

CONTRIBUIÇÃO DE FATORES QUÍMICOS E METEOROLÓGICOS PARA A FORMAÇÃO DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO EM SÃO PAULO

CONTRIBUTION OF CHEMICAL AND METEOROLOGICAL FACTORS TO TROPOSPHERIC OZONE FORMATION IN SÃO PAULO, BRAZIL

Caroline Santolaya 

Estudante de graduação no Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Paulo (Unifesp) – São Paulo (SP), Brasil.

Maria Carla Queiroz Diniz Oliveira 

Estudante de mestrado no Departamento de Ciências Ambientais, Unifesp – São Paulo (SP), Brasil.

Luciana Varanda Rizzo 

Docente na Unifesp – São Paulo (SP), Brasil.

Simone Georges

El Khouri Miraglia 

Docente no Departamento de Engenharia Química, Unifesp – São Paulo (SP), Brasil.

Endereço para correspondência:

Luciana Varanda Rizzo – Rua São Nicolau, 210 – Centro – CEP 09913-030 – Diadema (SP), Brasil – E-mail: lrizzo@unifesp.br

Recebido em: 30/10/2019

Aceito em: 20/12/2019

RESUMO

O ozônio (O_3) é um dos poluentes responsáveis pela deterioração da qualidade do ar em áreas urbanas. Trata-se de um poluente secundário, formado na atmosfera por meio de reações fotoquímicas, e sua produção depende tanto de fatores meteorológicos quanto de fatores químicos. Este trabalho teve por objetivo analisar a variabilidade interanual das concentrações de O_3 na região metropolitana de São Paulo entre 2005 e 2015, isolando a contribuição de fatores químicos mediante a aplicação do filtro Kolmogorov–Zurbenko. Os resultados mostraram que a variabilidade das condições meteorológicas explicou de 39 a 52% da variância das concentrações de O_3 no período de estudo. A incidência relativamente baixa de radiação solar em 2008 e 2009 foi um fator limitante para a produção de O_3 , já que as concentrações observadas foram inferiores às concentrações esperadas considerando apenas os fatores químicos. Por outro lado, os picos de concentração de O_3 entre 2010 e 2012 foram atribuídos majoritariamente a fatores químicos, associados a mudanças no padrão de emissão de precursores. Nos anos em que foram constatadas altas concentrações de O_3 , houve aumento no consumo de gasolina em relação ao etanol.

Palavras-chave: qualidade do ar; ozônio; condições meteorológicas; química da atmosfera; região metropolitana de São Paulo.

ABSTRACT

Ozone (O_3) is one of the main pollutants that contribute to air quality deterioration in urban areas. It is a secondary pollutant, produced in the atmosphere by photochemical reactions, in a way that its formation depends both on meteorological and chemical factors. This work aimed to analyze the interannual variability of O_3 concentrations at the São Paulo metropolitan region between 2005 and 2015, isolating the contribution of chemical factors using the Kolmogorov-Zurbenko filter. Results indicate that the variability of meteorological conditions explained from 39 to 52% of O_3 concentration variance during the study period. The relatively low incidence of solar radiation in 2008 and 2009 was a limiting factor for the O_3 production, since the observed concentrations were below what would be expected if only chemical factors were considered. Conversely, O_3 concentration peaks between 2010 and 2012 were mainly associated with chemical factors, associated with changes in the emission pattern of precursors. Years with high O_3 concentrations occurred simultaneously with increases on the gasoline usage relative to ethanol.

Keywords: air quality; ozone, meteorological conditions; atmospheric chemistry; São Paulo metropolitan region.

INTRODUÇÃO

No Brasil, o rápido processo de urbanização e industrialização foi acompanhado da emissão de poluentes atmosféricos e da consequente deterioração da qualidade do ar. O foco no desenvolvimento econômico sem considerar os impactos ambientais resultou em efeitos negativos na saúde da população, principalmente no caso de residentes em regiões metropolitanas (MIRAGLIA; NASCIMENTO SALDIVA; BÖHM, 2005; MIRAGLIA; GOUVEIA, 2014; SANTOS *et al.*, 2016; TAKANO *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019). Até a década de 1980, as indústrias eram a principal fonte de emissão de poluentes na região metropolitana de São Paulo (RMSP) (ANDRADE *et al.*, 2017). Porém, a partir da década de 1990, o avanço do controle de emissões e as mudanças de ocupação do solo levaram muitas empresas a moverem indústrias para o interior do estado, e a frota veicular passou a ser a principal fonte de poluição atmosférica (ANDRADE *et al.*, 2012; MIRANDA *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2017).

A RMSP possui uma frota veicular que aumenta a cada ano, tendo alcançado o número de 7,3 milhões de veículos em 2017, o que representa 48% da frota do estado de São Paulo (CETESB, 2019). Embora tenha havido esse aumento, a concentração de alguns poluentes atmosféricos como o monóxido de carbono e o dióxido de enxofre tem diminuído ao longo dos últimos 30 anos, em resposta a programas de controle de emissão veicular, utilização de combustíveis menos poluentes e avanços tecnológicos (ANDRADE *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2015). O ozônio (O_3), contudo, possui comportamento mais complexo do que os demais e continua ultrapassando os padrões de qualidade do ar, apesar da diminuição na concentração de seus precursores. No ano de 2018, por exemplo, as concentrações de O_3 na RMSP excederam o padrão estadual em 18 dias ($140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em oito horas) (CETESB, 2019).

A complexidade do comportamento do O_3 troposférico está relacionada ao fato de que este é um poluente secundário, cuja produção fotoquímica depende tanto de fatores químicos quanto de fatores meteorológicos. Seus precursores são os óxidos de nitrogênio (NO_x) e algumas espécies de hidrocarbonetos (HC), como aldeídos e alcenos (ALVIM *et al.*, 2017; ORLANDO *et al.*, 2010). Na RMSP, as emissões de NO_x provêm de fontes veiculares (64%) e de fontes industriais (36%) (CETESB, 2019). Considerando as fontes antrópicas, os

HC também são emitidos por veículos (85%) e indústrias (15%) na RMSP (BRITO *et al.*, 2015; CETESB, 2019), entretanto a emissão de HC de origem biogênica pela vegetação urbana também é significativa na região (DOMINUTTI *et al.*, 2016) e pode influenciar as concentrações de O_3 (CALFAPIETRA *et al.*, 2013; MARTINS *et al.*, 2006). Mudanças no uso de combustíveis em veículos resultam em alterações nas emissões de NO_x e HC, que por sua vez podem influenciar as concentrações de O_3 na RMSP (SALVO; GEIGER, 2014). A produção fotoquímica de O_3 depende de maneira não linear da concentração de seus precursores, e em áreas urbanas predomina o regime de produção limitado por HC (DUNCAN *et al.*, 2010; KLEINMAN, 2005). Nesse regime de produção, aumento nas concentrações de espécies de HC precursoras de O_3 promove elevação nas concentrações de O_3 , enquanto aumento nas concentrações de NO_x resulta na diminuição da produção líquida de O_3 (ALVIM *et al.*, 2017; JHUN *et al.*, 2015).

Além de fatores químicos, a concentração de O_3 também depende de condições meteorológicas propícias para a sua produção fotoquímica, como altas temperaturas e incidência de radiação solar, e da ocorrência de transporte de massas de ar ricas em O_3 (CAMALIER *et al.*, 2007; SÁNCHEZ-CCOYLLO *et al.*, 2006; SANTOS, 2016). Desse modo, mesmo que as emissões de precursores de O_3 permanecessem constantes, variações interanuais nas condições meteorológicas levariam a diferenças na produção fotoquímica de O_3 , dificultando a comparação entre concentrações observadas em períodos distintos. A variabilidade das condições meteorológicas pode dificultar a determinação de tendências de longo prazo na concentração de O_3 e a proposição de medidas efetivas para o controle desse poluente secundário em áreas urbanas. Para contornar esse problema, métodos estatísticos têm sido aplicados para obter séries temporais de concentração de O_3 meteorologicamente ajustadas, isto é, que excluem a influência da variabilidade das condições meteorológicas (AHMADI; JOHN, 2015; LOU THOMPSON *et al.*, 2001; WISE; COMRIE, 2005).

Tendências de longo prazo na qualidade do ar já foram avaliadas anteriormente na RMSP (ANDRADE *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2015; PÉREZ-MARTÍNEZ; ANDRADE; MIRANDA, 2015), indicando que as concentrações de O_3 não têm acompanhado a queda nas

concentrações de seus precursores ao longo dos anos, porém os trabalhos anteriores não consideraram a variabilidade de longo prazo das condições meteorológicas, de modo que a influência dessas sobre a produção de O_3 ficou sobreposta a variações nos padrões de emissão dos precursores NO_x e HC.

