

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Bianca Cardenas Moreno Lima

**Levantamento bibliográfico da relação entre qualidade do ar em ambientes
fechados e reatividade de compostos orgânicos voláteis biogênicos
(COVBs) com ozônio troposférico**

Belo Horizonte (MG)

2025

Bianca Cardenas Moreno Lima

Levantamento bibliográfico da relação entre qualidade do ar em ambientes fechados e reatividade de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) com ozônio troposférico

**Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.
Orientadora: Profa. Dra. Patricia Sueli de Rezende**

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2025

Bianca Cardenas Moreno Lima

Levantamento bibliográfico da relação entre qualidade do ar em ambientes fechados e reatividade de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) com ozônio troposférico

**Trabalho de conclusão de curso do
Bacharelado em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 07 de Fevereiro de 2025

RESUMO

LIMA, B. C. M.; REZENDE, P. S. Levantamento bibliográfico da relação entre qualidade do ar em ambientes fechados e reatividade de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) com ozônio troposférico

A identificação dos compostos presentes no ar ao qual estamos expostos e como eles afetam a qualidade do ar em ambientes fechados, considerando que as pessoas atualmente passam a maior parte do tempo em ambientes fechados, se torna cada vez mais uma necessidade na avaliação dos seus efeitos na saúde humana. A classe dos compostos orgânicos voláteis (COVs), em específico, se destaca pela sua importância como um indicador de qualidade do ar interno, sendo comumente representado como uma medida de compostos orgânicos voláteis totais. Quando observamos as fontes desses COVs, temos os compostos orgânicos voláteis de origem biogênica (COVBs) como grande parte dos compostos dessa classe na atmosfera, logo sua presença no ar em ambientes fechados apesar de intuitiva ainda é pouco estudada. Este trabalho tem como objetivo contribuir no levantamento bibliográfico de trabalhos publicados relativos à presença de COVBs, especificamente da classe dos terpenos, e sua interação com os oxidantes mais comuns no ar. Adicionalmente, pretende-se contribuir na investigação dos compostos mais comuns da classe dos terpenos na atmosfera, como o isopreno, limoneno e pineno, em espaços fechados, e seus possíveis mecanismos de reação, seus potenciais como poluente em ambientes fechados associados ao uso de produtos de limpeza e essências, além da relação deles com a geração de poluentes secundários e formação de novas partículas.

Palavras-chave: Qualidade do ar interior; ozônio; COVBs; terpenos.

ABSTRACT

The identification of compounds present in the air to which we are exposed and how they affect indoor air quality, considering that people currently spend most of their time indoors, is becoming increasingly necessary in assessing their effects on human health. The class of volatile organic compounds (VOCs), in particular, stands out for its importance as an indicator of indoor air quality, being commonly represented as a measure of total volatile organic compounds. When we look at the sources of these VOCs, we have volatile organic compounds of biogenic origin (BVOCs) as a large part of the compounds of this class in the atmosphere, so their presence in indoor air, despite being intuitive, is still little studied. This work aims to contribute to the bibliographic survey of published works related to the presence of VOCs, specifically from the terpene class, and their interaction with the most common oxidants in the air. Additionally, the aim is to contribute to the investigation of the most common compounds of the terpene class in the atmosphere, such as isoprene, limonene and pinene, in closed spaces, and their possible reaction mechanisms, their potential as pollutants in closed environments associated with the use of cleaning products and fragrances, in addition to their relationship with the generation of secondary pollutants and the formation of new particles.

Keywords: Indoor air quality; ozone; BVOCs; terpenes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - As principais regiões da atmosfera terrestre.....	6
Figura 2 - Penetração dos raios ultravioletas na atmosfera terrestre.....	7
Figura 3 - Estruturas dos compostos orgânicos voláteis biogênicos da classe dos terpenos.....	20
Figura 4 - Esquema da formação de novas partículas de isopreno na alta troposfera.....	27
Figura 5 - Reações para formação do ozônio troposférico nos ciclos dos NO _x , RO _x , HO _x e degradação do ozônio.....	31
Figura 6 - Formação e inter-conversão dos radicais •OH e HO ₂ • na atmosfera.....	34
Figura 7 - Evolução das concentrações de ozônio troposférico na Europa.....	36
Figura 8 - Fontes de ozônio na troposfera terrestre.....	37
Figura 9 - Evolução do número anual de publicações revisadas sobre qualidade do ar interno desde 1990.....	43
Figura 10 - Etapas da formação e crescimento de partículas na ozonólise do odorizador de ar.....	49
Figura 11 - Proposta de mecanismo à partir do isopreno para a formação de MKV, MACR e suas reações secundárias para formação de formaldeídos e peróxido de hidrogênio.....	55
Figura 12 - Tentativa de mecanismo de reação para a ozonólise do α-terpineno.....	57
Quadro 1 - Índices de qualidade do ar e os respectivos valores para determinação do Índice de Qualidade do Ar.....	12
Quadro 2 - Tempo de vida estimado de alguns COVs biogênicos na atmosfera.....	22
Quadro 3 - Artigos consultados como referência para desenvolvimento do trabalho.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do ar seco da Terra até 25 Km de altitude.....	6
Tabela 2 - Valores de referência para avaliação de padrões de qualidade do ar.....	11
Tabela 3 - Resultados para concentrações máximas de ozônio, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio nos relatórios anuais de qualidade do ar da RMBH no período de 2001-2016.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

•OH - Radical hidroxil

°C - Grau Celsius

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVBs - Compostos orgânicos voláteis biogênicos

COVs - Compostos orgânicos voláteis

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GC - Cromatografia gasosa

km - Quilômetro

km² - Quilômetro quadrado

MP - Material particulado

nm - Nanômetro

OMS - Organização Mundial da Saúde

ppb C - Partes por bilhão de Carbono elementar

ppb - Partes por bilhão

ppt - Partes por trilhão

PTR-MS - Espectrometria de massa da reação de transferência de prótons

PTR-ToF-MS - Espectrometria de massa de tempo de voo da reação de transferência de prótons

RMBH - Região Metropolitana de Belo Horizonte

SPME/GC-MS - Micro-extração na Fase Sólida/Espectrômetro de Massas

Tg C - Teragrama de carbono

µg/m³ - Micrômetro por metro cúbico

µm - Micrômetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 ATMOSFERA TERRESTRE.....	3
2.1.1 Atmosfera Primitiva.....	3
2.1.2 Classificação da atmosfera quanto ao número de camadas.....	6
2.1.3 Estratosfera.....	8
2.1.4 Troposfera.....	8
2.2 QUALIDADE DO AR.....	10
2.2.1 Poluição Atmosférica.....	13
2.2.1.1 Principais poluentes atmosféricos e efeitos prejudiciais.....	14
2.2.1.1.1 Material particulado (MP).....	14
2.2.1.1.2 Gases de efeito estufa.....	15
2.2.1.1.3 Óxidos de Nitrogênio.....	16
2.2.1.1.4 Compostos orgânicos voláteis.....	17
2.2.1.1.4.1 Compostos Orgânicos Voláteis Antropogênicos (COVAs).....	19
2.2.1.1.4.2 Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVBs).....	19
2.2.1.1.5 Ozônio troposférico.....	29
2.2.1.1.5.1 Os radicais hidroxil e o ozônio.....	31
2.2.1.1.5.2 Efeitos do ozônio na saúde.....	41
2.2.2 Qualidade do ar em ambientes fechados.....	42
3 METODOLOGIA.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 A COMPOSIÇÃO DO AR DE AMBIENTES INTERNOS E A INFLUÊNCIA DOS COVBs.....	46
4.2 A INFLUÊNCIA NA SAÚDE HUMANA CAUSADA PELOS COVBs E AMBIENTES COM BAIXA QUALIDADE DO AR INTERNO RELACIONADA AO OZÔNIO.....	52
5 CONCLUSÃO.....	59
6 REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

A qualidade do ar em ambientes fechados é uma preocupação para a saúde humana cada vez mais evidente e ainda mais após a COVID-19 (OMS, 2021). Nos últimos anos, a população tem passado mais tempo em ambientes fechados, correspondendo a cerca de 80% do dia em residências, escritórios, escolas e outras. Em alguns casos de ambientes com baixa troca entre o ar externo e interno, poluentes amplamente conhecidos como o material particulado e o dióxido de carbono podem apresentar concentrações mais altas em ambientes fechados em comparação a ambientes abertos. A exposição a esses poluentes por tempos prolongados pode causar problemas respiratórios, irritações, alergias e outros, além de casos graves como surgimento de doenças crônicas (AQLI, 2021).

Dentre os poluentes comumente citados quando avaliamos a qualidade do ar em ambientes fechados, iremos abordar os compostos orgânicos voláteis (COVs). Os COVs são um grupo de compostos que incluem uma variedade de substâncias e fontes de emissão. Em ambientes fechados, as fontes típicas para emissão desses compostos são tintas, produtos de limpeza, móveis e outros materiais (EPA, 2022). Entretanto, quando consideramos as emissões globais de COVs, os compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs), ou seja, provenientes de fontes naturais, correspondem à maior parte dos COVs que encontramos no ar. Os COVBs são emitidos naturalmente principalmente pela vegetação durante vários processos fisiológicos das plantas e têm um papel fundamental na química da atmosfera (GUENTHER *et al.*, 1995).

Os terpenos como a grande classe de compostos emitidos pelas vegetações têm sido um grande foco de interesse pela sua concentração e envolvimento em reações na atmosfera. Quando em ambientes abertos, podem afetar a formação de gotas nas nuvens aumentando o número de partículas condensadas, alterando a composição e tamanho das nuvens e a dinâmica de entrada da radiação, conseqüentemente influenciando alterações climáticas (CURTIUS *et al.*, 2024). Na química de ambientes fechados, os terpenos podem ser encontrados por meio da troca de ar entre os ambientes fechados e os ambientes externos, como, por exemplo, a ventilação natural

através de portas e janelas bem como a ventilação forçada através de trocadores de ar, mas também pela sua presença em solventes para tintas, produtos de limpeza e essências para condicionamento de ar. Esses compostos em contato com o ozônio poderão gerar poluentes secundários como o formaldeído e partículas ultrafinas (com menos de 0,1 μm o 100 nm de diâmetro), afetando a qualidade do ar interno (SINGER *et al.*, 2006).

Buscando investigar o impacto da presença dos COVBs e do ozônio na qualidade do ar ambientes fechados como um importante indicador da presença de poluentes secundários, aerossóis orgânicos secundários e formação de partículas, esse trabalho busca por meio de revisão bibliográfica entender a influência dos terpenos na química do ar interior e possíveis consequências para a saúde.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ATMOSFERA TERRESTRE

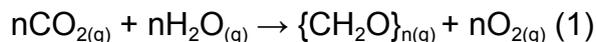
O estudo dos processos que ocorrem na atmosfera terrestre são essenciais para a compreensão da reatividade na atmosfera atual e como as interações químicas entre os processos naturais e antropogênicos são construídos. Para conseguirmos caracterizar a atmosfera da Terra, é importante o entendimento do seu processo de formação desde a atmosfera primitiva até a atmosfera atual, as camadas que a compõem e seus respectivos mecanismos de reação e composição.

2.1.1 Atmosfera Primitiva

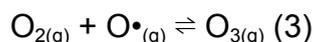
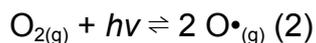
A cerca de 4 bilhões de anos atrás, a atmosfera primitiva da Terra possuía predominantemente características redutoras, sendo composta basicamente de CH_4 , CO_2 , NH_3 e vapor d'água, além de formação de HCN, H_2S e outras substâncias. A concentração inicial de CO_2 nesse período era cerca de 600 vezes superior à quantidade que temos atualmente, sendo que grande parte desse gás carbônico foi dissolvida nos oceanos ou convertida em carbonatos, que posteriormente formariam sedimentos. A partir desse cenário, com a ação da radiação ultravioleta, a primeira fase da síntese dos seres vivos se iniciou após a formação dos compostos orgânicos essenciais, que foram carregados e acumulados nos oceanos, dando início aos primeiros organismos vivos inferiores (FROTA e VASCONCELOS, 2019).

Nesse período, o oxigênio presente na atmosfera era produzido, utilizando como substratos o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O), principalmente por meio de reações realizadas pelos organismos primitivos e também por reações fotoquímicas inorgânicas em uma quantidade menor. Uma vez que novas células são geradas a partir de matéria e energia, devido à atmosfera redutora da Terra, esse processo era realizado por meio da geração de biomassa pela fermentação. Porém como esses organismos se encontravam em um ambiente extremamente hostil, apenas a aproximadamente 2 bilhões de anos atrás os primeiros organismos capazes de realizar fotossíntese surgiram. Na fotossíntese, a biomassa é produzida por

meio da redução do CO₂ na presença de água e luz solar, conforme a equação 1.



A maioria dos organismos que habitavam a Terra nesse período não sobreviveriam em uma atmosfera rica em oxigênio. Entretanto, a produção dessa molécula por meio da fotossíntese se tornou uma reação viável, visto que esse processo é capaz de fornecer 16 vezes mais energia que o processo utilizado majoritariamente até o momento, a fermentação. Dessa forma, os organismos passaram a ter um alto ganho energético, porém eram submetidos à toxicidade do oxigênio produzido no processo. Com a produção de oxigênio e a atmosfera primitiva sendo vulnerável à radiação altamente energética do Sol, parte das moléculas de oxigênio foram transformadas em ozônio a partir das reações representadas pelas equações 2 e 3.



A atmosfera, a partir de então rica em oxigênio e ozônio, se tornou um ambiente altamente oxidante para os organismos primitivos, o que fez com que eles se deslocassem para a água, onde devido à baixa solubilidade do oxigênio e do ozônio, associada à baixa penetração da radiação após a camada superficial dos oceanos, puderam buscar proteção. Esses organismos então reagiram se adaptando biologicamente e produzindo enzimas protetoras para o ambiente oxidante que era formado na atmosfera, onde cada vez mais a concentração de oxigênio aumentava e a camada de ozônio se elevava em altitude cada vez mais (JARDIM, 2001).

O acúmulo do ozônio a partir dessas reações permitiu que a camada de ozônio fosse formada e que esta camada absorvesse as radiações solares energéticas em direção à Terra, permitindo a continuidade do processo de evolução da vida terrestre. A atmosfera da Terra atualmente consiste em uma mistura de gases que a rodeiam e que a acompanha nos movimentos de rotação e translação (VAREJÃO-SILVA, 2006). De acordo com MANAHAN (1984) e VAREJÃO-SILVA (2006), podemos considerar que a atmosfera terrestre possui aproximadamente entre 500 km de espessura, e como uma

camada predominantemente gasosa, tem uma espessura pequena quando comparada com o raio médio da Terra (6.371,229 Km), correspondendo a cerca de 7% deste.

Apesar de uma quantidade conhecida de componentes presentes na atmosfera, devido ao seu tamanho, temos um elevado número de componentes em um volume limitado. Além disso, a atmosfera recente também pode ser caracterizada pela concentração praticamente constante de um grupo de gases no tempo e espaço, denominados como matriz atmosférica e outro grupo, com concentrações que não são constantes, denominados como compostos variáveis. Os componentes da matriz atmosférica tem um tempo de residência longo, como, por exemplo, o Hélio que tem um tempo de residência de cerca de um milhão de anos. Entretanto, a presença dos gases conhecidos como variáveis, que resumidamente são os que participam dos ciclos biogênicos como carbono e nitrogênio, tem um tempo de residência relativamente curto, sendo este limitado a décadas ou menos (VIANELLO E ALVES, 2012).

Sob o ponto de vista termodinâmico, a atmosfera é um sistema aberto, quando existe intercâmbio de massa entre a superfície terrestre e o espaço, multicomponente e plurifásico. Logo, com a presença da matriz atmosférica e os compostos variáveis, o ar pode ser definido como uma mistura homogênea de nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), argônio (Ar), dióxido de carbono (CO_2) e outros gases que figuram em pequenas proporções, juntamente com o vapor d'água. Os componentes que se encontram em fases diferentes, como líquida e sólida, podem ser analisados como sistemas em suspensão ou em queda livre, estudo o qual por comodidade, é comumente feito separadamente. Na Tabela 1, pode-se ver a composição do ar seco num limite de 25 Km de altitude, suprimindo-se o vapor d'água da composição da atmosfera, uma vez que sua concentração varia bastante no espaço e no tempo, alterando a proporção dos demais componentes (VAREJÃO-SILVA, 2006).

Tabela 1 - Composição do ar seco da Terra até 25 Km de altitude

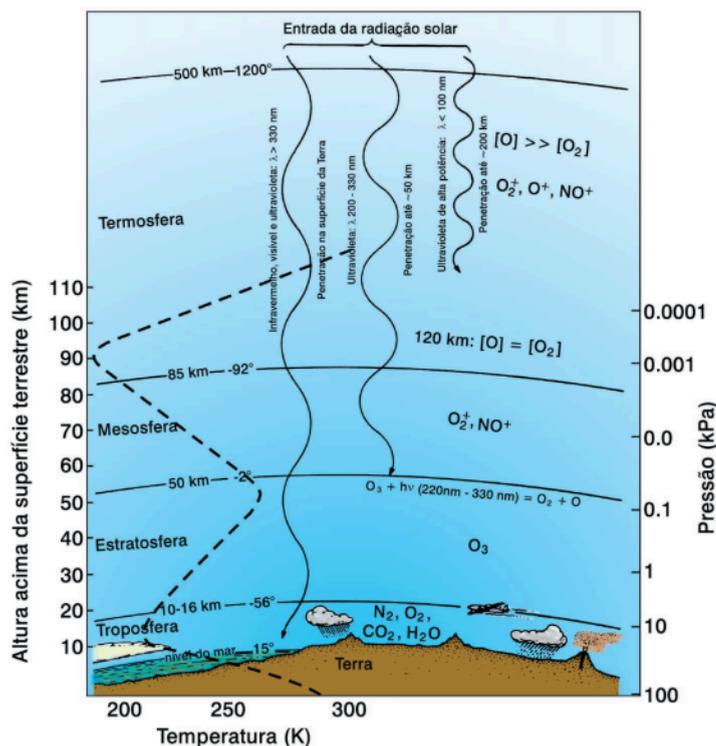
Constituinte	Fração molar (% do volume)	Massa molecular (g mol ⁻¹)
Nitrogênio (N ₂)	78,084	28,013
Oxigênio (O ₂)	20,946	31,999
Argônio (A)	0,934	39,948
Dióxido de Carbono (CO ₂)	0,042	44,01
Neônio (Ne)	0,0018	20,183
Hélio (He)	0,000524	4,003
Criptônio (Kr)	0,00015	83,8
Hidrogênio (H ₂)	0,00005	2,016
Xenônio (Xe)	0,000008	131,3
Ozônio (O ₃)	0,000001	47,998
Radônio (Rn)	6x10 ⁻¹⁸	222,0
Massa molecular média (aparente)		28,964

Fonte: Adaptado de Goody e Walker (1975) *apud* Varejão-Silva (2006).

2.1.2 Classificação da atmosfera quanto ao número de camadas

A atmosfera pode ser dividida em quatro camadas que apresentam diferentes composições, altitudes, características e funções. Considerando sua extensão e faixa de temperatura, na Figura 1 estão ilustradas as quatro camadas: troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera.

Figura 1- As principais regiões da atmosfera terrestre (Mozeto, 2001).

