados sustentam a hipótese de que cada fitofisionomia emite concentrações e composição de COV distintas, diferente do modelo que agrupa diferentes tipos florestais em apenas um ou dois grupos.

Portanto, para análises locais, é fundamental que sejam conhecidos os domínios florestais presentes, taxas de emissão e composição de COV para que sejam adequadas as bases de modelos.

5.4.4 Comparação dos dados coletados em contraste com o MEGAN

Conforme descrito acima, realizar inventários de COV, além de demandarem tempo, equipe e custos elevados com equipamentos, em muitos casos, como coletas em diversos pontos distantes entre si, pode-se tornar inviável por questões de deslocamento ou mesmo garantir que as coletas sejam realizadas de forma padronizada.

Quando à amostragem *in situ* não se torna viável, pode-se recorrer ao uso de modelos computacionais de dispersão atmosférica, que são constituídos por técnicas de simulação dos fenômenos que ocorrem na natureza, permitindo estimar a concentração dos poluentes, baseando-se num conjunto de variáveis que a influenciam.

O uso dessa categoria de modelagem torna-se útil não somente para a identificação de fontes emissoras, como também do seu transporte e dispersão do composto por uma determinada atividade, seja ela industrial ou mesmo biogênica. Pode-se aplicar a modelagem no gerenciamento de efluentes gasosos e de qualidade do ar, caracterizando-se como uma importante ferramenta de gestão para entidades e agências reguladoras do meio ambiente, constituindo-se inclusive como uma técnica de avaliação de qualidade do ar indicada na legislação ambiental.

Por outro lado, é necessário que as bases de dados utilizadas no procedimento de modelagem sejam adequadas ao estudo proposto compatíveis com as características físicas, químicas ou biológicas da área alvo. Nesse sentido, considerou-se essa alternativa no presente trabalho.

Ressalta-se que o modelo MEGAN, empregado nesta tese, apresenta, em sua base global, seis (6) categorias de uso do solo para simular as emissões biogênicas que podem ser correlacionadas às classes de uso do solo local da RMRJ, conforme apresentado por MORAES (2017), considerando os dois sítios deste trabalho. A Floresta da Tijuca seria enquadrada na base do MEGAN como floresta ombrófila, enquanto manguezais, como área arbustiva.

GUENTHER *et al.* (2006) forneceram várias opções para definir tipos de emissão no modelo MEGAN 2.1 em reconhecimento das diferentes necessidades nos seguintes níveis: (i) local; (ii) regional, que pode incluir dados detalhados da composição das espécies de vegetação; (iii) global. O procedimento permitiu que os usuários personalizassem a vegetação em esquemas de tipo de emissão que variam de nível detalhado, como, por exemplo, espécies vegetais individuais ou mesmo subespécies, a genéricos, como, por exemplo, algumas categorias de maior amplitude de vegetação.

Para cada categoria de uso do solo, foi atribuído um fator de emissão, que pode ser especificado a partir de mapas em grade com base na composição e nos fatores de emissão específicos da espécie ou usando distribuições do tipo funcional da planta (PFT) e os fatores de emissão específicos da PFT.

A categoria de uso do solo foi definida como arbusto boreal de folha larga, que corresponde à área de manguezal na RMRJ. Comparando-se o perfil da composição química de emissão de COV, descrito na Tabela 5.8, com a categoria EF-11, pode-se afirmar que o modelo superestima a emissão de isopreno para área de manguezal ($4000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) e subestima as emissões dos demais COV presentes no manguezal (Tabela 5.9).

Quanto às áreas de floresta ombrófila do PARNA Tijuca, corroborando as conclusões de MORAES (2017), as áreas que mostraram as maiores emissões de isopreno e monoterpenos ocupam áreas similares devido às emissões estarem associadas, principalmente, à categoria das vegetações com folhas ombrófilas.

MORAES (2017) modificou a base original de uso do solo e, ao comparar com o resultado pós-alteração, notou que as maiores diferenças de emissões de isopreno encontradas foram nas áreas mais urbanizadas. Na base original, tinha-se um mínimo de emissão por píxel, enquanto, na base modificada, essas emissões foram retiradas, ficando mais representativo das áreas urbanizadas.

Tabela 5.8. Classes de emissão biogênica do MEGAN 2.1 e fatores de emissão ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) para cada um dos tipos funcionais (EF) da planta.

Classe	E F 1	E F2	E F 3	E F4	EF 5	E F6	EF 7	EF 8	E F9	EF 10	EF 11	EF 12	EF 13	EF 14	EF 15
Isopreno	60 0	30 00	1 0	70 00	100 00	70 00	100 00	110 00	20 00	40 00	40 00	16 00	80 0	20 0	1
Mirceno	70	70	60	80	30	80	30	30	30	50	30	0.3	0.3	0.3	0.3
Sabinene	70	70	40	80	50	80	50	50	50	70	50	0.7	0.7	0.7	0.7
Limoneno	10 0	10 0	13 0	80	80	80	80	80	60	10 0	60	0.7	0.7	0.7	0.7
3-Carene	16 0	16 0	80	40	30	40	30	30	30	10 0	30	0.3	0.3	0.3	0.3
t- β -ocimeno	70	70	60	15 0	120	15 0	120	120	90	15 0	90	2	2	2	2
β -pineno	30 0	30 0	20 0	12 0	130	12 0	130	130	10 0	15 0	10 0	1.5	1.5	1.5	1.5
α -Pineno	50 0	50 0	51 0	60 0	400	60 0	400	400	20 0	30 0	20 0	2	2	2	2
Outros monoterpenos	18 0	18 0	17 0	15 0	150	15 0	150	150	11 0	20 0	11 0	5	5	5	5
α -Farneseno	40	40	40	60	40	60	40	40	40	40	40	3	3	3	4
β -cariofileno	80	80	80	60	40	60	40	40	50	50	50	1	1	1	4
Outros sequiterpenos	12 0	12 0	12 0	12 0	100	12 0	100	100	10 0	10 0	10 0	2	2	2	2
232-MBO	70 0	60	0. 01	0. 01	0.0 1	0. 01	0.0 1	2	0. 01	0.0 1	0.0 1	0.0 1	0.0 1	0.0 1	0.0 1
Metanol	90 0	90 0	90 0	50 0	900	50 0	900	900	90 0	90 0	90 0	50 0	50 0	50 0	90 0
Acetona	24 0	24 0	24 0	24 0	240	24 0	240	240	24 0	24 0	24 0	80	80	80	80
CO	60 0	60 0	60 0	60 0	600	60 0	600	600	60 0						
VOC bidirecional	50 0	50 0	50 0	50 0	500	50 0	500	500	50 0	50 0	50 0	80	80	80	80
VOC de estresse	30 0	30 0	30 0	30 0	300	30 0	300	300	30 0						
Outros VOC	14 0	14 0	14 0	14 0	140	14 0	140	140	14 0						

Fonte: GUENTHER *et al.* (2012).

Tabela 5.9. Área terrestre global (10^{12} km²) e emissões de isopreno, monoterpenos (MT) e outras (VOC) para cada tipo funcional estimado usando algoritmo MEGAN2.1.

EF/PTF	Descrição	Cobertura do solo	Isopreno	MT	outros
		Área	Tg ano-1	Tg ano-1	Tg ano-1
	Sem vegetação	40.7			
1	Árvore temperada sempre-verde folha agulha	5.46	1.61	7.38	13.2
2	Árvore boreal sempre-verde boreal	10.6	5.9	6.63	9.52
3	Árvore boreal de folha caduca	1.46	0.0002	0.52	0.89
4	Árvore tropical perene de folhas largas	15.6	244	82.9	127
5	Árvore temperada de folhas largas sempre verdes	2.64	21.9	4.0	8.71
6	Árvore tropical ombrófila	12.9	178	45.0	74.3
7	Árvore temperada decídua	5.33	35.4	5.86	13.1
8	Árvore Boreal Decídua	2.14	4.79	0.99	2.02
9	Arbusto temperado de folhas largas	0.18	0.23	0.08	0.33
10	Arbusto Temperado Folha Larga Temperado	4.15	21.8	6.77	16.4
11	Arbusto boreal decíduo de folha larga	9.33	2.93	1.07	3.3
12	Gramma C3 do Ártico	4.94	0.97	0.02	1.45
13	Gramma C3 frio	14.3	11.2	0.25	26.1
14	Gramma C4 quente	13.2	5.93	0.49	51.3
15	Colheita	16.3	0.02	0.36	44.5
	TOTAL	159	535	162	390

Fonte: GUENTHER *et al.* (2012).

Como pode ser observado, as taxas de emissão de COV da ambientes florestais medidas na Floresta da Tijuca são distintas do modelo, e a concentração dos compostos descritos na literatura para manguezais são diferentes daqueles apresentados para áreas de arbustos apresentados no modelo.

Esse resultado reforça a hipótese apresentada que há significativas variações das emissões de COV em cada fitofisionomia. Assim, para compreender a dinâmica de formação do O₃ numa escala local ou regional, é necessária a caracterização das fitofisionomias presentes junto ao inventário de emissão de COV para cada uma delas.

Ainda que não seja possível determinar quantitativamente qual a fonte emissora de COV mais influencia a formação de ozônio troposférico na RMRJ, pode-se afirmar que, com base nos resultados de modelagem gerados, as concentrações de isopreno são elevadas nas áreas das próprias unidades de conservação. Conforme observado nos resultados das análises de violações dos padrões de concentração de O₃, as concentrações do poluente também são elevadas, o que aumenta a vulnerabilidade dos ecossistemas locais a esse poluente.

Apesar da legislação ambiental brasileira (CONAMA) exigir medidas mitigadoras e até preventivas, há carência de estudos que demonstrem os impactos da poluição atmosférica sobre os ecossistemas tropicais e costeiros, especialmente manguezais, que são fortemente impactados pela expansão urbana.

Nesse sentido, os resultados descritos no item abaixo, buscam evidenciar os possíveis impactos que as espécies endêmicas de manguezais podem sofrer perante constantes violações dos padrões de qualidade do ar.

5.5 Efeito do ozônio nas espécies de mangue

5.5.1 *Rizophora mangle*

Dos dez indivíduos do controle, oito apresentaram uma fenologia sadia durante todo experimento. Apenas dois perderam as folhas e morreram, sendo excluídos das análises. Não houve sinais de desidratação ou alterações de cor, brilho ou textura das folhas. Observou-se que, para cada 7 a 9 dias, um novo par de folhas cresce ($G=10$, $z=1,427012$, $p=0,153$). Esses resultados evidenciam que as condições de envasamento das mudas e tratamentos, rega e adubação, foram satisfatórias (Figura 5.22).

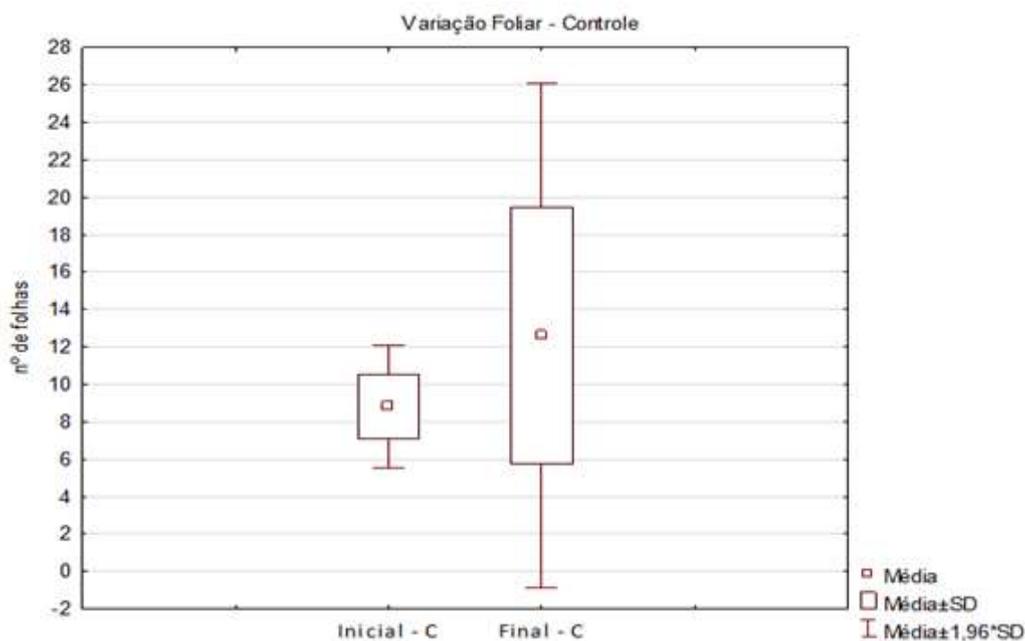


Figura 5.22. Variação da quantidade de folhas das plantas de *R. mangle* com controle durante o cultivo.

Quanto ao grupo de tratamento, observaram-se, a partir do quarto dia, manchas amarelas-ferrugem e perda de brilho da camada superficial da folha. Do sexto ao oitavo

dia, observou-se o murchamento das folhas e a abscisão foliar de folhas jovens ou maduras.

Entre o 33 ° a 41° dia de exposição, aproximadamente 50% das mudas perderam metade da quantidade inicial de folhas, demonstrando que a exposição a O₃ reduziu significativamente o número de folhas ($Z=4,622599$; $p=0,000004$) (Figura 5.23).

Comparando o controle com o grupo experimental, observou-se redução significativa do número de folhas ($X^2=159,5000$, $p<0,0001$).

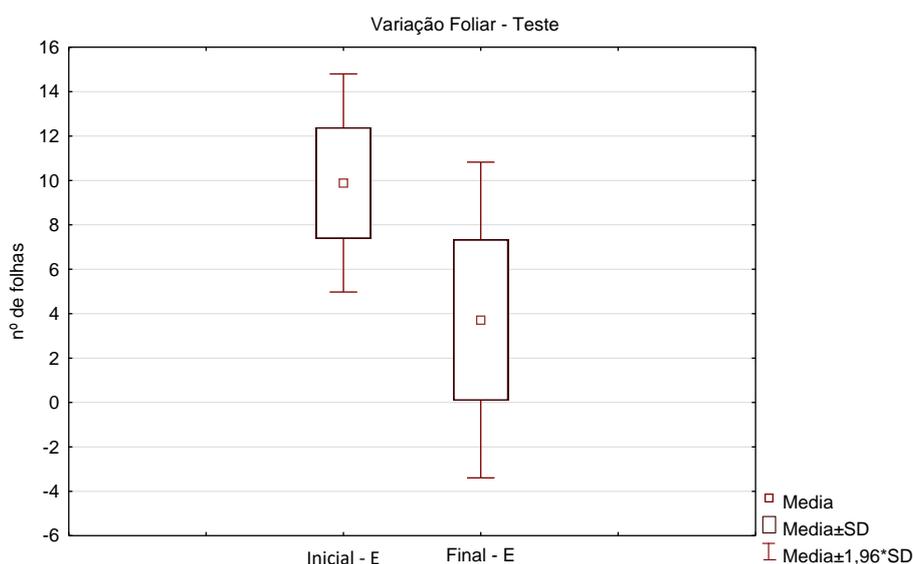


Figura 5.23. Variação foliar das plantas de *R. mangle* submetidas à atmosfera rica com ozônio.

No final do experimento, 8 mudas (22%) das 35 expostas ao ozônio por 60 dias intercalados perderam 100% das folhas, 5 morreram (14%), e apenas 3 mudas voltaram a rebrotar novas folhas depois do 60° dia (Figura 5.24).