O presente trabalho inovou ao isolar a contribuição de fatores químicos para a produção de O_3 na RMSP.

Tais fatores são diretamente relacionados ao perfil e à intensidade das emissões antrópicas, que por sua vez são passíveis de restrições por meio da aplicação de políticas públicas que visem promover a qualidade do ar. O objetivo deste trabalho foi analisar a variabilidade interanual das concentrações de O_3 na RMSP entre 2005 e 2015, avaliando separadamente a contribuição de fatores químicos e de fatores meteorológicos que influenciam a produção fotoquímica desse poluente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo e bases de dados

As estações de monitoramento de qualidade do ar foram escolhidas de acordo com a localização, influência de fontes emissoras e disponibilidade de dados, sendo elas as estações da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) de Diadema, Ibirapuera, Mauá e Pinheiros (Figura 1). Todas as estações sofrem influência de emissões veiculares em maior ou menor grau (Quadro 1). Algumas estações possuem características específicas: a estação Ibirapuera sofre influência de emissões biogênicas de HC, enquanto a estação Mauá está localizada nas proximidades de fontes fixas, como o Polo Petroquímico de Capuava. Já a estação Pinheiros, com representatividade espacial característica de microescala (CETESB, 2016), sofre influência de emissões veiculares pouco envelhecidas.

O clima da RMSP é caracterizado por verões quentes e úmidos e invernos secos (REBOITA *et al.*, 2012). Em geral, a primavera apresenta as condições mais favoráveis para a produção fotoquímica de O_3 , já que combina incidência de radiação solar relativamente alta e menor nebulosidade em comparação ao verão (CARVALHO *et al.*, 2015). A variabilidade interanual das condições meteorológicas no sudeste do Brasil está relacionada principalmente a teleconexões associadas a eventos de El Niño (GRIMM; AMBRIZZI, 2009). Destaca-se a

seca do verão austral 2013/2014, quando anomalias de temperatura da superfície do mar no Pacífico Oeste encadearam anomalias anticiclônicas em baixos níveis no Atlântico Sul, resultando em aproximação da área de influência da Alta Subtropical do Atlântico Sul ao continente (COELHO *et al.*, 2016; SETH *et al.*, 2015). A atuação desse sistema de alta pressão sobre o sudeste do Brasil impediu o avanço de sistemas frontais e o transporte de umidade da Amazônia que tipicamente ocorre no verão austral, causando subsidência, estabilidade atmosférica e baixa ventilação, o que propicia condições favoráveis para o acúmulo de poluentes e para a produção de poluentes secundários como o O_3 . Dados horários de concentração dos poluentes O_3 , NO e NO_2 no período entre julho de 2003 e julho de 2017 foram adquiridos por meio do sistema de informações de qualidade do ar da CETESB (QUALAR). Dados horários de temperatura (T) e velocidade do vento (VV), dados diários de radiação solar global (RS) e de precipitação anual acumulada foram fornecidos pela estação meteorológica do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP). Foram calculadas as máximas diárias de concentração de poluentes e de variáveis meteorológicas, reduzindo as séries temporais horárias para séries temporais diárias.

Filtro Kolmogorov–Zurbenko

O filtro Kolmogorov–Zurbenko (KZ) (RAO *et al.*, 1997) foi aplicado ao logaritmo das máximas diárias de concentração de O_3 , temperatura e radiação solar global. O filtro KZ permite a decomposição de séries temporais em três componentes (Equação 1):

$$X(t) = e(t) + W(t) + S(t) \quad (1)$$

Em que:

$X(t)$ = a série temporal original;

$e(t)$ = a componente de longo prazo, representando variações em uma escala de tempo de anos em razão da variabilidade climática ou mudanças no perfil e na intensidade das emissões de poluentes;

$W(t)$ = a componente de curto prazo, equivalendo a variações em uma escala de tempo de dias a semanas, associadas principalmente à ocorrência de fenômenos meteorológicos que influenciam a dispersão de poluentes;

$S(t)$ = a componente sazonal, representando variações em uma escala de tempo de meses por conta do clima

da Região Sudeste do Brasil e de variações sazonais nas emissões de poluentes atmosféricos.

$BL(t)$ é denominada de componente de base, determinada pela soma das componentes $e(t)$ e $S(t)$, conforme Equação 2:

$$BL(t) = e(t) + S(t) \quad (2)$$

O filtro KZ consiste em um método iterativo que utiliza a média móvel de $m = 2p + 1$ pontos (dias) e k iterações, de acordo com a Equação 3:

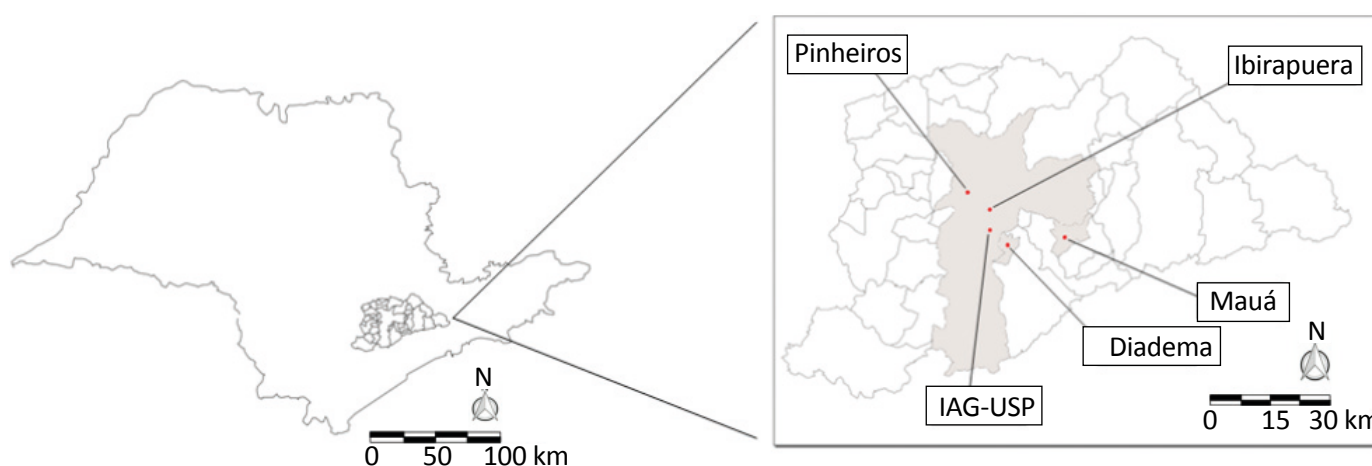


Figura 1 – A região metropolitana de São Paulo, localizada no sudeste do estado de São Paulo, e a posição das estações de monitoramento da qualidade do ar utilizadas neste trabalho: Diadema, Ibirapuera, Mauá e Pinheiros e estação meteorológica do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP).

Quadro 1 – Características das estações de monitoramento e variáveis monitoradas. A representatividade espacial das estações de monitoramento da qualidade do ar foi determinada pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (IAG-USP, 2016).

Estações	Coordenadas	Variáveis monitoradas	Representatividade espacial	Principais fontes de poluentes
Diadema	23°41'18.4"S, 46°36'49.3"W	O ₃	0,4–4 km	Veiculares
Ibirapuera	23°35'14.8"S, 46°39'27.6"W	O ₃ , NO e NO ₂	4–50 km	Veiculares e biogênicas
Mauá	23°40'07.9"S, 46°27'52.8"W	O ₃ , NO e NO ₂	0,4–4 km	Veiculares e industriais
Pinheiros	23°33'42.3"S, 46°42'07.3"W	O ₃ , NO e NO ₂	<100 m	Veiculares
IAG/USP	23°39'03.6"S 46°37'19.2"W	T, VV, RS	-	-

O₃: ozônio; NO: óxido nítrico; NO₂: dióxido de nitrogênio; T: temperatura do ar; VV: velocidade do vento; RS: radiação solar global.

$$Y_i = \frac{1}{m} \sum_{j=-p}^p X_{i+j} \quad (3)$$

$$\begin{cases} e(t) = X_{365,3}(t) \\ S(t) = X_{15,5}(t) - X_{365,3}(t) \\ W(t) = X(t) - X_{15,5}(t) \end{cases} \quad (4)$$

Em que:

X = série temporal original;

Y = a variável de saída, que atua como variável de entrada na próxima iteração k .