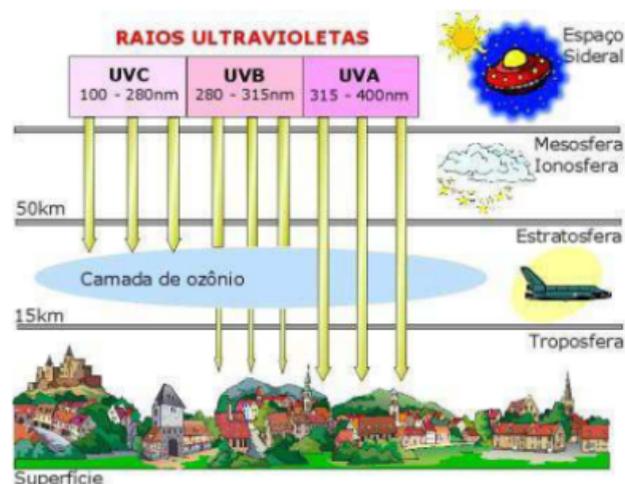


A termosfera é a camada mais distante da Terra, que corresponde à altitude de 85 a 500 km. A temperatura nesta camada aumenta de acordo com a altitude podendo alcançar altas temperaturas de até 1500 °C. É nessa região que são formadas as auroras boreais e austrais próximas aos pólos terrestres. Nessa camada, as moléculas de oxigênio e nitrogênio são submetidas à fotodissociação pela presença da radiação solar mais energética (SIMON *et al*, 1986).

A próxima camada é a mesosfera, que se encontra entre 50 a 85 km da Terra. Nessa camada, a temperatura decresce até aproximadamente -92 °C e é considerada como início da transição entre a Terra e o espaço, com uma baixa reatividade química. Na sua composição se encontram moléculas de ozônio, hidrogênio e oxigênio e os óxidos de nitrogênio que são produtos de fotodissociação decorrentes da interação com a radiação solar em comprimentos de onda menores que 200 nm (MANAHAN, 2000).

A radiação presente na estratosfera se encontra na faixa da luz visível, infravermelha, microondas, rádio e radiação ultravioleta porém conforme a Figura 2 abaixo, podemos notar que a camada de ozônio atua como barreira absorvendo por completo a radiação UV-C, impedindo que esta chegue à troposfera, além de absorver parte significativa da radiação UV-B.

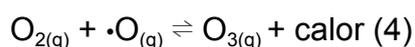
Figura 2 - Penetração dos raios ultravioletas na atmosfera terrestre (Dias, 2007).



2.1.3 Estratosfera

A estratosfera é a camada entre a mesosfera e a troposfera que se estende entre 10 a 50 km da Terra. Nessa camada, a temperatura aumenta atingindo um máximo de -2 °C de acordo com a altitude devido à presença do ozônio na estratosfera atingir concentração de aproximadamente 10 ppm na seção intermediária da estratosfera. O aumento da temperatura ocorre devido à absorção dos raios ultravioletas nas reações fotoquímicas que promovem a quebra de ligações entre os átomos de oxigênio das moléculas dos gases oxigênio e ozônio, impedindo que as radiações em comprimentos de ondas nocivos atinjam menores altitudes (MANAHAN, 2000).

A capacidade do ozônio estratosférico atuar como um verdadeiro filtro solar para a Terra, que conhecemos como a camada de ozônio, evidencia o seu papel fundamental para a manutenção da vida terrestre. Na estratosfera, o ozônio está em constante formação, mas também está em constante decomposição. Acima da estratosfera, o ar é muito rarefeito e as moléculas de oxigênio são decompostas pela radiação UV do Sol, então parte dessas moléculas se recombinam formando novamente moléculas de oxigênio e por isso fazem com que a intensidade da radiação na estratosfera seja menor. Considerando que na estratosfera temos uma maior quantidade de moléculas de oxigênio, a colisão dessas moléculas com os átomos de oxigênio gera o ozônio conforme a equação 4 abaixo.



Essa reação é a principal forma de obtenção do ozônio na estratosfera e devido ao calor transmitido pela reação, é necessário que outros compostos e também sendo principalmente papel da molécula de nitrogênio, por sua maior concentração, sejam responsáveis pela absorção do calor gerado pelo sistema.

2.1.4 Troposfera

A troposfera é a camada da atmosfera mais próxima da Terra, entrando em contato direto com a crosta terrestre, logo tem principalmente a função de receptora de emissões. Ela se estende por até 15 km de altitude e tem uma temperatura que varia de 15 °C a -60 °C (HEWITT *et al.*, 2019). Conforme ocorre o aumento da altitude na troposfera, a temperatura diminui criando um

gradiente de temperatura. No ponto mais frio da camada, é formada uma barreira para o ar ascendente, uma vez que, o ar quente é mais leve que o ar frio e será disperso ou descender por convecção, uma vez que alcance a altitude da região que é denominada tropopausa. Esse processo é importante pois impede que o ar atravesse para a camada seguinte, logo gotículas de ar e compostos químicos não são capazes de ultrapassar facilmente essa barreira fazendo com que as reações que envolvem a química do ar e alterações meteorológicas como chuvas e outras precipitações sejam concentradas na troposfera. A radiação na troposfera se encontra na faixa da luz visível, microondas, ondas de rádio e raios ultravioletas. Os raios ultravioletas podem ser divididos em três tipos, sendo eles UV-A, UV-B e UV-C, porém na troposfera existe a presença apenas das radiações do tipo UV-A e UV-B, uma vez que a camada de ozônio é capaz de realizar a absorção completa da radiação UV-C e parcial da radiação UV-B (DIAS, 2007).

As principais reações que ocorrem nessa camada são envolvendo os agentes oxidantes presentes na troposfera, por meio de reações fotoquímicas e os compostos poluentes presentes. Os poluentes presentes nessa camada são caracterizados de acordo com seu tempo de vida, capacidade de absorção da radiação solar, e sua toxicidade. Após a Revolução Industrial e com o constante crescimento populacional, o processo das reações químicas foi alterado com a emissão de novas substâncias e interação dos componentes da atmosfera, resultando em um acúmulo de gases do efeito de estufa, no aumento da concentração de ozônio troposférico e outros fenômenos que levam à poluição atmosférica. Embora os poluentes provenientes das atividades humanas estejam em baixas concentrações quando em comparação com a composição total da atmosfera, a sua reatividade química tem um impacto muito significativo na atmosfera. Alguns poluentes químicos são emitidos diretamente (poluentes primários), enquanto outros são formados a partir de reações químicas na atmosfera (poluentes secundários). Esses poluentes conhecidos como primários são principalmente CO, SO₂, NO_x, NH₃, O₃ troposférico e COVs (compostos orgânicos voláteis). Uma vez emitidos na atmosfera, esses poluentes podem contribuir para diversas alterações no meio ambiente e sua composição química, como acidificação de ambientes aquáticos, eutrofização e mudanças climáticas. Além das mudanças

relacionadas ao meio ambiente, a presença dos poluentes afeta diretamente a qualidade de vida, uma vez que a ocorrência dessas alterações também tem efeitos nocivos para a saúde humana e, em particular, para o sistema respiratório e cardiovascular. Entre todos esses poluentes, a importância dos COVs como um indicativo de poluição desde um nível local até global é indiscutível. O estudo de COVs a partir da sua reatividade, as diferentes famílias de compostos possíveis e suas propriedades são essenciais para o entendimento dos efeitos da poluição da atmosfera (SLEIMAN, 2014).

2.2 QUALIDADE DO AR

A dinâmica entre a atmosfera e os novos processos que surgem com as emissões de poluentes de origem antropogênica fazem com que cada vez mais seja necessário entender os efeitos da alteração da composição do ar, que afeta o meio ambiente e a qualidade de vida dos seres vivos. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, incluindo o controle da poluição causada por veículos automotores, aeronaves e outros (CONAMA, 2018). Em 2018, a partir da Resolução CONAMA 491/2018 como parte do Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), programa que tem como objetivo “permitir o desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica, com vistas à melhora da qualidade do ar, ao atendimento dos padrões estabelecidos e o não comprometimento da qualidade do ar nas áreas consideradas não degradadas”. Este órgão estabeleceu a atualização dos padrões de qualidade do ar para os poluentes monitorados para a avaliação contínua da qualidade do ar. A partir de Padrões Intermediários (PI), a resolução CONAMA 506/2024 estabelece prazos e valores intermediários de limites para os poluentes que devem ser monitorados com o objetivo de alcançar os valores de referência Padrão Final (PF) que correspondem aos valores limite recomendados pela OMS em 2021, conforme a Tabela 2. Em 2024, a partir da substituição da resolução CONAMA 491/2018 pela CONAMA 506/2024, o Padrão Intermediário 4 foi adicionado aos valores de referência para avaliação da qualidade do ar.

Tabela 2 - Valores de referência para avaliação de padrões de qualidade do ar (CONAMA, 2024).

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PF	
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm
Material Particulado - MP10	24 horas	120	100	75	50	45	-
	Anual ¹	40	35	30	20	15	-
Material Particulado - MP2,5	24 horas	60	50	37	25	15	-
	Anual ¹	20	17	15	10	5	-
Dióxido de Enxofre - SO ₂	24 horas	125	50	40	40	40	-
	Anual ¹	40	30	20	20	20	-
Dióxido de Nitrogênio - NO ₂	1 hora ²	260	240	220	200	200	-
	Anual ¹	60	50	45	40	10	-
Ozônio - O ₃	8 horas ³	140	130	120	100	100	-
Fumaça	24 horas	120	100	75	50	45	-
	Anual ¹	40	35	30	20	15	-
Monóxido de Carbono - CO	8 horas ³	-	-	-		-	9
Partículas Totais em Suspensão - PTS	24 horas	-	-	-		240	-
	Anual ⁴	-	-	-		80	-
Chumbo - Pb ⁵	Anual ¹	-	-	-		0,5	-

Nota: 1 - média aritmética anual; 2 - média horária; 3 - máxima média móvel obtida no dia; 4 - média geométrica anual; 5 - medido nas partículas totais em suspensão.

O monitoramento da qualidade do ar e os relatórios decorrentes deste acompanhamento foram estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 03/1990. Devem ser também acompanhadas as condições meteorológicas de cada região observada, permitindo que o índice de qualidade do ar seja definido e utilizado como parâmetro para a qualidade do ar. O Índice de Qualidade do Ar (IQAr) é um valor numérico calculado a partir da concentração de um poluente

para um valor adimensional entre 0 a 500. A qualidade do ar de uma área pode ser calculada pelo índice de qualidade do ar segundo a seguinte equação:

$$IQAr = I_{ini} + \frac{I_{fin}-I_{ini}}{C_{fin}-C_{ini}}x(C - C_{ini})$$

Em que:

- I_{ini} – Valor do índice correspondente à concentração inicial da faixa;
- I_{fin} – Valor do índice correspondente à concentração final da faixa;
- C_{ini} – Concentração inicial da faixa em que se encontra a concentração medida;
- C_{fin} – Concentração final da faixa em que se encontra a concentração

medida;

- C – Concentração medida.

A partir desse valor, é utilizada uma escala de cor que é identificada por uma cor e um adjetivo que caracteriza o índice de qualidade do ar, conforme o Quadro 1.

Quadro 1 - Índices de qualidade do ar e os respectivos valores para determinação do IQAr.

Qualidade	Índice	MP10 ¹ (24h)	PTS ¹ (24h)	SO ₂ ¹ (24h)	NO ₂ ¹ (1h)	O ₃ ¹ (8h)	CO ² (1h)
Bom	0-50	0-50	0-80	0-80	0-100	0-80	0-4,5
Regular	51-100	51-150	81-240	81-365	101-320	81-160	4,6-9
Inadequada	101-200	151-250	241-375	366-800	321-1130	161-400	9,1-15
Ruim	201-300	251-420	376-625	801-1600	1131-2260	401-800	15,1-30
Péssima	301-400	421-500	626-875	1601-2100	2261-3000	801-1000	30,1-40
Crítica	401-500	501-600	876-1000	2101-2620	3001-3750	1001-1200	40,1-50

1 - Unidade µg/m³

2 - Unidade ppm

MP - Material Particulado

PTS - Partículas Totais em Suspensão

Fonte: Resolução CONAMA nº 03 de 28 de junho de 1990 e USEPA.

Utilizando a escala de cores do índice de qualidade do ar, é possível alertar a população em caso de índices críticos de poluição do ar por meio de alertas de níveis de atenção e emergência, possibilitando ações preventivas para todos e principalmente para grupos populacionais mais sensíveis, como gestantes e pessoas com problemas respiratórios recorrentes (FEAM, 2016).

Os índices de qualidade do ar correlacionam o nível de poluição atmosférica, implicações para a saúde e declaração de advertência, que variam de acordo com os poluentes. Para os níveis de qualidade do ar conforme o IQAr, considera-se (USEPA, 2014):

- Bom, a qualidade do ar é considerada satisfatória e a poluição atmosférica representa pouco ou nenhum risco;
- Regular, a qualidade do ar é aceitável; no entanto, para alguns poluentes, pode haver um problema moderado de saúde para um número muito pequeno de pessoas que são raramente sensíveis à poluição atmosférica;
- Inadequado, membros de grupos sensíveis podem sofrer efeitos na saúde e o público em geral provavelmente não será afetado;
- Ruim, todos podem começar a sentir efeitos na saúde e membros de grupos sensíveis podem sofrer efeitos mais graves para a saúde e devem limitar o esforço prolongado ao ar livre;
- Péssimo, advertências de saúde sobre condições de emergência serão emitidas e toda a população tem maior probabilidade de ser afetada e pessoas com doenças respiratórias como asma devem evitar todos os esforços ao ar livre além disso todos os outros, especialmente as crianças, devem limitar os esforços ao ar livre; e por fim,
- Crítica, todos podem sofrer efeitos mais graves para a saúde e devem evitar todos os esforços ao ar livre.

2.2.1 Poluição Atmosférica

Apesar da atmosfera da Terra ter uma capacidade considerável de resistir e corrigir mudanças, atualmente com a intensificação de emissões de poluentes provenientes de atividades humanas, é possível notar mudanças na composição da atmosfera em níveis em que se observam efeitos adversos para a sociedade.

“Poluente atmosférico é qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à

fauna e flora, ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade”

(CONAMA 491/2018 - BRASIL, 2018).

Os poluentes podem ser classificados de acordo com sua origem, sendo divididos em fontes de processos naturais como incêndios florestais, emissões vulcânicas, erosão e fontes de processos antropogênicos como atividades agrícolas e industriais. Além disso, também podem ser classificados de acordo com a sua reatividade na atmosfera, sendo os poluentes primários que se apresentam na atmosfera da mesma forma que foram produzidos, enquanto os poluentes secundários são produzidos a partir da reação química entre um ou mais poluentes primários ou entre poluentes primários e componentes nativos da atmosfera (FROTA e VASCONCELOS, 2019).

2.2.1.1 Principais poluentes atmosféricos e efeitos prejudiciais

A presença de poluentes na atmosfera tem um histórico de pesquisa longo e, portanto, muitos dos poluentes mais comuns já foram mapeados, principalmente pelas suas consequências já avaliadas. Porém, com os avanços nas tecnologias de processos, cada vez mais, surgem novos tipos de compostos que exigem novas regulamentações e estudos sobre os efeitos sobre o meio ambiente e a vida terrestre. Os poluentes mais estudados atualmente e relevantes para este trabalho serão citados brevemente abaixo.

2.2.1.1.1 Material particulado (MP)

Os poluentes conhecidos como material particulado são o conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho (CETESB, 2013). Em geral, o material particulado é classificado de acordo com o diâmetro das partículas, devido à relação existente entre diâmetro e possibilidade de penetração no trato respiratório. Apesar de serem naturalmente encontrados na atmosfera devido às emissões de poeiras por solos e rochas, vulcões, oceanos, furacões e outros (FROTA e VASCONCELOS, 2019), esses poluentes têm sua concentração alterada pela ação antropogênica, principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis e vegetais, emissões da agricultura e da indústria da construção. De acordo

com o Ministério do Meio Ambiente (2018), os principais efeitos do excesso da presença de material particulado sobre a saúde humana estão relacionados com doenças respiratórias como inflamações nos pulmões, agravamento de sintomas de asma, arteriosclerose e câncer respiratório.

2.2.1.1.2 Gases de efeito estufa

Os gases de efeito estufa são denominados dessa forma devido à sua capacidade de retenção do calor do Sol na troposfera terrestre, gerando o que conhecemos como o fenômeno natural do efeito estufa, responsável pelo aumento da temperatura da atmosfera global. O principal gás estufa é o dióxido de carbono, porém ainda existe a contribuição de outros gases como o metano e o vapor d'água. O fenômeno do efeito estufa é essencial para a vida na Terra, porém devido ao aumento da liberação de gás carbônico na atmosfera de origem industrial, ocorre o aumento da concentração desse gás, gerando um aumento na temperatura média da atmosfera. Essa correlação tem sido notada desde a Revolução Industrial em 1860, quando diversos estudos apontaram o aumento da temperatura da troposfera em cerca de 0,3 a 1,0 °C. De acordo com o Relatório de Emissões de 2024 para o Programa do Meio Ambiente das Nações Unidas, as emissões de gases de efeito estufa alcançaram um valor recorde em 2023 com um aumento de 1,3% das emissões em comparação ao ano anterior. O aumento das emissões de CO₂ ocorreu devido a um aumento em todas as fontes, exceto pelas emissões relacionadas ao uso da terra, mudança no uso da terra e florestas. Além disso, o setor de energia (produção de eletricidade) segue sendo uma das maiores fontes de emissões de CO₂ correspondendo a 26% das emissões totais em 2023, seguido pelos setores de transporte com 15%, agricultura com 11% e indústrias com 11%. O relatório ainda aponta o aumento de 2,5% em relação ao ano anterior das emissões que ocorreram em razão da produção de combustíveis e transportes rodoviários (NAÇÕES UNIDAS, 2024). Ainda sobre os gases de efeito estufa, é importante ressaltar o papel do metano que é emitido por fontes antrópicas (70%) e naturais, além do N₂O que é um gás de efeito estufa que também atua como componente ativo na destruição da camada de ozônio. O gás metano tem por molécula, um poder de absorção de radiação cerca de 28 vezes maior que o dióxido de carbono, porém como se encontra em menor concentração quando

comparado a ele, os efeitos do aumento da concentração de CO₂ são maiores (MYHRE *et al*, 2013; MOZETO, 2001).

O efeito do acúmulo da presença de gases na intensificação do efeito estufa está relacionado com a interação da radiação infravermelha com esses gases. A radiação solar é composta pelo infravermelho, espectro visível e ultravioleta, e a absorção da radiação infravermelha é um dos principais processos responsáveis pelo efeito estufa. Essa transformação é possível uma vez que os compostos presentes na atmosfera absorvem as radiações ultravioleta e tem seus elétrons excitados, em que no processo de decaimento dos elétrons excitados pelos sub-níveis vibracionais pode ocorrer a emissão de radiação infravermelha. A radiação infravermelha (comprimento de onda entre 0,7 a 100 µm) não tem energia suficiente para que os elétrons possam ser excitados porém ainda é capaz de fazer com que átomos e compostos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em relação às suas ligações. Essa radiação é capaz de induzir deformações nas moléculas, criando assimetrias que, por consequência, se tornam momentos dipolo. Moléculas como o oxigênio e nitrogênio, que são diatômicas e simétricas, não absorvem a radiação infravermelha, diferente de moléculas como o metano e o dióxido de carbono, causando o aumento da energia interna por meio dos movimentos de translação, vibração e rotação do sistema causando um aumento da energia cinética que resulta no aumento direto na temperatura. Essas últimas moléculas ainda podem sofrer choques com elétrons e prótons energéticos, presentes na atmosfera por ação dos ventos solares, por exemplo, provocando o aquecimento nesta região (SILVA *et al*, 2009).

2.2.1.1.3 Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio estão presentes na atmosfera oriundos das reações de combustão e têm sua concentração acentuada principalmente pela combustão de combustíveis fósseis. Quando em contato com o meio ambiente, tem ação fitotóxica e inibem o crescimento de vegetais. Além disso, afetam a saúde humana e têm ação corrosiva sobre metais e outros materiais, como, por exemplo, os têxteis, favorecendo sua deterioração e envelhecimento precoce (FROTA e VASCONCELOS, 2019).

O óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2) são os principais óxidos de nitrogênio encontrados na troposfera. O óxido nitroso pode ser emitido por fontes naturais, principalmente decorrentes de reações bacterianas no solo e também da reação entre o N_2 e O_2 ou O_3 nas camadas superiores da atmosfera. O NO assim como o NO_2 é emitido por fontes naturais como relâmpagos e processos biológicos e fontes antrópicas, os dois compostos ainda estão relacionados pela oxidação do NO para a formação de NO_2 . O impacto ambiental da presença do NO_2 se deve à sua capacidade de reagir com a água presente na atmosfera causando as chuvas ácidas. Além disso, quando em contato com os pulmões, se transformam em nitrosaminas que têm potencial carcinogênico (JARDIM, 2001).

2.2.1.1.4 Compostos orgânicos voláteis

Compostos orgânicos voláteis (COV) podem ser definidos de várias formas na literatura, sendo principalmente classificados de acordo com suas propriedades químicas e físicas. Devido à grande variedade de critérios para a definição do que são os COVs, o valor da pressão de vapor de saturação e/ou a temperatura de ebulição (T.E.) do COV são os mais comumente utilizados. Alguns exemplos de COV são o metanol (CH_3OH) como um COV muito volátil com T.E. de aproximadamente $65^\circ C$; o tolueno ($C_6H_5CH_3$) com T.E. de aproximadamente $110^\circ C$ como um COV intermediário, e o naftaleno como um COV pouco volátil com T.E. de aproximadamente $218^\circ C$.

De acordo com Morrison *et al* (2013), os compostos orgânicos voláteis (COVs) podem ser definidos como substâncias químicas orgânicas que possuem alta pressão de vapor à temperatura ambiente, o que facilita sua volatilização para a atmosfera. Esses compostos geralmente contêm carbono em sua estrutura e podem incluir hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, álcoois e outros derivados orgânicos. De acordo com a Resolução CONAMA 382 de 2006, podemos definir os compostos orgânicos voláteis como compostos orgânicos que possuem ponto de ebulição de até $130^\circ C$ na pressão atmosférica e podem contribuir na formação dos compostos oxidantes fotoquímicos. Outra definição possível para COV é a da norma NF ISO 16000-6, que estabelece em acordo com a classificação da OMS em 1989, baseando-se na temperatura de ebulição do composto. Um composto orgânico

é: muito volátil se a temperatura de ebulição é menor que entre 50-100°C; volátil se a temperatura de ebulição é maior que 100 °C e menor que entre 240-260°C; e semi-volátil se sua temperatura de ebulição é maior que 260 °C e menor que 380-400°C. Logo, quanto mais baixa for a temperatura de ebulição de um composto, mais volátil será esse composto; e quanto maior for a pressão de vapor de saturação de um composto, mais volátil será o composto.

Essas definições permitem que vários compostos sejam incluídos como compostos orgânicos voláteis, porém a definição estabelecida pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos em 2004 considera requisitos adicionais. Para a EPA, uma definição que considerasse a reatividade dessas moléculas foi proposta, sendo um COV definido como “qualquer composto de carbono, excluindo o monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbetos ou carbonetos metálicos e carbonato de amônia, que participam de reações fotoquímicas atmosféricas”. Essa definição exclui o metano, uma vez que devido à sua baixa reatividade faz com que seu tempo de vida seja muito longo comparado aos demais COVs, e fez com que dois novos conceitos fossem adotados: “Compostos Orgânicos Voláteis Não-Metano” ou “Hidrocarbonetos Não-metânicos”. Além disso, também podemos classificar os COVs de acordo com o modo de entrada na atmosfera, podendo ser diretamente por fontes naturais ou antropogênicas. Os COVs são então divididos em COVs biogênicos (COVBs) e COVs antropogênicos (COVAs).

As emissões de carbono podem ser mensuradas por meio da estimativa de Balanço de Carbono, em que um determinado sistema é definido e o cálculo da diferença entre as emissões de carbono (por exemplo atividades como queima de combustíveis fósseis, desmatamento, agricultura) e o carbono removido ou armazenado (por florestas, solos ou tecnologias de captura de carbono) é realizado e chegando-se em um saldo que pode ser positivo (mais emissões do que remoções), negativo (mais remoções do que emissões) ou neutro (emissões equilibradas com remoções). Considerando a atmosfera terrestre como um sistema para o balanço de carbono, os compostos orgânicos voláteis biogênicos contribuem com 760 Tg C por ano das emissões de COVs, o que representa 10 vezes mais a quantidade de compostos de origem

antropogênica (SINDELAROVA *et al.*, 2014). Identificar as fontes de COVBs na troposfera é um dos desafios no estudo da química da atmosfera, uma vez que são compostos muito diversos, com concentrações relativamente baixas e alta reatividade com outros compostos na troposfera.

2.2.1.1.4.1 Compostos Orgânicos Voláteis Antropogênicos (COVAs)

Os compostos orgânicos voláteis antropogênicos (COVAs) representam cerca de 10% das emissões totais de COVs em nível mundial. Essas emissões são compostas principalmente da combustão de biomassa e combustíveis fósseis, mas também de emissões ligadas à atividade petroleira e a utilização de solventes (DUAN *et al.*, 2023; HUANG *et al.*, 2017). A quantidade de COVAs apresentou um aumento de 11% em comparação entre os anos de 1990 e 2017. (MCDUFFIE *et al.*, 2020).

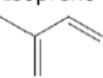
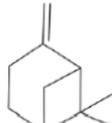
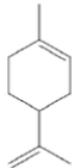
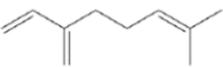
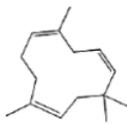
Os COVAs são provenientes basicamente de meios de transporte, sendo as principais fontes os gases de escape e evaporação de combustível. Os principais compostos encontrados são os conhecidos como os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno), alcanos, e os éteres como o MTBE (éter metil-terc-butílico) e o ETBE (éter etil-terc-butílico) que são encontrados nos combustíveis como aditivos na gasolina. O setor industrial é a segunda maior fonte de emissão de COVAs sendo os processos de combustão e a utilização de solventes as principais causas, cabendo destaque para as indústrias de tintas, adesivos, papéis, refinaria de petróleo, química e cimento (NG *et al.*, 2013). O setor residencial também é uma fonte de COVAs pela utilização doméstica e artesanal de solventes, tintas, desengordurantes, cosméticos e outros. A utilização desses produtos pela população resulta em uma produção considerável desses poluentes, e, por exemplo, na cidade de Paris, na França, representa a segunda maior fonte de emissões (CITEPA, 2022). Por fim, o setor da agricultura também representa uma grande parcela das emissões de COVAs, uma vez que suas fontes vêm de associação entre as emissões da pecuária, agricultura e o uso de fertilizantes e pesticidas.

2.2.1.1.4.2 Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVBs)

Os compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) representam cerca de 90% das emissões totais de compostos orgânicos voláteis, sendo sua fonte

principalmente a vegetação, fontes de gás natural e processos de fermentação (GUENTHER *et al.*, 1995). A emissão dos COVs para a atmosfera pela vegetação ocorre durante todo seu período fisiológico, ou seja, durante a fase de crescimento, manutenção, decomposição e consumo (TAVARES, 2012; ARTAXO *et al.*, 2009). Os COVBs são compostos pelos terpenóides (Figura 3) (hemiterpeno, monoterpenos e sesquiterpenos) e os compostos orgânicos voláteis oxigenados (COVO) como aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois e compostos sulfurados. Esses compostos são sintetizados biologicamente por diversas rotas e por diferentes estruturas das plantas e são emitidas principalmente em situações de estresse, defesa e de lesões físicas (PEÑUELAS *et al.*, 2001).

Figura 3 - Estruturas dos compostos orgânicos voláteis biogênicos da classe dos terpenos (GRIRA, 2021).

Terpenoides (C₅H₈)_n			
Hemiterpeno (n=1)			
Isopreno 			
Monoterpenos (n=2)			
Endocíclico	Exocíclico	Combinado	Não-cíclico
α-pineno 	β-pineno 	Limoneno 	Mirceno 
Sesquiterpenos (n=3)			
β-cariofileno 			

As florestas são as principais fontes de COVBs e a modelagem para seu estudo por meio da consideração de espécies majoritárias, quando realizadas se baseando em florestas europeias, que tem uma composição relativamente homogênea que possibilita as estimativas de emissão, é uma das abordagens possíveis. Porém, quando consideramos a biodiversidade de uma floresta

tropical como a região da Amazônia, a quantidade de variáveis relativas à vegetação, seres vivos e interações com o solo ainda são pouco conhecidas, logo os modelos atuais não podem ser utilizados (JUNK *et al.*, 2000). A diversidade neste ambiente faz com que uma variedade de espécies diferentes de COVs sejam liberadas na atmosfera, o que torna o entendimento da química atmosférica mais complexo, uma vez que as técnicas de medição muitas das vezes estão ligadas a grupos específicos. O uso da espectrometria de massa da reação de transferência de prótons (PTR-MS) é uma das técnicas mais utilizadas devido à capacidade de detectar simultaneamente um grande número de compostos orgânicos voláteis (KARL e GUENTHER, 2004), porém o uso de diferentes técnicas e desenvolvimento de outros métodos é de extrema importância como a aplicação de diferentes metodologias de amostragens, como o uso de pequenas câmaras que envolvem ramos e folhas, conhecidas como cuvetes (THOLL, 2006), até comparações de dados obtidos por satélites e aeronaves, para estimar fluxos de compostos biogênicos entre ecossistemas terrestres e a atmosfera (GUENTHER *et al.*, 2012). Quando consideramos questões referentes à composição de misturas de COVs, uma vez que as emissões biogênicas de COVs são diversas, elas podem variar de acordo com fatores físicos e biológicos, como espécie da planta, temperatura ambiente e das folhas, umidade, densidade da folha, radiação solar, concentração de CO₂ no ambiente, período do dia, estação do ano (a emissão é maior no verão) e até mesmo poluição do ar. Além destes fatores, outros quesitos que parecem influenciar na emissão dos COVs são o metabolismo da planta e a área específica da folha (SCHIRMER e QUADROS, 2010; KELLELMEIER *et al.*, 2000).

Na região da Floresta Amazônica, temos uma área que corresponde a 5 milhões de km², sendo 80% dos quais são classificados como terra firme (PIRES e PRANCE, 1985; PIRES, 1973), em que a quantidade de espécies é da ordem de 10⁵, sendo cada uma delas responsável por uma forma própria de emissão de COVs (ARTAXO *et al.*, 2009; KELLELMEIER *et al.*, 2000). A maioria desses compostos pertencem ao grupo dos terpenos, especificamente de hemiterpenos e monoterpenos e, portanto, são os mais comumente

estudados considerando seus tempos de remoção da atmosfera e suas reações com os principais oxidantes, conforme o Quadro 2.

Quadro 2 - Tempo de vida estimado de alguns COVs biogênicos na atmosfera (AQUINO, 2006).

COVs		Tempo de vida em função da reação com:		
		•OH	O ₃	•NO ₃
Hemiterpeno	isopreno	1,7 hora	1,3 dia	0,8 hora
Monoterpenos	α-pineno	3,4 horas	4,6 horas	2,0 horas
	β-pineno	2,3 horas	1,1 dia	4,9 horas
	canfeno	3,5 horas	18 dias	1,5 dia
	2-careno	2,3 horas	1,7 hora	36 minutos
	3-careno	2,1 horas	10 horas	1,1 hora
	limoneno	1,1 hora	1,9 hora	53 minutos
	terpinoleno	49 minutos	17 minutos	7 minutos
Oxigenados	formaldeído	1,5 hora		80 dias
	acetaldeído	11 horas		17 dias
	acetona	66 dias		

Concentração de •OH: 0,06 ppt.

Concentração média de 24h de O₃: 30 ppb.

Concentração média de 12h de •NO₃: 1 ppt.

Os COVBs emitidos pela vegetação têm um papel importante na formação de poluentes secundários como o ozônio e aerossóis orgânicos secundários (AOS) na atmosfera, e por consequência, representam grande importância para os estudos de qualidade do ar. Na atmosfera, os COVs biogênicos podem sofrer decomposição formando produtos com volatilidade mais baixa, como por exemplo o α-pineno (emitido por árvores, como pinheiros) formando ácido pinônico, ácido pinicárico e peróxidos orgânicos e o isopreno formando hidroperóxidos orgânicos. Além disso, COVs que tem maiores quantidades de hidroxilas, carbonilas, grupos de carbonila ou grupos contendo heteroátomos são formados no ambiente oxidante da atmosfera, se condensando e formando novas partículas ou sendo adicionados a partículas já existentes, dando origem aos AOS. Os aerossóis orgânicos secundários fazem parte da superfície de condensação na baixa atmosfera onde são formadas as nuvens, a formação dessas partículas pode modificar o tamanho e

quantidades das gotas que formam as nuvens, fazendo com que a interação das nuvens na reflexão e absorção da luz do sol seja alterada, afetando o balanço energético do sistema, e portanto, o clima da Terra (PAULIQUEVIS *et al.*, 2007; KESSELMEIER, 2009).

Chung *et al* (2018) estudaram a emissão de compostos orgânicos voláteis e os óleos essenciais encontrados pelo uso de madeiras das espécies *Chamaecyparis formosensis*, *Cryptomeria japonica*, *Cunninghamia lanceolata*, *Chamaecyparis obtusa var. formosana*, e *Taiwania cryptomerioides*, utilizadas em prédios e decorações de interiores. Madeiras dessas espécies foram utilizadas nos testes em ambientes fechados. Em relação à quantidade de COVs emitidos, foram identificados o mirtenal, tujopseno, α -cedreno e α -pineno, sendo o mirtenal e o α -pineno o primeiro e quarto componentes com maior quantidade de emissão. Após exposição das diferentes espécies de madeira a ambientes fechados por um período de 24 semanas, a quantidade de emissão de COV da espécie *C. obtusa var. formosana* excedeu a quantidade de emissão da *C. formosensis*. Os compostos α -cedreno e tujopseno foram os dois principais COVs que foram emitidos respectivamente das espécies *C. lanceolata* e *T. cryptomerioides*. Após a exposição prolongada das madeiras ao ambiente fechado, ambas espécies mostraram uma tendência de diminuição na emissão de compostos orgânicos voláteis de origem natural.

Kammer *et al* (2020) discutiram o papel dos compostos orgânicos voláteis biogênicos da floresta de Landes na França, majoritariamente formada por pinheiros, na formação de novas partículas (processo no qual pequenas moléculas gasosas se agrupam para formar novos aerossóis ultrafinos) na atmosfera, envolvendo monoterpenos durante períodos do ano com diferentes índices de umidade. A correlação entre a prioridade de formação de novas partículas secundárias, considerando períodos diurnos e noturnos, e, que houvesse diferença de proporção de misturas no ar entre o α - e β -pineno, principais COVBs emitidos por esse tipo de floresta, mostrou que a oxidação destes monoterpenos varia de acordo com o período do dia, apresentando maior reatividade com o ozônio durante a transição do dia para noite. A presença do pinonaldeído e o nopinono como confirmação por serem os produtos primários da oxidação do α - e β -pineno foi utilizada como um

indicador do período de alta reatividade no período que precede a noite, como produtos da sua reação de ozonólise com os terpenos citados. Em relação à formação de novas partículas, os autores puderam identificar e quantificar a presença de ácido pinônico nas partículas, um indicador da oxidação de monoterpenos e precursor dos aerossóis orgânicos secundários. Por fim, a partir da análise do estresse hídrico e térmico na região, houve o aumento da emissão de COVs biogênicos e conseqüentemente foi notada uma alta taxa de formação de novas partículas.

A influência da emissão de compostos orgânicos voláteis após a extração de madeira, especificamente do grupo das coníferas, foi estudada por Muilu-Mäkelä *et al* (2021). Uma vez que a madeira como um material de construção afeta a qualidade de ambientes fechados, seja pela suas propriedades como material que promove a umidade e pelas emissões específicas de cada tipo de madeira utilizada. Após a observação de madeiras de duas espécies de coníferas durante o período de um ano, 9 diferentes monoterpenos voláteis emitidos foram encontrados, sendo eles α - e β -pineno, 3-careno, limoneno, terpinoleno, mirceno, canfeno, orto-cimeno e γ -terpineno. Após o período de um ano, a emissão desses COVBs pelas madeiras teve uma diminuição de entre 68 a 87% da concentração inicial, essa diferença está diretamente relacionada à capacidade de retenção de umidade e espécies de árvores. O estudo também apontou que, com o uso de métodos de secagem para diminuição da umidade retida, existe uma diminuição no nível de emissão dos COVs e considerando os métodos de secagem adotados, sejam eles, a secagem industrial ou por armazenamento, a taxa de emissão de COVs será a mesma.

Fakih *et al* (2022) realizaram um estudo de reatividade dos compostos orgânicos voláteis da classe dos terpenos oxigenados, visando compreender sobre a reatividade desses compostos sob exposição às radiações ultravioletas pela definição da banda de absorção do nopinono, mirtenal, ketolimoneno e limonenaldeído. Esse trabalho é essencial para entendimento de como a fotólise atua no processo de remoção desses compostos na troposfera. Pela comparação das bandas de absorção e das estruturas dos compostos, os pesquisadores foram capazes de determinar o espectro desses terpenos. A

partir disso, os tempos de vida dos compostos em questão foram definidos usando certos intervalos de tempo durante um dia, uma vez que a ocorrência da fotólise poderia ser um importante parâmetro para induzir perdas na medida desses compostos, levando a um tempo de vida baixo indicando uma baixa persistência na atmosfera. Por fim, o estudo concluiu que devido à possibilidade de interferência da fotólise, apesar da metodologia aplicada com sucesso, para obter uma taxa de fotólise mais precisa seriam necessários outros estudos cinéticos sobre a oxidação atmosférica para determinação da contribuição de cada oxidante presente na atmosfera no processo de remoção dos terpenos citados.

No trabalho de Curtius *et al* (2024), a relevância da presença de COVBs foi pesquisada como uma fonte essencial dos aerossóis atmosféricos na alta troposfera acima das zonas terrestres tropicais. Os pesquisadores buscaram entender o mecanismo de nucleação e sua relação com os precursores químicos provenientes das vegetações que ainda não foram identificados. A medida do isopreno como um dos precursores para a formação de produtos como alguns organonitratos, principalmente no período após 2 horas do nascer do sol, mostra que novas partículas são formadas no período da noite e retornam para a atmosfera por convecção noturna, produzindo uma alta concentração de partículas nesse período. O estudo mostra ainda que a presença do isopreno de origem biogênica, associada com a convecção na região tropical da troposfera, presença de óxidos de nitrogênio pela ação de descargas elétricas e por fim, a presença de outras moléculas, faz com que a formação de novas partículas seja promovida. A presença de outros monoterpenos, como o α -pineno, também foi apontada como influente na formação de novas partículas na alta troposfera devido à sua baixa volatilidade. A concentração de monoterpenos é tipicamente associada à presença na camada imediatamente superior à floresta e considerando a possibilidade da presença na alta troposfera, a proposição da presença dessa classe de compostos foi recusada por esse estudo, uma vez que não foram detectadas concentrações suficientes nessa altitude. Além disso, a formação de novas partículas a partir da oxidação de monoterpenos nessa altitude é muito lenta

para ter um efeito relevante no mecanismo de formação de nuvens no processo de condensação, quando comparada com terpenos como o isopreno.

