



Conhecendo as diferentes faces do ozônio

KNOWING THE DIFFERENT FACES OF OZONE

ANA LETÍCIA CAMPOS YAMAMOTO¹, MICHELLE SIMÕES REBOITA², MARCELO DE PAULA CORRÊA³

1 - DOUTORANDA EM MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS PELA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, ITAJUBÁ, MG, BRASIL.

2 - PROFESSORA ASSOCIADA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, ITAJUBÁ, MG, BRASIL.

3 - PROFESSOR ASSOCIADO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, ITAJUBÁ, MG, BRASIL.

E-MAIL: ANALETICIACY@UNIFEI.EDU.BR, REBOITA@UNIFEI.EDU.BR, MPCORREA@UNIFEI.EDU.BR

Abstract: Ozone (O_3) is a gas that exists in two layers of the Earth's atmosphere: troposphere (altitude 0-15 km), a layer that contains 75% of all gases in the atmosphere, and the stratosphere that extends from 15 to 50 km of altitude. The O_3 formation and its impacts on human health are different in these layers: while tropospheric O_3 is harmful to health, stratospheric O_3 has an indirect beneficial effect. This literature review describes the process of O_3 formation in each atmospheric layer and the impact on human health. In addition, it provides information on ozone layer depletion ("ozone hole") through an updated literature review.

Resumo: O ozônio (O_3) é um gás presente em duas camadas da atmosfera terrestre: na troposfera (altura 0-15 km), camada que contém 75% do volume total de gases presentes na atmosfera, e na estratosfera, camada que se estende entre 15 e 50 km de altitude. O processo de formação do O_3 em cada uma dessas camadas é diferente, bem como os impactos na saúde humana: enquanto o O_3 troposférico é deletério à saúde, o estratosférico tem um efeito indireto benéfico. A fim de contribuir para a disseminação do conhecimento sobre o O_3 , aqui é descrito, por meio de uma revisão atualizada da literatura, o processo de formação do O_3 em cada camada atmosférica, seu impacto na saúde humana e, também, os fatores que causam a depleção da camada de ozônio.

Citation/Citação: Yamamoto, A. L. C. Reboita, M. S., & Corrêa, M. P. (2021). Conhecendo as diferentes faces do ozônio. *Terraê Didática*, 17(Publ. Contínua), 1-11, e021036. doi: 10.20396/td.v17i00.8666858.

Keywords: Ozone hole, Montreal Protocol, Total ozone content, Ultraviolet radiation.

Palavras-chave: Buraco na camada de ozônio, Protocolo de Montreal, Conteúdo total de ozônio, Radiação ultravioleta.

Manuscript/Manuscrito:

Received/Recebido: 01/09/2021

Revised/Corrigido: 22/09/2021

Accepted/Aceito: 04/10/2021



Introdução

O ozônio (O_3) é um gás incolor constituído por três átomos de oxigênio (O) e descoberto em laboratório por Christian Friedrich Schönbein em meados do século XIX (Wallace & Hobbs, 2007). O nome ozônio tem origem da palavra grega *ozein*, que significa cheiro, e foi primeiramente detectado por Schönbein, após perceber que as descargas elétricas provenientes de tempestades possuíam um cheiro e, tal cheiro, era em decorrência da presença de O_3 (Rubin, 2001).

Na atmosfera, o O_3 está presente em duas camadas: na troposfera, camada que se estende da superfície até cerca de 15 km de altura, e na estratosfera, camada entre 15 e 50 km de altura. Devido à sua baixa concentração (inferior a 0,00001% do volume total dos gases que compõem a atmosfera), o O_3 é considerado um gás traço e com concentração variável (Ynoue et al., 2017).

O O_3 se forma por processos químicos distintos na troposfera e estratosfera (Krupa & Manning, 1988) e, nessas camadas, exerce influência distin-

ta nos organismos vivos da superfície do planeta. Na troposfera, próximo ao solo, é considerado um poluente, responsável por ocasionar efeitos danosos nos seres humanos, animais e materiais (Crutzen, 1988, Rim et al., 2016). Por outro lado, na estratosfera, tem a propriedade de absorver a radiação ultravioleta nociva aos seres vivos (Van der Leun, 2004).

O O_3 é empregado em diversas áreas. Por exemplo, na área da saúde é utilizado como antimicrobiano em processos de esterilização de água (Umar et al., 2013) e equipamentos médicos (Thill & Spaltenstein, 2019). Na aquicultura, é usado como desinfetante a fim de remover carbono orgânico, turbidez, algas e odor da água (Gonçalves & Gagnon, 2011). Já na indústria alimentícia, é aplicado no processamento de grãos (Tiwari et al., 2010) e na preservação de alimentos (Pandiselvam et al., 2019).

Uma vez que o O_3 presente na atmosfera pode desencadear efeitos benéficos e maléficis à biosfera, por isso o título "diferentes faces do ozônio", essa

revisão da literatura tem como objetivo descrever o processo de formação do O₃ na troposfera e estratosfera, o impacto na saúde humana e a depleção da camada de ozônio.

Ozônio Troposférico

Formação

O O₃ presente na troposfera corresponde a cerca de 10 a 15% da concentração total encontrada na atmosfera (Crutzen, 1988) (Fig. 1). É considerado um dos poluentes responsáveis pela diminuição da qualidade do ar em áreas urbanas e o principal impulsionador de processos fotoquímicos que desencadeiam a reciclagem de diversos gases emitidos na atmosfera (Liu et al., 1980).

O O₃ troposférico é formado por reações fotoquímicas entre óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COV) na presença de radiação solar. Tais precursores são emitidos a partir de escapamentos de veículos, emissões de fábricas e solventes químicos, ou a partir de fontes naturais, envolvendo emissões da vegetação, micro-organismos, animais ou queima de biomassa (Nuvolone et al., 2018). Como o O₃ é decorrente de combinações entre gases, é considerado um poluidor secundário (Doherty, 2015). O NO_x é a denominação dada aos óxidos de nitrogênio, como o óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), e é definido como um composto químico de oxigênio e nitrogênio (EEA, 2021). O CO é um gás altamente tóxico emitido, principalmente, por motores de veículos. Já os COV são compostos que apresentam alta pressão de vapor e baixa solubilidade em água, utilizados na fabricação de tintas, produtos farmacêuticos e refrigerantes (EPA, 2021a).

Embora a formação do O₃ envolva uma série de reações químicas complexas, tais reações podem ser sintetizadas pelas equações 1 e 2 na Figura 2. O monóxido de carbono ou COV reagem e formam o radical hidroxila (OH) ou hidroperoxila (HO₂), que, por conseguinte, reagem com o NO para formar o NO₂. O NO₂ é então fotodissociado em presença de radiação (hν) de comprimentos de onda inferior a 430 nm (Finlayson-Pitts & Pitts, 1993), conforme a equação 1:

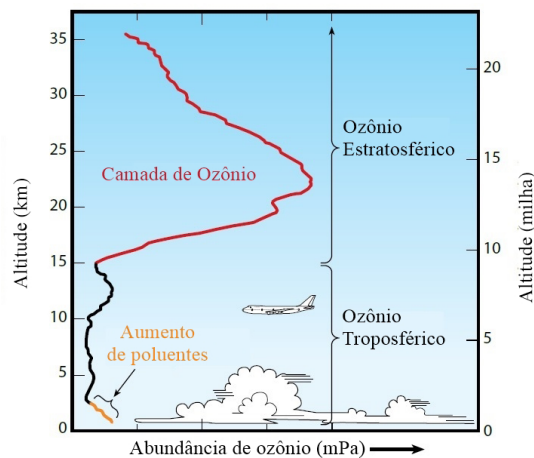
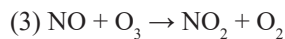


Figura 1. Perfil vertical do O₃ na atmosfera. Fonte: Adaptado de Salawitch et al. (2019)

O átomo de oxigênio (O), resultante da reação mostrada na equação 1, reage, por sua vez, com o oxigênio molecular (O₂), na presença de uma terceira molécula (M), formando assim a molécula de ozônio (O₃) (Eq. 2).