Assim, a aplicação do filtro KZ para determinar as componentes de curto, médio e longo prazo pode ser representada por $X_{m,k}(t)$. Os valores de m e k foram escolhidos com base em Ahmadi e John (2015), da forma explicitada pela Equação 4:

Vale ressaltar que a aplicação do filtro KZ provoca diminuição de 547 pontos em cada extremidade da série temporal original, de modo que os resultados dessa análise ficaram compreendidos entre janeiro de 2005 e dezembro de 2015. Como exemplo, a Figura 2 ilustra a decomposição da série temporal original $X(t)$ nas componentes de longo prazo, sazonal e de curto prazo no caso da estação Ibirapuera. Procedimento semelhante foi realizado para as outras estações de monitoramento.

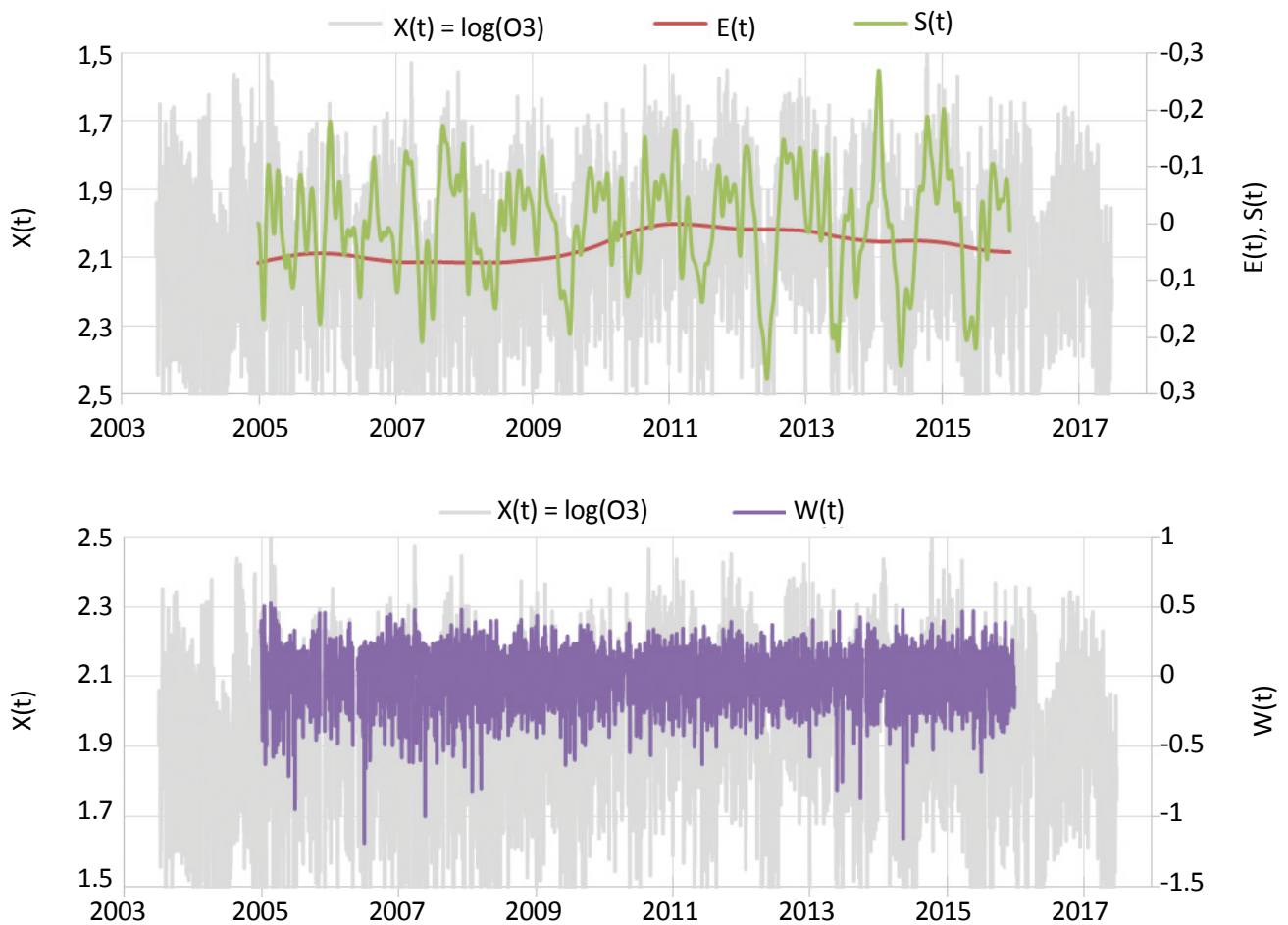


Figura 2 – Decomposição da série temporal do logaritmo da concentração de ozônio (O_3), $X(t)$, nas componentes de longo prazo, $e(t)$, sazonal, $S(t)$, e de curto prazo, $W(t)$, para a estação Ibirapuera.

Após o cálculo das componentes $e(t)$, $S(t)$, $W(t)$ e $BL(t)$ para as séries temporais diárias de O_3 , temperatura, velocidade do vento e radiação solar, foram calculadas correlações entre a componente de base do O_3 , $O_{BL}(t)$, e as componentes de base das variáveis meteorológicas: temperatura, $T_{BL}(t)$, radiação solar, $RS_{BL}(t)$, e velocidade do vento, $VV_{BL}(t)$. Em alguns casos, foi necessário aplicar uma defasagem entre as séries temporais para maximizar a correlação. Entre as variáveis meteorológicas disponíveis, T e RS apresentaram melhor correlação linear com O_3 , de modo que essas variáveis foram escolhidas para a aplicação de regressão multilinear, de acordo com a Equação 5. Foi adotado o método de regressão robusta (HUBER, 1981), já que as séries temporais envolvidas não atenderam aos critérios de normalidade nem de homocedasticidade, necessários para utilizar o método dos mínimos quadrados. Analogamente, foi realizada uma regressão multilinear entre as componentes de curto prazo $W(t)$ para as mesmas variáveis (Equação 6):

$$O_{BL}(t) = a.T_{BL}(t+i) + b.RS_{BL}(t+j) + c + \varepsilon_{BL}(t) \quad (5)$$

$$O_W(t) = f.T_W(t) + g.RS_W(t) + \varepsilon_W(t) \quad (6)$$

Em que:

a, b, c, g = os coeficientes dos ajustes (Tabela 1);

i, j = os números de dias deslocados entre as séries temporais para obter a correlação máxima;

$\varepsilon_{BL}(t)$ e $\varepsilon_W(t)$ = resíduos da regressão linear (AHMADI; JOHN, 2015). Ressalta-se que o coeficiente constante

foi excluído do modelo de regressão apresentado na Equação 6 por possuir p superior a 0,05.

Somando os resíduos das regressões lineares (equações 5 e 6), obtém-se uma nova série temporal que exclui a influência das condições meteorológicas sobre a concentração de O_3 (Equação 7):

$$O_{quim}(t) = \varepsilon_{BL}(t) + \varepsilon_W(t) \quad (7)$$

Dessa forma, a série temporal $O_{quim}(t)$ representa a variabilidade na concentração de O_3 em razão, exclusivamente, de mudanças nas concentrações de seus precursores, que sofrem reações fotoquímicas na atmosfera para produzir O_3 . Já a série temporal de O_3 influenciada unicamente pelas condições meteorológicas (O_{met}) pode ser obtida pela soma dos modelos lineares definidos pelas equações 5 e 6 (Equação 8):

$$O_{met}(t) = [a.T_{BL}(t+i) + b.RS_{BL}(t+j) + c] + [f.T_W(t) + g.RS_W(t)] \quad (8)$$

Em seguida, o filtro KZ (Equação 4) foi novamente aplicado, agora sobre as séries temporais O_{quim} e O_{met} , de modo a extrair as componentes de longo prazo O_{quim_e} e O_{met_e} .

A porcentagem de variância explicada pelos modelos multilineares foi calculada pela Equação 9:

$$r^2 = 100 \cdot \frac{var[O_{met}(t)]}{var[O_3(t)]} \quad (9)$$

Em que:

var = variância;

$O_{met}(t)$ = o resultado da regressão multilinear (Equação 8);

$O_3(t)$ = a série temporal original do logaritmo da concentração de O_3 .