Shen *et al* (2024), grupo de pesquisadores do Brasil, Alemanha e Suécia, analisaram como as partículas dos topos das árvores da Floresta Amazônica afetam a formação das chuvas. A pesquisa mostra como a formação de novas partículas a partir das emissões dos topos das árvores influencia no surgimento das nuvens e na precipitação, afetando o ciclo da água e o balanço energético da Terra. A partir da análise da camada superior da troposfera, a formação de novas partículas sobre a Amazônia e os oceanos Atlântico e Pacífico foi detectada, sendo que a concentração de novas partículas a partir da presença do isopreno durante o período da noite era notavelmente mais alta durante o dia. A formação de novas partículas a partir do isopreno está diretamente relacionada à presença de radicais hidroxil na atmosfera, responsáveis pela iniciação da nucleação das moléculas na alta troposfera. A formação dessas moléculas orgânicas isopreno-oxigenadas são aumentadas por pequenas concentrações de ácidos como ácido sulfúrico e ácidos de iodo liberadas pelas florestas, estimulando o crescimento rápido dessas partículas. Além disso, a presença de NO_x, que está presente em decorrência das reações por descargas elétricas, faz com que esse crescimento das partículas seja ainda mais estimulado. Logo, o equilíbrio da presença de compostos orgânicos voláteis de origem biogênica como o isopreno é essencial para catalisar a formação de novas partículas em regiões de florestas tropicais. O resultado do estudo do isopreno emitido pelas florestas como ator importante no surgimento e nucleação de partículas, mostra a importância da dinâmica entre as emissões de origem biogênica, que uma vez na alta troposfera poderão retornar para menores altitudes e interagir com a formação de nuvens continentais e oceânicas, conforme explorado na figura 4. Essas interações ainda devem ser exploradas pois se tratam de sistemas principalmente com emissões biogênicas e que atuam na química atmosférica e modelos climáticos.

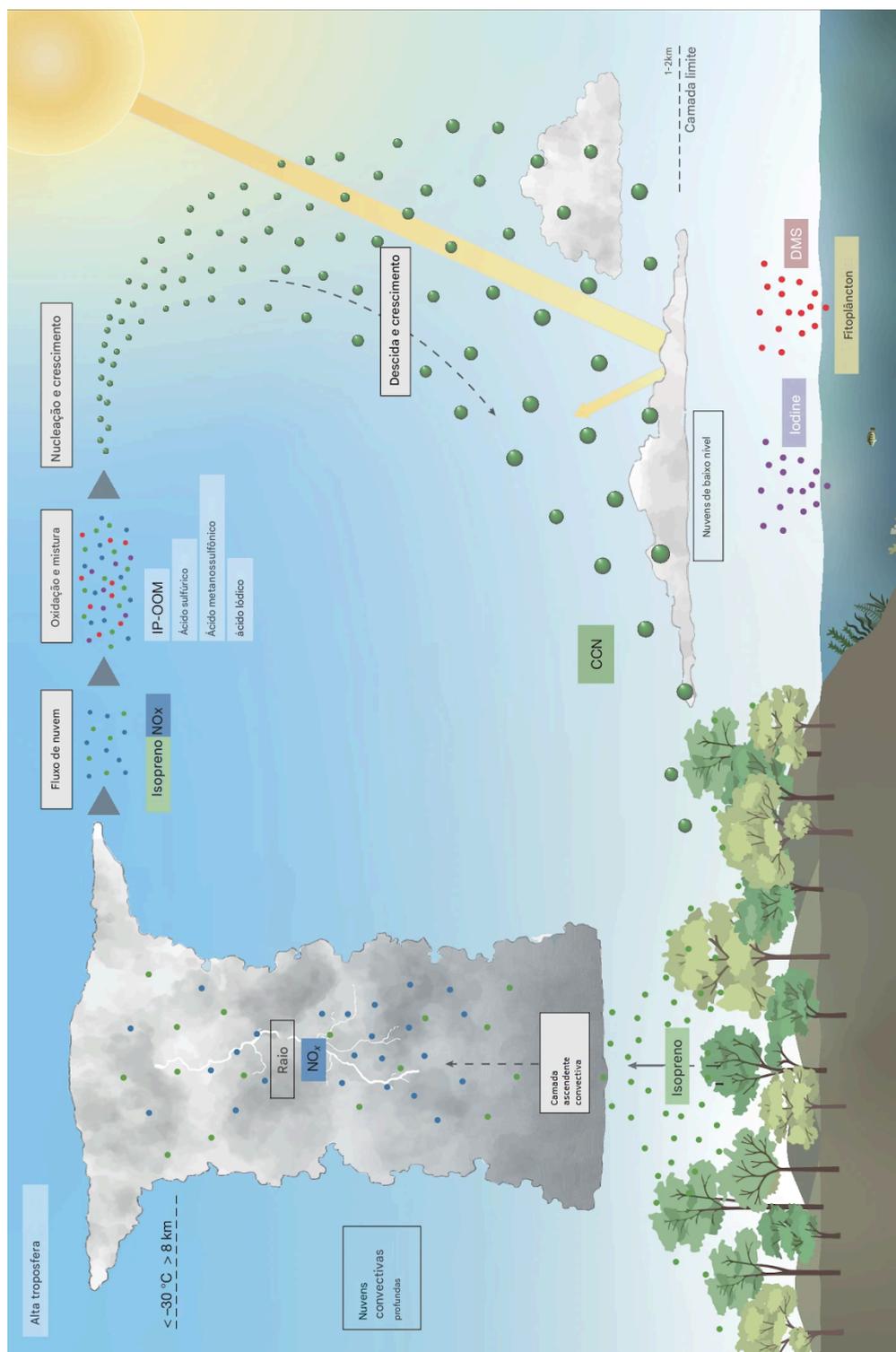


Figura 4 - Esquema da formação de novas partículas de isopreno na alta troposfera (adaptado de Shen *et al*, 2024).

Fakih (2024) aprofundou os estudos relacionados aos quatro compostos orgânicos voláteis estudados pelo grupo em trabalho anterior (nopinono, mirtenal, ketolimonoeno e limonenaldeído) devido ao interesse como produtos

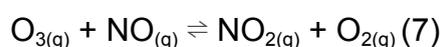
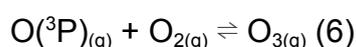
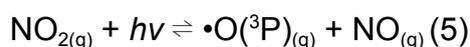
de primeira geração da oxidação do β -pineno e limoneno, com a adição do caronaldeído. Utilizando uma câmara para simulação da atmosfera e várias técnicas analíticas (FTIR, SPME/GC-MS, PTR-ToF-MS), foram estudadas as reações de oxidação desses produtos. A continuidade da pesquisa sobre a determinação no espectro UV-visível dos cinco compostos mostrou uma larga banda de absorção em 240 e 370 nm, correspondendo a banda $n-\pi^*$ do grupo carbonil. A absorção considerável desses compostos acima de 290 nm indica a tendência da sua remoção da atmosfera por meio do processo de fotólise após algumas horas. O estudo da cinética das reações entre o mirtenal, nopinono, ketolimoneno e limonoaldeído e o radical hidroxil, entre o nopinono, mirtenal e ketolimoneno com o radical cloro e a ozonólise para o ketolimoneno, mirtenal e limonoaldeído foram realizados para possibilitar o cálculo do tempo de vida na atmosfera desses componentes. Os resultados obtidos indicaram que esses COVs não permanecem na atmosfera por mais de um dia e as rotas para sua remoção ocorrem majoritariamente por meio da reação com os radicais hidroxil, exceto em áreas litorâneas onde existe uma competição com os radicais cloro, provenientes do cloreto de sódio presente nos oceanos. O estudo revelou que, com o aumento da temperatura, a tendência é que as reações com o radical hidroxil e o ozônio sejam preferenciais em relação ao cloreto.

Xu *et al* (2020) abordaram como os óxidos de nitrogênio atuam na formação de aerossóis orgânicos secundários entre o γ -terpineno e o ozônio durante o período noturno. Os óxidos de nitrogênio são conhecidos amplamente por serem poluentes relacionados à poluição de fontes antropogênicas e estarem relacionados à oxidação de compostos orgânicos voláteis de origem biogênica durante o período diurno, porém quando consideramos a possibilidade de movimentação dos NOx para áreas de vegetação onde o ozônio é o principal agente oxidante, a dinâmica de reações desse sistema poderá ser afetada. Com este estudo, a atuação dos NOx como interferente na reação entre COVBs e o ozônio, que ocorrem preferencialmente nos períodos noturnos buscou ser entendida a partir de um experimento em câmara de simulação. Na câmara, a reação entre o γ -terpineno e o ozônio era iniciada e em seguida, o NOx era adicionado. A partir desse experimento, foi

observada que a presença do NOx aumenta o rendimento na produção de aerossóis orgânicos secundários durante a ozonólise do γ -terpineno, duplicando a sua produção quando a razão $[\gamma\text{-terpineno}]/[\text{NOx}]$ aumenta de 0 para 3,5 (ppb C/ppb). Além disso, a presença do NOx promove a formação de nitratos orgânicos, por meio da oxidação por radicais NO_3 gerada pela reação entre O_3 e NO_2 , aumentando o tamanho das partículas quando sua concentração está em níveis altos. Por fim, o estudo aponta que a química noturna influencia a oxidação do γ -terpineno principalmente pela ação do radical nitrato (NO_3), que é formado a partir do NOx. Devido a possibilidade desse radical oxidar diretamente o γ -terpineno, a contribuição para a formação de AOS, aumentando a fração de nitratos orgânicos nos aerossóis. Nas reações observadas, tanto os produtos de primeira quanto de segunda geração resultantes desta reação participaram significativamente no crescimento e rendimento dos AOS. O crescimento das partículas que compõem os AOS devido à competição dos óxidos de nitrogênio com o ozônio em reações com COVBs apresenta uma preocupação ambiental, uma vez que esses aerossóis estão associados à diminuição de visibilidade, equilíbrio de radiação na Terra, além de mudanças climáticas e problemas respiratórios e cardiovasculares, portanto apresentam um risco importante a ser considerado.

2.2.1.1.5 Ozônio troposférico

Na troposfera, cerca de 10 a 20% da quantidade total de ozônio é proveniente da estratosfera e o restante tem sua origem na própria troposfera (AKRITIDIS *et al.* 2016, 2018; GUICHERIT *et al.*, 2000). O processo de formação do ozônio à partir da fotólise do NO_2 , gerando o oxigênio no estado fundamental $\text{O}(^3\text{P})$ que possui dois elétrons desemparelhados em outros orbitais $2p$, onde como mostrado na equação 5 irá reagir com o NO, fazendo parte do ciclo fotolítico dos NOx conforme as equações 6 e 7, em que ele tem papel essencial.



Em certas regiões da troposfera, a concentração de ozônio pode ser bem baixa, da ordem de algumas partes por trilhão. De acordo com a Resolução

CONAMA Nº 506/24, a concentração de ozônio (considerando a média móvel de 8 h) necessária para um alerta de nível de atenção em qualidade de ar é de aproximadamente 400 microgramas por metro cúbico. Em áreas em que existe a presença de compostos poluentes como COVs, CO, metano e outros, a concentração de ozônio é alterada e pode chegar a uma faixa de algumas dezenas de partes por bilhão. A foto-oxidação desses compostos orgânicos formam os radicais peroxilas ($\cdot\text{RO}_2$) e hidroperoxilas ($\text{HO}_2\cdot$), que atuam na conversão do NO em NO_2 conforme a equação 8 e que geram precursores para o ozônio troposférico, causando o aumento de sua concentração de acordo com a equação 9 (FINLAYSON-PITTS *et al.*, 1999).



A alteração do ciclo do NO/NOx/O₃ é causada pelos compostos orgânicos voláteis, uma vez que estes compostos estão na troposfera, eles podem modificar o ciclo e resultar na produção e aumento de ozônio na troposfera. Por ser uma reação dependente da intensidade da radiação solar, o ozônio tem sua concentração aumentada durante os períodos diurnos, em que uma pequena parte também é consumida para a geração de NO_2 . Nos períodos noturnos, o ozônio reage com COVs e produz radicais $\cdot\text{OH}$ (ATKINSON *et al.*, 2004). As reações entre o ozônio e os ciclos dos NOx, ROx, HOx e compostos orgânicos voláteis não metânicos encontram-se ilustradas na Figura 5.

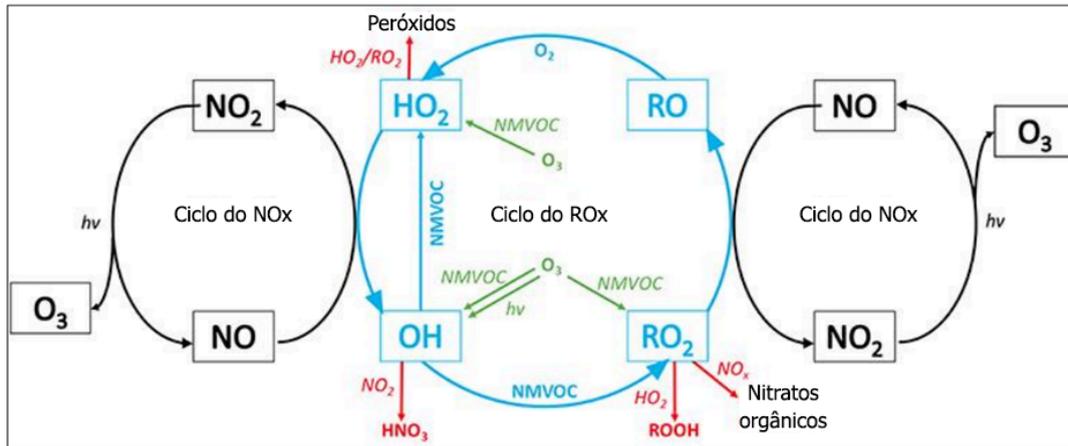


Figura 5 - Reação de ozonólise de compostos orgânicos voláteis não-metano na formação do ozônio troposférico nos ciclos dos NOx, ROx, HOx. (FITZKY *et al.*, 2019)

O ozônio próximo à superfície da Terra é formado por meio de reações entre hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio na presença de radiação solar. A formação do ozônio em decorrência de descargas elétricas é uma das fontes naturais para obtenção desse componente na troposfera, esse processo ocorre devido à grande quantidade de energia liberada pelas descargas elétricas que atuam substituindo a radiação solar como fonte de energia e causam a quebra das moléculas de oxigênio em átomos de oxigênio, como mostrado na equação 10, que podem se combinar com moléculas de oxigênio formando o ozônio de acordo com a equação 3 (RAKOV *et al.*, 2003).

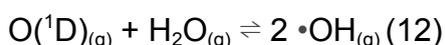
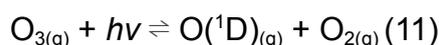


2.2.1.1.5.1 Os radicais hidroxil e o ozônio

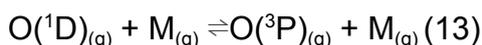
O radical $\cdot\text{OH}$ está presente na atmosfera como o principal agente oxidante e é caracterizado pela sua alta reatividade. Apesar do radical hidroxil não reagir com nenhum dos principais componentes da atmosfera, como N_2 , O_2 , CO_2 ou H_2O , ele é a espécie mais reativa da troposfera pois reage com a maioria dos compostos traços na atmosfera. Devido à sua alta reatividade, a concentração de $\cdot\text{OH}$ pode determinar o tempo de vida de vários componentes da atmosfera além de ser responsável pela reação de oxidação de compostos estáveis na atmosfera. O tempo de vida dos radicais $\cdot\text{OH}$ na troposfera é bem

curto, variando entre 0,1 e 1 segundo (STONE, 2012). A concentração diária dos radicais de $\bullet\text{OH}$ pode variar entre 10^6 e 10^7 moléculas/cm³ (SEINFELD, 2016).

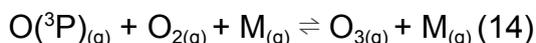
Na troposfera, a produção do radical $\bullet\text{OH}$ está principalmente ligada a reações fotolíticas (WYCHE, 2005). Sua principal via de formação é a fotólise do ozônio na presença de vapor d'água em um comprimento de onda de 310 nm e as reações que envolvem o ozônio e o radical hidroxil ocorrem de acordo com as equações 11 e 12 abaixo descritas por Atkinson e Arey (2003).



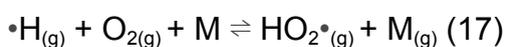
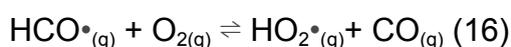
Entretanto, cerca de 90% do $\text{O}({}^1\text{D})$ produzido, conforme a equação 13, será rapidamente convertido ao seu estado fundamental $\text{O}({}^3\text{P})$ pelas moléculas do ar (M), como o N_2 e O_2 .



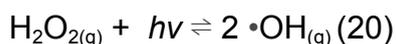
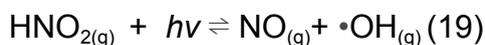
Então, os átomos de oxigênio no estado fundamental irão reagir com o O_2 presente na atmosfera para formação do ozônio a partir da equação 14.



Quando não existe a presença de NO_x , todo o ozônio resultado da fotólise segue a mesma rota de reação, porém quando existem moléculas de NO_x , o ozônio reage com o NO para a formação de NO_2 , conforme representado na equação 12. O NO_2 formado irá então produzir o $\text{O}({}^3\text{P})$ por meio da fotólise em comprimentos de onda menores que 400 nm, conforme indicado na equação 10. Em áreas onde existem outros poluentes, a fotólise do formaldeído (H_2CO) em um comprimento de onda menor que 356 nm, por exemplo, permite que sejam gerados dois radicais de HO_2^\bullet , que em seguida darão origem a dois radicais hidroxil como demonstrado através das equações 15 a 18.

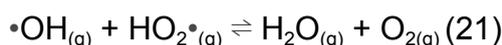


A fotólise do ácido nitroso em comprimentos de onda menores que 400 nm e o do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em comprimentos de onda menores que 370 nm também são considerados fontes de radicais •OH durante o dia, que ocorre conforme as reações representadas nas equações 19 e 20 (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 1999; ALICKE, 2002; DELMAS, 2005).

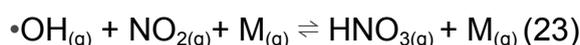
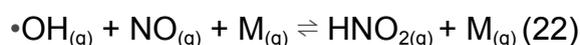


Além dos compostos citados, diferentes fontes podem gerar radicais •OH, como a ozonólise de compostos insaturados, por exemplo o isopreno (FUCHS *et al.*, 2013) e alcenos (PAULSON *et al.*, 1999, ATKINSON, 2000) durante o período diurno e reações promovidas pelo NO₃ com alcenos (REN *et al.*, 2006) durante o período noturno.

Devido à quantidade de reações possíveis com os radicais •OH, identificar todos os processos que ocorrem separadamente é uma tarefa complexa. A maior parte do •OH é consumida na produção de dióxido de carbono a partir da reação com o monóxido de carbono. O restante dos radicais •OH reagem com o metano (CH₄) e podem reagir também com outros compostos oxidativos como o HO₂ conforme pode ser observado na equação 21.



Nas equações 22 e 23 estão representadas as reações de NO_x com o •OH tanto com o NO quanto com o NO₂, produzindo ácido nitroso e nítrico, respectivamente.



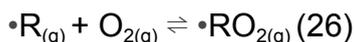
Quando a concentração de NO é baixa o suficiente, o •OH também pode reagir com o ozônio conforme representado na equação 24.



O radical $\bullet\text{OH}$ pode também iniciar a reação de degradação de hidrocarbonetos saturados por meio da remoção do hidrogênio na ligação carbono-hidrogênio conforme a equação 25 para gerar um radical alquil.



Os radicais alquil irão então reagir com o oxigênio para gerar o radical peroxiacil conforme demonstrado na equação 26.



Na equação 27, na presença de NO_x , os radicais $\bullet\text{RO}_2$ irão reagir com o NO para formar radicais alquiloxi e NO_2 .