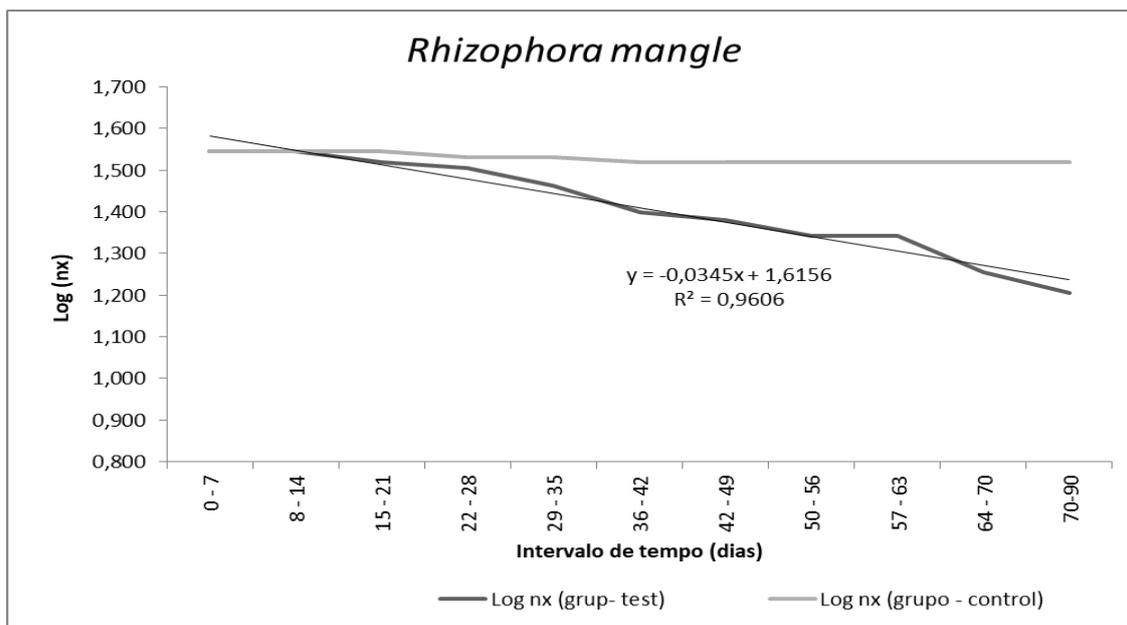


Figura 5.24. Curva de mortalidade para controle e tratamento das mudas de *Rhizophora mangle*.

5.5.2 *Laguncularia racemosa*

Do grupo controle da espécie *Laguncularia racemosa*, apenas um indivíduo perdeu todas as folhas, porém apresentava gemas apicais ainda vivas.

Acompanhando o desenvolvimento das mudas, essas mostraram-se saudáveis durante todo tempo de experimento e com rápida adaptação à condição de envasamento, tendo um aumento significativo de folhas durante o período de observação (teste de Wilcoxon; $G=10$, $z= 2,65$, $p=0,008$) (Figura 5.25).

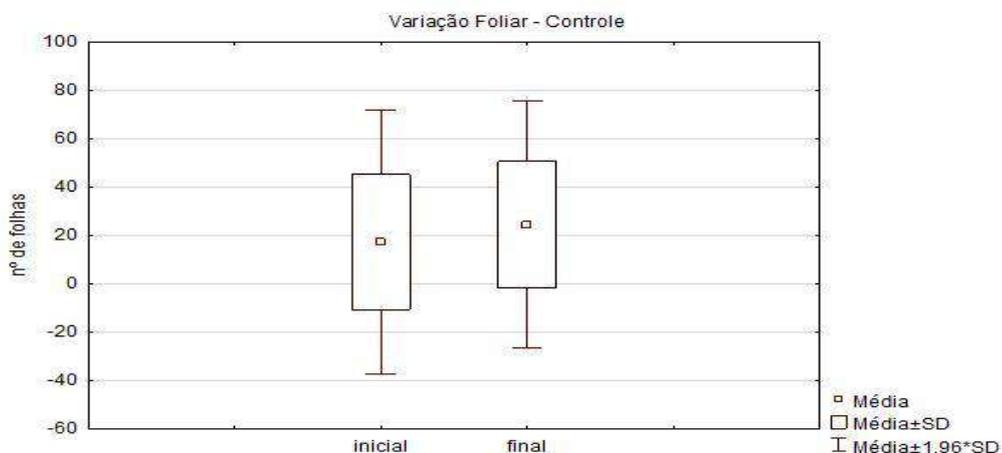


Figura 5.25. Variação da quantidade de folhas das plantas de *L. racemosa* (controle) durante o cultivo.

O grupo exposto à atmosfera rica em ozônio apresentou os sintomas de amarelamento e murchamento foliar a partir do nono dia de exposição.

Após o décimo quinto dia, aproximadamente 60% das mudas da espécie perderam parcialmente as folhas, resultando em uma taxa de mortalidade de 14% do grupo, e 20% perderam todas as folhas (Figura 5.7), demonstrando que o ozônio pode reduzir a massa foliar de uma árvore ($Z= 5,034924$, $p< 0,00001$), mas ainda apresentam gemas apicais vivas, mantendo o monitoramento (Figura 5.26).

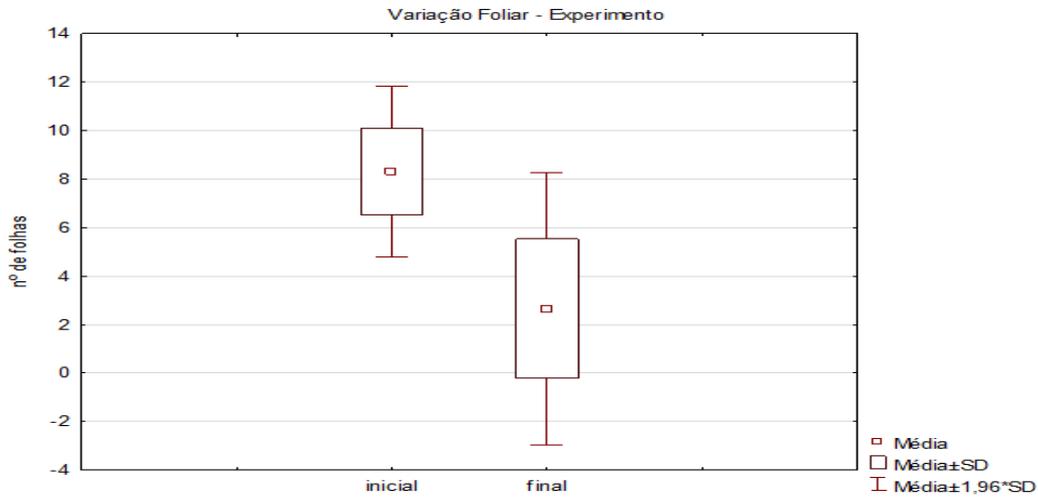


Figura 5.26. Variação foliar das plantas de *L. racemosa* submetidas à atmosfera rica com ozônio.

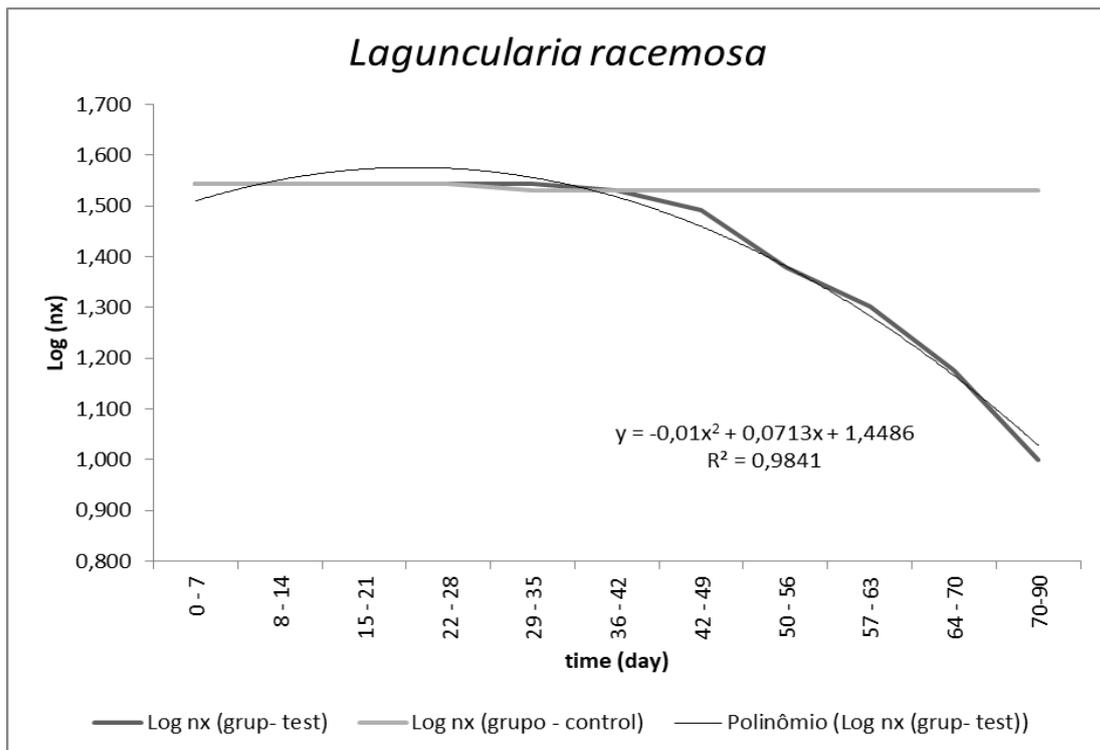


Figura 5.27. Curva de mortalidade para controle e tratamento das mudas de *L. racemosa*.

Aplicou-se o teste Chi-quadrado e observou-se que a redução de folhas foi significativa em relação ao controle ($X^2= 519,5333$, número de graus de liberdade (df)= 9).

5.5.3 *Avicenia schaueriana*

A espécie apresentou maior dificuldade para aclimação às condições de envasamento antes do início do experimento. Após a obtenção de substrato oriundo de sua área de ocorrência natural em Guapimirim/RJ e aumento do volume de irrigação em 12%, obteve-se sucesso no cultivo (Figura 5.28).

Complementarmente, dois indivíduos do grupo de controle apresentaram senescência precoce, vindo à morte. Os demais indivíduos do grupo de controle apresentaram crescimento normal e contínuo durante o experimento, apresentando crescimento significativo durante o processo (teste de Wilcoxon; $G= 10$, $z= 2,665$, $p= 0,007$).

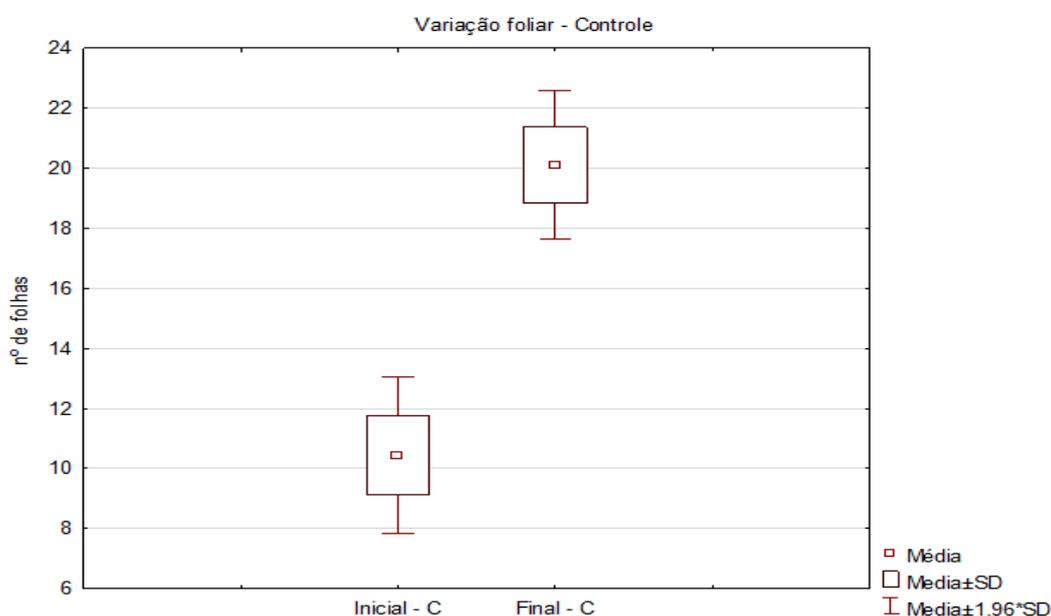


Figura 5.28. Variação da quantidade de folhas das plantas de *Avicenia schaueriana* (controle) durante o cultivo.

Ao término do experimento, observou-se uma redução significativa do total de folhas (teste de Wilcoxon; $G=10$, $z= 5,155$, $p < 0,0001$) (Figura 5.29), onde 26% do grupo apresentou perda total das folhas e 17% morreu após o quadragésimo nono dia de exposição ao ozônio, permitindo, assim, observar que o O_3 aumentou significativamente a mortalidade das plântulas em relação ao controle ($X^2= 253,6000$, número de graus de liberdade (df)= 8) (Figura 5.30).

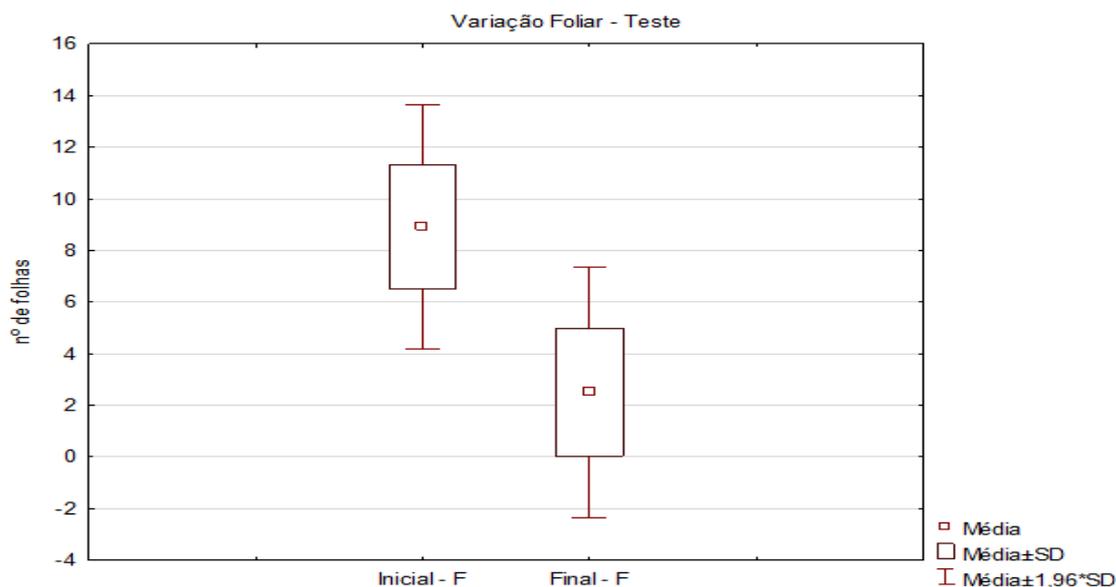


Figura 5.29. Variação foliar das plantas de *schaueriana* submetidas à atmosfera rica com ozônio.