Tabela 1 – Coeficientes dos modelos de regressão multilinear e suas incertezas (a, b, c, g) e número de dias deslocados entre as séries temporais de ozônio (O_3), temperatura e radiação solar para obter correlações máximas (i, j). Todos os coeficientes são significativos considerando significância de 95% ($p < 0,05$).

	$a(x10^{-2})$	$b(x10^{-2})$	c	$f(x10^{-2})$	$g(x10^{-2})$	i	j
Diadema	1,27 ± 0,11	1,42 ± 0,08	1,298 ± 0,018	3,22 ± 0,08	0,80 ± 0,06	2	-1
Ibirapuera	1,10 ± 0,09	1,63 ± 0,07	1,398 ± 0,015	2,38 ± 0,07	1,12 ± 0,05	3	-2
Mauá	1,52 ± 0,08	0,96 ± 0,07	1,348 ± 0,014	3,69 ± 0,07	0,20 ± 0,05	3	-1
Pinheiros	0,45 ± 0,13	3,08 ± 0,10	1,183 ± 0,021	1,72 ± 0,09	1,63 ± 0,07	5	0

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta as médias anuais das máximas concentrações diárias de O_3 , dióxido de nitrogênio (NO_2), óxido nítrico (NO) e da radiação solar global. Observam-se semelhanças entre a variabilidade interanual das concentrações de O_3 e a da radiação solar, especialmente as quedas acentuadas em 2008 e 2013. Nesses anos, a radiação solar global medida na Estação Meteorológica do IAG-USP ficou abaixo da média climatológica em boa parte da primavera e do verão austral (IAG-USP, 2008; 2013), que são as estações do ano mais propícias para a produção de O_3 em São Paulo (CARVALHO *et al.*, 2015). Esse comportamento sugere que nesses anos houve menor disponibilidade de radiação solar para a produção fotoquímica de O_3 , levando à diminuição de suas concentrações em todas as quatro estações de monitoramento avaliadas. Por outro lado, o mês de janeiro de 2014 apresentou

recorde de radiação solar global desde 1961, com média mensal 22% superior à média climatológica (IAG-USP, 2014). O ano de 2014 também teve acumulação pluviométrica 13% abaixo da média climatológica (IAG-USP, 2014). Esse comportamento das variáveis meteorológicas em superfície é um reflexo da seca do verão austral de 2013/2014, que assolou toda a Região Sudeste do Brasil (COELHO *et al.*, 2016; SETH *et al.*, 2015). Coerentemente, constatou-se aumento nas concentrações de O_3 de 2013 para 2014 em todas as estações de monitoramento (Figura 3A).

Entretanto, além dos fatores meteorológicos, a produção de O_3 está sujeita à variabilidade na concentração de seus precursores químicos, que são os NO_x ($NO + NO_2$) e algumas espécies de HC. As médias anuais de concentração de O_3 representadas na Figura 3 são resultantes da contribuição simultânea de fatores meteo-

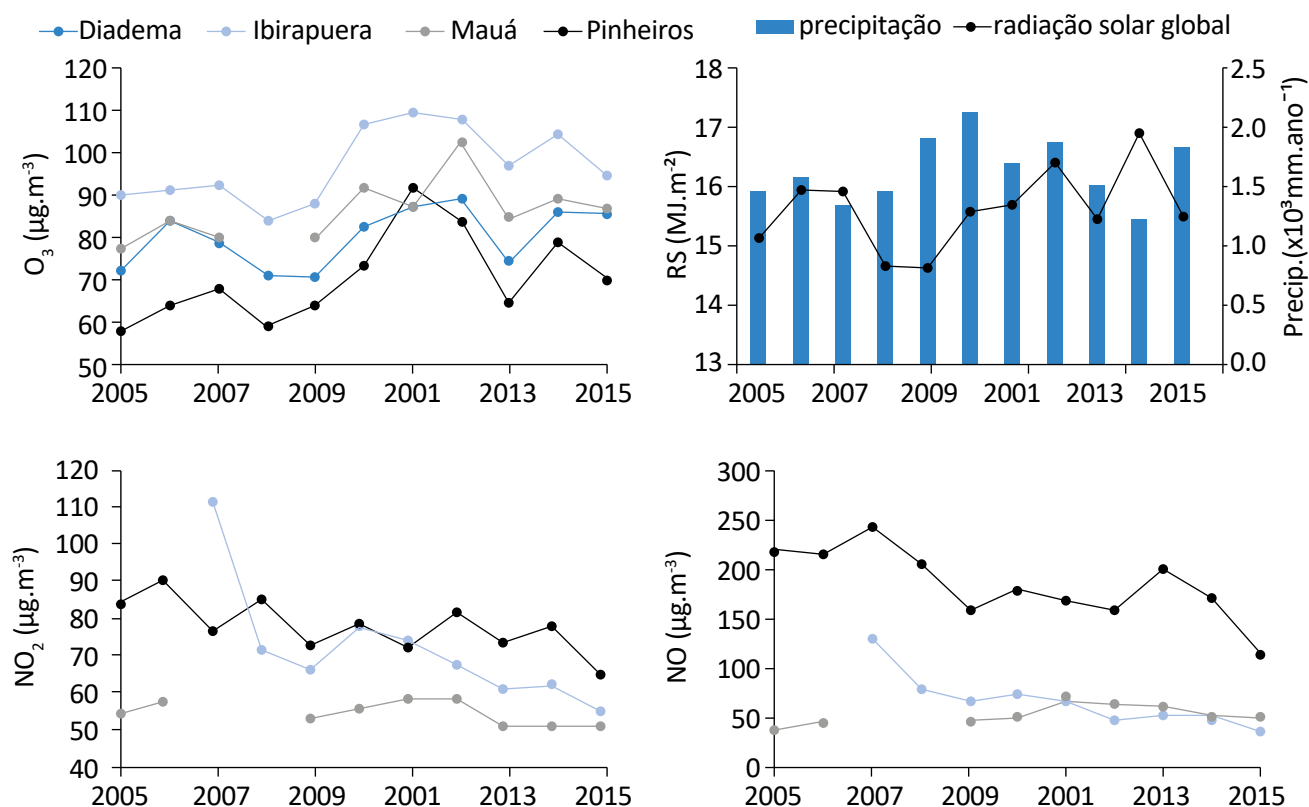


Figura 3 – Médias anuais das máximas concentrações diárias de ozônio (O_3), dióxido de nitrogênio (NO_2) e óxido nítrico (NO) e da radiação solar global (RS) diária e precipitação anual acumulada. Foi adotado o número mínimo de 219 dias de monitoramento (cobertura anual de 60% do ano) para que a média anual fosse representada. Diadema não possui dados para os poluentes NO_2 e NO.

rológicos e de fatores químicos. A contribuição isolada de cada fator será discutida a seguir.

Observa-se tendência de diminuição nas concentrações de NO_2 e NO , especialmente nas estações Ibirapuera e Pinheiros (Figura 3). Esse comportamento é coerente com estudos anteriores e pode ser explicado pela aplicação de políticas públicas como o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) e pela adoção de padrões de qualidade do ar restritivos no estado de São Paulo (ANDRADE *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2015), que promoveram o uso de combustíveis menos poluentes e de dispositivos de controle de emissões, como catalisadores, e avanços tecnológicos na indústria automobilística. Por outro lado, as concentrações de O_3 não apresentaram tendência linear clara ao longo dos anos.

Na Figura 3, podem-se notar diferenças entre as estações no que se refere às concentrações dos poluentes, como reflexo das diferenças entre as fontes emissoras locais que influenciam as estações, bem como diferenças nas escalas de representatividade espacial (Quadro 1).

A estação Ibirapuera exibiu as maiores concentrações de O_3 , de maneira coerente com o fato de que ela apresenta elevada frequência de ultrapassagens do padrão estadual de qualidade do ar (CETESB, 2019). Uma possível explicação para esse comportamento é a localização da estação, em uma área verde com cerca de 160 ha, cujas espécies mais abundantes são as dos gêneros *Eucalyptus* (14% do total de árvores), *Ligustrum* (7%), *Eugenia* (3%) e *Tipuana* (3%) (SILVA FILHO; TOSETTI, 2010).

A vegetação emite HC para a atmosfera, e, em termos globais, as emissões biogênicas de HC equiparam-se com as emissões antrópicas de HC ou as superam (SINDELAROVA *et al.*, 2014), com impactos na química atmosférica. Os compostos mais abundantes emitidos pela vegetação são o isopreno e os monoterpenos, e as taxas de emissão podem variar em até quatro ordens de magnitude, dependendo da espécie e das condições ambientais, atingindo até cerca de $70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ no caso de *Eucalyptus globulus* (HE; MURRAY; LYONS, 2000).