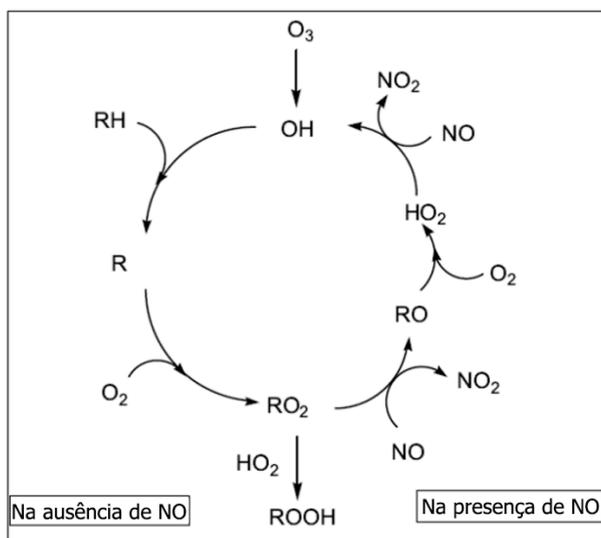


O NO_2 formado irá regenerar o ozônio por meio de fotólise conforme a equação 5. O $\bullet\text{RO}$ formado irá reagir com o oxigênio conforme descrito na equação 28, formando os radicais $\bullet\text{R}'\text{O}$ e $\bullet\text{O}$. Os radicais $\bullet\text{OH}$ irão então reagir conforme a reação com o NO para formação de NO_2 e O_2 . Quando a concentração de NO for suficientemente baixa (<10 ppt), o $\bullet\text{OH}$ poderá reagir também com o $\bullet\text{RO}_2$ e O_3 conforme as reações representadas nas equações 29 e 30 (ATKINSON, 2000).



Os processos de formação e conversões do $\bullet\text{OH}$ e HO_2 supracitados estão resumidos na Figura 6.

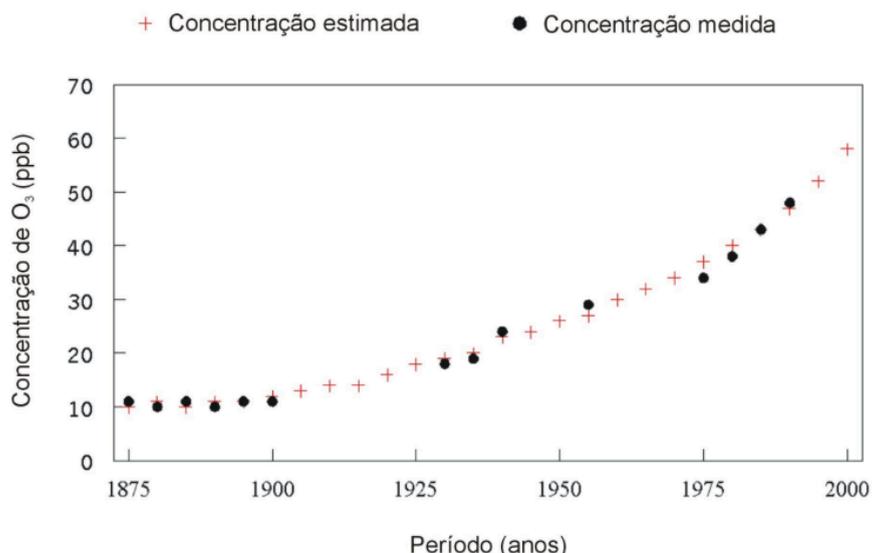
Figura 6 - Formação e inter-conversão dos radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{HO}_2\cdot$ na atmosfera (HOLLOWAY e WAYNE, 2015).



A importância do radical hidroxil como oxidante tem sido um tema muito abordado por pesquisas em ambientes abertos, porém em ambientes fechados ainda é um objeto de pesquisa pouco estudado. O baixo interesse da concentração de radicais hidroxil em ambientes fechados está diretamente relacionado à consideração que estes radicais provenientes de ambientes abertos seriam imediatamente eliminados quando em contato com os componentes do ar em ambientes fechados, porém essa consideração exclui o fato que as reações químicas que ocorrem em ambientes fechados também podem gerá-los. O estudo da presença do radical hidroxil também é um objeto de modelagem para entendimento das reações que ocorrem na atmosfera, já que assim como o ozônio, sua importância se deve à sua alta reatividade como oxidante nos processos de formação de poluentes orgânicos secundários, nos quais sua presença afeta a formação de rotas preferenciais de produção desses poluentes secundários (ZHAO *et al*, 2015). A presença do radical hidroxil afeta a capacidade de oxidação da atmosfera, sendo que dependendo da estação do ano devido à variação térmica, é possível mapear através da correlação com relatórios de qualidade do ar, como as emissões relacionadas ao tráfego de veículos e utilização de solventes serão afetadas e quais poluentes terão prioridade de formação (YANG *et al*, 2021).

Com o aumento das emissões de óxidos de nitrogênio e de hidrocarbonetos associados principalmente devido ao aumento das emissões automotivas e queima de combustíveis fósseis, existe um aumento considerável na formação de ozônio com o passar dos anos na Europa desde 1900, como se pode ver na Figura 7.

Figura 7 - Evolução das concentrações de ozônio troposférico na Europa (SLANINA, 2008)

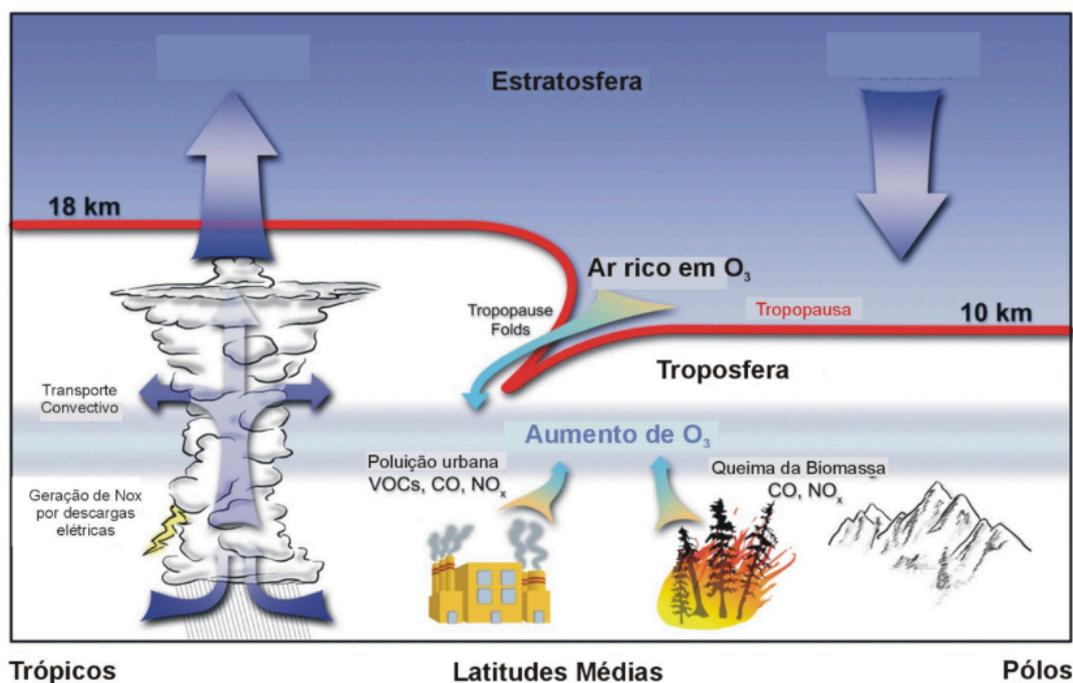


Um aspecto muito importante para a química da troposfera, tanto para áreas urbanas quanto rurais, é a concentração de O₃ e os processos antropogênicos que contribuem para seu aumento. Enquanto na estratosfera, a presença do ozônio é essencial para a manutenção da camada de ozônio e tem sua dinâmica afetada pela emissão de compostos químicos como COVs, CO, metano, que causavam sensível impacto na atmosfera da Terra, e outros como os CFCs, ocasionando a diminuição da camada de ozônio (REI; FARIAS, 2017); a presença do ozônio na troposfera é classificada como um poluente e o aumento da sua concentração nessa camada é capaz de causar, por exemplo, efeitos respiratórios negativos em humanos (SEINFELD; PANDIS, 1998).

Os fatores que contribuem para o aumento da concentração de ozônio na troposfera podem ser classificados de acordo com sua fonte de emissão, a presença do ozônio de forma natural em parte tem origem na camada de ozônio da estratosfera mas, apesar da alta concentração de ozônio na estratosfera, a existência de uma camada intermediária entre a troposfera e a

estratosfera denominada tropopausa, composta por uma camada de ar mais quente, menos densa, sobre uma camada de ar mais frio e mais denso, dificulta a troca de ar entre ambas. Na figura 8, estão representadas as principais fontes de emissão de ozônio na atmosfera, considerando as emissões naturais e antropogênicas.

Figura 8 - Fontes de ozônio na troposfera terrestre (SLANINA, 2008).



As fontes antropogênicas são a principal fonte de ozônio como poluente na troposfera, a quantidade de queima de biomassa e poluição urbana, faz com que ocorra um aumento na produção de reagentes precursores do ozônio troposférico, como NO_x, metano e outros causando uma piora na qualidade do ar. Em 2021, a Organização Mundial da Saúde (OMS) definiu a concentração de exposição máxima ao ozônio média anual recomendada como 160 microgramas por metro cúbico, sendo este o mesmo limite adotado no Brasil, conforme a Resolução CONAMA 491/2018. De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb), em 2009 na cidade de São Paulo 1 a cada 7 municípios foram classificados em situação de saturação séria ou severa de ozônio nos últimos três anos, com concentrações máximas que superaram 200 microgramas por metro cúbico. Apesar das queimadas de cana-de-açúcar e das indústrias serem consideradas como principais causadoras da formação de ozônio em regiões interioranas, as quantidades de

hidrocarbonetos e NOx provenientes de carros, motos e caminhões correspondem a mais da metade, em alguns casos 70%, das emissões.

A associação do aumento da concentração de espécies químicas com propriedades extremamente reativas com a presença de ozônio, como os radicais hidroxil e compostos orgânicos voláteis permite que novas pesquisas sejam incentivadas pela constante preocupação com a qualidade do ar e a interação entre a concentração de poluentes do ar em ambientes abertos e ambientes fechados como um assunto importante em se tratando de saúde e qualidade de vida. A partir dos dados do monitoramento entre 1995 a 2016 disponibilizados pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) sobre a Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH), no período de 1995 a 2000 o monitoramento da concentração de ozônio não foi incluído nos relatórios de qualidade do ar dos anos de referência, sendo o foco direcionado para a avaliação de qualidade do ar unicamente por meio da concentração de material particulado MP-10. Apesar da falta de medições de outros poluentes, esses relatórios indicam a preocupação no monitoramento da qualidade do ar em Minas Gerais e documentam a instalação de medidores para o início do monitoramento de monóxido de carbono, ozônio e óxidos de nitrogênio que seriam avaliados nos anos seguintes. A análise dos Relatórios Anuais da Qualidade do Ar em Minas Gerais considerando o período de 2001 a 2016 e a evolução das principais espécies poluentes ligadas ao processo de formação do ozônio troposférico indica o acompanhamento de dois importantes precursores da formação do ozônio, sendo analisadas as concentrações de monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio durante os anos conforme pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados para concentrações máximas de ozônio, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio nos relatórios anuais de qualidade do ar da RMBH no período de 2001 à 2016 (FEAM).

	O₃ (µg/m³)		CO (mg/m³)		NO₂ (µg/m³)	
	1ª máxima	2ª máxima	1ª máxima	2ª máxima	1ª máxima	2ª máxima
2001	123,4	118,6	8,2	5,7	-	-
2002	139,7	121,1	4,6	4,4	150	133
2003	175,9	140	4,7	4,58	-	-
2004	156,3	143,4	3,6	2,74	-	-
2005	223,4	221	14,77	11,6	119,8	110,8
2006	164,6	159	5,2	3,7	149,3	139
2007	179,3	170	4,06	3,9	-	-
2008	-	-	-	-	-	-
2009	284,1	283	3,75	2,29	203,7	120
2010	-	-	-	-	-	-
2011	313	239	11,3	9,2	343	202
2012	239	180	10,1	7,2	226	200
2013	165	160	7,1	6,3	130	128
2014	260	256	6,6	8,6	270	140
2015	245	240	6,1	5,5	326	153
2016	226	216	11	10	308	266

Os relatórios de monitoramento da qualidade do ar da FEAM no período de 1995 a 2016, mostraram que, as concentrações de ozônio, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio quase dobraram suas concentrações máximas desde o início do monitoramento pelo menos uma vez. Além disso, os valores foram monitorados com o objetivo de verificar que os valores de máxima concentração conforme estabelecido pela CONAMA 03/90, não fossem ultrapassados por mais de duas vezes durante o ano, que estabelece o limite para monóxido de carbono em 10,35 µg/m³; o limite para o ozônio de 160 µg/m³; e o limite de dióxido de nitrogênio de 320 µg/m³. Entre 2001 e 2004, os resultados do monitoramento apontaram que os três poluentes observados se encontravam abaixo do valor máximo estabelecido, porém a partir de 2005, nas proximidades da Usina Termelétrica de Ibirité, os valores de emissão de monóxido de carbono ultrapassaram pela primeira vez o valor limite

estabelecido. No ano seguinte, o valor limite para concentração de ozônio foi ultrapassado pela primeira vez na região Petrovale em Betim e também no bairro Cascata em Ibirité, ambas regiões de atividade industrial. Em 2009, a região Petrovale em Betim registrou 38 ultrapassagens no período de janeiro a julho e no mês de outubro da concentração máxima de ozônio estabelecida, alcançando o valor máximo de 284,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Nos anos seguintes, ultrapassagens do valor máximo de ozônio deixaram de se concentrar em estações de monitoramento próximas a centros industriais da RMBH, mas também foram identificadas em várias estações de Belo Horizonte, como a estação da Avenida do Contorno e Alterosa. Em 2014, as ultrapassagens ocorreram, majoritariamente, entre os meses de agosto e novembro, que correspondeu ao período mais quente e seco do ano de 2014, apresentando temperaturas máximas superiores aos valores médios que ocorrem neste período na RMBH. Por conseguinte, foi também o período de maior radiação solar incidente e como a formação de ozônio é dependente desta, obteve-se também maiores concentrações deste poluente. No ano de 2015, a primeira ultrapassagem do valor limite para dióxido de nitrogênio foi registrada e além disso, todas as estações de monitoramento da RMBH, exceto pela estação Av. do Contorno, apresentaram concentrações do ozônio acima do valor de referência, sendo que a estação da Delegacia Amazonas, situada na capital mineira, atingiu a máxima concentração horária de 245 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor aproximadamente 53% maior que o limite estabelecido pela legislação vigente. O relatório do ano de 2016 mostra a tendência das medidas para os três poluentes analisados de ultrapassar os valores limites em grande maioria das estações de monitoramento, em que apenas 3 estações da RMBH não ultrapassaram o valor estabelecido de concentração do ozônio porém ainda se encontram muito próximas ao limite.

Além disso, é possível notar a tendência dos valores máximos obtidos ocorrerem no último trimestre do ano, quando as precipitações do ano de referência ficaram abaixo da média climatológica e a escassez de chuva contribuiu para a ocorrência de temperaturas acima da média histórica, proporcionando condições propícias para a formação de ozônio. Por fim, podemos verificar que os valores estabelecidos pela CONAMA 03/90 foram essenciais para dar início ao processo de monitoramento de qualidade do ar,

porém com a sua substituição pela CONAMA 506/24 e o uso dos padrões intermediários para alcançar os valores estabelecidos pela OMS, as medidas obtidas pelos monitoramentos atuais alcançam cerca de 3 vezes o valor recomendado. Além disso, grande parte das medidas divulgadas pelos relatórios foi considerada não representativa, uma vez que as estações apresentavam problemas com os sensores, manutenções e outros tipos de interferências que não permitiram medidas suficientes, indicando a necessidade de uma amostragem adequada para acompanhar a evolução dos poluentes citados.

2.2.1.1.5.2 Efeitos do ozônio na saúde

O ozônio troposférico é o segundo poluente atmosférico mais importante quanto ao seu impacto na saúde humana, estando atrás apenas do material particulado inalável (KHANIABADI, 2017). Assim como grande parte dos poluentes, o ozônio entra em contato com o organismo humano pelo sistema respiratório, porém por ser um composto relativamente insolúvel, pode penetrar profundamente nos pulmões chegando às cavidades alveolares, causando edema pulmonar impedindo o intercâmbio de gases com o sangue. Além disso, a concentração de ozônio está diretamente relacionada com o agravamento de problemas respiratórios em hospitais, restrições de atividades físicas e piora em casos de asma (HUBBLER, 2005). O ozônio também tem sido associado com sintomas de problemas respiratórios e mudanças de quadro de saúde em crianças em idade escolar com asma e uso de medicações controladas, além disso, a exposição por longos períodos de tempo também tem sido relacionada ao desenvolvimento de asma em homens adultos (MCDONNELL, 1999). Devido à baixa solubilidade do ozônio, quando em contato com o trato respiratório superior, é difícil que ele consiga ser removido, chegando ao trato respiratório inferior, se dissolvendo na cama de fluido epitelial de revestimento. A composição desse fluido é uma mistura de proteínas, lipídeos e antioxidantes, que quando em contato com o ozônio produzem compostos de oxidação secundária que causam lesão celular, alteração da sinalização celular no trato respiratório, além de ser responsável pelo efeito cascata de inflamação do trato respiratório após a exposição ao ozônio (NUVOLONE *et al*, 2018).

Enquanto as associações de problemas causados pela exposição do ozônio a longo prazo são bem estabelecidas, os efeitos na saúde pela exposição a curto prazo ainda são um objeto de estudo recente (NUVOLONE, *et al* 2018). A exposição a longo prazo ao ozônio está constantemente relacionada aos seus efeitos no sistema respiratório, em que sua presença é relacionada a sintomas adversos na saúde humana como morbidade e mortalidade (VICEDO-CABRERA *et al.*, 2020). Além disso, a relação entre os efeitos causados pela inflamação aguda induzida pelo ozônio não se limita ao sistema respiratório, podendo ser correlacionado com neurotoxicidade induzida pela exposição ao ozônio (WHO, 2008). O estudo de exposição do ozônio a curto prazo pode ser relacionado por exemplo com o aumento da mortalidade humana por doenças cardiovasculares (ZHANG *et al.*, 2019), porém ainda são necessárias novas pesquisas sobre o assunto.

No Brasil, os efeitos do ozônio na saúde foram identificados em um estudo sobre o aumento da pressão arterial em trabalhadores da área de controle de tráfego na cidade de São Paulo após períodos de 4 horas de exposição ao ozônio produzido pelos automóveis, associado ao aumento da produção desse poluente em ambientes com maior insolação e temperatura, uma vez que são trabalhadores expostos devido ao trabalho em vias urbanas e rodoviárias (SALDIVA, 2011). Consequentemente, com o aumento da presença do ozônio em ambientes abertos, é esperado que ocorra o aumento da concentração do mesmo em ambientes fechados e também a quantidade de possíveis reações paralelas (WESCHLER, 2000). Considerando o aumento de concentração do ozônio em ambientes fechados, associado com a quantidade de tempo que passamos diariamente nesses ambientes, apesar da proporção de ozônio em relação a outros poluentes ser relativamente baixa, o período de exposição compensa a baixa concentração, é esperado que a concentração total de produtos de reações com o ozônio em ambientes fechados seja maior que em ambientes abertos. (WESCHLER, 2006).