O NO resultante da equação 1, reage rapidamente com o O₃ para formar uma molécula de NO₂ e O₂ (Eq. 3), dando continuidade ao ciclo.



A produção e a concentração de O₃ é regida tanto por condições meteorológicas, como velocidade e direção do vento, temperatura do ar e radiação solar (Santos et al., 2018), quanto pela localização de fontes de emissão de poluentes precursores (Liu et al., 2020). Esses fatores fazem com que haja variabilidade espacial e temporal, tanto na produção como na concentração do gás na atmosfera.

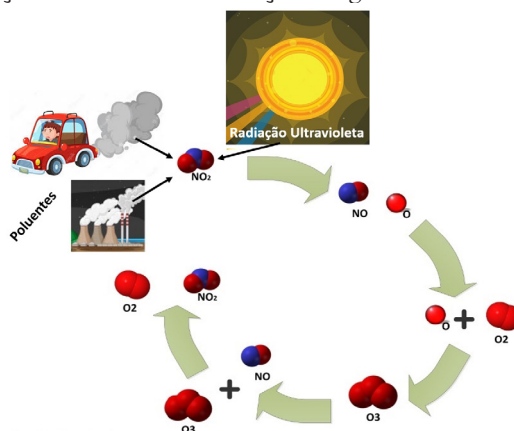


Figura 2. Representação esquemática das reações químicas de formação do ozônio troposférico. Elaborada pelos autores

Os níveis de O_3 tendem a ser maiores nos centros urbanos (Andrade et al., 2012) e ao longo do dia, devido à presença de radiação solar (Pudasainee et al., 2006). Por outro lado, a velocidade e direção do vento favorecem a dispersão desse poluente na atmosfera (Gorai et al., 2014).

Na troposfera, o O_3 tem um tempo de vida de horas a várias semanas (Doherty, 2015). Dessa forma, em condições geográficas e meteorológicas propícias, pode ser transportado a longas distâncias do local onde foi produzido (Sudo & Akimoto, 2007). Além disso, a troposfera pode receber O_3 estratosférico, o que pode aumentar ainda mais a concentração de O_3 na baixa atmosfera.

Smog fotoquímico

A elevada concentração de O_3 e de outros poluentes secundários próxima à superfície é um dos fatores responsáveis pela ocorrência de episódios conhecidos como “smog fotoquímico”, em grandes centros urbanos (Fig. 3). O termo surgiu pela combinação das palavras, do inglês, “smoke” (fumaça) e “fog” (névoa), sendo utilizado para descrever eventos atmosféricos específicos de poluição do ar, em que uma espécie de névoa ou nuvem de fumaça pode recobrir grandes áreas e causar sérios danos ambientais (Arbaugh et al., 2003) e à saúde humana (Nuvolone et al., 2018).

O processo de formação do smog fotoquímico foi descrito pela primeira vez por Haage-Smit e Fox em 1954 (Sillman, 2003). Para formação do smog fotoquímico uma série de fatores são requeridos e, no que se refere às condições atmosféricas, a inversão térmica é um fator relevante. A inversão térmica é caracterizada por uma camada de ar frio próxima à superfície que está sob uma camada de ar mais quente. Essa situação atmosférica é típica em manhãs de inverno que sucedem noites com céu claro (sem nuvens) e ventos calmos (Ynoue et al., 2017). Como o ar frio é mais denso, não consegue se elevar na atmosfera e fica aprisionado nas camadas adjacentes à superfície. Portanto, as condições de inversão térmica não favorecem a dispersão de poluentes (Abdul-Wahab & Al-Alawi, 2002) e os óxidos de nitrogênio podem reagir com o oxigênio em presença de radiação solar e formar moléculas de O_3 .

Além da alta toxicidade, o O_3 também é um importante gás antropogênico de efeito estufa, com o potencial de elevar a temperatura, uma vez que absorve radiação infravermelha. Assim, um



Figura 3. Smog fotoquímico ocorrido na Zona Sul da capital São Paulo, no dia 03 de outubro de 2019. Fonte: climatempo.com.br/noticia/2019/10/03/smog-em-sao-paulo-8956

aumento na produção e na sua concentração na atmosfera contribui para intensificar as alterações no clima (Zeng et al., 2008, Ainsworth et al., 2012).

Efeitos na Saúde

A Organização Mundial da Saúde (OMS), objetivando a redução dos impactos da poluição do ar na saúde humana, publicou em 2005 uma revisão dos níveis recomendados para os padrões de qualidade do ar que segue vigente até os dias atuais. Para a concentração de O_3 foi definido o valor limite de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média diária máxima de oito horas, com vistas a garantir a proteção adequada à saúde (WHO, 2005).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos seguros para a saúde da população e do meio ambiente. Segundo a Resolução Conama nº 491, de 19 de novembro de 2018 (Conama, 2018), o nível limítrofe de concentração de O_3 para um padrão de qualidade do ar é equivalente a $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$, em um período de referência de oito horas (máxima média móvel obtida no dia), conforme os Padrões de Qualidade do Ar Intermediários (PI - 1), que entraram em vigor em 2018, a partir da publicação da Resolução.

No Estado de São Paulo, o Decreto Estadual nº 59.113/2013 (São Paulo, 2013) também estabelece o valor de $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média móvel de oito horas para o padrão de qualidade do ar referente à concentração de O_3 . Tal nível equivale a Meta Intermediária I (MI1), vigente desde abril de 2013. Contudo, em maio de 2021, o Conselho Estacional do Meio Ambiente (Consema) aprovou a admissão da Meta Intermediária 2 (MI2), que

estabelece um valor limítrofe de $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a concentração de O_3 , que entrará em vigor a partir de 01 de janeiro de 2022 (Cetesb, 2021). O controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição, no estado, são realizados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb).

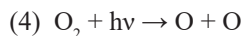
A exposição de indivíduos ao O_3 , próximo à superfície, pode acarretar efeitos deletérios na saúde humana como: agravamento de doenças respiratórias, tais como asma e bronquite (Lippmann, 1989); ocasionar a diminuição da função pulmonar (Chen et al., 2007); pode, também, afetar o sistema cardiovascular (Nuvolone et al., 2018) e provocar sintomas como tosse, irritação nos olhos e vias aéreas superiores, dores de cabeça e náuseas (Zhang et al., 2019). A absorção de O_3 pelas plantas pode impactar na dinâmica de fechamento de estômatos e comprometer a atividade fotossintética (Sadiq et al., 2017). Nas plantações, o O_3 pode ocasionar sérios danos, podendo até acarretar perdas de safras (Wang, et al., 2007).

Ozônio Estratosférico

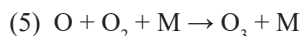
Formação

De todo O_3 presente na atmosfera, aproximadamente 90% são encontrados na estratosfera. No entanto, é entre 15 e 35 km de altitude que há a maior concentração de O_3 estratosférico, região comumente conhecida como “Camada de ozônio” (Stachelin et al., 2001) (Fig. 1).