Estudos anteriores apontam a influência de emissões biogênicas de HC sobre a química atmosférica em São Paulo, e o isopreno figura entre os 20 compostos que mais contribuem para a produção de O_3 (ALVIM *et al.*,

2017; MARTINS; ANDRADE, 2008b; ORLANDO *et al.*, 2010). Uma pesquisa de simulação computacional indica que as emissões biogênicas causam aumento de 15% no pico diurno de concentração de O_3 em São Paulo (MARTINS *et al.*, 2006).

Já a estação Pinheiros se diferencia das demais estações pelas elevadas concentrações de NO , como consequência da proximidade a uma via de intenso tráfego de veículos (Marginal Pinheiros) e da influência de emissões veiculares pouco envelhecidas. Altas concentrações de NO_x em um regime de produção limitado por HC, como ocorre em São Paulo e em outras cidades do mundo (JHUN *et al.*, 2015; MARTINS; ANDRADE, 2008b; SILLMAN, 1999), causam diminuição na produção líquida de O_3 , o que explica as concentrações de O_3 relativamente baixas em Pinheiros em comparação às demais estações.

Para isolar a influência das condições meteorológicas e da disponibilidade de precursores químicos sobre as concentrações de O_3 , foram realizadas regressões multilíneas (equações 5 e 6), tendo como variável dependente as componentes de base e de curto prazo de O_3 , respectivamente $O_{bl}(t)$ e $O_w(t)$, e tendo as séries temporais de temperatura e radiação solar como variáveis independentes. A Figura 4 ilustra a aplicação da regressão multilinear sobre dados da estação Ibirapuera, utilizada como exemplo. A série temporal resultante da aplicação de modelos multilíneas, denominada de $O_{met}(t)$ (Equação 8), representa a porção da série temporal de O_3 que pode ser explicada pela variabilidade nas condições meteorológicas. Por outro lado, o resíduo dos modelos multilíneas, denominado de $O_{quim}(t)$ (Equação 7), consiste na porção da série temporal de O_3 meteorologicamente ajustada, isto é, excluindo a influência da meteorologia e, portanto, considerando somente a influência da disponibilidade de precursores químicos sobre as concentrações de O_3 .

A porcentagem de variância explicada pelo modelo multilinear aplicado a cada estação foi calculada pela Equação 9, e os resultados são apresentados na Tabela 2. Variações nas condições meteorológicas em curto, médio e longo prazo explicaram, em média, 43% da variabilidade das concentrações de O_3 nas estações de monitoramento investigadas. O restante da variabilidade das concentrações de O_3 seria explicado por fatores não meteorológicos, como as taxas de emissão dos precursores NO_x e HC.

Como limitação, cabe reconhecer que o método utilizado neste trabalho não levou em conta o transporte vertical nem horizontal de O_3 na atmosfera, que são fatores meteorológicos que podem influenciar na concentração desse poluente (BOIAN; ANDRADE, 2012). Entretanto, a fraca correlação entre as séries temporais de concentração de O_3 e de velocidade do vento sugere que a contribuição do transporte de poluentes é pouco significativa nesse contexto.

As componentes de longo prazo O_{quim_e} , calculadas para cada estação, permitem avaliar o quanto as concentrações de O_3 seriam diferentes do observado, O_e , caso as condições meteorológicas fossem as mesmas ao longo de todo o período de estudo. A magnitude de O_{quim_e} é pequena em comparação com O_e , já que

O_{quim_e} foi calculada com base no resíduo de regressões multilíneas.

Para facilitar a visualização das componentes de longo prazo O_e e O_{quim_e} na mesma escala, adotamos o procedimento de Wise e Comrie (2005) na Figura 5, somando a média de O_e à série temporal O_{quim_e} . Além disso, aplicamos a função exponencial aos valores das séries temporais para apresentar os resultados na forma de concentrações, já que o filtro KZ foi aplicado ao logaritmo das concentrações de O_3 .

Vê-se na Figura 5 que as concentrações de O_3 explicadas pela disponibilidade de precursores químicos, O_{quim_e} , são muito próximas das concentrações efetivamente observadas, O_e . Particularmente, os resultados

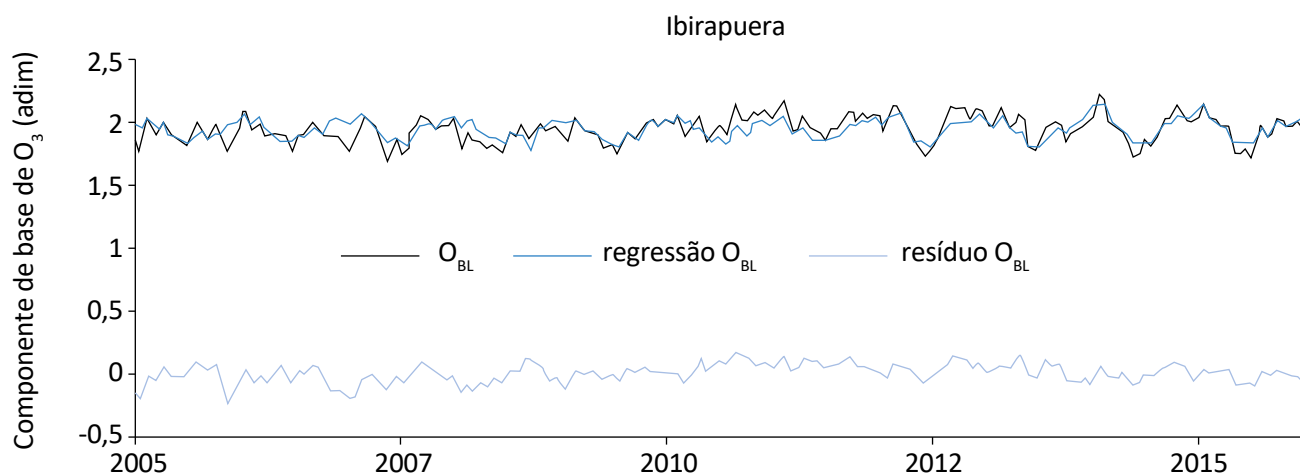


Figura 4 – Resultado da regressão multilinear aplicada aos dados da estação Ibirapuera. A linha azul representa a previsão da componente de base de concentração de ozônio (O_3), O_{BL} (linha preta), em função da temperatura e da radiação solar, de acordo com o modelo multilinear adotado (Equação 5 e Tabela 1). A linha vermelha corresponde ao resíduo do modelo multilinear. Esse resíduo pode ser interpretado como uma série temporal de fatores não meteorológicos que influenciam na concentração de O_3 , como variações nas taxas de emissão de precursores químicos.

Tabela 2 – Porcentagem de variância explicada pelos modelos multilíneares aplicados a cada estação, representando a influência de fatores meteorológicos sobre as concentrações de ozônio (O_3) observadas.

	Variância explicada (%)
Diadema	43
Ibirapuera	39
Mauá	52
Pinheiros	40

indicam que os picos de concentração de O_3 constatados em 2006 e no período de 2010 a 2012 podem ser explicados majoritariamente pela variabilidade nas emissões de precursores e que variações nas condições meteorológicas tiveram pouco impacto sobre os picos de concentração verificados. O fato de esse comportamento ser comum a todas as estações evidencia o caráter regional desse problema ambiental.

Tanto em 2006 quanto no período de 2010 a 2012, o consumo de gasolina foi superior ao de etanol (Figura 6), por conta das flutuações de preço desses combustíveis (CETESB, 2017; SALVO; GEIGER, 2014). Essa variação no tipo de combustível consumido provocou mudanças na razão HC/NOx, da qual a produção de O_3 depende. No regime de produção limitado por HC, que é o caso de áreas urbanas, como São Paulo, a produção de O_3 aumenta com a razão HC/NOx, isto é, com diminuições na emissão de NOx e/ou aumentos

na emissão de HC (ALVIM *et al.*, 2017; ORLANDO *et al.*, 2010). Em comparação com a gasolina, a combustão de etanol produz menor emissão de NOx e HC aromáticos e maior emissão de HC aldeídos (GRAHAM *et al.*, 2008), que são espécies que atuam na produção de O_3 de maneira eficiente (ALVIM *et al.*, 2017; ORLANDO *et al.*, 2010). Assim, alterações no perfil e na magnitude das emissões de precursores podem influenciar a produção de O_3 em diferentes sentidos, de modo que as consequências não são triviais de se prever, evidenciando que a produção química de O_3 é um problema que depende de muitas variáveis e de maneira não linear.