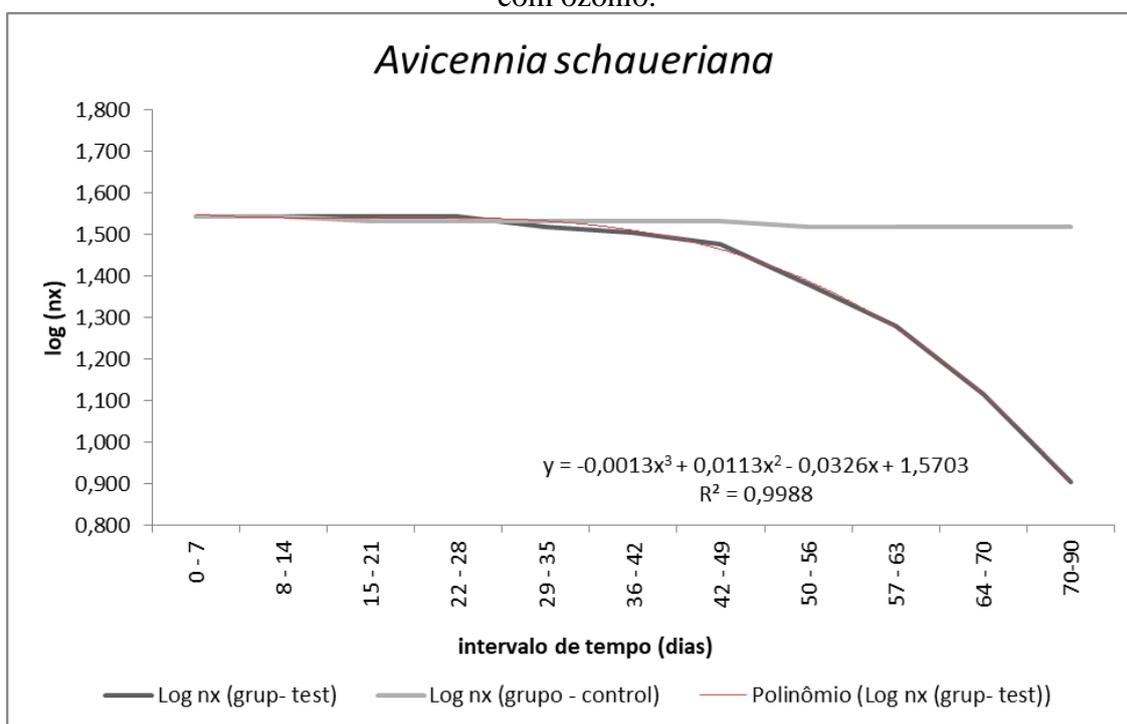


Figura 5.30. Curva de mortalidade para controle e tratamento das mudas de *A. schaueriana*.

Pode-se concluir que os limites estabelecidos pela legislação brasileira ainda oferecem riscos às espécies de planta de mangue. Exposições lineares ao ozônio aumentaram as taxas de mortalidade e perda foliar. Porém, para melhor compreender os potenciais efeitos do ozônio sobre a vegetação de manguezais, é necessária a condução de experimentos em campo considerando variáveis do ambiente físico e a fisiologia de

um grupo alvo para conhecer processos de resistência ou resiliência de cada população de cada espécie.

Ainda que a legislação ambiental brasileira seja considerada uma das mais complexas do mundo, há falhas nos sistemas de controle e também no entendimento nos processos que levam ao cenário observado.

Apesar da formação do ozônio ser frequentemente associada às emissões veiculares, não se tem informações suficientes para determinar qual a contribuição que o BCOV tem para formação do agente oxidante na região e também como a vegetação responderá a constantes violações dos padrões de concentração de O₃.

Monitoramento periódico das emissões de VOC e das emissões antropogênicas são necessárias para compreender o processo e quais medidas podem ser tomadas para mitigar os efeitos.

Portanto, o experimento realizado contribui para o conhecimento sobre os efeitos fisiológicos do ozônio no tocante à fisiologia e à mortalidade das plantas, podendo interferir nos processos de regeneração da vegetação.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 Considerações finais

O presente estudo permitiu investigar um segmento do campo de impactos ambientais, com rebatimentos no campo da saúde, relativamente pouco conhecido e até certo ponto pouco trabalhado na área técnico-científica. Mais especificamente, examinaram-se os mecanismos de produção, sobretudo de efeitos provocados pelo ozônio na vegetação, especialmente sobre áreas de floresta e manguezal presentes na região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ).

Nesse sentido, a pesquisa propôs-se a explorar como as emissões dos precursores produzem reações fotoquímicas, que são os compostos orgânicos biogênicos (BCOV) oriundos de cada fitofisionomia. Complementarmente, dedicou-se atenção a compreender os processos de transporte desses compostos em termos de contribuição para a formação do ozônio troposférico na RMRJ, que, paradoxalmente, impacta negativamente a vegetação que produziu os precursores biogênicos.

Por outro lado, para apreender, de forma mais integrada, os cenários de poluição atmosférica na RMRJ, deve-se considerar as taxas de emissões de compostos orgânicos antropogênicos que têm acompanhado a expansão urbana e o crescimento econômico da região aliadas aos processos de transporte desses poluentes e precursores entre bacias aéreas próximas.

Apesar da literatura científica e relatórios técnicos descreverem impactos sobre áreas de silvicultura, áreas agrícolas e áreas florestais nativas em ambientes diversos no hemisfério norte, há uma carência de estudos sobre o impacto da poluição atmosférica sobre os biomas tropicais.

Cabe destacar que, em algumas áreas de estudo, nos planos de manejo das unidades de conservação e demais estudos técnicos de empreendimentos circunvizinhos às áreas de proteção ambiental, há menção sobre a possibilidade de ocorrer impactos negativos sobre a vegetação caso ocorra aumento da poluição. Em contraposição, é pouco expressiva, até certo ponto incomum, a existência de trabalhos que se concentram em estimar e avaliar qualitativamente ou quantitativamente quais os efeitos do ozônio em biomas tropicais, principalmente em relação à interferência quanto às consequências para os processos de sucessão ecológica.

Para realizar esta pesquisa, realizou-se o diagnóstico das violações dos padrões de concentração de ozônio para compreender a dimensão espacial e temporal do impacto

negativo existente na região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). Em seguida, fez-se o uso de modelagem atmosférica numérica para estimar as concentrações do principal BCOV, que é o isopreno, e como ele é transportado internamente e entre as bacias aéreas III e IV associadas a RMRJ, onde estão inseridas as áreas de estudo, que são notadamente as unidades de conservação com florestas ombrófilas e manguezais.

Posteriormente, com vistas a contribuir com a melhoria da base de dados utilizada pelos modelos atmosféricos computacionais, realizou-se o diagnóstico *in situ* da concentração de BCOV na área da Floresta da Tijuca (floresta ombrófila). Em virtude de algumas limitações de infraestrutura para o desenvolvimento de experimentos, conforme relatado no trabalho, optou-se pelo emprego de dados de BCOV associados com manguezal oriundos de estudos publicados na literatura, permitindo, assim, comparar dados observacionais com o resultado de simulações computacionais detalhadas produzidas para a região de estudo.

Analisando-se, então, o quadro das violações de ozônio, realizou-se um experimento em ambiente controlado, emitindo ozônio sobre um conjunto de plântulas das principais espécies de manguezal para avaliar os danos físicos e os impactos sobre a taxas de mortalidade.

Na sequência do texto, são expostas as principais conclusões e recomendações da pesquisa realizada.

6.2 Conclusões

Inicialmente, para caracterização meteorológica local e da qualidade do ar nas bacias aéreas III e IV, foram utilizadas quatro (4) estações de monitoramento na bacia aérea III conjuntamente com outras quatro (4) estações na bacia aérea IV. Todas localizadas ao redor das áreas de estudo, que são a Floresta da Tijuca, que possui floresta ombrófila, e a APA de Guapimirim, que possui áreas de manguezais. Concluiu-se que, em todos os meses, há, no mínimo, dois dias com violações da concentração de ozônio. Mais ainda, períodos entre setembro e março apresentam violações mais frequentes. Sob o prisma da última atualização da resolução CONAMA 491/2018, que possui padrões mais restritivos e alinhados com as normas internacionais para a qualidade do ar, observa-se que há dias consecutivos de violações, podendo atingir quase 30% a 52% do total de dias de cada mês.

Quanto ao uso combinado dos modelos WRF/MEGAN/CALPUFF, com suporte de dados das estações meteorológicas da RMRJ, verificou-se ser bastante satisfatória a representação dos campos das variáveis meteorológicas simuladas para caracterização do comportamento atmosférico das bacias aéreas III e IV, permitindo simular, então, a concentração horária das concentrações de isopreno e os processos advectivos internos e entre as áreas de estudo. Como resultado do procedimento computacional de simulação, observou-se um aumento da concentração de isopreno a partir das 14h, atingindo maiores concentrações simuladas no período de 20h a 23h. O resultado pode ser explicado pela abertura estomática de cada planta para realizar as trocas gasosas durante a evapotranspiração.

O diagnóstico da emissão de COV realizado na Floresta da Tijuca evidenciou que os espécimes de COV e as concentrações podem variar significativamente entre fitofisionomias ou mesmo em locais com estágios sucessionais diferentes. As variações do perfil químico de BCOV em cada fitofisionomia da floresta ombrófila são diferentes daqueles descritos na literatura para áreas de manguezais, que também é diferente dos valores de taxa de emissão apresentados para o grupo de arbustos que está inserido no modelo MEGAN. Os resultados mostram que as taxas de emissão de isopreno no manguezal são na ordem de 10 vezes menor que as florestas ombrófilas.

O diagnóstico de COV na Floresta da Tijuca também propiciou dimensionar o tamanho amostral para cada espécime químico, que pode variar de três (3) até vinte e três (23) tubos por ponto de amostragem quando se deseja realizar uma amostragem do

espectro total de BCOVs presentes no sítio alvo. Para amostrar esse total de amostras, há demanda por um planejamento que considere o local a ser amostrado, incluindo diferentes intervalos ao longo de 24h (manhã, tarde, noite e madrugada). No caso de coletas em diversos pontos, requer-se que a amostragem seja realizada simultaneamente no mesmo intervalo de tempo.

Ressalta-se que os resultados da composição das emissões de COVs em manguezais incentivam o desenvolvimento de novos inventários, pois há apenas um levantamento. Nota-se, ainda, que foi observada a presença do composto como benzeno, o que indicaria uma eventual contaminação no momento da coleta. Nesse sentido, o resultado obtido sustenta a hipótese deste trabalho, ou seja, que é necessário considerar as fitofisionomias e estágios sucessionais para realizar inventários de COV e adequar as bases de modelos computacionais para uso em escala local ou regional.

Os estudos apresentados na literatura subestimam o número de amostras ou não calculam o número de amostras necessárias para se obter um resultado representativo.

Em sua última etapa, o trabalho demonstrou que o quadro de violação descrito na RMRJ pode aumentar as taxas de mortalidade das plântulas das três espécies de mangue mais comuns no litoral brasileiro e em outras regiões do planeta. Contudo ainda são desconhecidos os mecanismos de resistência e resiliência dessas espécies em ambientes naturais.

Esta tese abre espaço para fomentar novas discussões sobre o quanto a legislação ambiental brasileira é capaz ou tem o potencial de atuar nos quesitos que tratam sobre o efeito da poluição atmosférica em contraste com o licenciamento e sobre a operação de atividades potencialmente poluidoras em ambientes de áreas de conservação. Não menos importante, enfatiza-se que o setor de gestão pública terá um novo conjunto de dados para utilizar como debate sobre a gestão da qualidade do ar na RMRJ, integrando vegetação e atividades antrópicas.

Dando seguimento à exposição, na sequência, apresentam-se algumas recomendações que podem incentivar a continuidade no que tange à linha de pesquisa percorrida ao longo desta tese.

6.3 Considerações para futuros trabalhos

Esta tese fornece dados com potencial para alimentar as bases de emissões de BCOVs utilizadas nos modelos atmosféricos computacionais, propiciando, assim, a possibilidade de melhoria na compreensão do comportamento dos ecossistemas na região metropolitana do Rio de Janeiro. Atualmente, há carência de estudos de diagnóstico de BCOV em cada fisionomia de vegetação para compreender a participação delas na qualidade do ar na escala local e regional.

Com vistas a compreender como as emissões antropogênicas e biogênicas em áreas vegetadas de uma determinada localidade atuam na formação de ozônio troposférico e como esse poderá impactar a vegetação do próprio local ou de uma região vizinha que poderá receber a carga por transportes advectivos, é fundamental medir qualitativamente e quantitativamente os impactos de empreendimentos e propor medidas mitigatórias efetivas.

Embora os resultados demonstrem o potencial de degradação e o impacto em taxas de mortalidade de cada espécie em ambientes controlados, é fundamental que o tipo de experimento desenvolvido seja refeito em condições naturais, observando-se tanto as plântulas quanto indivíduos adultos. Em seu habitat natural e diante do efeito da densidade de indivíduos que potencialmente absorverão e diluirão o ozônio dentro do espaço do manguezal, poderá haver influência nos resultados, podendo-se tornar mais evidentes os processos de resiliência e de resistência.

Outros fatores fundamentais que requerem estudos são o tempo mínimo de exposição e a concentração mínima a que os indivíduos podem ser expostos sem sofrer danos ou evidenciar resiliência. Conforme destacado na revisão bibliográfica da tese, não se deve considerar apenas a exposição linear a uma concentração constante, pois os efeitos do ozônio podem ser permanentes e progressivos na medida em que a planta entra em contato diariamente com o poluente, devendo-se incorporar a relação tempo versus concentração na análise.

Recomenda-se, assim, que o experimento seja realizado em duas fases: a primeira em ambiente controlado e a segunda no ambiente natural de ocorrência das espécies, medindo simultaneamente as condições meteorológicas e de qualidade do ar. Para o ambiente controlado, é fundamental que as amostras sejam expostas a diferentes faixas de concentração e a diferentes intervalos de tempo de exposição para que se possa conhecer os limites de resistência e de resiliência da população.

Por fim, espera-se que o presente trabalho de pesquisa estimule a realização de novos experimentos de forma integrada com modelagem atmosférico-hidrológica computacional para permitir melhor mensurar o efeito do ozônio troposférico sobre espécies-chaves para os processos de sucessão ecológica. Busca-se, assim, compreender quais são os limites de resistência e resiliência para cada uma das populações de espécies a serem estudadas mediante a perspectiva de identificar a sinergia entre o ciclo hidrológico e os ciclos biogeoquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAAAI - THE AMERICAN ACADEMY OF ALLERGY, ASTHMA & IMMUNOLOGY. ASTHMA STATISTICS. 2015. <http://www.aaaai.org/about-aaaai/newsroom/asthma-statistics>. Acesso. 05 de agosto de 2015.
- AB’SÁBER, A. N. Os domínios morfoclimáticos na América do Sul: primeira aproximação. *Geomorfologia*, São Paulo, n. 52, p. 1-22, 1977. [Republicado em *Vegetália*, São José do Rio Preto, SP, n. 15, p. 1-20, 1980]
- AGÊNCIA RMBH. Processos de expansão urbana e estrangulamento das áreas e usos rurais. Diretoria de Regulação Metropolitana. 2016. [Relatório]. Disponível em: <http://www.agenciarmbh.mg.gov.br/wp-content/uploads/2016/06/Agricultura-urbana-Di%C3%A1logos-metropolitanos-definitivo.pdf>
- AKYILDIZ, I.F., SU W., SANKARASUBRAMANIAM, Y, CAYIRCI E., 2002. Wireless sensor networks: a survey, *Comput. Netw.* 38 (4), 393–422. [https://doi.org/10.1016/S1389-1286\(01\)00302-4](https://doi.org/10.1016/S1389-1286(01)00302-4)
- ALMEIDA, P. M. M. Utilização de imagens de satélite para análise multi-temporal do manguezal de Guaratiba - RJ. Monografia de Bacharelado. Departamento de Oceanografia. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 91p. 2007
- ALVES, Célia; PIO, Casimiro; GOMES, Paulo. 2006. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 477-488, jun. 2006.
- APTE MG, BUCHANAN IS, MENDELL MJ. Outdoor ozone and building-related symptoms in the BASE Study. *Indoor Air*; 18:156-70. 2008
- AQUINO, C.A.B. Identificação de compostos orgânicos voláteis (NCNs) emitidos por florestas na Região Amazônica. Cuiabá, Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Mato Grosso.2006
- ARAGÃO, L.F.S., DI SABATINO, S., PIMENTEL, L.C.G., DUDA, F.P. “Analysis of the internal boundary layer formation on tropical coastal regions using SODAR data in Rio de Janeiro (Brazil)”. *International Journal of Environment and Pollution (IJEP)*, Vol. 62, No. 2/3/4, 2017.
- ARAGÃO, L. F. S.; PEREZ-GUERRERO, J. S. ; PIMENTEL, L. C. G. . Simplified Modeling of Tropospheric Ozone Formation Considering Alternative Fuels Using. *Anuário do Instituto de Geociências (UFRJ. Impreso)*, 37 (2), 151-160, 2014. http://dx.doi.org/10.11137/2014_2_151_160