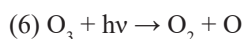
Na estratosfera, o O_3 se forma a partir de reações fotoquímicas entre o oxigênio molecular (O_2) e atômico (O). A radiação solar ultravioleta, de comprimento de onda inferior a 242 nm, dissocia o oxigênio molecular (Chapman, 1930) (Eq. 4):



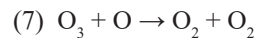
O oxigênio atômico resultante reage rapidamente com o O_2 na presença de uma terceira molécula (M, que pode ser representado por nitrogênio - N_2 ou O_2), formando assim, o ozônio (Eq. 5):



O O_3 formado absorve radiação ultravioleta de comprimentos de onda entre 240 e 320 nm e ocorre, portanto, a fotodissociação, que resulta em oxigênio molecular e atômico, conforme a equação 6:



A combinação do oxigênio atômico e O_3 formam duas moléculas de oxigênio (Eq. 7):



A série de reações mencionadas é conhecida como Ciclo de Chapman, proposto por Chapman (1930). Tais reações ditam a formação e destruição do O_3 na estratosfera e ocorrem naturalmente nessa camada (Wallace & Hobbs, 2007). Um esquema didático sobre a formação do O_3 é apresentado na Figura 4.

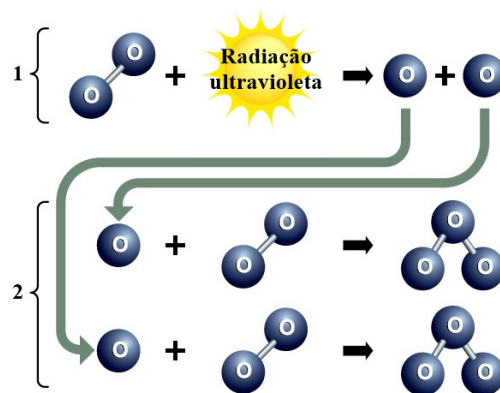


Figura 4. Representação esquemática da formação do ozônio na estratosfera. Adaptado de Salawitch et al. (2019)

Distribuição Espacial do Ozônio Estratosférico

O O_3 se distribui de forma heterogênea ao longo das latitudes do globo. A sua formação é máxima nos trópicos ($30^\circ \text{N} - 30^\circ \text{S}$), em razão da alta disponibilidade de radiação solar nessa região (Fig. 5). No entanto, sua concentração é maior nos polos devido

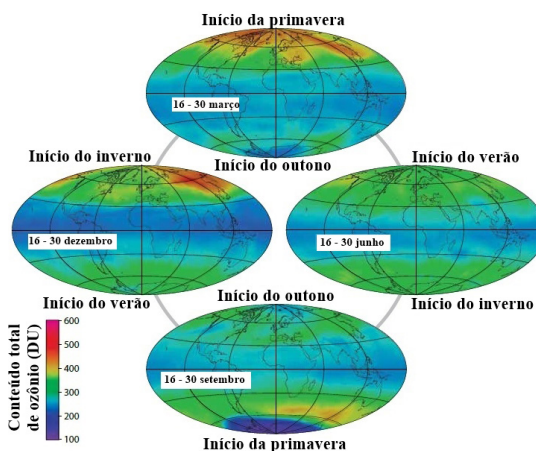


Figura 5. Variabilidade sazonal global do conteúdo total de ozônio (DU). No topo dos painéis é indicada a estação do ano correspondente no hemisfério norte e na base dos painéis, no Hemisfério Sul. Adaptado de Salawitch et al. (2019)

aos movimentos em grande escala, responsáveis pelo transporte desse gás na atmosfera (Grewe, 2006). No Hemisfério Sul, a sazonalidade do O_3 estratosférico é dominada por redução desse gás na primavera (ECMWF, 2017) e reestabelecimento no final de dezembro (WMO, 2020). A redução da quantidade de O_3 na primavera é explicada pela presença do vórtice polar estratosférico durante o inverno, que dificulta as trocas de massas de ar da estratosfera polar e de latitudes médias. Assim, há o consumo do O_3 ao longo de todo o inverno, chegando a valores mínimos em meados da primavera. Já nos trópicos, a variabilidade sazonal do conteúdo total de O_3 não é tão acentuada quanto nos polos.

A quantidade de O_3 é, geralmente, mensurada em termos de coluna total de O_3 , que representa a concentração de moléculas em uma coluna atmosférica, do topo da estratosfera até a superfície da Terra (Weatherhead & Andersen, 2006). A unidade de medida é expressa em Unidades *Dobson* (do inglês, *Dobson Units* - DU), em que um valor de 100 DU equivale a uma camada vertical de 1 mm de espessura de O_3 , em uma área de 1 m² sob pressão e temperatura padrão (273 K e 1013 hPa) (Peter, 1994).

Impactos na Saúde

A camada de O_3 desempenha papel importante na proteção da Terra, atuando como um filtro ao absorver radiação ultravioleta (RUV) de comprimentos de onda inferiores a 300 nm (1 nm = 10⁻⁹ m) (Hollósy, 2002). Essa característica possibilita a existência de vida na Terra, diante do alto potencial de danos à biosfera pela RUV que atingisse a superfície terrestre (EPA, 2021b).

A RUV compreende a faixa do espectro entre 100 e 400 nm e subdivide-se em três bandas: UVC (100-280 nm), UVB (280-315 nm) e UVA (315-400 nm) (ICNIRP, 2004). A RUV-C é totalmente absorvida pelo O_3 e oxigênio presentes na estratosfera e não atinge a superfície da Terra (Corrêa, 2015). A maior fração da RUV-B também é absorvida pelo O_3 estratosférico e espalhada por moléculas e aerossóis, atingindo a superfície terrestre em quantidades muito tênues, mas significativas e capazes de desencadear efeitos fotoquímicos e fotobiológicos nos seres humanos (WHO, 2002). Já, a RUV-A é pouco absorvida e atenuada pelos constituintes na atmosfera e constitui a maior fração de RUV que atinge a superfície terrestre (Lucas et al., 2006) (Fig. 6).

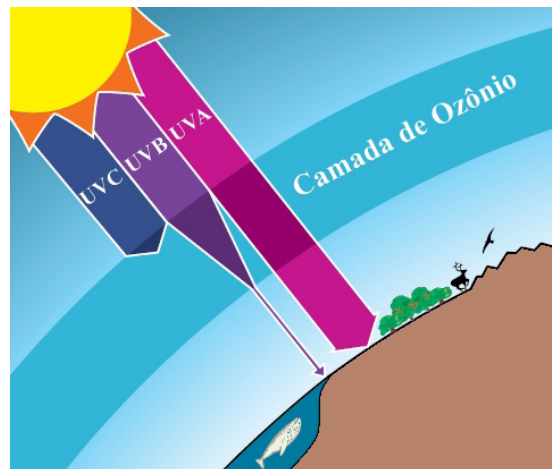


Figura 6. Representação da camada de ozônio e sua interação com as bandas de radiação ultravioleta. Fonte: Adaptado de Salawitch et al. (2019)

A exposição excessiva do ser humano às RUV-A e RUV-B pode desencadear queimaduras (eritemas) (Harrison & Young, 2002), cânceres de pele não-melanoma (De Gruijl, 1999), envelhecimento precoce da pele (Montagner & Costa, 2009), doenças nos olhos (Walsh, 2009) e supressão do sistema imunológico (Bernard et al., 2019). A elevada incidência dessas bandas de RUV em superfície também pode afetar os ecossistemas aquático e terrestre (Krizek & Chalker-Scott, 2005, Williamson et al., 2019;), animais (Saucedo et al., 2019) e também, alterar a dinâmica dos ciclos biogeoquímicos (Zepp et al., 1998). Esses efeitos exprimem a importância do O_3 para a manutenção da vida na Terra, uma vez que influencia a quantidade de radiação ultravioleta que atinge a superfície terrestre.