Considerando que a principal fonte de precursores de O_3 na RMSP é a emissão veicular (BRITO *et al.*, 2015; CETESB, 2019), o comportamento apresentado nas Figuras 5 e 6 sugere que os picos de concentração observados em 2006 e no período de 2010 a 2012 podem

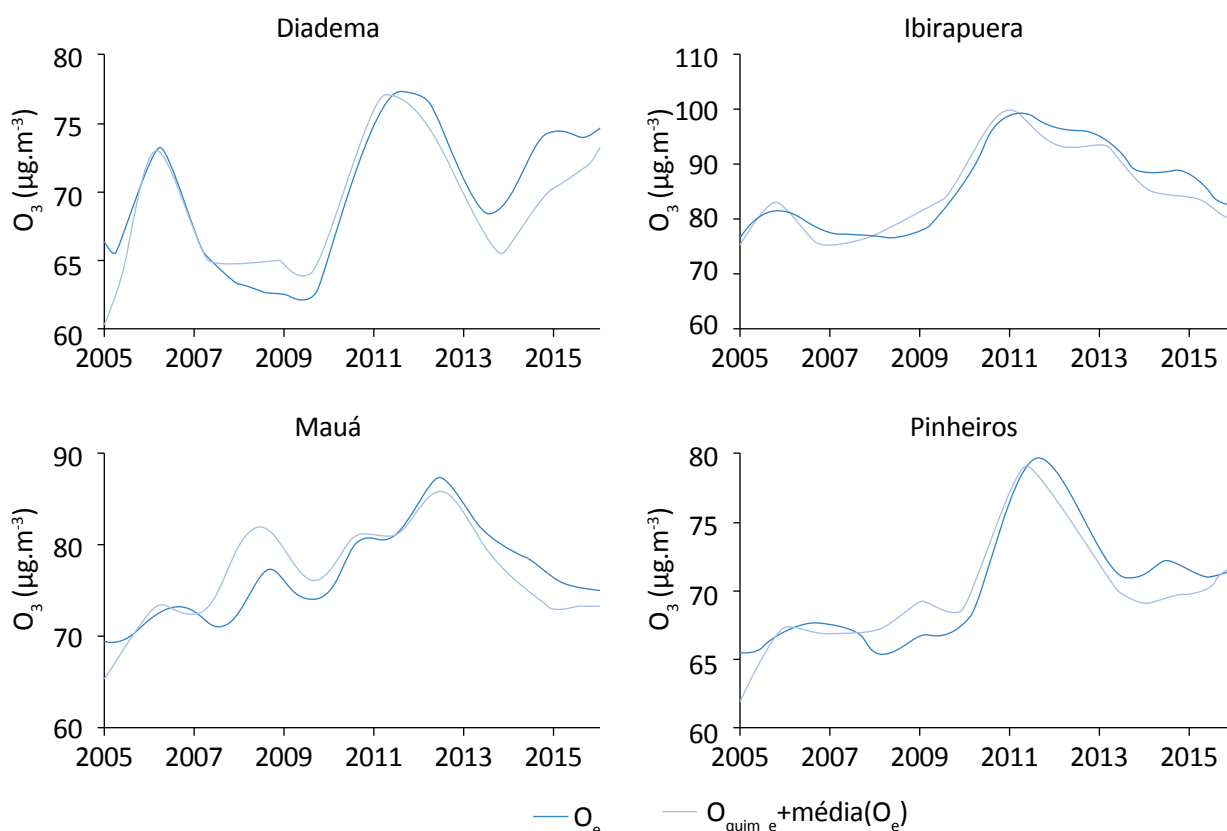


Figura 5 – Componentes de longo prazo das séries temporais originais de concentração de ozônio (O_3) (O_e) e das séries temporais que consideram somente a influência da disponibilidade de precursores químicos sobre as concentrações de O_3 (O_{quim_e}), isto é, excluída a influência da meteorologia.

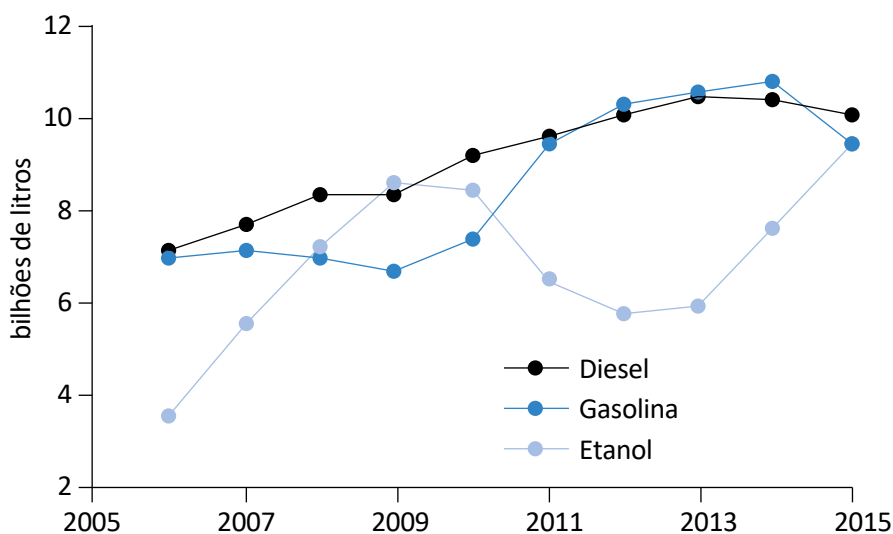
estar ligados à diminuição no consumo de etanol em relação à gasolina. Esse resultado é coerente com um estudo de simulação computacional realizado na RMSP que indicou que o aumento do consumo de etanol levaria à diminuição das concentrações de O_3 (MARTINS; ANDRADE, 2008a).

Por outro lado, os resultados do presente trabalho contradisseram, de certa forma, um estudo baseado em observações na RMSP entre 2008 e 2011, que revelou que, naquele período, a diminuição do consumo de etanol causou redução nas concentrações de O_3 em escalas de tempo de curto prazo (dias a semanas) (SALVO; GEIGER, 2014). Logo, percebe-se que o impacto das mudanças no consumo de combustíveis sobre as concentrações de O_3 na RMSP ainda não é consenso na comunidade científica e requer mais investigações, baseadas tanto em observações quanto em simulações computacionais.

Na Figura 5, nota-se que em alguns períodos houve diferenças entre as curvas O_{quim_e} e O_e . Entre 2007 e 2009, a série temporal O_{quim_e} superou as concentra-

ções observadas em todas as estações, revelando que, se dependesse apenas da disponibilidade de precursores, a produção fotoquímica de O_3 teria sido maior do que a constatada, mas as condições meteorológicas foram desfavoráveis para essa produção. De fato, as médias anuais de radiação solar global diminuíram em 2008 e 2009 em comparação às dos outros anos (Figura 3). Por outro lado, entre 2013 e 2015 as concentrações de O_3 (O_e) superaram a série temporal de O_3 com efeitos meteorológicos removidos (O_{quim_e}), sugerindo que condições meteorológicas favoráveis teriam atuado no sentido de intensificar a produção de O_3 acima do que seria previsto com base na disponibilidade de precursores químicos.

De modo geral, avaliamos que o filtro KZ é uma ferramenta promissora para separar a influência de fatores meteorológicos e de fatores químicos que influenciam a produção de O_3 na RMSP. Recomenda-se a aplicação dessa ferramenta em estudos de longo prazo na RMSP, utilizando séries temporais mais longas e maior número de estações de monitoramento.



Fonte: com base em Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2017).

Figura 6 – Evolução do consumo aparente de combustíveis no estado de São Paulo entre 2006 e 2015. O volume de diesel reportado reflete aquele que foi utilizado em veículos, excluindo, portanto, usos em outras aplicações, como construção civil, máquinas e tratores

CONCLUSÕES

As médias anuais de concentração de NO e NO₂ entre 2005 e 2015 indicaram tendência de diminuição em três estações de monitoramento da CETESB na RMSP. Esse resultado é coerente com estudos anteriores e está relacionado à adoção de políticas públicas que promoveram o controle das emissões veiculares, como o PROCONVE e o Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares. As médias anuais de concentração de O₃ não acompanharam a diminuição na concentração de seus precursores NOx nem apresentaram tendência linear no período de estudo. Foram observadas diferenças na concentração de O₃ entre as quatro estações de monitoramento analisadas, tendo a estação Ibirapuera apresentado as maiores concentrações, entretanto a variabilidade nas concentrações de O₃ foi semelhante em todas as estações, com picos de concentração em 2006 e entre 2010 e 2012. Essa semelhança indica que os fatores que influenciam na produção de O₃ na RMSP atuam em escala regional.