- ARBILLA, G., MARTINS, E. M., MOREIRA, A., M., L. F. R., 2002. Ozone Air Quality Modeling. A Case Study: A Heavily Vehicle Impacted Urban Avenue in Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13(3), 308-317. <https://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532002000300004>
- ARTAXO, P., ANDREAE, M.O., GUENTHER, A., ROSENFELD, D., 2001. LBA Atmospheric Chemistry: Unveiling the lively interactions between the biosphere and the Amazonian atmosphere. In: *IGBP Global Change Newsletter, LBA Special Issue*, 12-15.
- ARTAXO, P.; ANDREAE, M.O; GUENTHER, A. ROSENFELD, D. LBA. Atmospheric Chemistry. Unveiling the lively interactions between the biosphere and the Amazonian atmosphere. *ICBP Global Change Newsletter LBA Special 45: 45: 12-15.2001*
- AUBRÉVILLE, A. Essai de classification et de nomenclature des formations forestières africaines avec extension du système proposé à toutes les formations du monde tropical. In: *CSA SPECIALIST MEETING ON PHYTO-GEOGRAPHY, Yangambi, Congo, 1956. Réunion de spécialistes du C. S. A. en matière de phytogéographie. London: Commission for Technical Co-operation in Africa South of the Sahara - CCTA, Scientific Council for Africa South of the Sahara – CSA, p. 247-288.1956*
- BAKLANOV, A., GRIMMOND, C.S.B., CARLSON, D., TERBLANCHE, D. TANG, X., BOUCHET. V., HOVSEPYAN, A. 2018. From urban meteorology, climate and environment research to integrated city services
- BARBIÈRE, E, COE NETO, R. Spatial and Temporal Variation of Rainfall of the East Fluminense Coast and Atlantic Serra do Mar, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: *Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems. Eds. KNOPPERS, B.; BIDONE, E. D. & ABRÃO, J.J. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. Série Geoquímica Ambiental, 6: 47-56, 1999.*
- BARR, J.G., J.D. Fuentes, N. Wang, Y. Edmonds, J.C. Ziemann, B.P. Hayden, D.L. Childers. Red mangroves emit hydrocarbons. *Southeastern Naturalist* 2(4): 499-510.2003

- BARTHOLOMAY, G.A., ECKERT, R.T. SMITH, K.T. Reductions in tree-ring widths of white pine following ozone exposure at Acadia National Park, Maine, USA, *Can. J. For. Res.* 24. 361–368.1997
- BATTISTA, G., LIETO VOLLARO, R., 2017. Correlation between air pollution and weather data in urban areas: Assessment of the city of Rome (Italy) as spatially and temporally independent regarding pollutants. *Atmospheric Environment*. 165. 240-247. 10.1016/j.atmosenv.2017.06.050.
- 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 J. Am. Med. Assoc.* 292: 2372-2378. 2004
- BENAVIDES, Z.C., CINTRÃO, R.P., FIDALGO, E.C.C., PEDREIRA, B.C.C.G., PRADO, R.B., 2009. Consumo e abastecimento de água nas bacias hidrográficas dos rios Guapi-Macacu e Caceribu, RJ. Embrapa Solos-Documents (INFOTECA-E).
- BERNARDINI, S.P., 2018. The planning of urban sprawl in the interface with the scattered urbanization: an analysis of the metropolitan area of Campinas (1970-2006). *Brazilian Journal of Urban Management*. 10(1), 172-185. Available from <http://www.scielo.br/pdf/urbe/v10n1/2175-3369-urbe-2175-3369010001AO02.pdf>
- BEYERS, J.L., RIECHERS, G.H., TEMPLE, P.J. Effects of long-term ozone exposure and drought on the photosynthetic capacity of ponderosa pine (*Pinus ponderosa* Laws.), *New Phytol.* 122, 81–90.1992
- BIERREGAARD JUNIOR, RO., LOVEJOY, TE., KAPOS, V., SANTOS, AA. AND HUTCHINGS, RW., 1992. The biological dynamics of tropical rainforest fragments. *BioSciences*, vol. 42, no. 11, p. 859-866. <http://dx.doi.org/10.2307/1312085>.
- BOTO, K. G., J. S. BUNT & J. T. WELLINGTON. Variations in mangrove forest productivity in Northern Australia and Papua New Guinea. *Estuarine, coastal and Shelf Science* 19: 321–329.1984
- BRASIL. Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Senado Federal: Centro Gráfico, 292 p. 1988.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 003, de 28 de junho de 1990. .Diário Oficial República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 de jun de 1990.

- BRITO, F., SOUZA, J., 2005 Expansão urbana nas grandes metrópoles: o significado das migrações intrametropolitanas e da mobilidade pendular na reprodução da pobreza. São Paulo Perspec., São Paulo, 19 (4), 48-63. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-88392005000400003>.
- BRITO, F.; SOUZA, J., 2005. Expansão urbana nas grandes metrópoles: o significado das migrações intrametropolitanas e da mobilidade pendular na reprodução da pobreza. São Paulo Perspec., São Paulo. 19 (4), 48-63. 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-88392005000400003>.
- BRITO, T.T.; OLIVEIRA-JÚNIOR, J. F.; LYRA, G.B. ; GOIS, G. ; ZERI, M. 2016 . Multivariate analysis applied to monthly rainfall over Rio de Janeiro state, Brazil. METEOROLOGY AND ATMOSPHERIC PHYSICS. 129. 469-478.
- BRITTO, A.L.; FORMIGA-JOHNSON, R. M., CARNEIRO, P.R.F., 2016. Abastecimento público e escassez hidrossocial na Metrópole do Rio de Janeiro. Ambient. soc., São Paulo, 19 (1), 183-206. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4422asoc150159r1v1912016>.
- CARUGATI, L., GATTO, B., RASTELLI, E. Impacto da degradação das florestas de mangue na biodiversidade e no funcionamento do ecossistema. *Sci Rep.* **8**, 13298 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31683-0>
- CAVALCANTI, V.F., SOARES, M.L.G., ESTRADA, G.C.D., CHAVES, F.O. Evaluating Mangrove Conservation through the Analysis of Forest Structure Data. *Journal of Coastal Research*, SI 56: 390 - 394. 2009
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Qualidade do Ar. Portal – Web. Acesso 24 de março de 2015.
- CETESB - Decreto nº 59.113, de 23 de Abril de 2013. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. DOE-I 25/04/2013, p. 3
- CETESB - Decreto Nº 8.468, de 08 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. DOE-I 09/09/1976
- CHADCHAN, J., SHANKAR, R., 2009. Emerging urban development issues in the context of globalization *Journal of ITPI (Institute of Town Planners India)*, 6 (2), 78-85
- CHAPMAN, V.J. Mangrove biogeography. In: WALSH, G.; SNEDAKER, S.; TEAS, H., EDS. *Proceedings of international symposium on biology and management*

- of mangroves. Gainesville, FL: Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida; 3-22.1975
- CHAPPELKA, A.H., SAMUELSON, L.J. Ambient ozone effects on forest trees of the eastern United States: a review. *New Phytol.* 139 (1998) 91–108.
- CHEN, F.; DUDHIA, J. Coupling an advanced land-surface/hydrology model with the Penn State/ NCAR MM5 modeling system. Part I: Model description and implementation. *Monthly Weather Review*, v. 129 (2001) 569-585.
- CHOU, C. C-K.; LIU, S. C.; LIN, C-Y.; SHIU, C-J.; CHANG, K-H. The trend of surface ozone in Taipei, Taiwan, and its cause: Implications for ozone control strategies. *Atmospheric Environment*. v. 40. 3898-3908 p. 2006.
- COHEN, B., 2006. **Urbanization in developing countries: current trends, future projections, and key challenges for sustainability** *Technol. Soc.*, 28 (1–2) 63-80.
- COOLEY, D.R. MANNING, W.J. The impact of ozone on assimilate partitioning in plants: A review. *Environ. Pollut.* 47, p. 95–113. 1987.
- CORREIA FILHO, W. L. F., SANTIAGO, D. B., OLIVEIRA JÚNIOR, J.F., SILVA JUNIOR, C.A., 2019. Impact of Urban Decadal Advance on Land Use and Land Cover and Surface Temperature in the City of Maceio, Brazil. *LAND USE POLICY*. 1, 1-11.
- COSTA, H.S.M., PEIXOTO, M.C. D., 2007. Dinâmica imobiliária e regulação ambiental: uma discussão a partir do eixo-sul da Região Metropolitana de Belo Horizonte. *Rev. bras. estud. popul.*, São Paulo. 24, 2317-336. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-30982007000200009>.
- COSTA, L. R. Hypersaline water use in mangrove seedlings production. 2015. 100 f. Dissertação (Mestrado em Manejo de Solo e água) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2015.
- CUSTÓDIO, D.J. Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos e antropogênicos na área da Floresta da Tijuca, Rio de Janeiro. Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Química, 2009.
- DAVIDOVICH, F. 2001. MetrÓpole e território: metropolização do espaço no Rio de Janeiro. *Cadernos MetrÓpole*, n. 6, p. 67-77, 2001. Disponível em: <http://revistas.pucsp.br/index.php/metropole/article/viewFile/9269/6875>.

- DAWSON, R.J., HALL, J.W., BARR, S.L., BATTY, M., BRISTOW, A.L., CARNEY, S., DAGOUMAS, A., EVANS, S., FORD, A., HARWATT, H., KÖHLER, J., TIGHT, M.R., WALSH, C.L., ZANNI, A.M., 2009. A blueprint for the integrated assessment of climate change in cities. Tyndall Working Paper 129, 26.
- DEE et al. "The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system". Q. J. R. Meteorol. Soc. v. 137, 553–597 p. 2011.
- DEVLIN, R. B.; RAUB, J. A.; FOLINSBEE, L. J. Health effects of ozone. Sci. Med. (May/June): 8-17. 1997
- DIEGUES, ANTONIO C. Povos e Águas: inventário de áreas úmidas brasileiras 2ª Edição - São Paulo: NUPAUB-USP, 2002.
- DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. Relatório de Gestão Temático DNIT - Exercício 2014. Disponível em: <http://www.dnit.gov.br/acesso-a-informacao/relatorio-de-gestao/relatorio-de-gestao-tematico/RelatriodeGestoTemticoAesde2014.pdf>
- DRAGAUD, I.C.D.V. A influência da temperatura da superfície do mar na simulação computacional da circulação atmosférica na região costeira do Estado do Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2014.
- DUDHIA, J. Numerical study of convection observed during the winter monsoon experiment using a mesoscale two-dimensional model. Journal of the Atmospheric Sciences, v. 46, (1989) 3077-3107.
- DUTTA, M. K., RISHMITA MUKHERJEE, DR. SANDIP KUMAR MUKHOPADHYAY. Atmospheric Ozone and Its Biosphere - Atmosphere Exchange In A Mangrove Forest Ecosystem: A Case Study From Sundarbans, NE Coast Of India. International Journal of Scientific & Technology Research Volume 4, Issue 01, January 2015
- EEA – EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Air Quality in Europe – 2014 report. 2014
- ELLENBERG, H.; MUELLER-DOMBOIS, D. A key to raunkiaer plant life-forms with revised subdivisions. Berichte des Geobotanischen Institutes der Eidg. Techn. Hochschule Stiftung Rübel, Zurich: ETH, v. 37, p. 56-73, 1967.

- EMATER. 2018. Acompanhamento Sistemático da Produção Agrícola – ASPA. Disponível: <http://www.emater.rj.gov.br/images/munic2018.htm>
- ENGEL, V.L., FONSECA, R.C.B. & OLIVEIRA, R.E. 1998. Ecologia de lianas e o manejo de fragmentos florestais. Série Técnica Ipef 12:43-64. 1998.
- EPA. 201). EPA'S Ozone air quality standards and agriculture. The National Ambient Air Quality Standards. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/201510/documents/20151001ozone_agriculture.pdf
- EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Health Effects of Ozone Pollution. Last updated on March 4, 2016. Acesso 04 de Junho de 2016.
- EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Air Quality Index: A Guide to Air Quality and Your Health. EPA-456/F-14-002. Fevereiro, 2014. Disponível em: .Acessado em: 10 set. de 2015
- EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Review of National Ambient Air Quality Standards for Ozone: Assessment of Scientific and Technical Information. 1996. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/aqi_table_1_ozone_and_your_patients_health_us_epa.pdf
- EPA, 2018a - Health Effects of Ozone Pollution. Disponível em: <https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/health-effects-ozone-pollution>.
- EPA, 2018b. Ecosystem Effects of Ozone Pollution. Disponível em: <https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/ecosystem-effects-ozone-pollution>.
- EPA. 2010. Valuing Mortality Risk Reductions for Environmental Policy: A White Paper. [http://yosemite.epa.gov/sab%5CSABPRODUCT.NSF/0/34D7008FAD7FA8AD8525750400712AEB/\\$File/White+Paper+\(Dec.+2010\).pdf](http://yosemite.epa.gov/sab%5CSABPRODUCT.NSF/0/34D7008FAD7FA8AD8525750400712AEB/$File/White+Paper+(Dec.+2010).pdf). 188
- EVTYUGINA, M.G.; NUNES, T.; PIO, C.; COSTA, C.S. Photochemical pollution in a rural mountainous area in the northeast of Portugal. Atmospheric Research. v. 92, 6277–6293 p. 2009.
- FANG, J.Y. PIAO, S.L., FIELD, C.B. PAN, Y.D. GUO, Q.H., ZHOU, L.M, 2003. Increasing net primary production in China from 1982 to 1999 *Frontiers in Ecology and the Environment*, 1, 293-297.

- FAO. Status and Trends in Mangrove Area Extent Worldwide Forest Resource Assessment Working Paper. 063, p. 287.2004
- FARIAS, H.S., 2012. Espaços de risco à saúde humana na Região Metropolitana do Rio de Janeiro: um estudo das trajetórias de poluentes atmosféricos do Arco Metropolitano, CSA e COMPERJ. Tese (Doutorado em Geografia). Universidade Federal Fluminense. Niterói.
- FARIAS, H.S., 2017. Espaços de Risco à Saúde em Consequência da Poluição Atmosférica. Mercator (Fortaleza), 16, 16026. Epub December 21, 2017.<https://dx.doi.org/10.4215/rm2017.e16026>
- FELZER, B.S., CRONIN, T., REILLY, J. M., MELILLO, J.M., AND WANG, X. Impacts of ozone on trees and crops. *Comptes Rendus Geoscience* 339:784–798, 339, 784 – 798. 2007
- FIPE - Fundação Instituto de Pesquisa Econômica - Índice FipeZap de Preços de Imóveis Anunciados, 2019. Disponível: <https://www.fipe.org.br/pt-br/indices/fipezap/>. Acesso: Julho de 2019.
- FOLINSBEE LJ, MCDONNELL WF, HORSTMAN DH. Pulmonary function and symptom response after 6.6-hour exposure to 0.12 ppm ozone with moderate exercise. *JAPCA* 38: 28-35. 1988
- G.E. TAYLOR, D.W. JOHNSON, C.P. ANDERSEN. Air pollution and forest ecosystems: a regional to global perspective, *Ecol. Appl.* Pp.662–689.1994
- GIODA, A., OLIVEIRA, CUNHA, R.C.G., CORRÊA, S.M. 2017. Understanding ozone formation at two islands of Rio de Janeiro, Brazil. *Atmos. Pollut. Res.*, 0–1 (2017), [10.1016/j.apr.2017.10.003](https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.10.003)
- GOIS, G., OLIVEIRA JÚNIOR, J. F., SILVA, E. B., MAIA, J. L. M., TEODORO, P. E. ; ALELUIA, I. S. S. 2017. Carbon monoxide trend in the city of Rio de Janeiro via mann-kendall and cusum tests. *Bioscience Journal*, p. 1332-1339.
- GOIS, G., OLIVEIRA JÚNIOR, J. F., SILVA, E. B., MAIA, J. L. M., TEODORO, P. E., ALELUIA, I. S. S., 2017. Carbon monoxide trend in the city of Rio de Janeiro via mann-kendall and cusum tests. *Bioscience Journal*, 1332-1339, 2017. <http://dx.doi.org/10.14393/BJ-v33n5a2017-37420>
- GONZÁLEZ, J.E., LUVALL, J.C. , RICKMAN, D., COMARAZAMY, D., PICÓN, A., HARMSSEN, E. 2005. Urban heat islands developing in coastal tropical cities *EOS Transactions, AGU*, 86 (42), 397-403.