Depleção da Camada de Ozônio

Definição

Na década de 1970, foi descoberto que halogênios contendo cloro (Cl) e bromo (Br), liberados para a atmosfera a partir de atividades antropogênicas, poderiam reagir com o O_3 na estratosfera e, conseqüentemente, reduzir sua concentração (Prather & Watson, 1990). Esses gases são denominados de substâncias destruidoras da camada de O_3 (do inglês, *ozone-depleting substances* - ODSs) e um exemplo comumente conhecido são os cloro-fluorcarbonetos (CFCs) (Laube et al., 2014). Tais compostos químicos formados por átomos de cloro, flúor (F) e carbono (C) eram frequentemente utilizados em aplicações como refrigeração, agentes

de limpeza, ar condicionado e fabricações de sprays de aerossol (Manzer, 1990).

Uma característica relevante dos CFCs é a de que os mesmos são inertes na troposfera mas sofrem reações químicas na estratosfera (Ravishankara & Lovejoy, 1994). Esses compostos são transportados para a estratosfera por movimentos de ar, mas não reagem diretamente com o O_3 presente na camada. Desta maneira, ao atingir a estratosfera, ocorre a dissociação dos átomos de cloro, na presença de radiação solar ultravioleta. O átomo de cloro livre resultante é altamente reativo e desencadeia rápidas reações químicas para destruição da molécula de O_3 (Rowland, 1996) (Fig. 7). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2021b), uma molécula de cloro pode destruir mais de 100.000 moléculas de O_3 durante seu tempo de vida na estratosfera.

Vale ressaltar que outros halogênios, além dos CFCs, também podem sofrer reações químicas na estratosfera na presença de radiação ultravioleta e se tornarem reativos, atuando assim, na destruição de moléculas de O_3 (Fig. 8).

A elevada concentração de ODSs na estratosfera polar, por meio de mecanismos de transportes na atmosfera, ocasionou uma diminuição do conteúdo total de O_3 sobre a Antártica (Prather & Watson, 1990). As primeiras investigações e detecções de valores não usuais ocorreram em 1985, no final do inverno e início da primavera, a partir de observações na estação Halley Bay, situada no continente Antártico (Solomon, 2004). Essa significativa diminuição do conteúdo total de O_3 é popularmente conhecida como “buraco na camada de ozônio”. Esse termo surgiu como descrição de valores mais baixos, inferiores a 220 DU, em comparação aos anos anteriores (NASA, 2021) (Fig. 9).

A depleção do O_3 estratosférico no polo sul, sobre a Antártica, ocorre sazonalmente nos meses de primavera, com maiores valores no mês de outubro (Fig. 10). As condições atmosféricas, como a configuração do vórtice polar e a formação de nuvens estratosféricas polares, durante o inverno, impulsionam as reações químicas de destruição do O_3 (Schoeberl & Hartmann, 1991, Zhang et al., 2017).

No final do outono e início do inverno austral, há formação do vórtice polar estratosférico, em decorrência do intenso resfriamento da atmosfera combinado à rotação da Terra (Hamill & Toon, 1991). O vórtice aprisiona o ar frio sobre as latitudes altas e impede a troca com as latitudes médias, o que propicia a formação de nuvens estratosféricas

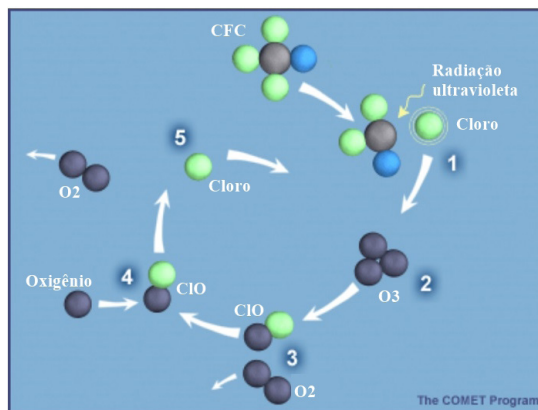


Figura 7. Representação das reações químicas de destruição do ozônio estratosférico. Adaptado de: scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/ozone-layer

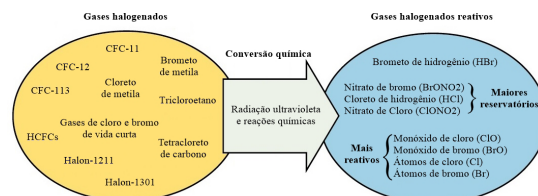


Figura 8. Exemplos de conversão de halogênios a halogênios reativos na estratosfera. Fonte: Adaptado de Salawitch et al. (2019).

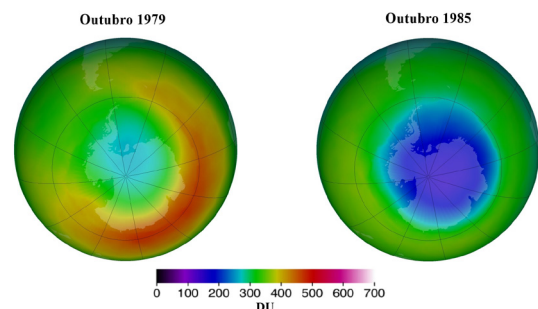


Figura 9. Conteúdo total de ozônio (DU) sobre a Antártica no mês de outubro de 1979 e 1985. Adaptado de: [NASA - ozonewatch.gsfc.nasa.gov/monthly/monthly_1979-10_SH.html](http://NASA-ozonewatch.gsfc.nasa.gov/monthly/monthly_1979-10_SH.html)

polares, em condições de temperatura abaixo de $-85^{\circ}C$ (Solomon, 2004). A superfície dessas nuvens favorece a ocorrência de rápidas reações químicas de conversão de halogênios reativos, criando um reservatório desses compostos (Peter, 1997).

No entanto, no final do inverno e início da primavera, a temperatura da atmosfera começa a se elevar, devido à radiação emitida pelo Sol. Em consequência, o vórtice polar se enfraquece e as nuvens estratosféricas polares se formam com menor frequência. A partir de então os halogênios reativos, na presença de radiação ultravioleta, reagem com as moléculas de O_3 , destruindo-as (Douglass et al., 2014).

A depleção da camada de O_3 também ocorre no hemisfério norte no final do inverno e início da primavera boreal (janeiro a março) (Fig. 11). Contudo, possui menor magnitude e frequência se comparado à que ocorre sobre o continente Antártico (Solomon et al., 2007) (Fig. 12). Mesmo em condições severas de diminuição do O_3 , os valores não se aproximam aos encontrados na Antártica (Garcia, 2011). Esse fato pode ser explicado pelas temperaturas estratosféricas médias mais elevadas, principalmente devido à maior área continental e presença de regiões montanhosas, que propiciam distúrbios meteorológicos que aquecem a estratosfera ártica. Tal característica inibe a formação de nuvens estratosféricas polares e a configuração e isolamento do vórtice polar, limitando, assim, as reações químicas de destruição do O_3 (Solomon et al., 2014).

Protocolo de Montreal

Com o intuito de diminuir a produção, emissão e concentração de substâncias destruidoras da camada de O_3 , um acordo internacional, denominado de “Protocolo de Montreal”, foi assinado em 1987 e implementado em 1989 (WMO, 1991). O principal objetivo foi o de controlar a produção e emissão de ODSs em países desenvolvidos e em desenvolvimento, a fim de cessar a severa depleção da camada de ozônio. Conforme mencionado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (*UN Environment Programme - UNEP*, 2021), o Protocolo de Montreal é o único tratado da Organização das Nações Unidas que foi ratificado por todos os países do globo.