As concentrações de O₃ observadas nas estações de monitoramento são consequência da atuação de dois fatores de natureza distinta: fatores meteorológicos, principalmente relacionados à disponibilidade de radiação solar para a produção fotoquímica de O₃; e fatores químicos, pertinentes à disponibilidade dos precursores NOx e HC. Variações interanuais nas condições meteorológicas podem mascarar a influência das emissões antrópicas de precursores sobre as concentrações de O₃. Uma técnica de análise espectral denominada de filtro KZ, associada a uma regressão multilinear, foi aplicada às séries temporais de concentração de O₃ para isolar a contribuição dos fatores meteorológicos. Os resultados mostraram que a variabilidade nas condições meteorológicas explicou de 39 a 52% da variância das concentrações de O₃ no período de estudo. A influência das condições meteorológicas pode ser visualizada, por

exemplo, entre 2008 e 2009, quando a incidência de radiação solar foi relativamente baixa e as concentrações de O₃ ficaram aquém do que poderia ser produzido considerando a disponibilidade de precursores.

A série temporal de O₃ meteorologicamente ajustada, isto é, excluindo a variabilidade por causa das condições meteorológicas e mantendo apenas a variabilidade em razão de fatores químicos, apresentou comportamento semelhante ao da componente de longo prazo da série temporal original de O₃, indicando que os picos de concentração observados em 2006 e entre os anos de 2010 e 2012 podem ser explicados majoritariamente pela variabilidade nas emissões de precursores. Inventários de emissão veicular apontam que nesses anos houve oscilação no consumo de gasolina e de etanol no estado de São Paulo, em função de flutuações no preço relativo desses combustíveis. Os picos de concentração de O₃ coincidiram com o aumento do consumo de gasolina em relação ao etanol. É sabido que o perfil das emissões provenientes da combustão de gasolina e de etanol apresenta particularidades, de modo que mudanças no consumo de combustíveis podem afetar a razão HC/NOx e influenciar a produção de O₃. Mais estudos são necessários para elucidar essa questão.

Por fim, recomenda-se que as análises de tendência de longo prazo nas concentrações de O₃ em cidades brasileiras considerem a variabilidade das condições meteorológicas, de maneira a isolar a contribuição de fatores químicos para a produção de O₃. Além do filtro KZ, outros métodos estatísticos podem ser utilizados para remover a influência das condições meteorológicas das séries temporais de concentração, permitindo melhor compreensão sobre a influência das emissões antrópicas na produção de O₃ e sobre a proposição de medidas efetivas para o controle desse poluente secundário em áreas urbanas.

REFERÊNCIAS

- HMADI, M.; JOHN, K. Statistical evaluation of the impact of shale gas activities on ozone pollution in North Texas. *Science of the Total Environment*, v. 536, p. 457-467, 2015. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.114>
- ALVIM, D.S.; GATTI, L.V.; CORRÊA, S.M.; CHIQUETTO, J.B.; DE SOUZA ROSSATTI, C.; PRETTO, A.; SANTOS, M.H.; YAMAZAKI, A.; ORLANDO, J.P.; SANTOS, G.M. Main ozone-forming VOCs in the city of Sao Paulo: observations, modelling and impacts. *Air Quality, Atmosphere & Health*, v. 10, p. 421-435, 2017. <http://doi.org/10.1007/s11869-016-0429-9>

- ANDRADE, M. de F.; KUMAR, P.; FREITAS, E.D.; YNOUE, R.Y.; MARTINS, J.; MARTINS, L.D.; NOGUEIRA, T.; PEREZ-MARTINEZ, P.; MIRANDA, R.M.; ALBUQUERQUE, T.; GONÇALVES, F.L.T.; OYAMA, B.; ZHANG, Y. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmospheric Environment*, v. 159, p. 66-82, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.051>
- ANDRADE, M. de F.; MIRANDA, R.M.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; ANDRE, P.A.; SALDIVA, P. Vehicle emissions and PM(2.5) mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Quality, Atmosphere & Health*, v. 5, p. 79-88, 2012. <http://doi.org/10.1007/s11869-010-0104-5>
- BOIAN, C.; ANDRADE, M.F. Characterization of ozone transport among metropolitan regions. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 27, n. 2, p. 229-242, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-77862012000200009>
- BRITO, J.; WURM, F.; YÁÑEZ-SERRANO, A.M.; ASSUNÇÃO, J.V.; GODOY, J.M.; ARTAXO, P. Vehicular Emission Ratios of VOCs in a Megacity Impacted by Extensive Ethanol Use: Results of Ambient Measurements in São Paulo, Brazil. *Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 19, p. 11381-11387, 2015. <http://doi.org/10.1021/acs.est.5b03281>
- CALFAPIETRA, C.; FARES, S.; MANES, F.; MORANI, A.; SGRIGNA, G.; LORETO, F.: Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. *Environmental Pollution*, v. 183, p. 71-80, 2013. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.012>
- CAMALIER, L.; COX, W.; DOLWICK, P. The effects of meteorology on ozone in urban areas and their use in assessing ozone trends. *Atmospheric Environment*, v. 41, n. 33, p. 7127-7137, 2007. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.061>
- CARVALHO, V.S.B.; FREITAS, E.D.; MARTINS, L.D.; MARTINS, J.A.; MAZZOLI, C.R.; ANDRADE, M. de F. Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. *Environmental Science & Policy*, v. 47, p. 68-79, 2015. <http://doi.org/10.1016/j.envsci.2014.11.001>
- COELHO, C.A.S.; OLIVEIRA, C.P.; AMBRIZZI, T.; REBOITA, M.S.; CARPENEDO, C.B.; CAMPOS, J.L.P.S.; TOMAZIELLO, A.C.N.; PAMPUCH, L.A.; CUSTÓDIO, M.S.; DUTRA, L.M.M.; ROCHA, R.P.; REHBEIN, A. The 2014 southeast Brazil austral summer drought: regional scale mechanisms and teleconnections. *Climate Dynamics*, v. 46, n. 11, p. 3737-3752, 2016. <http://doi.org/10.1007/s00382-015-2800-1>
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Classificação expedita da representatividade espacial das estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB no Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2016. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 02 junho. 2018.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Emissões veiculares no Estado de São Paulo em 2016*. São Paulo: CETESB, 2017.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Qualidade do ar no Estado de São Paulo, São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2019. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 10 agosto. 2019.
- DOMINUTTI, P.A.; NOGUEIRA, T.; BORBON, A.; ANDRADE, M.F.; FORNARO, A. One-year of NMHCs hourly observations in Sao Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context. *Atmospheric Environment*, v. 142, p. 371-382, 2016. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.008>
- DUNCAN, B.N.; YOSHIDA, Y.; OLSON, J.R.; SILLMAN, S.; MARTIN, R.V.; LAMSAL, L.; HU, Y.; PICKERING, K.E.; RETSCHER, C.; ALLEN, D.J.; CRAWFORD, J.H. Application of OMI observations to a space-based indicator of NOx and VOC controls on surface ozone formation. *Atmospheric Environment*, v. 44, n. 18, p. 2213-2223, 2010. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.010>
- GRAHAM, L.A.; BELISLE, S.L.; BAAS, C.L. Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 19, p. 4498-4516, 2008. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.061>
- GRIMM, A.M.; AMBRIZZI, T. *Teleconnections into South America from the Tropics and Extratropics on Interannual and Intraseasonal Timescales, in Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions*. Estados Unidos: Springer, 2009.