- GRANTZ DA, GUNN S, VU H-B. O₃ impacts on plant development: a meta-analysis of root/shoot allocation and growth. *Plant Cell Environ* 29: 1193–1209. 2006
- GRULKE, N.E. MILLER, P.R. Changes in gas exchange characteristics during the lifespan of giant sequoia: implications for response to current and future concentrations of atmospheric ozone, *Tree Physiol.* 14, p.659–668.1994
- GUENTHER, A., ARCHER, S., GREENBERG, J., HARLEY, P., HELMIG, D., KLINGER, L., VIERLING, L., WILDERMUTH, M., ZIMMERMAN, P., AND ZITZER, S.: Biogenic hydrocarbon emissions and landcover/climate change in a subtropical savanna, *Phys. Chem. Earth Part B – Hydrology Oceans and Atmosphere*, 24(6), 659– 667, 1999.
- GUENTHER, A., B. BAUGH, G. BRASSEUR, J. GREENBERG, P. HARLEY, L. KLINGER, D. SERÇA, AND L. VIERLING . 1999. Isoprene emission estimates and uncertainties for the Central African EXPRESSO study domain, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D23), 30,625–30,639,:10.1029/1999JD900391.
- GUENTHER, A., GERON, C., PIERCE, T., LAMB, B., HARLEY, P., AND FALL, R.: Natural emissions of non-methane volatile organic compounds; carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.*, 34(12–14), 2205–2230, 2000.
- GUENTHER, A., HEWITT, C. N., ERICKSON, D., FALL, R., GERON, C., GRAEDEL, T., HARLEY, P., KLINGER, L., LERDAU, M., MCKAY, W. A., PIERCE, T., SCHOLE, B., STEINBRECHER, R., TALLAMRAJU, R., TAYLOR, J., AND ZIMMERMAN, P. A.: Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions, *J. Geophys. Res.- Atmos.*, 100 (D5), 8873–8892. 1995
- GUENTHER, A.; GERON, C.; PIERCE, T.; LAMB, B.; HARLEY, P., & FALL, R. 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment*, 34(12), 2205-2230. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00465-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00465-3).
- GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLE, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; & ZIMMERMAN, P. 1995. A global model of natural volatile

- organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D5), 8873-8892. 10.1029/94JD02950.
- GUENTHER, A.; KARL, T.; HARLEY, P.; WIEDINMYER, C.; PALMER, P. I., & C. GERON. 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6. doi:10.5194/acp-6-3181-2006. www.atmos-chem-phys.net/6/3181/2006/.
- GUERRA, W. S.D. 2018 *The Petrochemical Complex of Rio de Janeiro and Political-Economic Crisis in Brazil: Itaboraí Municipality after 2014*. Espaço Aberto, PPGG - UFRJ, Rio de Janeiro, V. 8, N.2, p. 187-205.
- HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. (Coord.). *Apicuns e manguezais na Baía de Todos os Santos, Bahia*. Salvador: UFBA/IGEO/Núcleo de Estudos Ambientais. 1 mapa color. Escala 1:100.000. 2007.
- HECK, W.W., CURE, W.W., RAWLINGS, J.O., ZARAGOZA, L.J., HEAGLE, A.S. HEGGESTAD, H.E., KOHUT, R.J., KRESS, L.W. TEMPLE, P.J. Assessing impacts of ozone on agricultural crops: II. Crop yield functions and alternative. *Journal of the Air Pollution Control Association*. pp. pp 810-817. Vol. 34. 1984
- HEGGESTAD, H.E AND MIDDLETON, J. T. "Ozone in High Concentrations Cause of Tobacco Leaf Injury," *Science*, 129: 208-210. 1959.
- HEGGESTAD, H.E. AND HECK, W.W. Nature extent and variation of Plant Response to air Pollutants. *Advances in Agronomy*. Vol. 23pp. 111-45.1971
- HERZ R. *Manguezais do Brasil*. São Paulo. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 227 pp. 1991
- HOLM. S. M., BALMES, J.R., ROY, A. 2018 *Human Health Effects of Ozone: The State of Evidence Since EPA's Last Integrated Science Assessment*.
- HOMAN. C. *Plant Physiology*. 12^{ed}, 957-958p.1937
- HONG, S.Y.; DUDHIA, J.; CHEN, S.H. A revised approach to ice microphysical processes for the bulk parameterization of clouds and precipitation. *Monthly Weather Review*, v. 132, n. 1, p. 103-120, 2004.
- HONG, S.Y.; LIM, JADE, J.O. The WRF single-moment 6-class microphysics scheme (WSM6). *Journal of Korean Meteorological Society*, v. 42, n. 2, p. 129-151, 2006.

- HORSTMAN DH, FOLINSBEE LJ, IVES PJ, ABDUL-SALAAM S, MCDONNELL WF. Ozone concentration and pulmonary response relationships for 6.6-hour exposures with five hours of moderate exercise to 0.08, 0.10, and 0.12 ppm. *Am. Rev. Respir. Dis.* 142: 1158-1163.1990
- HSIEH, C., TSAI, J., 2003. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan. *Chemosphere.* 50. 545-56. 10.1016/S0045-6535(02)00275-8.
- HUTCHISON J, MANICA A, SWETNAM R, BALMFORD A, SPALDING M. Predicting global patterns in mangrove forest biomass. *Conservation Letters* 7(3): 233–240. 2014
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística 2017. *Brasil em Síntese: Panorama.* Rio de Janeiro. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br>> Acesso em: 18/04/2019.
- IBGE, 2010. *Censos Demográficos (1980 a 2010).* <http://memoria.ibge.gov.br/sinteses-historicas/historicos-dos-censos/censos-demograficos.html>.
- IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Manual técnico da vegetação brasileira.* Rio de Janeiro: IBGE, 2012.
- ICMBIO. *Plano de Manejo da Área de Proteção Ambiental de Guapimirim.* Disponível em <http://www.icmbio.gov.br/apaguapimirim/> . 2001
- ICMBIO. *Plano de Manejo do Parque Nacional da Tijuca.* Brasília: 2008. 1365p. Disponível em https://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/docs-planos-de-manejo/parna_tijuca_pm.pdf
- ICMBIO-Instituto Chico Mendes. 2019. *Unidades de conservação federais, RPPN, centros de pesquisa e coordenações regionais.* [http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/servicos/geoprocessamento/D COL/dados_vetoriais/MapaUCS_junho_2019_web.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/servicos/geoprocessamento/D%20COL/dados_vetoriais/MapaUCS_junho_2019_web.pdf)
- INEA – Instituto do Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro. 2015. *Atlas das unidades de conservação.* Disponível em: http://www.inea.rj.gov.br/cs/idcplg?IdcService=GET_FILE&dID=133385&dDocName=INEA0123044
- INEA. *O Estado do Ambiente. Indicadores Ambientais do Rio de Janeiro. Relatório Técnico.*156 p. 2010

- INEA. Plano de Manejo do Parque Estadual da Pedra Branca. 2013. Disponível em <http://www.femerj.org/wp-content/uploads/Plano-de-manejo-do-Parque-Estadual-da-Pedra-Branca-PEPB-2.pdf>. 2013
- INEA. Relatório Anual de Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009. 108 p.
- INEA-FUNDAÇÃO COPPETEC. 2014. *Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro*. Final report. 2014. PERHI-RJ Relatório Gerencial - Maio 2014. 1-70.
- IPEA. 2012. Caracterização da Região Metropolitana do Rio de Janeiro – RMRJ. http://www.ipea.gov.br/redeipea/images/pdfs/governanca_metropolitana/projeto_governanca_oficina1_rj.pdf.
- ISS - INSTITUTO SAÚDE E SUSTENTABILIDADE. 2018. Avaliação da resolução 491/2018 quanto à sua efetividade para proteção da saúde e sobre os mecanismos de informação à sociedade. Disponível em: <https://www.saudeesustentabilidade.org.br/wp-content/uploads/2019/06/Avaliacao-491.18-rev3final.pdf>. Acesso. 03 de agosto de 2019.
- IUCN. Global Status of Mangrove Ecosystems. Commission on Ecology Papers No. 3. International Union for Conservation of Nature and Natural Resources, Gland, Switzerland. 88 pp. 1983
- JAGO-ON, K.A., KANEKO, S., FUJIKURA, R., FUJIWARA, A., IMAI, T., MATSUMOTO, T., 2009. Urbanization and subsurface environmental issues: an attempt at DPSIR model application in Asian cities *Science of the Total Environment*, 407 (9) 3089-3104.
- JANJIC, Z. I. The step-mountain coordinate: physical package, *Mon. Wea. Rev.*, 118: 1429–1443, 1990
- JANJIC, Z. I. The surface layer in the NCEP Eta Model, Eleventh Conference on Numerical Weather Prediction, Norfolk, VA, 19–23 August; *Amer. Meteor. Soc.*, p. 354–355. 1996
- JANJIC, Z. I. Comments on “Development and Evaluation of a Convection Scheme for Use in Climate Models”, *J. Atmos. Sci.*, 57: 3686. 2000
- JANJIC, Z. I. Nonsingular Implementation of the Mellor– Yamada Level 2.5 Scheme in the NCEP Meso model, NCEP Office Note, 437, 61 p. 2002.

- JATOBÁ, S. U. S. 2011. Urbanização, meio ambiente e vulnerabilidade social. In: Boletim regional, urbano e ambiental. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Diretoria de Estudos e Políticas Regionais, Urbanas e Ambientais. Brasília: Ipea, Dirur, 2011. 141-148.
- JENSEN, K.F., ROBERTS, B.R. Changes in yellow poplar stomatal resistance in so₂ and O₃ fumigation, *Environ. Pollut.* 41, 235–245.1986
- KAIN, J. S. The Kain-Fritsch convective parameterization: An Update. *Journal of Applied Meteorology*, v. 43, n. 1, p. 170-181, 2004.
- KESSELMEIER, J., GUENTHER, A., HOFFMANN, T., PIEDADE, M. T., AND WARNKE, J.: Natural volatile organic compound emissions from plants and their roles in oxidant balance and particle formation, in: Amazonia and global change, 186, edited by: Keller, M., Bustamante, M., Gash, J. H. C., and Silva Dias, P., 183–206, Am. Geophys. Union, Washington DC., 2009.
- KESSELMEIER, J., KUHN, U., ROTTENBERGER, S., BIESENTHAL, T., WOLF, A., SCHEBESKE, G., ANDREAE, M. O., CICCIOLO, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., OLIVA, S. T., BOTELHO, M. L., SILVA, C. M. A., AND TAVARES, T. M.: Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondonia (Amazonia), *J. Geophys. Res.*, 107, 1–13, doi:10.1029/2000jd000267, 2002.
- KESSELMEIER, J., KUHN, U., WOLF, A., ANDREAE, M. O., CICCIOLO, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., GUENTHER, A., GREENBERG, J., VASCONCELLOS, P. D., DE OLIVA, T., TAVARES, T. AND ARTAXO, P.: Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmos. Environ.*, 34, 4063–4072, 2000.
- KJERFVE B & LACERDA LD. Mangroves of Brazil. In: Conservation and sustainable utilization of mangrove forest in Latin America and Africa regions. Part I - Latin America, LACERDA LD (Ed.). Mangrove Ecosystem Technical Report No. 2. ITTO/ISME, Okinawa, 272 pp. 1993.
- KJERFVE B, PERILLO GME, GARDNER LR, RINE JM, DIAS GTM & MOCHEL FR. Morphodynamics of muddy environments along the Atlantic coasts of North and South America. In: HEALY TR, WANG Y & HEALY JA (Ed.). Muddy Coasts

- of the World: Processes, Deposits and Functions. Elsevier Science, Amsterdam, 479-532.2002
- KRUPA, S.V., W.J. MANNING, Atmospheric ozone: formation and effects on vegetation, *Environ. Pollut.* 50 (1988).
- LEAKEY, A.D.B. URIBELARREA, M. AINSWORTH, E.A. NAIDU, S.L. ROGERS, A. ORT, D.R. LONG. S.P. Photosynthesis, productivity, and yield of maize are not affected by open-air elevation of CO₂ concentration in the absence of drought. *Plant Physiol.* 140,779–790.2006
- LIU, F., BEIRLE, S., ZHANG, Q., 2015. NO_x emission trends over Chinese cities estimated from OMI observations during 2005 to 2015. *Atmos Chem Phys.* 2017;17(15):9261–9275. doi:10.5194/acp-17-9261-2017
- LIU, J.G., DIAMOND, J. 2005. China's environment in a globalizing world *Nature*, 435. 1179-1186
- LONG, S.P. AINSWORTH, E.A. LEAKEY, A.D.B. MORGAN, P.B. Global food insecurity. Treatment of major food crops with elevated carbon dioxide or ozone under large-scale fully openair conditions suggests recent models may have overestimated future yields, 2011–2020. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 360. 2005
- LONG, S.P., E.A. AINSWORTH, A.D.B. LEAKEY, J. NOSBERGER, D.R. ORT. Food for thought: lower-than-expected crop yield stimulation with rising CO₂ concentrations, *Science* 312 1918–1921.2006
- LUGO A.E, SNEDAKER .SC .The ecology of mangroves. *Annu Rev Ecol Syst* 5:39–64.1974
- LYONS, T., OLLERENSHAW, J.H., BARNES, J.D. Impacts of ozone on *Plantago major*: apoplastic and symplastic antioxidant status. *New Phytol.* 141, 253–263.1999
- LYONS, T.M., BARNES, J.D., DAVISON, A.W..Relationships between ozone resistance and climate in European populations of *Plantago major*. *New Phytol.* 136, 503–510. 1997.
- LYRA, G. B., ODA-SOUZA, M., VIOLA, D. N., 2011. Modelos lineares aplicados à estimativa da concentração do material particulado (PM10) na cidade do Rio de Janeiro, RJ. *Revista Brasileira de Meteorologia (Impresso)*, v. 26, p. 392-400.
- LYRA, G.B., ODA-SOUZA, M. ; VIOLA, D.N., 2011. Modelos lineares aplicados à estimativa da concentração do material particulado (PM10) na cidade do Rio de