Como resultado da eficácia da implementação do Protocolo de Montreal e suas emendas, as emissões e concentrações dessas substâncias na atmosfera vêm decrescendo desde meados da década de 1990 (Dameris, 2009, Bais et al., 2019). No entanto, as ODSs possuem vida longa na atmosfera, por exemplo, os CFCs podem ter um tempo de vida de 50 anos ou mais (Solomon, 2019), o que significa que um cessamento não desencadeia consequências imediatas no aumento do conteúdo de ozônio na atmosfera (Mäder et al., 2010).

Projeções

Segundo a Avaliação Científica da Depleção do Ozônio (*Scientific Assessments of Ozone Depletion*) (WMO, 2018), para as latitudes médias do hemisfério norte ($30^\circ N - 60^\circ N$), é esperado que o conteúdo

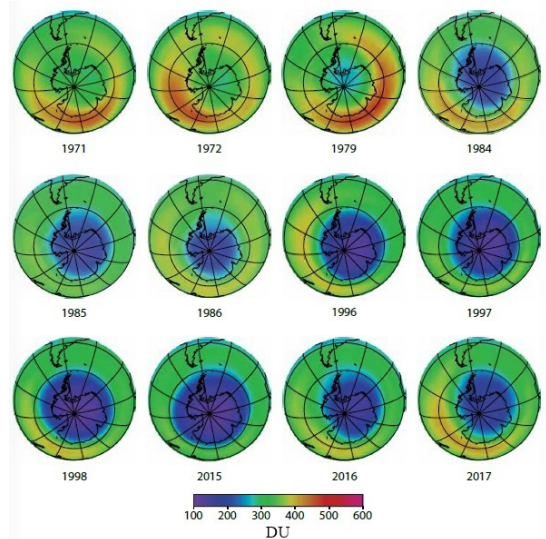


Figura 10. Evolução temporal do conteúdo total de ozônio (DU) sobre a Antártica no mês de outubro. Fonte: Adaptado de Salawitch et al. (2019)

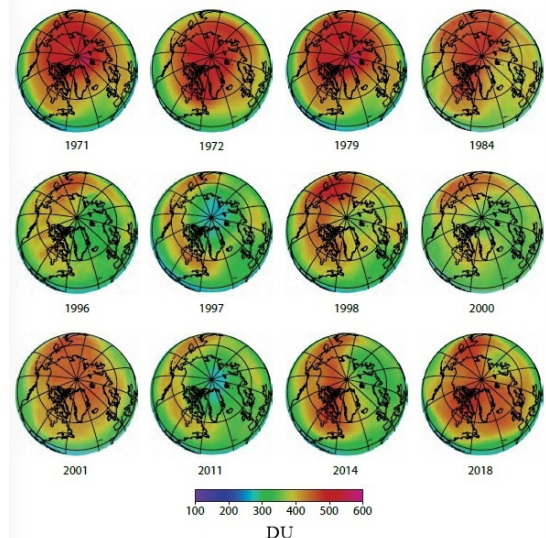


Figura 11. Evolução temporal do conteúdo total de ozônio (DU) sobre o Ártico no mês de março. Fonte: Adaptado de Salawitch et al. (2019)

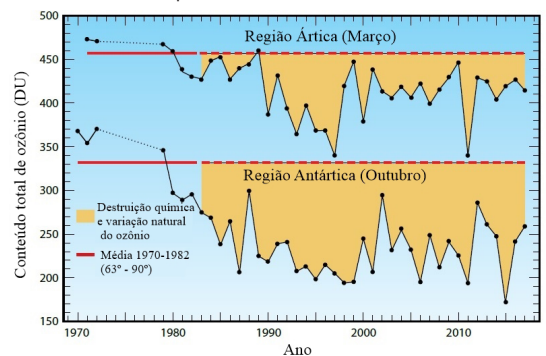


Figura 12. Evolução temporal do conteúdo total de ozônio médio sobre o Ártico (superior) e Antártica (inferior). Fonte: Adaptado de Salawitch et al. (2019)

total de O_3 retorne aos valores de 1980 na década de 2030. Já para o hemisfério sul ($30^\circ S - 60^\circ S$), esse retorno é projetado para um pouco mais tarde, na metade do século. Projeções apontam um aumento significativo nos níveis de conteúdo total de O_3 até o final do século XXI, principalmente para altas latitudes (Corrêa et al., 2013, Meul et al., 2016, Corrêa et al., 2019). Para o conteúdo total de O_3 global ($60^\circ N - 60^\circ S$), projeções apontam um aumento em relação aos valores de 1980, na década de 2040. Já para a região Antártica, durante o mês de outubro, valores superiores aos observados no ano de 1980 são projetados para ocorrerem na década de 2060 (Fig. 13).

Sem a implementação do Protocolo de Montreal, a situação global seria catastrófica. A produção, emissão e concentração de CFCs e outros ODSs aumentariam a cada ano, desde 1987 e a camada de O_3 sofreria uma drástica redução (Fig. 14). Os impactos seriam expressados em toda a biosfera, acarretando aumento do Índice Ultravioleta (IUV) (Newman & McKenzie, 2011), dos casos de cânceres de pele e doenças relacionadas à exposição solar excessiva (Van Dijk et al., 2012, UNEP, 2021), alterações nas zonas secas e úmidas da Terra (Wu et al., 2013), na circulação atmosférica e oceânica (Robinson & Erickson, 2014), entre outras inúmeras consequências. Ademais, o aumento da concentração de CFCs na atmosfera, somado à depleção da camada de O_3 , poderiam intensificar as mudanças climáticas (Goyal et al., 2019), já que os CFCs são gases de efeito estufa.

Considerações Finais

Essa revisão da literatura objetivou descrever os processos de formação do O_3 na troposfera (efeito maléfico aos seres vivos) e na estratosfera (efeito benéfico). Além disso, apresentou informações acerca da depleção da camada de O_3 e a importância do Protocolo de Montreal na redução da emissão e concentração de substâncias destruidoras de O_3 .

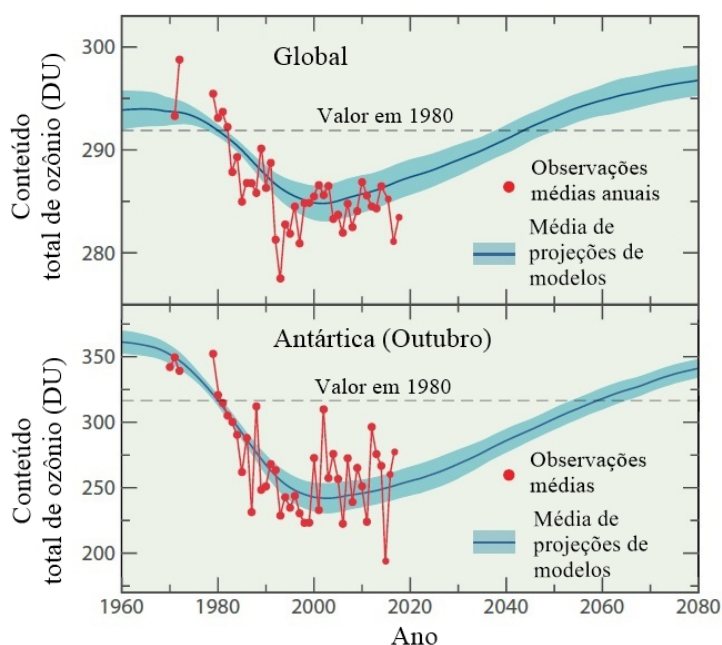


Figura 13. Observações e projeções do conteúdo total de ozônio global (superior) e sobre a Antártica (inferior) entre os anos de 1960 e 2080. Fonte: Adaptado de Salawitch et al. (2019)