2.2.2 Qualidade do ar em ambientes fechados

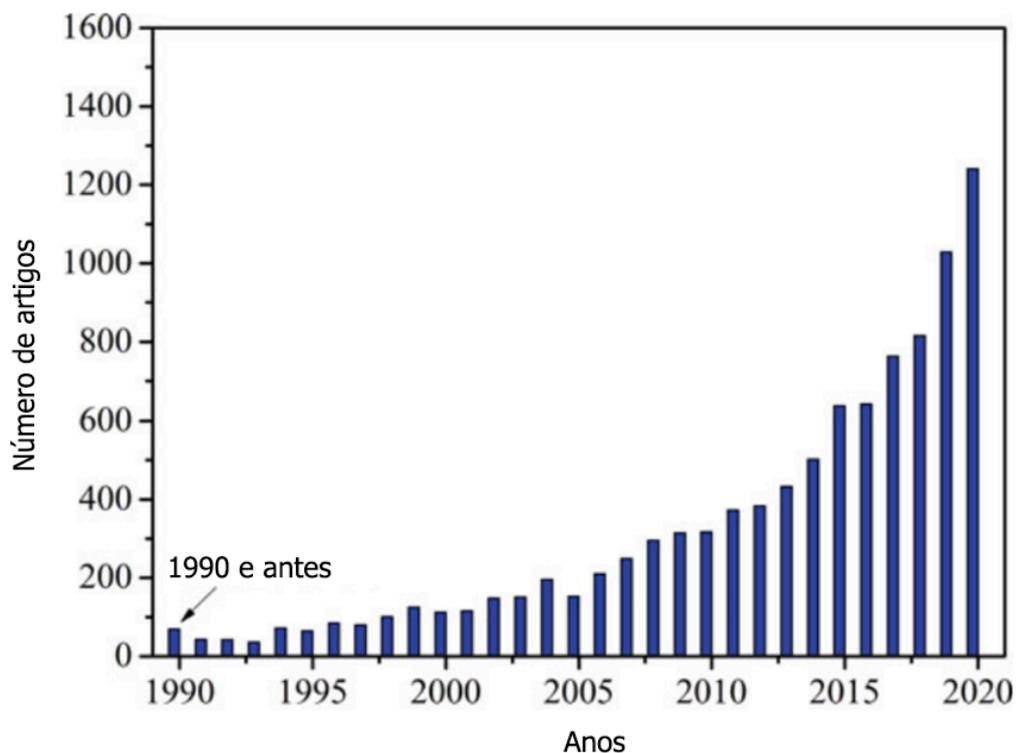
Com o passar dos anos, a questão ambiental se torna cada vez mais um assunto essencial, principalmente se tratando da qualidade do ar que respiramos. Atualmente, milhões de mortes podem ser atribuídas anualmente a

fatores como poluição do ar, água não potável, saneamento e higiene. Aproximadamente 7 milhões de mortes podem ser atribuídas mundialmente à poluição do ar doméstica e ambiental, sendo estimado 3,2 milhões de mortes devido à poluição de ar doméstica em 2019 (OMS, 2024).

Apesar da composição do ar na atmosfera ser amplamente conhecida, quando se trata de qualidade do ar em ambientes fechados além do oxigênio, nitrogênio e gás carbônico, existem vários outros componentes em diferentes concentrações como vapor de água, material particulado orgânico (pólenes, bactérias, micróbios etc), inorgânico (cristais de sal como o cloreto de sódio, por exemplo, areia muito fina, subprodutos de combustão etc), entre outros (BRAGA *et al*, 2002).

Desde 1990, a qualidade do ar em ambientes fechados é um assunto que tem se tornado cada vez mais estudado por diversas instituições no mundo, com um número de artigos publicados com a palavra-chave “qualidade de ar em ambientes fechados” crescendo exponencialmente após o ano 2000, conforme a Figura 9.

Figura 9 - Evolução do número anual de publicações revisadas sobre qualidade do ar interno desde 1990 adaptado de (ZHANG *et al*, 2022).



O aumento do interesse na qualidade do ar em ambientes fechados pode ser desmembrado em várias áreas, dentre elas destacar a melhoria da saúde humana por meio da melhoria da qualidade do ar em ambientes fechados por exemplo, quando prédios que não se enquadram como “edifícios doentes” e podem ser considerados como não “doentes” ainda, podem atuar na melhoria da qualidade do ar, e conseqüentemente na melhoria da saúde, especialmente considerando parte da população que é mais propensa à doenças como crianças e pessoas com o sistema imunológico debilitado (ZHANG *et al.*, 2021). Atualmente, existe um grande foco em uma visão geral de um sistema ou vários sistemas integrados que constituem um ambiente fechado, como, por exemplo, o estudo da relação entre o fluxo de ar interno e externo de ambientes fechados como escolas afetam a produtividade de estudantes, em que ambientes com uma taxa de troca de ar suficiente estão relacionados à melhora nas performances dos estudantes (KABIRIKOPAEI, 2021). A associação entre a presença do ozônio e outros poluentes, como o material particulado inalável (MP₁₀) também estão relacionados com casos de doenças além do sistema cardiorrespiratório, como o aumento da taxa de incidência de câncer de pulmão em mulheres na China (GUO *et al.*, 2021); concentrações mais altas de ozônio com parto prematuro (OLSSON *et al.*, 2013); impactos na saúde reprodutiva, com destaque para alteração morfológica de espermatozoides (HANSEN *et al.*, 2009) e declínio cognitivo (XU *et al.*, 2016).

3 METODOLOGIA

A estruturação deste trabalho se deu por meio da realização de um levantamento bibliográfico sobre o tema, compostos orgânicos voláteis de origem biogênica, ozônio troposférico e a influência na qualidade do ar de ambientes internos. Os bancos de dados utilizados nesta pesquisa foram a Web of Science e o Google Acadêmico. Para a seleção de artigos, foram utilizadas as palavras-chave “Qualidade do ar interior”, “ozônio” e “COVBs”, em português e em inglês.

Ainda, estabeleceu-se o recorte temporal de 2006 a 2024 para a coleta de dados, artigos dos tipos de pesquisa e revisão. Como critério de exclusão, artigos que não apresentassem as palavras chaves e/ou relação ao tema nos resumos disponíveis foram excluídos. Assim, foram selecionados 7 artigos que apresentaram informações relevantes ao tema de pesquisa, que tem seus resultados discutidos neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos critérios estabelecidos na metodologia deste trabalho, foram selecionados 7 artigos, dentro do parâmetro temporal definido, no qual procurou-se analisar os principais estudos sobre os compostos orgânicos voláteis biogênicos e a influência deles na qualidade do ar de ambientes internos.

Quadro 3 - Artigos consultados como referência para desenvolvimento do trabalho.

	Ano de publicação	País	Título	Periódico
1	2024	Reino Unido	Does green mean clean? Volatile organic emissions from regular versus green cleaning products	Environmental Science Processes & Impacts
2	2023	Coreia do Sul	Determination of terpene levels after the use of essential oil diffusers in vehicles and studio apartments using passive sampling	Science of the Total Environment
3	2022	China	Real-time measurements of product compounds formed through the reaction of ozone with breath exhaled VOCs	Environmental Science Processes & Impacts
4	2016	EUA	Secondary organic aerosol formation by limonene ozonolysis: Parameterizing multi-generational chemistry in ozone- and residence time-limited indoor environments	Atmospheric Environment
5	2010	Dinamarca	Ocular discomfort by environmental and personal risk factors altering the precorneal tear film	Toxicology Letters
6	2008	EUA	Secondary organic aerosol from ozone-initiated reactions with terpene-rich household products	Atmospheric Environment
7	2006	EUA	Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids	Indoor Air

4.1 A COMPOSIÇÃO DO AR DE AMBIENTES INTERNOS E A INFLUÊNCIA DOS COVBs

O estudo sobre a presença de terpenos em ambientes fechados que têm como fonte produtos de limpeza de uso doméstico é o trabalho de Singer *et al*

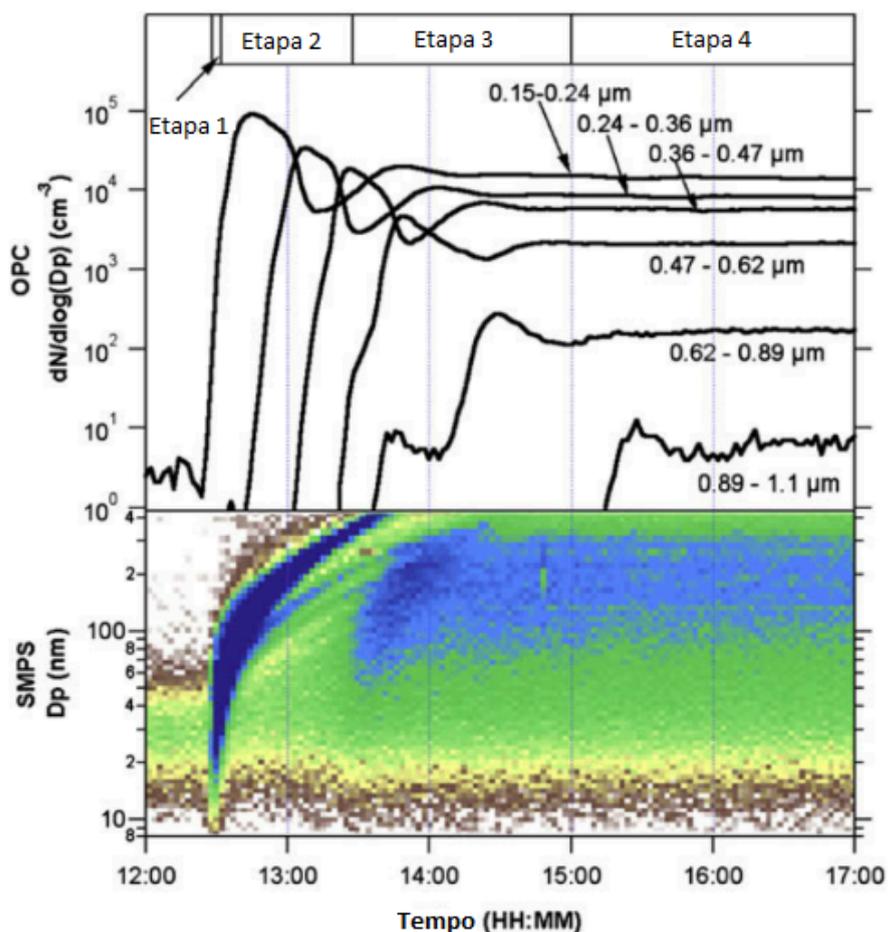
(2006) que aborda as emissões e concentrações de terpenóides e éteres-glicol nesses produtos. Esse trabalho foi capaz de agrupar informação sobre as emissões e produtos de reações entre os terpenóides, éteres-glicol e o ozônio para a formação de poluentes secundários. O estudo usou um modelo de momentos após a utilização de produtos de limpeza e identificou que as concentrações máximas de exposição de 1 hora para 2-butoxietanol podem se aproximar ou potencialmente exceder a concentração de 14 mg/m³ em algumas situações, concentração que ultrapassa os limites de referência na legislação adotada pela Califórnia, nos Estados Unidos. O 2-butoxietanol ou etileno glicol monobutil éter pode causar diversos problemas à saúde, dependendo da via de exposição (inalação, contato com a pele ou ingestão) e do tempo de exposição, causando irritações nas vias aéreas e náuseas, por exemplo. Os autores também concluíram que o *d*-limoneno e outros terpenóides como α -terpineol, e *p*-cimeno são reativos ao ozônio presentes em produtos de limpeza e também podem atingir níveis de miligramas por metro cúbico no ar e persistir em níveis de dezenas a centenas de microgramas por metro cúbico por muitas horas após a limpeza. Além disso, os odorizadores de ar atuam diretamente como fonte de terpenóides uma vez que podem produzir níveis estáveis de dezenas a centenas de microgramas por metro cúbico de terpenóides reativos ao ozônio, como por exemplo a ozonólise do limoneno na produção de *d*-limoneno e do terpineol na obtenção do α -terpineol, produtos que podem causar irritação nas vias respiratórias levando a sintomas como tosse, falta de ar e dor de garganta, além de que a inalação de vapores em ambientes mal ventilados pode agravar problemas respiratórios, especialmente em pessoas com asma ou alergias respiratórias. Por fim, os autores apontam a importância de uso de produtos de limpeza e odorizadores de ar em um período de exposição adequado, uma vez que na presença de ozônio interno, a reação com os terpenóides é preocupante devido à formação de poluentes atmosféricos secundários que representam riscos à saúde.

No estudo de Coleman *et al* (2008), foram analisadas a formação de aerossóis orgânicos secundários entre reações de produtos de limpeza domésticos com diferentes concentrações de terpenos e o ozônio, focando na formação dos AOS com partículas ultrafinas de diâmetros menores que 100 nm

e seu potencial de deposição dessas partículas no sistema respiratório através da inalação. Esse trabalho considerou a presença dos terpenos em três tipos de produtos que comumente apresentam compostos dessa classe, sendo eles um limpador de óleo com odorizante de pinho, um desengordurante com óleo de laranja e um odorizador de ar com fragrância em óleo; em que o desengordurante apresentava apenas um terpeno, d-limoneno; o limpador apresentou alguns compostos como o d-limoneno, terpinoleno, α -terpineno e α -terpineol; enquanto o odorizador de ar foi o produto que apresentou a maior diversidade de composição, sendo identificados mais de 30 terpenos, terpenóides e outros compostos, sendo dentre eles o d-limoneno, linalol, dihidro mirceno, β -citronelol e acetato de linalil. O experimento foi realizado utilizando uma pequena câmara para simulação de um ambiente fechado, onde as partículas formadas pelas reações foram medidas em diferentes fluxos de troca de ar e concentrações de ozônio e dos produtos de limpeza como fonte de terpenos. Além disso, para uma melhor análise sobre o comportamento da ozonólise na presença de NO_x, experimentos adicionais com o limpador de óleo de pinho foram realizados, alterando a ordem de adição do limpador à câmara em relação à adição do ozônio e posteriormente do NO₂ e vice e versa. Após a reação, as partículas formadas eram medidas usando um dimensionador de partículas de varredura por mobilidade capaz de identificar partículas na faixa de diâmetro de 0.008 à 0.415 μ m, em que além da medida em si, foram associados vários processos de calibração que incluíam a previsão da possibilidade de que essas partículas menores pudessem ser perdidas por coagulação com outras partículas ou que fossem depositadas nas paredes da câmara. Utilizando as medidas obtidas, considerando que o equipamento foi capaz de uma medição precisa uma vez que grande parte das partículas medidas tinha um diâmetro menor que 400 nm, e comparando com as medidas esperadas, os autores puderam então verificar em quais condições eram formadas mais partículas e quais os tamanhos de formação eram priorizados em função do tempo do experimento. Conforme a Figura 10 abaixo, a Etapa 1 corresponde à uma alta formação de partículas pela adição do ozônio, e a Etapa 2 corresponde à nucleação, ou seja aglomeração, das partículas formadas após a Etapa 1. A Etapa 3 representa a nucleação das partículas restantes após a primeira explosão de formação de partículas na

Etapa 2 e por fim, na Etapa 4 o equilíbrio na concentração de partículas de diferentes tamanhos é atingido.

Figura 10 - Etapas da formação e crescimento de partículas na ozonólise do odorizador de ar (adaptado de Coleman *et al.* 2008).



OPC - Optical Particle Counter ou contador de partículas óptico.

SMPS - *Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)* ou dimensionador de partículas de varredura por mobilidade.

Através dos resultados obtidos, Coleman *et al.* (2008) relacionaram os efeitos do nível de ozônio com a produção dos aerossóis a partir da concentração de AOS formado pela massa de COVs consumida, concluindo que a massa das partículas e os produtos da reação com o ozônio aumentam com o aumento da taxa de alimentação do ozônio na câmara, formando mais terpenos que têm potencial como formadores de aerossóis orgânicos secundários. Quando o experimento foi realizado em baixos fluxos de troca de ar, uma maior massa de aerossóis orgânicos secundários foi formada por

massa dos COVs que foram consumidos. Além disso, os terpenos presentes em todos os produtos de limpeza, com foco no limoneno, α -terpineno e terpinoleno foi correlacionada com a maior quantidade de produtos obtidos e indicada como a maior responsável pela produção de partículas com potencial de formação de aerossóis orgânicos secundários. Através desse estudo, os autores puderam observar a dinâmica da formação de partículas que podem levar à formação dos aerossóis orgânicos secundários pela reação de ozonólise de terpenos, que estão constantemente presentes em produtos de limpeza usados diariamente. Associada à presença do ozônio troposférico, a formação de produtos potencialmente facilitadores de formação de partículas ultrafinas é uma preocupação quando comparadas aos limites de segurança para a saúde. Uma pesquisa mais aprofundada sobre os efeitos relacionados à sua exposição não foi conclusiva, mas pode ser comparável ao limite máximo de 24 horas para material particulado $MP_{2,5}$, por exemplo, mostrando um potencial risco à saúde que ainda deve ser mais explorado.

A presença de terpenos em ambientes fechados, especificamente em veículos e em apartamentos, induzida pela presença de difusores de óleos essenciais foi objeto de estudo pelo artigo de Kim *et al* (2023). Os terpenos limoneno, α - e β -pineno, e γ -terpineno foram medidos para comparação nesses dois ambientes em que são comumente utilizados difusores de fragrâncias, e comparados com as concentrações encontradas quando não havia a presença dos difusores. O estudo mostra que quando não estão presentes os difusores de óleos essenciais, a concentração dos terpenos em veículos é muito baixa enquanto em apartamentos, os valores encontrados são mais altos sendo as concentrações médias de $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o limoneno; $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o α -pineno; $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o β -pineno; e $0,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o γ -terpineno. Quando existe a presença dos difusores de óleos essenciais, a concentração dos terpenos aumenta consideravelmente em ambos ambientes estudados e, principalmente em veículos, em que a quantidade de volume de ar é limitada. A concentração de limoneno que foi encontrada nos veículos sem difusores foi $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e com o uso dos difusores, a concentração sobe para $340 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valor que corresponde a um aumento em um fator de 30 vezes mais comparado à concentração sem a presença do difusor. Esse estudo é essencial para a

conscientização da presença de terpenos em ambientes fechados e como o uso de óleos essenciais afeta a exposição aos terpenos e como essa pode ser reduzida.

O estudo de Harding-Smith *et al* (2024) buscou relacionar as tendências em composições de produtos de limpeza que tem uma emissão de vários compostos orgânicos voláteis, incluindo compostos como o formaldeído que apresentam riscos para a saúde e podem reagir formando poluentes secundários, e são apresentados como produtos “verdes” para o consumidor e como suas composições afetam a saúde e/ou o meio ambiente. Neste trabalho, os autores avaliaram a presença de COVs em 10 produtos de limpeza regulares e 12 produtos de limpeza identificados como produtos verdes. Os resultados indicaram que dos COVs presentes, houve a predominância dos monoterpenos e monoterpenoides com uma concentração total de monoterpenos entre 8,6 e 10 mg/L para os produtos de limpeza regulares e verdes, respectivamente. Ainda, as emissões de monoterpenos foram aplicadas ao INdoor CHEMical, um programa capaz de prever concentrações de COVs em ambientes fechados em um intervalo de tempo utilizando a concentrações de espécies, taxas de reatividade e produção de espécies, fotólise e a concentração total de radicais peróxidos com o objetivo de identificar quais tipos de compostos estariam presentes na química do ar interno após um evento de limpeza. Os produtos de limpeza identificados como verdes foram os responsáveis por uma maior emissão de monoterpenos do que os produtos regulares, resultando em maiores aumentos nas concentrações de poluentes secundários prejudiciais após o uso, como formaldeído (até 7%) e espécies de peroxiacetilnitrato (até 6%). No entanto, as emissões dos monoterpenos mais reativos (α -terpineno, terpinoleno e α -felandreno) foram observadas com mais frequência em produtos de limpeza regulares, resultando em um impacto consideravelmente maior nas concentrações de espécies radicais e poluentes secundários que foram formados após a limpeza. A produção dos poluentes secundários nas emissões dos COVs foi considerada como pouco provável de afetar a saúde de pessoas expostas aos ambientes, porém é importante notar que as composições de produtos de limpeza podem variar e sua composição

influencia diretamente em fatores ambientais para a emissão de COVs e reações subsequentes. Por fim, uma vez que a presença dos monoterpenos está associada ao uso de fragrâncias em produtos de limpeza, os componentes utilizados para sua formulação devem ser considerados, e ainda é necessário que essa preocupação seja estendida para outros produtos de uso doméstico como produtos de cuidados pessoais e lavanderia.