- Janeiro, RJ. *Revista Brasileira de Meteorologia (Impresso)*, v. 26, p. 392-400, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-77862011000300006>
- MACHADO, F.S.M, 2010. A variação espacial da produção agrícola na região metropolitana do RJ. *OBSERVATORIUM: Revista Eletrônica de Geografia*, 2, (5),88-113.
- MANTOVANI, W. 1993. Estrutura e dinâmica da Floresta Atlântica na Juréia, Iguape, SP. Tese de livre-docência, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MARANDOLA JR., E., MARQUES, C., PAULA, L., CASSANELI, L. BRAGA., 2013. Crescimento urbano e áreas de risco no litoral norte de São Paulo. *Revista Brasileira de Estudos de População*, 30(1), 35-56. <https://dx.doi.org/10.1590/S0102-30982013000100003>
- MARTINS, E.M., ARBILLA, G., 2003 . Computer modeling study of ethanol and aldehydes reactivities in Rio de Janeiro urban air. *Atmospheric Environment, Inglaterra*, 37, 1715-1722, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/s1352-2310\(03\)00081-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1352-2310(03)00081-5)
- MASSMAN, W.J. Toward an ozone standard to protect vegetation based on effective dose: a review of deposition resistances and a possible metric. *Atmos. Environ.* 38, 2323–2337.2004
- MCDONNELL, W. F.; KEHRL, H. R.; ABDUL-SALAAM, S.; IVES, P. J.; FOLINSBEE, L. J.; DEVLIN, R. B.; O'NEIL, J. J.; HORSTMAN, D. H. Respiratory response of humans exposed to low levels of ozone for 6.6 hours. *Arch. Environ. Health* 46: 145-150.1991
- MCDONNELL, W.F.; STEWART, P.W.; SMITH, M.V. The temporal dynamics of ozone-induced FEV1 changes in humans: an exposure-response model. *Inhal.Toxicol.* 19:483-494.2007
- MCLAUGHLIN, S.B. DOWNING, D.J. Interactive effects of ambient ozone and climate measured on growth of mature forest trees, *Nature* 374, 252–254. (1995)
- MIDDLETON, J. B. KENDRICK, J.R., and SCHWALM, H. W. "Smog in the South Coastal Area of California," *Calif. Agr.* 4: 11, 7-10. 1950.
- MLAWER, E. J., TAUBMAN, S. J., BROWN, P. D., IACONO, M. J., AND CLOUGH, S. A. Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated

- correlated-k model for the longwave. *Journal of Geophysical Research*, v. 102, n. D14, p. 16663-16682, 1997.
- MMA – Ministério de Meio Ambiente. Resolução do CONAMA 03 de 28 de junho de 1990. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em mar 2014
- MMA. Ministério do Meio Ambiente. Mapeamento da zona Costeira e Marinha Brasileira. Disponível em <http://www.mma.gov.br/biodiversidade/biodiversidade-aquatica/zona-costeira-e-marinha/manguezais>. 2002
- MMA. Resolução do CONAMA 03, de 28 de junho de 1990. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em mar 2014
- MMA. Resolução do CONAMA 3, de 28 de junho de 1990. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em mar 2014
- MMA. Resolução do CONAMA 491 de 19 de Novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. - Data da legislação: 19/11/2018 - Publicação DOU nº 223, de 21/11/2018, Seção 01, Página 155-156
- MMA. Resolução do CONAMA 491, de 19 de Novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. - Data da legislação: 19/11/2018 - Publicação DOU nº 223, de 21/11/2018, Seção 01, Página 155-156
- MYERS N, MITTERMEIER RA, MITTERMEIER CG, DA FONSECA GA, KENT J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature* 2000; 403(6772): 853-858. <http://dx.doi.org/10.1038/35002501>. PMID:10706275
- MORAES, N. O. Modelagem dos Processos Físico-químicos e Atmosféricos Envolvidos na Formação de Oxidantes Fotoquímicos em Megacidades – O Caso da Região Metropolitana do Rio de Janeiro/ Tese de Doutorado. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.
- MORAES, N. O., PIMENTEL, L.C.G., DUDA, F. P., SILVA, C., COSSICH, W. M. F., MARTON, E., 2017. Use of Atmospheric Modeling for Megacity Urban Planning: The Case of Temperature Positive Anomalies in the Rio de Janeiro

- Metropolitan Area, Brazil. RA Journal of Applied Research. 10.18535/rajar/v3i12.04.
- MORAES, N. O., 2017. Modelagem dos Processos Físico-químicos e Atmosféricos Envolvidos na Formação de Oxidantes Fotoquímicos em Megacidades – O Caso da Região Metropolitana do Rio de Janeiro/ Nilton Oliveira Moraes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.
- MUNTIFERING, R.B. CROSBY, D.D. POWELL, M.C. CHAPPELKA, A.H. Yield and quality characteristics of bahiagrass (*Paspalum notatum*) exposed to ground-level ozone. Anim. Feed Sci. Technol. 84 p. 243–256.2000
- MUSSELMAN, R.C., MASSMAN, W.J. Ozone flux to vegetation and its relationship to plant response and ambient air quality standards. Atmos. Environ. 33, 65–73.1999
- NETTO, F., DAEMME, L., PENTEADO, R., & CORREA, S., BELTRÃO, V., SILVA, V. 2017. Formação de ozônio troposférico: Uma revisão da literatura. 411-428. 10.5151/engpro-simea2017-31.
- NUVOLONE, D., PETRI, D. & VOLLER, F. The effects of ozone on human health. Environ Sci Pollut Res (2018) 25: 8074. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9239-3>
- OKE, T.R. (1987) Boundary Layer Climates. 2nd Edition, Methuen Publishers, Lagos.
- OLIVEIRA JÚNIOR, J.F., TERASSI, P. M. B., GOIS, G., 2017. Estudo da circulação dos ventos na Baía de Guanabara/RJ, entre 2003 e 2013. Revista Brasileira de Climatologia, 21, 59-80.
- OLIVEIRA JUNIOR. J. F. 2004. Análise espacial e modelagem atmosférica: contribuições ao gerenciamento da qualidade do ar da bacia aérea III da região metropolitana do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. Tese de Doutorado – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- OLIVEIRA JÚNIOR, J.F., SOUZA, J.C.S., DIAS, F.O., GOIS, G., GONÇALVES, I.F.S., SOARES da SILVA, M. 2013. Caracterização do Regime de Vento no Município de Seropédica, Rio de Janeiro (2001-2010). Floresta e Ambiente 2013 out./dez.; 20(4):447- 459. <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2013.040>.
- OLIVEIRA, A.; RODRIGUES, A. O. 2009. Industrialização na periferia da região metropolitana do Rio de Janeiro: novos paradigmas para velhos problemas. Semestre Económico, v. 12, n. 24 (Edición especial), p. 127-143, 2009.

- Medellín, Colômbia. Disponível em: <http://www.scielo.org.co/pdf/seec/v12nspe24/v12nspe24a8.pdf> .
- OLLINGER, S.V., ABER, J.D., REICH, P.B., FREUDER, R.J. Interactive effects of nitrogen deposition, tropospheric ozone, elevated CO₂ and land use history on the carbon dynamics of northern hardwood forests. *Glob. Change Biol.* 8 -545–562 .2002
- OLLINGER, S.V., ABER, J.D., REICH, P.B. Simulating ozone effects on forest productivity: interactions among leaf-, canopy-, and stand-level processes, *Ecol. Appl.* 7 1237–1251.1997
- OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. Air guidelines for Europe. Copenhagen, 2000. Disponível em: <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/pre2009/who-air-quality-guidelines-for-europe,-2nd-edition,-2000-cd-rom-version>
- OMS -The World Bank. 2016. The cost of air pollution. Strengthening the economic case for action. 2016. The World Bank and Institute for Health Metrics and Evaluation, University of Washington, Seattle. 2016. Disponível em: <http://documents.worldbank.org/curated/pt/781521473177013155/The-cost-of-air-pollution-strengthening-theeconomic-case-for-action>. Acesso em 13 set 2018.
- PAIVA, L.M., BODSTEIN, G.C.R., PIMENTEL, L.C.G. Influence of high-resolution surface databases on the modeling of local atmospheric circulation systems. *Gosci Model Dev* 7:1641-1659. 2014.
- PELL, E.J., SINN, J.P., ECKARDT, N., VINTEN, C. JOHANSEN, W.E., WINNER, H.A. MOONEY. Response of radish to multiple stresses II. Influence of season and genotype on plant response to ozone and soil moisture deficit. *New Phytol.* 123, 153–163.1993
- PERCY, K.E., NOSAL, M. HEILMAN, W., DANN, T. SOBER, J. LEGGE, A.H., KARNOSKY, D.F. New exposure-based metric approach for evaluating O₃ risk to North American aspen forests. *Environ. Pollut.* 147, 554–566.2007
- PIMENTEL, L.C.G., MARTON, E., SOARES da SILVA, M., JOURDAN, P. Caracterização do regime de vento em superfície na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, pp. 121-132, 2014.

- PIRES, J. M.; PRANCE, G.T. The vegetation types of the Brazilian Amazonia. In: PRANCE, G. T.; LOVEJOY, T. E. (EDS). Key environments: Amazonia. Pergamon Press, New York, p. 109-145.1985
- PLEIJEL, H. DANIELSSON, H. OJANPERA, K. TEMMERMAN, L.D. HOGY, P., BADIANI, M. KARLSSON, P.E. Relationships between ozone exposure and yield loss in European wheat and potato – a comparison of concentration – and flux-based exposure indices. *Atmos. Environ.* 38, 2259–2269. 2004
- PYE, JOHN M. 1988. Impact of Ozone on the Growth and Yield of Trees: A Review. *J. Environ. Qual.* 17:347-360. doi: 10.2134/jeq1988.00472425001700030003x. 1988
- PRIMACK RB, RODRIGUES E. *Biologia da conservação*. Londrina: Editora Rodrigues; 2001
- RBMA – Reserva da Biosfera da Mata Atlântica. Relatório Técnico. 2012. Disponível em: http://www.rbma.org.br/anuario/mata_01_mataconhecemos.asp
- REBELO-MOCHEL F. Mangroves on São Luís Island, Maranhão Brazil. In: Mangrove ecosystem studies in Latin America and Africa. KJERFVE B, LACERDA LD & DIOP EHS (Ed.). UNESCO, Paris, 145-154. 1997.
- REICH, P.B., AMUNDSON, R.G. Ambient levels of ozone reduce net photosynthesis in tree and crop species. *Science* 230, 566–570.1985
- REICH. P.B. Quantifying plant response to ozone: a unifying theory. *Tree Physiol.* 3 , 63–91.1987
- REILLY, J. PRINN, R. HARNISCH, J. FITZMAURICE, J. JACOBY, H. KICKLIGHTER, D.W. MELILLO, J.M. STONE, SOKOLOV, A., WANG, C. Multi-gas assessment of the Kyoto Protocol, *Nature* 401, 549–555.1999
- REZENDE, C.L. SCARANO, F.R. ASSAD, E.D. JOLY, C.A. METZGER, J.P., STRASSBURG, B.B.N. TABARELLI, M. FONSECA, G.A. MITTERMEIER, R.A. From hotspot to hopespot: An opportunity for the Brazilian Atlantic Forest, *Perspectives in Ecology and Conservation*, Volume 16, Issue 4, 2018, Pages 208-214, ISSN 2530-0644, <https://doi.org/10.1016/j.pecon.2018.10.002>.
- RIBEIRO, L.C.Q., 2016. Metamorfoses da Ordem Urbana da Metrópole Brasileira: o caso do Rio de Janeiro. *Sociologias*, 18 (42), 120-160. <https://dx.doi.org/10.1590/15174522-018004205>

- RICHARDS BL, MIDDLETON JT, HEWITT W.B. Air pollution with reference to agronomic crops. *Agron J* 50: 559–561.1958
- RODRIGUES, J. M., 2011. *Expansão Territorial das Metrôpoles Brasileiras: População, Economia e Tendências*, Rio de Janeiro. Tese (Doutorado) PROURB/ UFRJ. Faculdade de Arquitetura e Urbanismo.
- RUNECKLES, V.C. & CHEVONE, B.I. Crop responses to ozone. In: Lefohn, A.S., ed. *Surface level ozone exposures and their effects on vegetation*. Chelsea, MI, Lewis Publishers, pp. 189–270. 1992.
- SAENGER, P. & S. C. SNEDAKER. Pantropical trends in mangrove above-ground biomass and annual litter fall. *Oecologia* 96: 293–299.1993
- SAKULYANONTVITTAYA, T., DUHL, T., WIEDINMYER, C., HELMIG, D., MATSUNAGA, S., POTOSNAK, M., MIL20 FORD, J., AND GUENTHER, A.: Monoterpene and sesquiterpene emission estimates for the United States, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1623–1629, doi:10.1021/es702274e, 2008.
- SANTANA, E.; CUNHA, K. B., FERREIRA, A. L., ZAMBONI, A. Padrões de qualidade do ar Experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia. Instituto de Energia e Meio Ambiente, SP- 2012.
- SANTIAGO, D. B., CORREIA FILHO, W. L. F., OLIVEIRA-JÚNIOR, JOSÉ F., SILVA JUNIOR, C. A., 2019. Mathematical Modeling and Use of Orbital Products in the Environmental Degradation of the Araripe Forest in the Brazilian Northeast. *Modeling Earth Systems and Environment*, 6, 1-13.
- SCARANO, F.R. CEOTTO, P. Brazilian Atlantic forest: impact, vulnerability, and adaptation to climate change. *Biodivers. Conserv.*, 24 (2015), pp. 2319-2331, 10.1007/s10531-015-0972-y
- SCHAEFFER – NOVELLI, (ed) *Manguezal: Conservação e restauração, um conceito de manejo*. VIII Congresso Latinoamericano sobre Ciências Del Mar, Trujillo, Peru. 1999
- SCHAEFFER-NOVELLI Y, CINTRÓN-MOLERO G, ADAIMA RR. Variability of mangrove ecosystems along the Brazilian coast. *Estuaries*, 13: 204-218.the World: Processes, Deposits and Functions. Amsterdam, HEALY TR, WANG Y & HEALY J-A (Ed.). Elsevier, N.Y., 479-532. 1990.