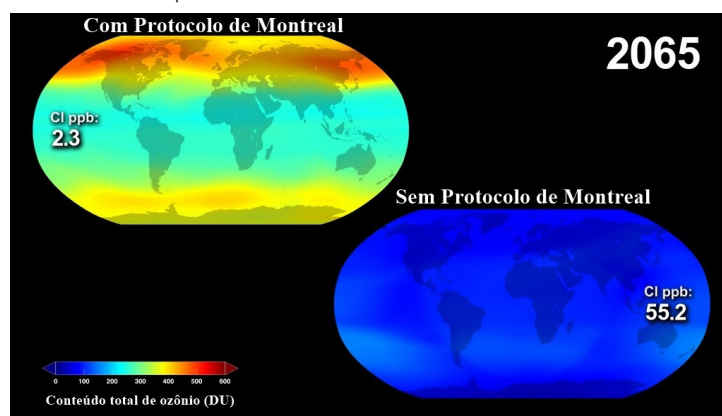


Figura 14. Projeção do conteúdo total de ozônio (DU) e concentração de cloro (ppb - partes por bilhão) para o ano de 2065 considerando a implementação do Protocolo de Montreal (superior) e um cenário na ausência de sua implementação (inferior). Adaptado de: NASA - svcs.gsfc.nasa.gov/4272

Ademais, foi enfatizada a relação desse gás com a saúde humana, além de apontar sua característica como gás de efeito estufa. Dessa forma, tecnologias limpas devem ser implementadas a fim de reduzir a concentração desse gás na troposfera.

Agradecimentos

Os autores agradecem o auxílio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Código 001, e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Referências

- Abdul-Wahab, S., & Al-Alawi, S. (2002). Assessment and prediction of tropospheric ozone concentration levels using artificial neural networks. *Environmental Modelling & Software*, 17(3), 219-228. doi: 10.1016/S1364-8152(01)00077-9.
- Ainsworth, E. A., Yendrek, C. R., Sitch, S., Collins, W. J., & Emberson, L. D. (2012). The Effects of Tropospheric Ozone on Net Primary Productivity and Implications for Climate Change. *Annual Review of Plant Biology*, 63(1), 637-661. doi: 10.1146/annurev-arplant-042110-103829.
- Andrade, M. F., Fornaro, A., Freitas, E. D. de, Mazzoli, C. R., Martins, L. D., Boian, C., ... Leme, N. P. (2012). Ozone sounding in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil: Wet and dry season campaigns of 2006. *Atmospheric Environment*, 61, 627-640. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.07.083.
- Arbaugh, M., Bytnerowicz, A., Grulke, N., Fenn, M., Poth, M., Temple, P., & Miller, P. (2003). Photochemical smog effects in mixed conifer forests along a natural gradient of ozone and nitrogen deposition in the San Bernardino Mountains. *Environment International*, 29(2-3), 401-406. doi: 10.1016/S0160-4120(02)00176-9.
- Bais, A. F., Bernhard, G., McKenzie, R. L., Aucamp, P. J., Young, P. J., Ilyas, M., ... Deushi, M. (2019). Ozone-climate interactions and effects on solar ultraviolet radiation. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18(3), 602-640. doi: 10.1039/C8PP90059K.
- Bernard, J. J., Gallo, R. L., & Krutmann, J. (2019). Photoimmunology: how ultraviolet radiation affects the immune system. *Nature Reviews Immunology*, 19(11), 688-701. doi: 10.1038/s41577-019-0185-9.
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Cetesb. (2021). *Padrões de Qualidade do Ar*. URL: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/>. Acesso 05.07.2021.
- Chapman, S. (1930). A theory of upper atmospheric ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3(26), 103-125.
- Chen, T.-M., Kuschner, W. G., Gokhale, J., & Shoffer, S. (2007). Outdoor Air Pollution: Ozone Health Effects. *The American Journal of the Medical Sciences*, 333(4), 244-248. doi: 10.1097/MAJ.0b013e31803b8e8c.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Conama. (2018). Resolução Conama nº 491, de 19 de novembro de 2018.
- Corrêa, M. P., Godin-Beckmann, S., Haeffelin, M., Bekki, S., Saiag, P., Badosa, J., ... Mahé, E. (2013). Projected changes in clear-sky erythema and vitamin D effective UV doses for Europe over the period 2006 to 2100. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12(6), 10503-1064. doi: 10.1039/C3PP50024A.
- Corrêa, M. P. (2015). Solar ultraviolet radiation: properties, characteristics and amounts observed in Brazil and South America. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, 90(3), 297-313. doi: 10.1590/abd1806-4841.20154089.
- Corrêa, M. P., Yamamoto, A. L. C., Moraes, G. R., Godin-Beckmann, S., & Mahé, E. (2019). Changes in the total ozone content over the period 2006 to 2100 and the effects on the erythema and vitamin D effective UV doses for South America and Antarctica. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18(12), 2931-2941. doi: 10.1039/C9PP00276F.
- Crutzen, P. J. (1988). Tropospheric Ozone: An Overview. In: Isaksen, I. S. A. (eds.). *Tropospheric Ozone*. Dordrecht: Springer. p. 3-32. doi: 10.1007/978-94-009-2913-5_1.
- Dameris, M. (2009). Depletion of the Ozone Layer in the 21st Century. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(3), 489-491. doi: 10.1002/anie.200906334.
- De Gruijl, F. R. (1999). Skin cancer and solar UV radiation. *European Journal of Cancer*, 35(14), 2003-2009. doi: 10.1016/S0959-8049(99)00283-X.
- Doherty, R. M. (2015). Ozone pollution from near and far. *Nature Geoscience*, 8(9), 664-665. doi: 10.1038/ngeo2497.
- Douglass, A. R., Newman, P. A., & Solomon, S. (2014). The Antarctic ozone hole: An update. *Physics Today*, 67(7), 42-48. doi: 10.1063/PT.3.2449.
- European Centre for Medium-Range Weather Forecasts. ECMWF. (2017). *Smaller ozone hole observed in September 2017*. URL: <https://atmosphere.copernicus.eu/smaller-ozone-hole-observed-september-2017>. Acesso 30.08.2021.
- European Environment Agency. EEA. (2021). *Nitrogen oxides, NOx*. URL: <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eper-chemicals-glossary/nitrogen-oxides-nox>. Acesso 23.05.2021.
- United States Environmental Protection Agency. EPA. (2021a). *What are volatile organic compounds (VOCs)?* URL: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/what-are-volatile-organic-compounds-vocs>. Acesso 23.05.2021.
- United States Environmental Protection Agency. EPA. (2021b). *Basic Ozone Layer Science*. URL: <https://www.epa.gov/ozone-layer-protection/basic-ozone-layer-science>. Acesso 19.05.2021.
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. (1993). Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications. *Air & Waste*, 43(8), 1091-1100. doi: 10.1080/1073161X.1993.10467187.
- Garcia, R. R. (2011). An Arctic ozone hole? *Nature*, 478(7370), 462-463. doi: 10.1038/478462a.
- Gonçalves, A. A., & Gagnon, G. A. (2011). Ozone Application in Recirculating Aquaculture System: An Overview. *Ozone: Science & Engineering*, 33(5), 345-367. doi: 10.1080/01919512.2011.604595.
- Gorai, A. K., Tuluri, F., Tchounwou, P. B., & Ambinakudige, S. (2014). Influence of local meteorology and NO₂ conditions on ground-level ozone concentrations in the eastern part of Texas, USA. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 8(1), 81-96. doi: 10.1007/s11869-014-0276-5.
- Goyal, R., England, M. H., Sen Gupta, A., & Jucker, M. (2019). Reduction in surface climate change achieved by the 1987 Montreal Protocol. *Environmental Research Letters*, 14(12), 124041. doi: 10.1088/1748-9326/ab4874.
- Grewe, V. (2006). The origin of ozone. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(6), 1495-1511. doi: 10.5194/acp-6-1495-2006.
- Hamill, P., & Toon, O. (1991). Polar stratospheric clouds and the ozone hole. *Physics today*, 44(12), 34-42.
- Harrison, G. I., & Young, A. R. (2002). Ultraviolet radiation-induced erythema in human skin. *Methods*, 28(1), 14-9. doi: 10.1016/S1046-2023(02)00205-0.
- Hollósy, F. (2002). Effects of ultraviolet radiation on plant cells. *Micron*, 33(2), 179-197. doi: 10.1016/S0968-4328(01)00011-7.
- International Commission of Non-Ionizing Radiation Protection. ICNIRP. (2004). Guidelines on limits of exposure to ultraviolet radiation of wavelength