4.2 A INFLUÊNCIA NA SAÚDE HUMANA CAUSADA PELOS COVBs E AMBIENTES COM BAIXA QUALIDADE DO AR INTERNO RELACIONADA AO OZÔNIO

A reação dos terpenos com o ozônio foi abordada por Coleman *et al* (2008) com foco na formação de partículas entre terpenos em produtos domésticos, em que o contato imediato do ozônio com esses compostos produziu uma grande quantidade de partículas. Os experimentos para este estudo foram realizados em uma câmara e após o experimento com a adição do ozônio ao ambiente com os terpenos, uma corrente de ar para simular a constante de troca foi adicionada. A utilização de uma alta constante de troca de ar fez com que a área da superfície das partículas fosse reduzida rapidamente à medida que as partículas foram varridas para fora da câmara, e a nucleação pareceu ocorrer continuamente. Nos experimentos com uma baixa constante de troca de ar, um equilíbrio dinâmico entre formação e crescimento foi observado. Observou-se também que a massa e o rendimento de aerossóis orgânicos secundários aumentaram com o aumento do nível de ozônio para a faixa de níveis de ozônio provavelmente encontrados em ambientes internos usuais. Mais aerossóis orgânicos secundários foram formados por unidade de precursor consumido quando a taxa de troca de ar foi reduzida; e os aerossóis adicionais produzidos podem ser atribuídos a processos de oxidação de segunda geração.

As reações de terpenos com o ozônio para a formação de partículas também foi estudada por Waring (2016). Utilizando o limoneno como componente para ozonólise em ambientes fechados, o autor avaliou a razão da massa de aerossóis orgânicos secundários gerados por terpeno oxidado. Uma vez que o limoneno possui duas ligações insaturadas, a ozonólise pode ocorrer de diversas formas a depender do excesso de concentração do ozônio em

relação ao limoneno e ao tempo de reação disponível para o contato entre os dois componentes. Utilizando a fração de massa de aerossóis formados e a taxa de troca de ar, o modelo proposto pelo autor demonstrou que utilizando a proporção adequada entre o terpeno e a fração de massa de aerossóis formados, é possível prever adequadamente a formação desses aerossóis formados a partir da ozonólise do limoneno em ambientes fechados. A previsão de formação desses AOS além do limoneno, permite o entendimento do comportamento de outros terpenóides envolvendo a reação de ozonólise. A presença de terpenóides ainda é pouco explorada e a proposição de modelos para previsão de formação de aerossóis orgânicos secundários a partir desse grupo de compostos permitirá mensurar qual o seu impacto considerando especificidades de ambientes fechados.

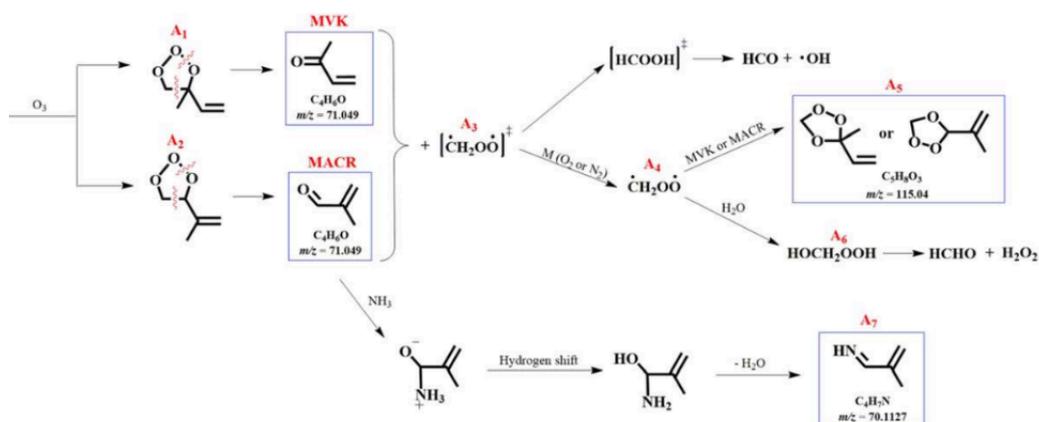
O estudo de Xu *et al* (2022) buscou relacionar os efeitos da ozonólise de terpenos emitidos pela respiração humana. A presença de seres vivos em ambientes fechados afeta diretamente a qualidade de ar em ambientes fechados, uma vez que afeta a presença de ozônio por meio de reações entre os lipídeos presentes na pele, cabelo, componentes emitidos pela respiração e outros compostos como roupas. A reação entre esses compostos de fonte humana e o ozônio é responsável pela produção de carbonil, dicarbonil, hidroxicarbonil e outros, em que a presença de compostos como o carbonil afeta diretamente a saúde humana. Outro importante fator a ser observado é a formação de iminas por meio da reação entre os produtos da ozonólise de lipídeos da pele humana, em que devido à presença da ligação dupla entre o carbono e nitrogênio da imina, são consideradas tóxicas para a qualidade do ar em ambientes fechados. Os autores, a partir da análise dos produtos entre os compostos emitidos pela respiração humana considerando esta como uma mistura entre isopreno, acetona, etanol, metanol e etanol, propuseram possíveis mecanismos de reação com foco na ozonólise do isopreno e α -terpineno. Para essa análise, foram realizados experimentos em uma câmara de reação que tinha como entrada ar sintético e ozônio inicialmente, de forma a construir um ambiente de fundo para a análise. Em seguida, o ar proveniente de uma amostragem de pessoas adultas, entre 24 e 27 anos, sendo homens e duas mulheres, foi adicionado à câmara. Com a adição da amostra do ar

exalado na respiração e focando nas emissões de isopreno e α -terpineno, esses compostos foram detectados em todos os indivíduos e também foram relatados em mais de 96% das pessoas saudáveis, confirmando a presença de terpenos que contribuem para a construção de um modelo real de emissões. A realização desse experimento foi capaz de gerar dados que após a análise, obtiveram diferentes agrupamentos de íons similares utilizando a razão m/z dos compostos identificados em um intervalo de tempo de 160 minutos, um intervalo que permite acompanhar a reação de oxidação dos terpenos observados. Considerando a comparação de quando havia a presença da amostra de ar exalado e ozônio, e após, com a adição do ar exalado, os autores puderam então correlacionar como os agrupamentos de íons semelhantes se posicionaram, ou seja, se ocorreram reações com o ar sintético e ozônio ou com o ar exalado, concluindo que mais de um quarto do total de íons detectados obtidos estavam diretamente relacionados à ozonólise quando o ar exalado foi adicionado.

A etapa seguinte do estudo de Xu et. al (2022), consistia na caracterização do mecanismo de reação de oxidação de dois dos principais terpenos emitidos via respiração, o isopreno e o α -terpineno. Para a proposição desses mecanismos foi considerado um ambiente de alta umidade e baixa concentração de NOx, simulando as condições do ar exalado. Além da presença dos terpenos, foi considerada também a presença do ozônio e do radical hidroxil como oxidantes na presença de amônia, outro componente presente no ar exalado. No mecanismo de reação entre o isopreno e o ozônio, temos a adição do ozônio à ligação dupla do isopreno, gerando um produto muito reativo que rapidamente se converte à metil vinil cetona (MVK), que causa irritação às vias respiratórias e pode gerar aerossóis orgânicos secundários; e a metacroleína (MACR), que é altamente tóxica causando irritações oculares, respiratórias, além do seu potencial carcinogênico e participação na geração do ozônio troposférico. Ainda após a ozonólise do isopreno, um dos seus produtos poderá ser decomposto (Figura 11 - produto A3) por meio de reações com o oxigênio e o nitrogênio presente no ar gerando o radical OH, o qual reage com a metil vinil cetona e a metacroleína, produzindo formaldeído e peróxido de hidrogênio, contribuindo para a presença de ambos

como poluente *indoor*. Outras rotas possíveis são a interação entre a metacroleína com a amônia, gerando iminas e nitrosaminas, que são conhecidas pelo seu potencial mutagênico e carcinogênico.

Figura 11 - Proposta de mecanismo a partir do isopreno para a formação de MKV, MACR e suas reações secundárias para formação de formaldeído e peróxido de hidrogênio (adaptado Xu *et al*, 2022).



Na Figura 12, Xu *et al* (2022) propõe diferentes mecanismos para a ozonólise do α -terpineno, focando na reação do ozônio com os produtos obtidos de acordo com a posição em que ocorre a reação. De acordo com as reações apresentadas de ozonólise, as reações do α -terpineno com o ozônio passam pela produção de hidroperóxidos e suas reações consequentes com os radicais hidroxil e peróxidos. Para a formação do 3-carbonil butiraldeído, temos o processo de ozonólise nos carbonos de posição 3,4 do α -terpineno, produzindo esse composto que semelhante a outros aldeídos, apresenta riscos à saúde como irritações no trato respiratório, causando sufocamento e queimação, além de irritação ocular e cutânea e em casos de inalação prolongada, afeta o sistema nervoso central causando tontura, náuseas e dor de cabeça. A partir da presença do 3-carbonil butiraldeído, associada à presença de amônia, também podem ser produzidas iminas C4 e C5, que têm efeitos importantes na saúde humana conforme apresentado anteriormente. Partindo da reação de ozonólise do α -terpineno nos carbonos 1,2, temos como principais produtos a acetona, que possui efeitos de irritação respiratória leve a

curto prazo e severa em exposições prolongadas, além de aldeídos insaturados e iminas C7.

Os autores a partir da análise dos componentes emitidos considerando a reação entre os terpenos citados e o ozônio, mostram que, apesar de ser uma fonte considerada não relevante na qualidade de ar interno, a quantidade de compostos emitidos pela respiração humana como compostos carbonílicos (cetonas e aldeídos tóxicos como a 3,4-di-hidroxi-2-butanona, metil vinil cetona, 3-carbonil butiraldeído e formaldeído) e compostos orgânicos contendo nitrogênio, demonstrando que a presença humana representa uma fonte considerável quando se trata de poluentes do ar em ambientes fechados. Além disso, os produtos detectados neste estudo sugerem que a presença humana pode agravar adicionalmente a qualidade do ar interno por meio de reações dos oxidantes mais comuns do ar interno (como O_3 e $\bullet OH$) e potencialmente NO_2 e NO_3 com COVs emitidos na respiração exalada. Os resultados desta pesquisa indicam uma variável importante para ambientes fechados nos quais existe a presença de várias pessoas, durante reuniões ou aulas escolares, por exemplo.

A concentração de compostos orgânicos voláteis, especificamente da classe dos terpenos e terpenóides em ambientes fechados são geralmente muito baixas para causar irritação sensorial nos olhos e vias aéreas com base em limiares estimados para irritação sensorial. Além disso, efeitos nos pulmões, por exemplo, efeitos inflamatórios, não foram comprovados em concentrações relevantes em ambientes fechados. Considerando ambientes fechados ricos em ozônio e a ozonólise de terpenos, com foco no limoneno, Wolkoff (2010) estudou possíveis efeitos na saúde humana dos produtos resultantes dessas reações a partir da exposição de ratos a produtos de reações iniciadas por ozônio com o limoneno. O estudo indicou que não foram encontrados sinais de acúmulo dos produtos nas vias respiratórias, porém foi possível notar que houve uma maior irritação sensorial quando a umidade relativa era baixa comparada à umidade relativa normal. Esse efeito pode ser atribuído à formação de espécies menos irritantes, uma membrana mucosa mais estável, um filme lacrimal mais estável ou ao efeito da umidade como

interferente que desfavorece a formação de compostos reativos e consequentemente, de seus produtos secundários.

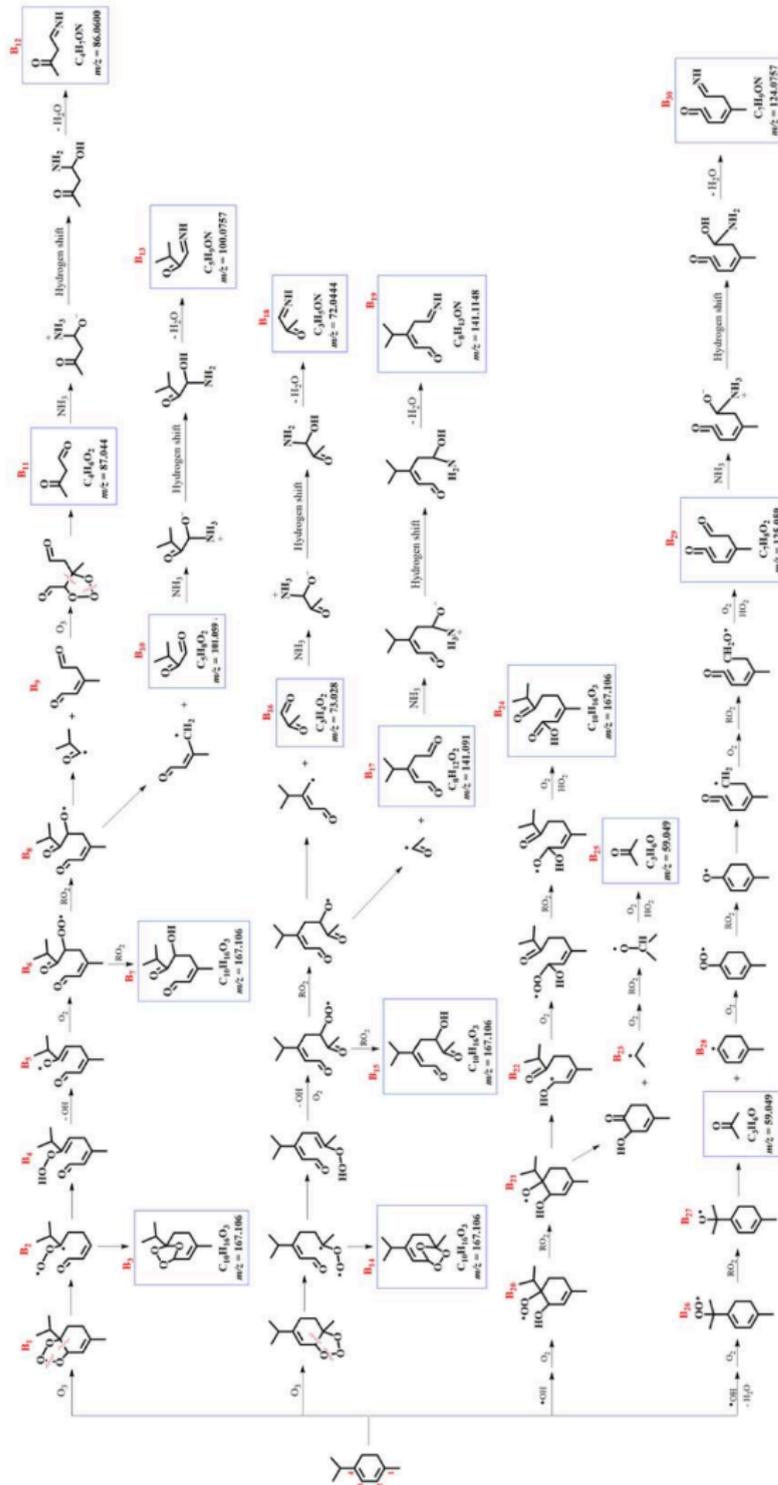


Figura 12 - Tentativa de mecanismo de reação para a ozonólise do α -terpineno (XU, *et al*, 2022).

Os compostos orgânicos voláteis de origem biogênica como um componente majoritário quando se trata de emissões de COV para a atmosfera ainda são pouco explorados. Devido à diversidade tanto dos componentes quanto à complexidade que envolve seus emissores, ainda existem muitas variáveis a serem consideradas para um entendimento eficiente em relação às suas interações com a atmosfera e proposições de mecanismos de reação, como, por exemplo, questões climáticas e a ação antropogênica como emissão de novos poluentes na atmosfera. Além disso, a presença de ozônio como um oxidante importante nas reações com terpenos indica a formação de diversos produtos secundários, por exemplo o formaldeído em ambientes fechados. Enfim, os efeitos da presença desses compostos em ambientes fechados é um assunto ainda mais recente e considerando o tempo que estamos expostos a ambientes fechados, a produção de poluentes secundários a partir de terpenos se torna ainda mais preocupante pelo fator de exposição e o conhecimento limitado sobre a química do ar interior em relação aos COVs biogênicos como poluentes.

5 CONCLUSÃO

A revisão desenvolvida observou as influências dos compostos orgânicos voláteis biogênicos na qualidade interna do ar nos diversos artigos analisados, com foco nos compostos da classe dos terpenos. Deste modo, foi possível entender como os principais compostos encontrados do grupo dos terpenos interferem em ambientes internos associando seus produtos com a presença de oxidantes como o ozônio e a influência que estes causam à saúde humana.

Os terpenos como compostos orgânicos voláteis biogênicos podem ser encontrados em ambientes fechados a partir de fontes diversas como, por exemplo, a partir de emissões por produtos de limpeza, materiais de decoração e a própria respiração exalada por seres humanos em ambientes fechados. Temos uma diversidade de produtos que podem ser obtidos através da ozonólise desses terpenos, estes sendo principalmente o limoneno, α -terpineno e o isopreno. A presença dos COVBs em ambientes fechados, sejam eles residências, escritórios, veículos ou qualquer ambiente com baixa troca de ar, está principalmente associada a produtos com presença de óleos essenciais e solventes, como odorizadores de ar e produtos para limpeza com presença de óleos. A concentração desses compostos em ambientes pode variar em decorrência de vários parâmetros como, por exemplo, a taxa de troca de ar, que envolve a adição de compostos do ar do ambiente aberto ao ambiente fechado e a taxa de mistura entre eles. A troca de ar e o próprio ambiente são fontes de oxidantes, o principal sendo o ozônio, sendo este também associado a presença do radical hidroxil em ambientes fechados. A presença de dióxido de nitrogênio, um poluente que assim como o ozônio é de extrema importância para a qualidade do ar, é outro fator importante na oxidação de terpenos pois representa a possibilidade de competição entre oxidantes que depende da concentração majoritária dos mesmos.

Os estudos apresentados neste trabalho focam principalmente na possibilidade de formação de produtos após a ozonólise dos terpenos e ainda, na geração de produtos secundários ou terciários que dependem de variáveis do ambiente, como a presença de radicais hidroxil. Também é importante notar a preocupação crescente com a possibilidade de formação de aerossóis secundários quando tratamos de reações entre terpenos e ozônio, uma vez

que estas podem formar partículas que atuam como centros para nucleação, formando as partículas ultrafinas. As partículas ultrafinas formadas nesse caso são aglomeradas, formando os aerossóis orgânicos secundários, que possuem uma composição complexa a depender de parâmetros como a concentração dos reagentes e oxidantes. Sua composição ainda poderá depender de parâmetros do meio ambiente, gerando por fim partículas que podem ser comparadas ao material particulado de menor diâmetro, logo indicando que possíveis riscos à saúde que os AOS possuem podem estar sendo negligenciados. A presença de terpenos em ambientes que podem ser comumente alvos de baixa ventilação como automóveis ou apartamentos do tipo estúdio associados à presença de terpenos pelo uso de odorizadores também é um tema abordado pelas pesquisas neste trabalho. Uma vez que produtos que utilizam óleos essenciais sejam por questão da construção de uma ambientação desejada ou pelo uso como produto de limpeza mostra que, quando a presença de terpenos em ambientes fechados é associada a baixa troca de ar, a concentração de seus produtos primários de oxidação como o d-limoneno pode ser aumentada em até 30 vezes em comparação à quando não existe a presença dessas fontes de terpenos. Por fim, os efeitos dessas reações podem ser resumidos na presença de poluentes secundários derivados das reações de oxidação de terpenos, porém os mecanismos para essas reações ainda são alvos de pesquisa. Apesar disso, pela qualidade do ar interior ser um tópico em evidência, novas pesquisas que identifiquem as consequências da exposição direta tanto dos terpenos quanto dos seus produtos de oxidação, produtos secundários e formação de novas partículas ainda devem ser avaliados. A indicação de correlações entre problemas respiratórios e estresse em tecidos sensíveis se mostraram um início das pesquisas relativas aos possíveis perigos de exposição e ainda deverão ser aprofundadas para trabalhos futuros, assim como a construção de mecanismos de reação que serão capazes de guiar as causas que envolvem os produtos de oxidação de terpenos em ambientes fechados.