- SCHAEFFER-NOVELLI Y. Perfil dos ecossistemas litorâneos brasileiros, com especial ênfase sobre o ecossistema manguezal. Pub. Esp. do Instituto Oceanográfico, 7: 1-16. 1989
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezais brasileiros. 1991. 42p. Tese de Livre Docência. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal ecossistema entre a terra e o mar. São Paulo: Caribbean Ecological Research. p. 7. 1995
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Situação atual do grupo de ecossistemas: “Manguezal, Marisma e Apicum” incluindo os principais vetores de pressão e as perspectivas para sua conservação e usos sustentável. São Paulo, Brasil, p. 119. 1989.
- SCHIRMER, W.N.; LISBOA, H.M. Química da Troposfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações. TECNO-LÓGICA Santa Cruz do Sul, v. 12 n. 2, p. 37-46, 2008.
- SCHOMER, H.A. AND L.P. MCCULLOCH. Ozone in relation to storage of apples. U.S. Dept. of Agr. Circ. 765. 1948.
- SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics from air pollution to climate change. New York. John Wiley and Sons, Incorporated. 2º Edition
- SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N.. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 576p. 2006
- SETO, K.C.; GÜNERALP B., HUTYRA, L.R, 2012. Global forecasts of urban expansion to 2030 and direct impacts on biodiversity and carbon pools Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 109 (40), 16083-16088.
- SHAO, M., TANG, X.Y., ZHANG, Y.H., LI, W.J., 2006. Environmental pollution of city clusters in China: current situation and challenges Frontiers in Ecology and the Environment, 4 (7). 353-361
- SHEARMAN, P. L; ASH, J.; MACKEY, B.; BRYAN, J. E.; LOKES, B. Forest Conversion and Degradation in Papua New Guinea 1972–2002. BIOTROPICA, v. 41(3): p. 379–390 2009.
- SHOWMAN, R.E. A comparison of ozone injury in vegetation during moist and drought years, J. Air Waste Manage. Assoc. 41, 63–64.1991

- SHU, Y., AND ATKINSON, R.: J. Geophys. Res., 100, 7275-7281, 1995
- SHU, Y., R. ATKINSON, 1995. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes, J. Geophys. Res., 100, 7275-7281, 1995.
- SICILIANO, G., 2012. Urbanization strategies, rural development and land use changes in China: A multiple-level integrated assessment. Land Use Policy. 29. 165–178. 10.1016/j.landusepol.2011.06.003.
- SILVA, C. M., SILVA, L. L., CORRÊA, S. M., ARBILLA, G., 2016 (a). Determinação de um conjunto mínimo de compostos orgânicos voláteis para simular as concentrações de ozônio. In: 18 Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis. Anais do 18 ENQA, 2016. v. 1. p. AMB64.
- SILVA, C. M., SILVA, L. L., CORRÊA, S. M., ARBILLA, G., 2016 (b). Caracterização dos níveis de compostos orgânicos voláteis nas Bacias Aéreas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. In: 18 Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis. Anais do 18 ENQA, 2016. v. 1. p. AMB30.
- SILVA, M. S. 2019. Investigação dos processos fonte-sumidouro do ozônio troposférico na RMRJ: abordagem teórica e computacional. Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2019- Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019. XVII, 179 p.: il.; 29,7 cm.
- SILVA, M.S., PIMENTEL, L.C.G., 2017. Desafios e estratégias de controle da qualidade do ar em regiões metropolitanas. Diversidade e Gestão 1(1): 107-126. Volume Especial. Gestão Ambiental: Perspectivas, Conceitos e Casos.
- SILVEIRA, V.R.; Oliveira, J. R.; SILVA, M. S.; SILVA, C.; ALVES, A. R.; PONTES, A. S.; PIMENTEL, L. C. G.; ROTUNNO FILHO, O. C. 2020. Analysis of urban - industrial expansion and increasing level of ozone concentration as subsiding an environmental management plan for the east of Rio de Janeiro metropolitan area – Brazil, Land Use Policy. 2020. ISSN 0264-8377. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2020.105148>.
- SINGH S, *et al.* 2011. Pre-steady-state kinetic analysis of enzyme-monitored turnover during cystathionine β -synthase-catalyzed H₂S generation. Biochemistry 50(3):419-25
- SMAC – Secretaria de Meio Ambiente do município do Rio de Janeiro. 2018. Unidades de Conservação Municipais. Disponível em: <http://www.rio.rj.gov.br/web/smac/exibeconteudo?id=5590726>

- SOARES, J. C., SANTANA, G. V., 2007. Hipercidades, consumo e habitação: da necessidade de habitar ao desejo de morar. *Estud. Pesquisas. psicol.* Rio de Janeiro, 7 (2). Disponível em <http://pepsic.bvsalud.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1808-42812007000200011&lng=pt&nrm=iso>. acessos em 02 ago. 2019
- SOARES, M.L.G. (COORD.). Diagnóstico de danos causados aos manguezais da baía de Guanabara pelo derramamento de óleo ocorrido em janeiro de 2000. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro. Relatório não publicado. 278 p. 2002
- SOARES, M.L.G. 2009. A conceptual model for the response of mangrove forests to sea level rise. *Journal of Coastal Research*, SI 56: 267-271. 2009
- SOARES, M.L.G.; CHAVES, F.O.; CORRÊA, F.M.; SILVA JR., C.M.G. Diversidade estrutural de bosques de mangue e sua relação com distúrbios de origem antrópica: o caso da baía de Guanabara (Rio de Janeiro). *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*, 26: 101-116. 2003
- SOARES, M.L.G.; SILVA JR., C.M.G.; CAVALCANTI, V.F.; ALMEIDA, P.M.M.; MONTEIRO, A.S.; CHAVES, F.O.; ESTRADA, G.C.D.; BARBOSA, B. Regeneração de floresta de mangue atingida por óleo na baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil): resultados de 5 anos de monitoramento. *Geochimica Brasiliensis*, 20 (1): 54-77. 2006
- SOARES, M.L.G.; TOGNELLA-DE-ROSA, M.M.P.; OLIVEIRA, V.F.; CHAVES, F.O.; SILVA JR., C.M.G.; PORTUGAL, A.M.M.; ESTRADA, G.C.D.; BARBOSA, B.; ALMEIDA, P.M.M. Environmental Changes in South America in the Last 10k Years: Atlantic and Pacific Controls and Biogeophysical Effects: Ecological Impacts of Climatic Change and Variability: Coastal Environments - Mangroves and Salt Flats. Report to the Inter-American Institute on Global Change (IAI). 62p.2005
- SOBRAL, B. S., OLIVEIRA JÚNIOR, J.F., GOIS, G., TERASSI, P. M.B., MUNIZ JUNIOR, J. G. R., 2018. Variabilidade espaço-temporal e interanual da chuva no estado do Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Climatologia*. 22, 281-308.
- SOS MATA ATLÂNTICA. Atlas dos remanescentes florestais da Mata Atlântica: período 2015-2016. Relatório Técnico. Parceria técnica INPE. 2017

- SOS MATA ATLANTICA. Atlas dos Remanescentes Florestais da Mata Atlântica. Período 2012-2013 Relatório Técnico. Parceria técnica INPE. 2012
- SOUZA FILHO, P. W. M. e. Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia: cenários morfológicos, mapeamento e quantificação de áreas usando dados de sensores remotos. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 23, n. 4, p. 427-435, 2005.
- SOUZA, E. C. C. A., OLIVEIRA, R. L., ARBILLA, G., 2015. Estudio de la reactividad de la atmosfera de Rio de Janeiro durante la Copa Mundial de la FIFA 2014. In: Congreso Argentino de Físico-Química y Química Inorgánica, 2015, Buenos Aires. Resúmenes CAFQUI 2015, 2015. v. 1.
- SPALDING M, BLASCO F & FIELD C. World mangrove atlas. ISME, Okinawa, 178 pp. 1997.
- SPALDING, M.; KAINUMA, M.; COLLINS, L. World atlas of mangroves. Earthscan. London. 319 p 2010.
- STRAHLER, A. Geografía Física. 3 ed. Barcelona: Omega, 1989.
- TANSLEY, A. G.; CHIPP, T. F. (Ed.). Aims and methods in the study of vegetation. London: The British Empire Vegetation Committee. 383 p.1926
- THOMPSON, C. R., AND O. C. TAYLOR. Effects of air pollutants on growth, leaf drop, fruit drop, and yield of citrus trees. *Environ. Sci. Technol.* 3:934-940. 1969
- THOMPSON, C.R., TAYLOR, O.C., 1969. Effects of Air Pollutants on Growth, Leaf Drop, Fruit Drops, and Yield of Citrus Trees. *Environmental Science & Technology*, Vol.3, N. 10, October 1969, 934-940.
- TJOELKER, M.G., VOLIN, J.C., OLEKSYN, J. REICH, P.B. Interaction of ozone pollution and light effects on photosynthesis in a forest canopy experiment. *Plant Cell Environ.* 18, 895–905.1995
- TOMLINSON, P.B. The botany of mangroves. Cambridge University Press, Cambridge. 413 p. 1986.
- TROCHAIN, J.-L. Accord interafricain sur la définition des types de végétation de l'Afrique tropicale. *Bulletin de l'Institut d'Études Centrafricaines. Nouvelle Série, Brazzaville [Congo]*, v. 13/14, p. 55-93, 1957.
- TUBALDINI, M.A.S., RODRIGUES, E. F., 2000. Conflitos e Interação Rural-Urbana nos Nichos Agrícolas da Agricultura Metropolitana de Ibirité. Belo Horizonte: IGC/UFMG, 2000, 16.

- TURRINI., T., KNOP. E., 2015 **A landscape ecology approach identifies important drivers of urban biodiversity.** *Global Change Biol.*, 21 (4), 2015, 1652-1667
- UNDESA, 2019. The 2019 Revision of World Population Prospects. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/>. Acesso: Junho de 2019.
- UNDESA. United Nations Department of Economic and Social Affairs. 2012. World urbanization prospects: The 2012 revision. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X17302868?via%3Dihub#bib0310>
- UNITED NATIONS, 2007. World urbanization prospects: the 2007 revision. Population Division of the Department of Economic and Social Affairs, 244.
- URBAN CLIM., 23. 330-341 <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2017.05.004>.
- VANUCCI, M. Os manguezais e nós: uma síntese de percepções 2ªed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2010p. 2002.
- WALTER W., HECK, O. C. TAYLOR , RICHARD ADAMS , GAIL BINGHAM , JOSEPH MILLER , ERIC PRESTON & LEONARD WEINSTEIN. Assessment of Crop Loss from Ozone *Journal Of The Air Pollution Control Association* Published Online: 12 Mar 2012
- WALTER. F. Vegetação e zonas Climáticas: Tratado de Ecologia Global. São Paulo: EPU, 1985.
- WANG, X., & MAUZERALL, D. L. Characterizing distributions of ground level ozone and its impact on grain production in China, Japan and South Korea: 1990 and 2020. *Atmospheric Environment*, 38, 4383–4402. 2004
- WEST JB. Fisiopatologia Pulmonar. 7ª edição. Artmed, Porto Alegre, 2010.
- WHITFIELD, R.G.; BILLER, W.F.; JUSKO, M.J.; KEISLER, J.M.A Probabilistic Assessment of Health Risks Associated with Short-term Exposure to Tropospheric Ozone. Report prepared for U.S. EPA, OAQPS. Argonne National Laboratory; Argonne, IL.1996
- WHO (2013b) Health risks of air pollution in Europe–HRAPIE project. Recommendations for concentration–response functions for cost–benefit analysis of particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen

- WHO. 2005. Air Quality Guidelines - Global Update 2005. Copenhagen. Disponível em:
 < http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf>.
 Acesso em 28 de abril de 2018
- WHO. 2006. Air Quality Guidelines - Global Update 2005. Copenhagen: WHO, 2006.
 Disponível em: <
http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf>.
 Acesso em 28 de abril de 2018
- WHO. Air quality guidelines for Europe. WHO regional publications – European series,
 n. 91. Copenhagen: WHO, 2000.
- WHO. Global Urban Ambient Air Pollution Database (update 2016).Disponível em:
https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/
- WHO. WHO Air quality guidelines global update - Report on a Working Group meeting.
 Bonn: WHO, 2005.
- WHO. World Health Report. Air quality guidelines for particulate matter, ozone,
 nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Geneva: WHO, 2006.
- WIEDINMYER. 2001 Banco de dados de Taxas de Emissão de Compostos Orgânicos
 Voláteis. Atualizado 2015. Fornecido via email.
- WILKS, D. S. 1995. Statistical methods in the atmospheric sciences: an introduction, vol
 59. Academic Press, San Diego pp. 467.
- WONG CM, Health Review Committee HEI (2010) Public health and air pollution in
 Asia (PAPA): a combined analysis of four studies of air pollution and
 mortality. Res Rep Health Eff Inst 154:377–418
- YAN, Z.W., WANG, J., XIA, J.J. FENG. J.M., 2016. Review of recent studies of the
 climatic effects of urbanization in China. Advances in Climate Change Research,
 7 (3) 154-168.
- YICK, J., MUKHERJEE, B., GHOSAL, D.,2008. Wireless sensor network survey.
 Computer networks, 52 (12) 2292-2330.
- YUAN. F., 2008. Land-cover change and environmental impact analysis in the greater
 Mankato area of Minnesota using remote sensing and GIS modeling
 International Journal of Remote Sensing, 29 (4), 1169-1184.
- ZEE -SECRETARIA DO AMBIENTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (SEA).
 Zoneamento Ecológico Econômico do Rio de Janeiro. Disponível em:
<http://www.sematur.rj.gov.br>. Último Acesso: 20 de maio de 2015.

- ZERI, M. ; CARVALHO, V. S. B. ; CUNHA-ZERI, G. ; OLIVEIRA JÚNIOR, J. F. ; LYRA, G. B. ; FREITAS, E. D. 2016. Assessment of the variability of pollutants concentration over the metropolitan area of São Paulo, Brazil, using the wavelet transform. *Atmospheric Science Letters*, 17, 87-95, 2016. <http://dx.doi.org/10.1002/asl.618>
- ZERI, M., OLIVEIRA-JÚNIOR, J.F.; LYRA, G.B., 2011. Spatiotemporal analysis of particulate matter, sulfur dioxide and carbon monoxide concentrations over the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Meteorology and Atmospheric Physics (Print)*. 113, 139-152.
- ZHAO R, CHEN S, WANG W, HUANG J, WANG K, LIU L, WEI S (2017) The impact of short-term exposure to air pollutants on the onset of out-of-hospital cardiac arrest: a systematic review and meta-analysis. *Int J Cardiol* 226:110–117. doi: 10.1016/j.ijcard.2016.10.053
- ZAU, A. S. Fragmentação da Mata Atlântica: aspectos teóricos Floresta e Ambiente, Rio de Janeiro, v.1, n.5, p. 160-170, 1998.

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO *LAND USE AND POLICY* SOBRE O USO E A OCUPAÇÃO DO SOLO CONJUNTAMENTE COM AS VIOLAÇÕES DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO

ARTICLE IN PRESS

Land Use Policy xxx (xxxx) xxx

Contents lists available at ScienceDirect

Land Use Policy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/landusepol

Analysis of urban - industrial expansion and increasing level of ozone concentration as subsiding an environmental management plan for the east of Rio de Janeiro metropolitan area – Brazil

Vagner Reis da Silveira^{a,b,c,*}, José Francisco de Oliveira Júnior^{a,c}, Mauricio Soares da Silva^d, Corbiniano Silva^e, Alisson Rodrigues Alves^f, Anselmo de Souza Pontes^g, Luiz Cláudio Gomes Pimentel^d, Otto Corrêa Rotunno Filho^h

^a Instituto Alberto Luis Coimbra/Programa de Pós-graduação em Eng. (COP/COAPE) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-450, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

^b Centro Universitário de Goiás (UnAC/Unopar), 74622-113, Goiânia, Goiás, Brazil

^c Instituto de Ciências Atmosféricas (ICAT) da Universidade Federal de Alagoas, 57072-290, Maceió, Alagoas, Brazil

^d Departamento de Meteorologia - Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRRJ), 21941-450, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

^e Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biossistemas (PROENB), Universidade Federal Fluminense (UFF), 24210-240, Niterói, Rio de Janeiro, Brazil

^f Mechanical Engineering Program, Alberto Luis Coimbra Institute of Post-Graduation and Research in Engineering (COAPE), Federal University of Rio de Janeiro (UFRRJ), 21941-450, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Ozone monitoring
Air quality modeling
Urban growth
Climate change

ABSTRACT

The disorderly growth of metropolitan regions, combined with the lack of efficient air quality management strategies, contributes to the potential increase in O₃. That impact might undoubtedly cause harmful and immediate and continuous effects on living organisms. In this sense, the primary objective of this research work is to identify and evaluate the threshold values of the O₃ concentration pattern in the expanded region of the Rio de Janeiro Metropolitan Area (RJMA). Landsat images were retrieved and showed that there was an expansion to the east and west of the RJMA at an average rate of 22 km² year⁻¹. After analyzing the air quality data in the region for the period between 2010 and 2018, excess concentrations of O₃ were registered to occur every month and across all weather seasons, mainly from October to March (spring and summer), concerning air quality standards. There are significant differences in ozone violations between Paqueta weather station (n = 164 days, 53.2 %), and Porto das Flores weather station (n = 105 days, 30.2 %). The annual time series of O₃ violations during the study period was highly variable, with peaks in the year 2012 (14.3 + 20.1 violations), 2013 (13.2 + 15.7 violations), and 2015 (22 + 15.7 violations). Furthermore, there was an increase in the value of surpluses of O₃ along 2016, marked by a longer period of excess concentration from August to March. Despite advances in environmental legislation, air quality management protocols still lack effective measures to mitigate the impacts of O₃ on the environment, which highlights the need for developing timely and additional interdisciplinary investigations in the coming future.