- between 180 nm and 400 nm (incoherent optical radiation). *Health Physics*, 87(2), 171-186.
- Krizek, D. T., & Chalcker-Scott, L. (2005). Ultraviolet radiation and terrestrial ecosystems. *Photochemistry and Photobiology*, 81(5), 1021-1025. doi: 10.1562/2005-08-18-RA-654.
- Krupa, S. V., & Manning, W. J. (1988). Atmospheric ozone: Formation and effects on vegetation. *Environmental Pollution*, 50(1-2), 101-137. doi: 10.1016/0269-7491(88)90187-X.
- Laube, J. C., Newland, M. J., Hogan, C., Brenninkmeijer, C. A. M., Fraser, P. J., Martinier, P., ... Sturges, W. T. (2014). Newly detected ozone-depleting substances in the atmosphere. *Nature Geoscience*, 7(4), 266-269. doi: 10.1038/ngco2109.
- Lippmann, M. (1989). Health effects of ozone A Critical Review. *JAPCA*, 39(5), 672-695. doi: 10.1080/08940630.1989.10466554.
- Liu, S. C., Kley, D., McFarland, M., Mahlman, J. D., & Levy, H. (1980). On the origin of tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 85(C12), 7546-7552. doi: 10.1029/JC085iC12p07546.
- Liu, P., Song, H., Wang, T., Wang, F., Li, X., Miao, C., & Zhao, H. (2020). Effects of meteorological conditions and anthropogenic precursors on ground-level ozone concentrations in Chinese cities. *Environmental Pollution*, 262, 114366. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114366.
- Lucas, R., McMichael, T., Smith, W., Armstrong, B. K., Prüss-Ustün, A., & World Health Organization. (2006). *Solar ultraviolet radiation: global burden of disease from solar ultraviolet radiation*. World Health Organization. URL: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43505/9241594403_eng.pdf. Acesso 20.05.2021.
- Mäder, J. A., Stachelin, J., Peter, T., Brunner, D., Rieder, H. E., & Stahel, W. A. (2010). Evidence for the effectiveness of the Montreal Protocol to protect the ozone layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(24), 12161-12171. doi: 10.5194/acp-10-12161-2010.
- Manzer, L. E. (1990). The CFC-Ozone Issue: Progress on the Development of Alternatives to CFCs. *Science*, 249(4964), 31-35. doi: 10.1126/science.249.4964.31.
- Meul, S., Dameris, M., Langematz, U., Abalichin, J., Kerschbaumer, A., Kubin, A., & Oberländer-Hayn, S. (2016). Impact of rising greenhouse gas concentrations on future tropical ozone and UV exposure. *Geophysical Research Letters*, 43(6), 2919-2927. doi: 10.1002/2016GL067997.
- Montagner, S., & Costa, A. (2009). Bases biomoleculares do fotoenvelhecimento. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, 84(3), 263-269. doi: 10.1590/S0365-05962009000300008.
- National Aeronautics and Space Administration. NASA. (2021). *What is the Ozone Hole?* NASA Ozone Watch, 2021. URL: <https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/hole.html>. Acesso 20.05.2021.
- Newman, P. A., & McKenzie, R. (2011). UV impacts avoided by the Montreal Protocol. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10(7), 1152-1160. doi: 10.1039/C0PP00387E.
- Nuvolone, D., Petri, D., & Voller, F. (2018). The effects of ozone on human health. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(9), 8074-8088. doi: 10.1007/s11356-017-9239-3.
- Pandiselvam, R., Subhashini, S., Banuu Priya, E. P., Kothakota, A., Ramesh, S. V., & Shahir, S. (2019). Ozone based food preservation: a promising green technology for enhanced food safety. *Ozone: Science & Engineering*, 41(1), 17-34. doi: 10.1080/01919512.2018.1490636.
- Peter, T. (1994). The stratospheric ozone layer-An overview. *Environmental Pollution*, 83(1-2), 69-79. doi: 10.1016/0269-7491(94)90024-8.
- Peter, T. (1997). Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds. *Annual Review of Physical Chemistry*, 48(1), 785-822. doi: 10.1146/annurev.physchem.48.1.785.
- Prather, M. J., & Watson, R. T. (1990). Stratospheric ozone depletion and future levels of atmospheric chlorine and bromine. *Nature*, 344(6268), 729-734. doi: 10.1038/344729a0.
- Pudasaince, D., Sapkota, B., Shrestha, M. L., Kaga, A., Kondo, A., & Inoue, Y. (2006). Ground level ozone concentrations and its association with NOx and meteorological parameters in Kathmandu valley, Nepal. *Atmospheric Environment*, 40(40), 8081-8087. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.07.011.
- Ravishankara, A. R., & Lovejoy, E. R. (1994). Atmospheric lifetime, its application and its determination: CFC-substitutes as a case study. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 90(15), 2159. doi: 10.1039/FT9949002159.
- Rim, D., Gall, E. T., Maddalena, R. L., & Nazaroff, W. W. (2016). Ozone reaction with interior building materials: Influence of diurnal ozone variation, temperature and humidity. *Atmospheric Environment*, 125, 15-23. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.10.093.
- Robinson, S. A., & Erickson, D. J. (2014). Not just about sunburn - the ozone hole's profound effect on climate has significant implications for Southern Hemisphere ecosystems. *Global Change Biology*, 21(2), 515-527. doi: 10.1111/gcb.12739.
- Rowland, F. S. (1996). Stratospheric Ozone Depletion by Chlorofluorocarbons (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(16), 1786-1798. doi: 10.1002/anie.199617861.
- Rubin, M. B. (2001). The history of ozone. The Schönbein period, 1839-1868. *Bull. Hist. Chem*, 26(1), 40-56.
- Sadiq, M., Tai, A. P. K., Lombardozi, D., & Val Martin, M. (2017). Effects of ozone-vegetation coupling on surface ozone air quality via biogeochemical and meteorological feedbacks. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(4), 3055-3066. doi: 10.5194/acp-17-3055-2017.
- Salawitch, R., Fahey, D. W., Hegglin, M. I., McBride, L. A., Tribett, W. R., & Doherty, S. J. (2019). *Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer: 2018 Update*. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, 84 pp., World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland. URL: <https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/2018/downloads/twentyquestions.pdf>. Acesso 05.05.2021.
- Santos, T. C. D., Reboita, M. S., & Carvalho, V. S. B. (2018). Investigação da Relação entre Variáveis Atmosféricas e a Concentração de MP10 E O3 no Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 33(4), 631-645. doi: 10.1590/0102-7786334006.
- São Paulo. (2013). Decreto n° 59.113, de 23 de abril de 2013.
- Saucedo, M. O., Rodríguez, S. H. S., Flores, C. F. A., Valenzuela, R. B., & Luna, M. A. L. (2019). Effects of ultraviolet radiation (UV) in domestic animals. Review. *Revista mexicana de ciencias pecuarias*, 10(2), 416-