6 REFERÊNCIAS

AKRITIDIS, D.; KATRAGKOU, E.; ZANIS, P.; PYTHAROULIS, I.; MELAS, D.; FLEMMING, J.; INNESS, A.; CLARK, H.; PLU, M.; ESKES, H. A deep stratosphere-to-troposphere ozone transport event over Europe simulated in CAMS global and regional forecast systems: Analysis and evaluation. 2018.

AKRITIDIS, D.; POZZER, A.; ZANIS, P.; TYRLIS, E.; ŠKERLAK, B.; SPRENGER, M.; LELIEVELD, J. On the role of tropopause folds in summertime tropospheric ozone over the eastern Mediterranean and the Middle East. 2016.

ALICKE, B.; PLATT, U.; STUTZ, J. Impact of nitrous acid photolysis on the total hydroxyl radical budget during the Limitation of Oxidant Production/Pianura Padana Produzione di Ozono study in Milan. Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2002.

ARTAXO, P.; RIZZO, L. V.; PAIXÃO, M.; LUCCA, S.; OLIVEIRA, P. H.; LARA, L. L.; WIEDEMANN, K. R.; ANDREAE, M. O.; HOLBEN, B.; SCHAFER, J.; CORREIA, A. L.; PAULIQUEVIS, T. M. Partículas de Aerossóis na Amazônia: Composição, Papel no Balanço de Radiação, Formação de Nuvem e Ciclos de Nutrientes. 2009.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric environment, 34(12-14), 2063-2101. 2000.

ATKINSON, R., AREY, J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. Chem. Rev. 2003.

AQUINO, C. A. B. Identificação de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) emitidos por Florestas na Região Amazônica. 89f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física e Meio Ambiente) – Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá. 2006.

AQLI - The Air Quality Life Index. Annual Update. 2021.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2005.

BRASIL. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Poluentes. 2013. Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/#:~:text=Sob%20a%20denomina%C3%A7%C3%A3o%20geral%20de,causa%20de%20seu%20pequeno%20tamanho>>.

BRASIL. IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Protocolo de Montreal. 2025. Disponível em <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/emissoes-e-residuos/emissoes/protocolo-de-montreal>>

BRASIL. MMA - Ministério do Meio Ambiente. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. O que é o CONAMA? 2023. Disponível em <<https://conama.mma.gov.br/o-que-e-o-conama>>.

BRASIL. MMA - Ministério do Meio Ambiente. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 382, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Brasília, DF.

BRASIL. MMA - Ministério do Meio Ambiente. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. Brasília, DF.

BRASIL. MMA - Ministério do Meio Ambiente. Poluentes atmosféricos. 2024. Disponível em <<https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosfera%C3%A9ricos.html>>

CHIARELLI ,P. S.; PEREIRA, L. A. A.; SALDIVA, P. H. N. *et al. The association between air pollution and blood pressure in traffic controllers in Santo André, São Paulo, Brazil.* 2011.

CHUNG, M.; CHENG, S.; LIN, C.; CHANG, S. Profiling of volatile compounds from five interior decoration timbers in Taiwan using TD/GC–MS/FID. *Journal of Wood Science*, 64:823–835. 2018.

COLEMAN, B. K.; LUNDEN, M. M.; DESTAILLATS, H.; NAZAROFF, W. W. Secondary organic aerosol from ozone-initiated reactions with terpene-rich household products. *Atmospheric Environment* 42, 8234–8245. 2008.

CURTIUS, J., HEINRITZI, M., BECK, L.J. et al. Isoprene nitrates drive new particle formation in Amazon's upper troposphere. *Nature* 636, 124–130. 2024.

DELMAS, R.; MÉGIE, G. *Physique et chimie de l'atmosphère: 2e édition*. Belin. 2015.

DIAS, A. A. C. *A atmosfera terrestre: composição e estrutura*. Caderno de Física da Universidade Estadual de Feira de Santana 05. 2007.

Duan, C., Liao, H., Wang, K., Ren, Y., 2023. The research hotspots and trends of volatile organic compound emissions from anthropogenic and natural sources: A systematic quantitative review.

ESTADÃO. 60% dos paulistas vivem em área saturada de poluição veicular. 2009. Disponível em <https://www.estadao.com.br/brasil/60-dos-paulistas-vivem-em-area-saturada-de-poluicao-veicular/?srsltid=AfmBOogCImGeOAGux4uOv3yd9RbW-FNyBeae-BjBJap8lsToyQ0ucSG>

EPA - Environmental Protection Agency. *Indoor Air Quality*. 2022.

FAKIH, M. *Étude de la réactivité atmosphérique des produits de première génération d'oxydation des monoterpènes*. UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE. 2024.

FAKIH, M.; ROTH, E.; GATARD, S. et al. Gas-phase UV absorption spectra of a series of terpenic oxygenated VOC: Nopinone, Myrtenal, Ketolimonene, Limononaldehyde and Caronaldehyde. *Chemical Physics Letters* 803 139832. 2022.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. *MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR: AS CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS INALÁVEIS (PM-10) NA REGIÃO METROPOLITANA DE BELO HORIZONTE ENTRE 1995 E 2002*. Belo Horizonte. 2003.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte Período de 2001 a 2002. Belo Horizonte. 2003.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte Período de 2003 a 2004. Belo Horizonte. 2005.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte em 2005. Belo Horizonte. 2006.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte em 2006. Belo Horizonte. 2007.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte em 2007. Belo Horizonte. 2008.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte em 2009. Belo Horizonte. 2010.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte no Ano Base de 2011 - Relatório Técnico. Belo Horizonte. 2013.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte no Ano de 2012 - Relatório Técnico. Belo Horizonte. 2015.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte no Ano Base de 2013 - Relatório Técnico. Belo Horizonte. 2016.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte no Ano Base de 2014 - Relatório Técnico. Belo Horizonte. 2023.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Monitoramento da Qualidade do Ar de Minas Gerais Ano Base – 2015. Belo Horizonte. 2023.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Relatório Anual da Qualidade do Ar de Minas Gerais Ano Base – 2016. Belo Horizonte. 2024.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr, J. N. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications. Elsevier. 1999.

FITZKY, A. C.; SANDÉN, H.; KARL, T.; FARES, S.; CALFAPIETRA, C.; GROTE, R.; REWALD, B. The interplay between ozone and urban vegetation–BVOC emissions, ozone deposition and tree ecophysiology. *Frontiers in Forests and Global Change*, 2, 50. 2019.

FRANÇA. Ministère de l'Ecologie. CITEPA . Les émissions de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques en France, depuis 1990 à 2022. 2022.

FROTA, E. B e VASCONCELOS, N. M. S. Química Ambiental. 2a Edição. Fortaleza: Universidade Estadual do Ceará. 2019.

FUCHS, H.; HOFZUMAHAUS, A.; ROHRER, F.; BOHN, B.; BRAUERS, T.; DORN, H. P. et al. Experimental evidence for efficient hydroxyl radical regeneration in isoprene oxidation. *Nature Geoscience*. 2013.

GRIRA, A. Atmospheric degradation of Oxygenated Volatile Organic Compounds. Université de Rennes. 2021.

GUENTHER. A.; HEWITT, C.N.; ERICKSON, D. et al. A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873-8892. 1995.

GUENTHER, A. B.; JIANG, X.; HEALD, C. L.; SAKULYANONTVITTAYA, T.; DUHL, T.; EMMONS, L. K.; WANG, X. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature Version 2.1 (MEGAN2.1): An Extended and Updated Framework for Modeling Biogenic Emissions. *Geosci. Model Dev.*, 5, 1471-1492. 2012.

GUICHERIT, R.; ROEMER, M. Tropospheric ozone trends. *Chemosphere - Global Change Science*. 2000.

HANSEN, C.; LUBEN, T. J.; SACKS J. D.; OLSHAN, A.; JEFFRAY, S.; STRADER, L.; PERREAULT, S. The Effect of Ambient Air Pollution on Sperm Quality. *Environmental Health Perspectives*. 2010.

HARDING-SMITH, E; SHAW, D. R; SHAW, M; DILLON, D. J; CARSLAW, N. Does green mean clean? Volatile organic emissions from regular versus green cleaning products. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 26, 436. 2024.

HEWITT, C. N.; JACKSON, A. V. Atmospheric science for environmental scientists. 2019.

HOLLOWAY, A. M.; WAYNE, R. P. Atmospheric chemistry. Royal Society of Chemistry. 2015.

HUANG, G.; LIU, J.; WEI, J. Ambient Ozone, PM1 and Female Lung Cancer Incidence in 436 Chinese Counties. *Int J Environ Res Public Health*. 2021.

HUANG, G.; BROOK, R.; CRIPPA, M.; JANSSENS-MAENHOUT, G.; SCHIEBERLE, C.; DORE, C.; GUIZZARDI, D.; MUNTEAN, M.; SCHAAF, E.; FRIEDRICH, R. Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: A global gridded data set for 1970-2012. 2017.

HUBBELL, B. J.; HALLBERG, A.; MCCUBBIN, D. R.; POST, E. Health-related benefits of attaining the 8-hr ozone standard. *Environ. Health Perspect* 113:73–82. 2005.

JARDIM, W. F. A evolução da atmosfera terrestre. *Química Atmosférica. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*. 2001.

JUNK, W. J.; OHLY, J. J.; PIEDADE, M. T. F.; SOARES, M. G. M. The Central Amazon Floodplain: Actual Use and Options for a Sustainable Management, 584 pp., Backhuys, Leiden, Netherlands. 2000.

KABIRIKOPAEI, A.; LAU, J.; NORD, J.; BOVAIRD, J. Identifying the K-12 classrooms' indoor air quality factors that affect student academic performance. 2021.

KARL, T. e GUENTHER, A. Atmospheric variability of biogenic VOCs in the surface layer measured by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 239, 77–86. 2004.

KAMMER J.; FLAUD, P.-M.; CHAZEUBENY, A.; CIURARU, R.; LE MÉNACH, K.; GENESTE, E.; BUDZINSKI, H.; BONNEFOND, J.M.; LAMAUD, E.; Perraudin, et al. Biogenic volatile organic compounds (BVOCs) reactivity related to new particle formation (NPF) over the Landes forest. *Atmospheric Research*. 2020.

KELLELMEIER, J.; KUHN, U.; WOLF, A.; ANDREAE, M.O.; CICCIOLO, P.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; GUENTHER, A.; GREENBERG, J.; VASCONCELLOS, P.C.; OLIVA, T.; TAVARES, T.; ARTAXO, P. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmospheric Environment*. 2000.

KESSELMEIER, J. C. Natural volatile organic compound emissions from plants and their roles in oxidant balance and particle formation, 183-206. 2009.

KHANIABADI, Y. O.; GHOLAMREZA, G.; DARYANOOSH, S. M.; BORGINI, A.; TITTARELLI, A.; MARCO, A. Exposure to PM₁₀, NO₂, and O₃ and impacts on human health. *Environ Sci Pollut Res Int* . 2017.

KIM, P.; LEE, A.; SHIN, J. et al. Determination of terpene levels after the use of essential oil diffusers in vehicles and studio apartments using passive sampling. *Science of the Total Environment*. 2023.

MACHADO, L. A. T.; UNFER, G. R.; BRILL, S. et al. Frequent rainfall-induced new particle formation within the canopy in the Amazon rainforest. 2024

MANAHAN, S. E. *Environmental chemistry*. 7a Edição. EUA. 2000.

MCDUFFIE, E. E.; SMITH, S. J.; O'ROURKE, P.; TIBREWAL, K.; VENKATARAMAN, C.; MARAIS, E. A.; ZHENG, B.; CRIPPA, M.; BRAUER, M.; MARTIN, R. V. A global anthropogenic emission inventory of atmospheric pollutants from sector- and fuel-specific sources (1970–2017): an application of the Community Emissions Data System (CEDs). 2020.

MERMET, K.; SAUVAGE, S.; DUSANTER, S.; SALAMEH, T.; LÉONARDIS, T.; FLAUD, P.-M.; PERRAUDIN, É.; VILLENAVE, É.; LOCOGE, N. Optimization of a gas chromatographic unit for measuring biogenic volatile organic compounds in ambient air. *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 6153–6171. 2019.

MORRISON, R. T., e BOYD, R. N. *Química Orgânica*. 6ª Edição. Editora Pearson, 2010.

MOZETO, A. A. *Química Atmosférica: A Química sobre nossas Cabeças*. Química Atmosférica. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. 2001.

MUILU-MÄKELÄ, R.; KILPELÄINEN, P.; KITUNEN, V.; HARJU, A.; VENÄLÄINEN, M.; SARJALA, T. Indoor storage time affects the quality and quantity of volatile monoterpenes emitted from softwood timber. *Holzforschung*, vol. 75, no. 10, pp. 945-956. 2021.

MYHRE, G.; SHINDELL, D.; BRÉON, F.-M.; et al. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2013.

NAÇÕES UNIDAS. United Nations Environment Programme (2024). *Emissions Gap Report 2024: No more hot air ... please! With a massive gap between rhetoric and reality, countries draft new climate commitments*. Nairobi. 2024.

NG, S. K. W.; LOH, C.; LIN, C.; BOOTH, V.; CHAN, J. W. M.; YIP, A. C. K.; LI, Y.; LAU, A. K. H. Policy change driven by an AIS-assisted marine emission inventory in Hong Kong and the Pearl River Delta. 2013.

OLSSON, D.; MOGREN, I.; FORSBERG, B. Air pollution exposure in early pregnancy and adverse pregnancy outcomes: a register-based cohort study. *BMJ Open*. 2013.

OMS - Organisation mondiale de la Santé. Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air : particules (PM_{2,5} et PM₁₀), ozone, dioxyde d'azote, dioxyde de soufre et monoxyde de carbone : résumé d'orientation. 2021.

PAULIQUEVIS, T.; ARTAXO, P.; OLIVEIRA, P. H.; PAIXÃO, M. O papel das partículas de aerossol no funcionamento do ecossistema amazônico. *Cienc Cult*, 59(3), 48-50. 2007.

PAULSON, S. E., CHUNG, M. Y., & HASSON, A. S. OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry*. 1999.

PEÑUELAS, L. Complexity of factors driving VOC emissions from plants. 2001.

PIRES, J.M. Tipos de vegetação da Amazônia. *Publ. Avul. Mus. Paraense E. Goeldi*, 20,179-202. 1973.

PIRES, J.M. e PRANCE, G. T. The vegetation types of the Brazilian Amazon. In: G.T. Prance and T.E. Lovejoy (eds.) *Amazon: Key Environments*. Pergamon Press. London. 109- 145. 1985.

RAKOV, V. A., & UMAN, M. A. *Lightning: Physics and Effects*. Cambridge University Press. 2003.

REI, F. C. F.; FARIAS, V. C. 30 anos do Protocolo de Montreal: uma história de sucesso no Direito Ambiental Internacional. *Revista de Direito Internacional*, Brasília, v. 14, n. 3, p. 161-180. 2017.

REN, X.; BRUNE, W. H.; OLIGER, A.; METCALF, A. R.; SIMPAS, J. B.; SHIRLEY, T. et al. OH, HO₂, and OH reactivity during the PMTACS–NY Whiteface Mountain 2002 campaign: Observations and model comparison. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D10). 2006.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. New York: John Wiley & Sons. 1998.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, in: John Wiley & Sons. 2016.

SHEN, J.; RUSSELL, D. M.; DEVIVO, J. et al. New particle formation from isoprene under upper-tropospheric conditions. *Nature* 636, 115–123. 2024.

SCHIRMER, W.N.; QUADROS, M.E. Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano. *REVSAU*, Piracicaba – SP, v.5, n.1, p.25-42. 2010.

SILVA, C. N.; LOBATO, A. C.; LAGO, R. M.; et al. Ensinando a Química do Efeito Estufa no Ensino Médio: Possibilidades e Limites. *Química Nova na Escola*. Vol. 31, N° 4. 2009.

SIMON, P. C. e BERTAUX, J.L. *Composition and Temperature Measurements with a Spectral Camera in the Middle Atmosphere and Thermosphere*. 1986.

SINDELAROVA, K.; GRANIER, C.; BOUARAR, I.; GUENTHER, A.; TILMES, S.; STAVRAKOU, T.; MÜLLER, J.F.; KUHN, U.; STEFANI, P.; KNORR, W. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. 2014.

SINGER, B. C.; DESTAILLATS, H.; HODGSON, A. T.; NAZAROFF, W. W. Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids. *Indoor Air*. 2006.

SINGER, B. C., et al. Indoor secondary pollutants from cleaning products and air fresheners. *Atmospheric Environment*. 2006.

SLANINA, S. *Ozone in Troposphere and Stratosphere: Photo Oxidant Formation (smog), Greenhouse Effect and the Antarctic Ozone Hole*. 2008.

SLEIMAN C. Réactivité chimique en phase gazeuse de molécules organiques d'intérêt atmosphérique et astrophysique. Institut de Physique de Rennes. 2014.

STONE, D.; WHALLEY, L.K.; HEARD, D. E. Tropospheric OH and HO₂ radicals: Field measurements and model comparisons. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6348–6404. 2012.

TAVARES, J.P.N. Interaction between vegetation and the atmosphere in cloud and rain formation in the Amazon: a review. *Estud. av.*, São Paulo , v. 26, n. 74, 2012.

THOLL, D. Terpene synthases and the regulation, diversity and biological roles of terpene metabolism. *Current opinion in plant biology*, 9(3), 297-304. 2006.

VAREJÃO-SILVA, M. A. *Meteorologia e climatologia*. 2a Edição. Recife. 2006.

VIANELLO, R. L; ALVES, A. R. *Meteorologia básica e aplicações*. 2ª Edição. Universidade Federal de Viçosa. 2012.

SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. M. Química da atmosfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações. *TECNOLÓGICA*, Santa Cruz do Sul, v. 12 n. 2, p. 37-46, jul./dez. 2008.

WARING, M. S. Secondary organic aerosol formation by limonene ozonolysis: Parameterizing multi-generational chemistry in ozone- and residence time-limited indoor environments. *Atmospheric Environment* 144, 79e86. 2016.

WESCHLER C. J.; SHIELDS H. C. The influence of ventilation on reactions among indoor pollutants: modeling and experimental observations. *Indoor Air* 10(2):92–100. 2000.

WESCHLER, C. J. Ozone's Impact on Public Health: Contributions from Indoor Exposures to Ozone and Products of Ozone-Initiated Chemistry. *Environmental Health Perspectives*. 2006.

WHO - World Health Organization. *World health statistics 2024: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals*. 2024.

WOLKOFF, P. Ocular discomfort by environmental and personal risk factors altering the precorneal tear film. *Toxicol. Lett.* 199, 203–212. 2010.

WYCHE, K. P.; BLAKE, R. S.; WILLIS, K.A.; MONKS, P. S.; ELLIS, A. M. Differentiation of isobaric compounds using chemical ionization reaction mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19, 3356–3362. 2005.

XU, X.; HA, S. U.; BASNET, R. A Review of Epidemiological Research on Adverse Neurological Effects of Exposure to Ambient Air Pollution *Front Public Health*. 2016.

XU, L.; TSONA, N. T.; YOU, B. et al. NO_x enhances secondary organic aerosol formation from nighttime γ -terpinene ozonolysis. *Atmospheric Environment* Volume 225, 117375. 2020.

XU, X.; PANG, H.; LIU, C. et al. Real-time measurements of product compounds formed through the reaction of ozone with breath exhaled VOCs. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 24, 2237. 2022.

YANG, Y.; WANG, Y.; HUANG, W. et al. Parameterized atmospheric oxidation capacity and speciated OH reactivity over a suburban site in the North China Plain: A comparative study between summer and winter. 2021.

ZHANG, Y. P.; HOPKE, P. K.; MANDIN C. *Handbook of Indoor Air Quality*. Editora Springer. 2022.

ZHAO, D. F.; KAMINSKI, M.; SCHLAG, P. et al. Secondary organic aerosol formation from hydroxyl radical oxidation and ozonolysis of monoterpenes. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 991–1012. 2015.