1. Introduction

The expansion process, changes in land use and occupation, and the implementation of industrial areas are collectively responsible for the development and growth of cities as centers of production and consumption (Zheng and Kahn, 2013), driving both the consumption of natural resources and human waste generation (Kennedy et al., 2010; Lerner, 2015). Spatially, industrial distribution models urban morphology, directly influencing land use, transport systems, economic activities, and housing, and thus facilitating the convergence of residential, economic, and social activities due to the effects of agglomeration (Qi et al., 2015). In developed countries, the increased implementation of environmental controls has driven several industries, including the petrochemical industry, to migrate to developing countries where legislation and control are less restrictive. This leads to a model of unsustainable urban expansion based on industrialization (Morass et al.,

* Corresponding author at: Vagner Reis da Silveira/Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil Instituto Alberto Luis Coimbra, Brazil.
E-mail address: vrsgp@gmail.com (V.R. da Silveira).

<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2020.105148>

Received 26 April 2020; Received in revised form 1 September 2020; Accepted 4 October 2020

0264-8377/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article as: Vagner Reis da Silveira, Land Use Policy, <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2020.105148>

Fonte: disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264837720309650/pdf?md5=33f0866f962983574a55e9c151585a9a&pid=1-s2.0-S0264837720309650-main.pdf>

APÊNDICE B – DADOS BRUTOS DA CONCENTRAÇÃO DE COV – FLORESTA DA TIJUCA

Tabela B.1. Composição e concentração (ppbv) de BCOV registrados no Parque Nacional da Floresta da Tjuca para o período de 3 a 7 de dezembro de 2012.

Local	Composto orgânico volátil / Concentração (ppbv)													
	isopreno	limoneno	Metil vinil cetona	Methacroleína	tricycleno	a-pineno	campheno	B-pineno	methyl hentenone	b-bhelliandreno	cineole	eraniil acetona	p-cymeno	o-cymeno
Casa de Pesquisadores	0,923	0,043	0,030	0,099	0,002	0,021	0,006	0,009	0,082	0,005	0,000	0,076	0,006	0,018
Casa de Pesquisadores	0,895	0,012	0,025	0,282	0,001	0,014	0,007	0,006	0,194	0,009	0,000	0,120	0,001	0,011
Casa de Pesquisadores	0,641	0,009	0,021	0,277	0,001	0,019	0,004	0,008	0,122	0,006	0,000	0,092	0,001	0,012
Casa de Pesquisadores	0,207	0,017	0,117	0,107	0,002	0,022	0,012	0,002	0,174	0,008	0,008	0,099	0,002	0,013
Casa de Pesquisadores	0,204	0,016	0,000	0,196	0,007	0,023	0,027	0,004	0,147	0,008	0,073	0,000	0,003	0,009
Casa de Pesquisadores	0,038	0,009	0,087	0,079	0,001	0,005	0,001	0,000	0,109	0,005	0,010	0,051	0,001	0,005
Casa de Pesquisadores	0,029	0,012	0,046	0,042	0,001	0,005	0,003	0,000	0,080	0,006	0,000	0,095	0,002	0,007
Bom Retiro	1,555	0,036	0,026	0,165	0,001	0,015	0,008	0,004	0,179	0,020	0,084	0,321	0,002	0,020
Bom Retiro	1,201	0,027	0,000	0,192	0,001	0,033	0,007	0,001	0,054	0,011	0,016	0,113	0,001	0,013
Bom Retiro	0,142	0,014	0,000	0,185	0,001	0,015	0,007	0,005	0,101	0,011	0,026	0,134	0,001	0,013
Bom Retiro	0,111	0,010	0,000	0,133	0,001	0,013	0,005	0,006	0,103	0,007	0,010	0,124	0,001	0,008
Corcovado	1,096	0,039	0,019	0,403	0,003	0,078	0,014	0,001	0,161	0,025	0,029	0,177	0,004	0,017
Corcovado	2,006	0,024	0,022	0,264	0,003	0,081	0,016	0,001	0,068	0,015	0,000	0,088	0,004	0,021
Corcovado	0,706	0,009	0,000	0,149	0,002	0,027	0,005	0,000	0,053	0,006	0,003	0,071	0,002	0,005
Corcovado	0,114	0,549	0,306	0,280	0,001	0,008	0,005	0,007	0,205	0,311	0,021	0,156	0,004	0,044
Corcovado	2,252	1,307	0,479	0,439	0,001	0,031	0,008	0,001	0,167	0,767	0,059	0,152	0,005	0,121
Corcovado	0,644	1,254	0,408	0,373	0,001	0,007	0,005	0,007	0,541	0,731	0,006	0,440	0,002	0,072
Corcovado	1,426	0,610	0,833	0,762	0,003	0,010	0,010	0,006	0,149	0,354	0,006	0,119	0,006	0,035

Tabela B.1– Composição e concentração de BCOV registrados no Parque Nacional da Floresta da Tjuca para o período de 3 a 7 de dezembro de 2012. (continuação)

Local	Composto orgânico volátil / Concentração (ppbv)													
	isopreno	limoneno	Metil vinil cetona	Methacroleína	tricycleno	a-pineno	campheno	B-pineno	methyl heptenone	b-phellandreno	cineole	geraniil acetona	p-cymeno	o-cymeno
Mirante Excelsior	0,095	0,024	0,282	0,258	0,001	0,064	0,009	0,006	0,076	0,015	0,008	0,113	0,001	0,072
Mirante Excelsior	0,482	0,023	0,281	0,257	0,001	0,033	0,007	0,002	0,100	0,012	0,021	0,129	0,001	0,019
Mirante Excelsior	1,243	0,014	0,205	0,187	0,001	0,070	0,006	0,002	0,070	0,010	0,005	0,114	0,004	0,035
Mirante Excelsior	2,062	0,040	0,140	0,128	0,001	0,024	0,007	0,000	0,102	0,023	0,001	0,150	0,002	0,016
Mirante Zona Norte	2,374	0,021	0,345	0,315	0,001	0,036	0,006	0,001	0,055	0,014	0,002	0,092	0,002	0,012
Mirante Zona Norte	0,574	0,014	0,254	0,232	0,001	0,017	0,006	0,000	0,058	0,008	0,001	0,087	0,002	0,011
Mirante Zona Norte	4,615	0,017	0,116	3,971	0,021	0,024	0,063	0,001	0,239	0,012	0,000	0,229	0,002	0,012
Mirante Zona Norte	2,117	0,016	0,000	0,334	0,001	0,019	0,005	0,001	0,134	0,008	0,005	0,148	0,001	0,008
Mirante Zona Norte	3,114	0,014	0,122	0,112	0,001	0,020	0,004	0,000	0,094	0,009	0,001	0,104	0,002	0,015
Mirante Zona Norte	0,632	0,086	0,405	0,370	0,001	0,013	0,004	0,000	0,261	0,049	0,002	0,264	0,001	0,016
Mirante Zona Sul	0,521	0,028	0,275	0,252	0,001	0,013	0,004	0,000	0,092	0,017	0,002	0,162	0,002	0,008
Mirante Zona Sul	1,191	0,029	0,053	0,156	0,002	0,013	0,003	0,000	0,095	0,018	0,000	0,154	0,002	0,010
Mirante Zona Sul	2,690	0,009	0,068	0,423	0,001	0,012	0,004	0,001	0,142	0,007	0,000	0,165	0,002	0,013
Mirante Zona Sul	0,54 1	0,01 5	0,67 9	0,62 2	0,00 1	0,00 7	0,00 3	0,000	0,16 4	0,007	0,01 6	0,17 1	0,00 2	0,00 7
Mirante Zona Sul	1,87 7	0,01 0	0,40 6	0,37 2	0,00 1	0,01 5	0,00 4	0,000	0,08 1	0,005	0,00 8	0,10 8	0,00 4	0,00 9
Mirante Zona Sul	1,71 2	0,03 7	0,00 4	0,10 2	0,00 1	0,02 2	0,00 7	0,004	0,15 5	0,024	0,00 0	0,21 6	0,00 2	0,01 8

Tabela B.1– Composição e concentração de BCOV registrados no Parque Nacional da Floresta da Tjuca para o período de 3 a 7 de dezembro de 2012. (continuação)

Local	Composto orgânico volátil / Concentração (ppbv)													
	Isopreno	limoneno	Metil vinil cetona	Methacroleína	tricycleno	α -pineno	campheno	B-pineno	methyl heptenone	β -phellandreno	cineole	gerani acetona	p-cymeno	o-cymeno
Morro do Archer	0,84 4	0,01 3	0,00 0	0,18 4	0,00 1	0,03 9	0,00 5	0,00 9	0,02 7	0,00 8	0,00 0	0,12 4	0,00 3	0,00 9
Morro do Archer	0,18 3	0,00 6	0,00 6	0,12 4	0,00 1	0,02 7	0,00 2	0,00 1	0,10 0	0,00 3	0,00 0	0,05 9	0,00 1	0,00 6
Morro do Archer	0,35 3	0,01 4	0,40 6	0,37 1	0,00 2	0,01 7	0,01 3	0,00 1	0,38 3	0,00 7	0,00 2	0,28 7	0,11 1	0,28 0
Morro do Excelsior	1,83 4	0,01 6	0,22 6	0,20 7	0,00 1	0,02 2	0,00 5	0,00 1	0,39 0	0,00 7	0,01 6	0,32 3	0,00 0	0,00 8
Morro do Excelsior	1,07 3	0,01 6	0,20 2	0,18 5	0,00 0	0,01 5	0,00 2	0,00 1	0,22 6	0,00 8	0,01 7	0,28 7	0,00 1	0,01 0
Morro do Excelsior	2,35 7	0,01 1	0,00 7	0,46 1	0,00 1	0,00 9	0,00 3	0,00 0	0,08 4	0,00 8	0,00 0	0,12 4	0,00 2	0,00 6
Pedra Bonita	2,54 8	0,01 1	0,02 5	0,29 7	0,00 1	0,00 9	0,00 4	0,00 0	0,06 8	0,00 7	0,00 0	0,08 8	0,00 2	0,01 0
Pedra Bonita	1,06 6	0,00 6	0,01 8	0,22 8	0,00 2	0,00 6	0,00 7	0,00 0	0,03 8	0,00 3	0,00 0	0,09 0	0,00 1	0,00 4
Pedra Bonita	0,07 4	0,02 0	0,16 0	0,14 6	0,00 0	0,00 3	0,00 1	0,00 1	0,12 9	0,01 0	0,01 9	0,13 8	0,00 0	0,00 6
Pedra Bonita	0,04 0	0,00 8	0,12 1	0,11 0	0,00 0	0,00 3	0,00 1	0,00 1	0,11 3	0,00 4	0,00 2	0,14 1	0,00 0	0,00 3
Pedra Bonita	0,05 3	0,00 8	0,10 0	0,09 1	0,00 0	0,00 2	0,00 1	0,00 1	0,06 3	0,00 3	0,00 0	0,06 4	0,00 0	0,00 2
Pedra Bonita	0,76 6	0,02 7	0,02 0	0,26 9	0,00 1	0,01 3	0,00 2	0,00 0	0,21 0	0,01 1	0,06 9	0,20 2	0,00 1	0,00 8
Pico da Tijuca	2,41 1	0,01 6	0,02 0	0,28 5	0,00 1	0,01 3	0,00 3	0,00 0	0,09 0	0,00 7	0,03 1	0,14 6	0,00 2	0,01 0
Pico da Tijuca	1,96 0	0,00 8	0,00 0	3,87 8	0,04 5	0,02 0	0,14 2	0,00 0	0,00 0	0,00 5	0,01 1	0,11 6	0,00 4	0,01 5
Pico da Tijuca	2,17 1	0,03 5	0,00 0	0,41 2	0,00 1	0,01 5	0,00 4	0,00 1	0,16 3	0,02 3	0,13 0	0,20 5	0,00 2	0,01 2
Pico do Papagaio	1,00 2	0,05 3	0,00 5	0,49 2	0,00 2	0,03 1	0,00 6	0,00 4	0,24 3	0,03 3	0,00 0	0,00 0	0,00 4	0,01 8
Pico do Papagaio	1,01 4	0,02 0	0,00 2	0,11 0	0,00 1	0,02 4	0,00 4	0,00 3	0,68 6	0,01 4	0,00 0	0,11 6	0,00 1	0,01 0
Pico do Papagaio	0,16 8	0,01 5	0,14 9	0,13 6	0,00 1	0,02 2	0,00 5	0,00 1	0,56 0	0,00 9	0,00 4	0,38 4	0,00 3	0,00 9

Tabela B.1– Composição e concentração de BCOV registrados no Parque Nacional da Floresta da Tjuca para o período de 3 a 7 de dezembro de 2012. (conclusão)

Local	Composto orgânico volátil / Concentração (ppbv)													
	isopreno	limoneno	Metil vinyl cetona	Methacroleína	tricycleno	α -pineno	campheno	B-pineno	methyl heptenone	b-phellandreno	cineole	geranyl acetona	p-cymeno	o-cymeno
Sumare	0,188	0,011	0,153	0,140	0,003	0,012	0,020	0,001	0,263	0,006	0,000	0,360	0,002	0,010
Sumare	1,597	0,022	0,018	0,288	0,001	0,014	0,003	0,001	0,190	0,015	0,000	0,230	0,002	0,015
Sumare	0,732	0,022	0,000	0,286	0,001	0,023	0,005	0,001	0,089	0,014	0,003	0,138	0,002	0,008
Sumare	0,311	0,034	0,275	0,252	0,001	0,017	0,004	0,001	0,109	0,021	0,005	0,100	0,001	0,005
Sumare	1,053	0,038	0,173	0,158	0,001	0,033	0,004	0,005	0,232	0,021	0,024	0,204	0,002	0,015
Sumare	1,638	0,018	0,009	0,300	0,001	0,018	0,003	0,001	0,113	0,012	0,000	0,123	0,001	0,009
Sumare	1,614	0,175	0,026	0,318	0,002	0,054	0,009	0,001	0,437	0,106	0,000	0,315	0,001	0,029
Sumare	1,859	0,032	0,019	0,652	0,001	0,016	0,004	0,001	0,199	0,018	0,000	0,224	0,001	0,009
Sumare	3,288	0,018	0,372	0,340	0,001	0,016	0,006	0,004	0,115	0,010	0,002	0,123	0,001	0,013
Tijuca Mirim	1,144	0,014	0,000	0,000	0,001	0,007	0,003	0,003	0,079	0,007	0,005	0,079	0,000	0,010
Tijuca Mirim	0,892	0,016	0,238	0,218	0,000	0,005	0,002	0,002	0,097	0,009	0,004	0,125	0,000	0,045
Tijuca Mirim	3,015	0,026	0,024	0,072	0,002	0,038	0,008	0,034	0,132	0,015	0,000	0,155	0,010	0,186
Vista Chinesa	2,061	0,008	0,016	0,296	0,001	0,029	0,004	0,017	0,054	0,007	0,000	0,060	0,002	0,038
Vista Chinesa	1,574	0,009	0,014	0,184	0,001	0,027	0,003	0,017	0,033	0,008	0,000	0,046	0,003	0,048
Vista Chinesa	6,375	0,031	0,000	0,310	0,002	0,038	0,015	0,009	0,132	0,023	0,104	0,108	0,001	0,026
Vista Chinesa	2,678	0,015	0,385	0,352	0,001	0,020	0,005	0,005	0,327	0,011	0,055	0,226	0,001	0,017
Vista Chinesa	1,794	0,021	0,633	0,580	0,001	0,016	0,008	0,009	0,160	0,015	0,043	0,228	0,003	0,025