432. doi: 10.22319/rmcp.v10i2.4648.
- Schoeberl, M. R., & Hartmann, D. L. (1991). The Dynamics of the Stratospheric Polar Vortex and Its Relation to Springtime Ozone Depletions. *Science*, 251(4989), 46-52. doi: 10.1126/science.251.4989.46.
- Sillman, S. (2003). Tropospheric Ozone and Photochemical Smog. In: Holland, H. D., Turekian, K. K. (Eds.). *Treatise on Geochemistry*. Pergamon: Elsevier Science. p. 407-431.
- Solomon, S. (2004). The hole truth. *Nature*, 427(6972), 289-291. doi: 10.1038/427289a.
- Solomon, S., Portmann, R. W., & Thompson, D. W. J. (2007). Contrasts between Antarctic and Arctic ozone depletion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(2), 445-449. doi: 10.1073/pnas.0604895104.
- Solomon, S., Haskins, J., Ivy, D. J., & Min, F. (2014). Fundamental differences between Arctic and Antarctic ozone depletion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(17), 6220-6225. doi: 10.1073/pnas.1319307111.
- Solomon, S. (2019). The discovery of the Antarctic ozone hole. *Nature*, 575, 46-47 (2019). doi: 10.1038/d41586-019-02837-5.
- Stachelin, J., Harris, N. R. P., Appenzeller, C., & Eberhard, J. (2001). Ozone trends: A review. *Reviews of Geophysics*, 39(2), 231-290. doi: 10.1029/1999RG000059.
- Sudo, K., & Akimoto, H. (2007). Global source attribution of tropospheric ozone: Long-range transport from various source regions. *Journal of Geophysical Research*, 112(D12). doi: 10.1029/2006JD007992.
- Thill, S. A., & Spaltenstein, M. (2019). Toward Efficient Low-Temperature Ozone Gas Sterilization of Medical Devices. *Ozone: Science & Engineering*, 42(5), 386-398. doi: 10.1080/01919512.2019.1704217.
- Tiwari, B. K., Brennan, C. S., Curran, T., Gallagher, E., Cullen, P. J., & O' Donnell, C. P. (2010). Application of ozone in grain processing. *Journal of Cereal Science*, 51(3), 248-255. doi: 10.1016/j.jcs.2010.01.007.
- Umar, M., Roddick, F., Fan, L., & Aziz, H. A. (2013). Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater – A review. *Chemosphere*, 90(8), 2197-2207. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.09.090.
- UN Environment Programme. UNEP (2021). *About Montreal Protocol*. URL: <https://www.unep.org/ozonaction/who-we-are/about-montreal-protocol>. Acesso 22.05.2021.
- Van der Leun, J. C. (2004). The ozone layer. *Photodermatology, Photoimmunology and Photomedicine*, 20(4), 159-162. doi: 10.1111/j.1600-0781.2004.00091.x.
- Van Dijk, A., Slaper, H., Den Outer, P. N., Morgenstern, O., Braesicke, P., Pyle, J. A., ... Bais, A. F. (2012). Skin Cancer Risks Avoided by the Montreal Protocol-Worldwide Modeling Integrating Coupled Climate-Chemistry Models with a Risk Model for UV. *Photochemistry and Photobiology*, 89(1), 234-246. doi: 10.1111/j.1751-1097.2012.01223.x.
- Wallace, J. M., & Hobbs, P. V. (2007). *Atmospheric Science: An Introductory Survey*. Elsevier. 485p.
- Walsh, K. (2009). UV Radiation and the Eye. *Optician*, 237, 26-33. URL: https://www.jnjvisioncare.de/sites/default/files/public/emea/documents/tvci_uv_radiation_and_the_eye.pdf. Acesso 30.07.2021.
- Wang, X., Manning, W., Feng, Z., & Zhu, Y. (2007). Ground-level ozone in China: Distribution and effects on crop yields. *Environmental Pollution*, 147(2), 394-400. doi: 10.1016/j.envpol.2006.05.006.
- Weatherhead, E. C., & Andersen, S. B. (2006). The search for signs of recovery of the ozone layer. *Nature*, 441(7089), 39-45. doi: 10.1038/nature04746.
- World Health Organization. WHO. (2002). World Meteorological Organization, United Nations Environment Programme, International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection. *Global solar UV index: a practical guide*. URL: <https://www.who.int/uv/publications/en/UVIGuide.pdf>. Acesso 05.07.2021.
- World Health Organization. WHO. (2005). *Air Quality Guidelines - Global Update*. URL: https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0008/147851/E87950.pdf. Acesso 05.07.2021.
- Williamson, C. E., Neale, P. J., Hylander, S., Rose, K. C., Figueroa, F. L., Robinson, S. A., ... Worrest, R. C. (2019). The interactive effects of stratospheric ozone depletion, UV radiation, and climate change on aquatic ecosystems. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18(3), 717-746. doi: 10.1039/C8PP90062K.
- World Meteorological Organization. WMO. (1991). *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991*, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 25, Geneva, Switzerland. URL: <https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/1991/report.html>. Acesso 22.05.2021.
- World Meteorological Organization. WMO. (2018). *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018*, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 58, 588 pp., Geneva, Switzerland. URL: <https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/2018/>. Acesso 23.05.2021.
- World Meteorological Organization. WMO. (2020). *Antarctic ozone hole is large and deep*. URL: <https://public.wmo.int/en/media/news/2020-antarctic-ozone-hole-large-and-deep>. Acesso 30.08.2021.
- Wu, Y., Polvani, L. M., & Seager, R. (2013). The Importance of the Montreal Protocol in Protecting Earth's Hydroclimate. *Journal of Climate*, 26(12), 4049-4068. doi: 10.1175/JCLI-D-12-00675.1.
- Ynoue, R. Y., Reboita, M. S., Ambrizzi, T., & Silva, G. A. M. da (2017). *Meteorologia: noções básicas*. São Paulo: Oficina de Textos. 184p.
- Zeng, G., Pyle, J. A., & Young, P. J. (2008). Impact of climate change on tropospheric ozone and its global budgets. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(2), 369-387. doi: 10.5194/acp-8-369-2008.
- Zepp, R. G., Callaghan, T. V., & Erickson, D. J. (1998). Effects of enhanced solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 46(1-3), 69-82. doi: 10.1016/S1011-1344(98)00186-9.
- Zhang, Y., Li, J., & Zhou, L. (2017). The Relationship between Polar Vortex and Ozone Depletion in the Antarctic Stratosphere during the Period 1979-2016. *Advances in Meteorology*, 2017, 1-12. doi: 10.1155/2017/3078079.
- Zhang, J. J., Wei, Y., & Fang, Z. (2019). Ozone Pollution: A Major Health Hazard Worldwide. *Frontiers in Immunology*, 10, 2518. doi: 10.3389/fimmu.2019.02518.