- HE, C.; MURRAY, F.; LYONS, T. Monoterpene and isoprene emissions from 15 Eucalyptus species in Australia. *Atmospheric Environment*, v. 34, n. 4, p. 645-655, 2000. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00219-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00219-8)
- HUBER, P.J. *Robust Statistics*. Hoboken: John Wiley & Sons, 1981.
- INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (IAG-USP). *Boletim Climatológico anual da Estação Meteorológica do IAG/USP*. São Paulo: IAG/USP, 2008. Disponível em: <<http://www.estacao.iag.usp.br/Boletins/2008.pdf>>. Acesso em: 23 março. 2019.
- INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (IAG-USP). *Boletim Climatológico anual da Estação Meteorológica do IAG/USP*. São Paulo: IAG/USP, 2013. Disponível em: <<http://www.estacao.iag.usp.br/Boletins/2013.pdf>>. Acesso em: 23 março. 2019.
- INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (IAG-USP). *Boletim Climatológico anual da Estação Meteorológica do IAG/USP*. São Paulo: IAG/USP, 2014. Disponível em: <<http://www.estacao.iag.usp.br/Boletins/2014.pdf>>. Acesso em: 23 março. 2019.
- JHUN, I.; COULL, B.A.; ZANOBETTI, A.; KOUTRAKIS, P. The impact of nitrogen oxides concentration decreases on ozone trends in the USA. *Air Quality, Atmosphere & Health*, v. 8, n. 3, p. 283-292, 2015. <http://doi.org/10.1007/s11869-014-0279-2>
- KLEINMAN, L.I. The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors. *Atmospheric Environment*, v. 39, n. 3, p. 575-586, 2005. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.047>
- LOU THOMPSON, M.; REYNOLDS, J.; COX, L.H.; GUTTORP, P.; SAMPSON, P.D. A review of statistical methods for the meteorological adjustment of tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 3, p. 617-630, 2001. [http://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00261-2](http://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00261-2)
- MARTINS, L.D.; ANDRADE, M.F. Emission Scenario Assessment of Gasohol Reformulation Proposals and Ethanol Use in the Metropolitan Area of São Paulo. *The Open Atmospheric Science Journal*, v. 2, p. 166-175, 2008a.
- MARTINS, L.D.; ANDRADE, M.F. Ozone formation potentials of volatile organic compounds and ozone sensitivity to their emission in the megacity of São Paulo, Brazil, *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 195, n. 1-4, p. 201-213, 2008b. <http://doi.org/10.1007/s11270-008-9740-x>
- MARTINS, L.D.; VASCONCELLOS, P.C.; CARVALHO, L.R.F.; ANDRADE, M.F. Estimated impact of biogenic hydrocarbon emissions on periods of the winters of 1999-2000. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 21, n. 2, p. 190-200, 2006.
- MIRAGLIA, S.G.E.K.; GOUVEIA, N. Custos da poluição atmosférica nas regiões metropolitanas brasileiras. *Ciência e Saúde Coletiva*, v. 19, n. 10, p. 4141-4147, 2014. <http://doi.org/10.1590/1413-812320141910.09232014>
- MIRAGLIA, S.G.E.K.; NASCIMENTO SALDIVA, P.H.; BÖHM, G.M. An evaluation of air pollution health impacts and costs in São Paulo, Brazil. *Environmental Management*, v. 35, n. 5, p. 667-676, 2005. <http://doi.org/10.1007/s00267-004-0042-9>
- MIRANDA, R.M.; ANDRADE, M.F.; DUTRA RIBEIRO, F.N.; MENDONÇA FRANCISCO, K.J.; PÉREZ-MARTÍNEZ, P.J. Source apportionment of fine particulate matter by positive matrix factorization in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. *Journal of Cleaner Production*, v. 202, p. 253-263, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.100>
- ORLANDO, J.P.; ALVIM, D.S.; YAMAZAKI, A.; CORRÊA, S.M.; GATTI, L.V. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 7, p. 1612-1620, 2010. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.060>
- PEREIRA, G.M.; TEINILÄ, K.; CUSTÓDIO, D.; SANTOS, A.G.; XIAN, H.; HILLAMO, R.; ALVES, C.A.; ANDRADE, J.B.; ROCHA, G.O.; KUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, R.; ANDRADE, M.F.; VASCONCELLOS, P.C. Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. *Atmospheric Chemistry & Physics*, v. 17, n. 19, p. 11943-11969, 2017. <http://doi.org/10.5194/acp-17-11943-2017>

- PÉREZ-MARTÍNEZ, P.J.; ANDRADE, M.F.; MIRANDA, R.M. Traffic-related air quality trends in São Paulo, Brazil. *JGR Atmospheres*, v. 120, n. 12, p. 6290-6304, 2015. <http://doi.org/10.1002/2014JD022812>
- RAO, S.T.; ZURBENKO, I.G.; NEAGU, R.; PORTER, P.S.; KU, J.Y.; HENRY, R.F. Space and Time Scales in Ambient Ozone Data. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 78, n. 10, p. 2153-2166, 1997. [http://doi.org/10.1175/1520-0477\(1997\)078<2153:SATSIA>2.0.CO;2](http://doi.org/10.1175/1520-0477(1997)078<2153:SATSIA>2.0.CO;2)
- REBOITA, M.S.; KRUSCHE, N.; AMBRIZZI, T.; PORFÍRIO, R.; ROCHA, D. Entendendo o Tempo e o Clima na América do Sul O Sol como Fonte de Energia. *Terrae Didactica*, v. 8, n. 1, p. 34-50, 2012. <http://doi.org/10.20396/td.v8i1.8637425>
- SALVO, A.; GEIGER, F.M. Reduction in local ozone levels in urban São Paulo due to a shift from ethanol to gasoline use. *Nature Geoscience*, v. 7, n. 6, p. 450-458, 2014. <http://doi.org/10.1038/NGEO2144>
- SÁNCHEZ-CCOYLO, O.R.; YNOUE, R.Y.; MARTINS, L.D.; ANDRADE, M.F. Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 40, supl. 2, p. 552-562, 2006. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.04.069>
- SANTOS, T.C. dos. Relação de variáveis atmosféricas com a qualidade do ar no Estado de São Paulo. São Paulo: UNIFEI, 2016.
- SANTOS, U.P.; GARCIA, M.L.S.B.; BRAGA, A.L.F.; PEREIRA, L.A.A.; LIN, C.A.; ANDRÉ, P.A.; ANDRÉ, C.D.S.; SINGER, J.D.M.; SALDIVA, P.H.N. Association between traffic air pollution and reduced forced vital capacity: A study using personal monitors for outdoor workers. *PLoS One*, v. 11, n. 10, p. 1-12, 2016. <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0163225>
- SETH, A.; FERNANDES, K.; CAMARGO, S.J. Two summers of São Paulo drought: Origins in the western tropical Pacific. *Geophysical Research Letters*, v. 42, n. 24, p. 10816-10823, 2015. <http://doi.org/10.1002/2015GL066314>
- SILLMAN, S. The relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, v. 33, n. 12, p. 1821-1845, 1999. [http://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00345-8](http://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00345-8)
- SILVA FILHO, D.F.; TOSETTI, L.L. Valoração das árvores no Parque do Ibirapuera - SP: Importância da infraestrutura verde urbana. *Rev. LABVERDE*, n. 1, p. 11-25, 2010. <http://doi.org/10.11606/issn.2179-2275.v0i1p11-25>
- 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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 14, n. 17, p. 9317-9341, 2014. <http://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>
- TAKANO, A.P.C.; JUSTO, L.T.; SANTOS, N.V.; MARQUEZINI, M.V.; ANDRÉ, P.A.; ROCHA, F.M.M.; PASQUALUCCI, C.A.; BARROZO, L.V.; SINGER, J.M.; ANDRÉ, C.D.S.; SALDIVA, P.H.N.; VERAS, M.M. Pleural anthracosis as an indicator of lifetime exposure to urban air pollution: An autopsy-based study in Sao Paulo. *Environmental Research*, v. 173, p. 23-32, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.006>
- WANG, M.; AARON, C.P.; MADRIGANO, J.; HOFFMAN, E.A.; ANGELINI, E.; YANG, J.; LAINE, A.; VETTERLI, T.M.; KINNEY, P.L.; SAMPSON, P.D.; SHEPPARD, L.E.; SZPIRO, A.A.; ADAR, S.D.; KIRWA, K.; SMITH, B.; LEDERER, D.J.; DIEZ-ROUX, A.V.; VEDAL, S.; KAUFMAN, J.D.; BARR, R.G. Association Between Long-term Exposure to Ambient Air Pollution and Change in Quantitatively Assessed Emphysema and Lung Function. *Jama*, v. 322, n. 6, p. 546-556, 2019. <http://doi.org/10.1001/jama.2019.10255>
- WISE, E.K.; COMRIE, A.C. Extending the kolmogorov-zurbenko filter: Application to ozone, particulate matter, and meteorological trends. *Journal of Air & Waste Management Association*, v. 55, n. 8, p. 1208-1216, 2005. <http://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464718>

