UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, LETRAS E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE GEOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOGRAFIA FÍSICA

JÚLIO BARBOZA CHIQUETTO

A distribuição espacial da concentração de ozônio
troposférico associada ao uso do solo na região
metropolitana de São Paulo

Versão corrigida

SÃO PAULO
2016

JÚLIO BARBOZA CHIQUETTO

A distribuição espacial da concentração de ozônio
troposférico associada ao uso do solo na região
metropolitana de São Paulo

Versão corrigida

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Letras e Ciências Humanas da
Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Ciências (Geografia Física)

Área de Concentração: Geografia Física
Orientadora: Profa. Dra. Maria Elisa
Siqueira Silva

SÃO PAULO
2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na Publicação
Serviço de Biblioteca e Documentação
Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo

C541d Chiquetto, Júlio Barboza Chiquetto
A distribuição espacial da concentração de ozônio troposférico associada ao uso do solo na região metropolitana de São Paulo / Júlio Barboza Chiquetto Chiquetto ; orientadora Maria Elisa Siqueira Silva Silva. - São Paulo, 2016.
292 f.

Tese (Doutorado)- Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo. Departamento de Geografia. Área de concentração: Geografia Física.

1. Ozônio. 2. Uso do solo. 3. WRF/Chem. 4. Poluição atmosférica. 5. Gestão Ambiental. I. Silva, Maria Elisa Siqueira Silva, orient. II. Título.

CHIQUELTO, Júlio Barboza. A distribuição espacial da concentração de ozônio troposférico associada ao uso do solo na região metropolitana de São Paulo. Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Geografia Física)

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

À sobrinha Cecília. Seja muito bem-vinda, tenho certeza que trará ainda mais alegria e união para a nossa família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos meus pais Antônio José Chiquetto e Neuci Barboza Chiquetto, bem como minha irmã Clarice Barboza Chiquetto, pessoas incríveis com quem tive a sorte de compartilhar minha trajetória de vida. Sem seu apoio, de todas as formas possíveis, eu não seria a pessoa que sou hoje, e não teria chegado até aqui.

À FAPESP pelo suporte financeiro a esta pesquisa (número de processo 2012/12216-5).

A todos os meus amigos queridos, próximos ou distantes, que tenho o prazer de celebrar a convivência, nos momentos de alegria e nas dificuldades. Dizem que amigos são a família que escolhemos. Não poderia ser mais verdade.

À minha orientadora, profa. Maria Elisa Siqueira Silva, pela incrível oportunidade de realizar este estudo. Pela confiança, orientação, apoio, sugestões, discussões, e por abrir meus caminhos mais uma vez.

À profa. Dra. Rita Yuri Ynoue, que esteve presente ao longo de todo o trabalho, me orientando na operação do modelo WRF/Chem e pelas discussões e sugestões. Sua participação também foi fundamental para a realização deste estudo.

À colega Débora Souza Alvim, pela amizade e por me auxiliar diversas vezes com dúvidas sobre o complicado mundo da química atmosférica. Muito obrigado!

À profa. Dra. Lígia Vizeu Barrozo, pela participação na banca de qualificação e discussões sobre o tema da geografia da saúde, e Flávia Noronha Dutra Ribeiro, pelas sugestões sobre a circulação atmosférica e a poluição do ar nas grandes cidades.

À profa. Dra. Rosimeire Porfírio da Rocha e ao prof. Dr. Luiz Felipe Gozzo, por me ajudarem com a instalação e rodagens iniciais do modelo WRF/Chem.

Ao prof. Dr. Gabriel Pereira, pelo auxílio com os arquivos de emissão e a oportunidade de participar como co-autor da minha primeira publicação em periódico internacional. Obrigado!

Ao prof. Dr. Fernando Kawakubo pelo auxílio e pró-atividade com os softwares de geoprocessamento, e ao colega Guilherme Martins pela ajuda com o software NCL.

À CETESB pela disponibilização dos dados de poluentes, e à equipe do WRF/Chem pelo desenvolvimento do modelo.

Aos funcionários da Secretaria do Verde e do Meio Ambiente José Francisco de Almeida Neto e Túlio Bonfante Pimenta, e ao prof. Dr. Yuri Tavares Rocha que me colocou em contato com eles.

Aos funcionários do DG Maria Aparecida e Rogério Rozolen. Sua boa vontade em ajudar faz a diferença no dia-a-dia dos alunos e professores. Também a

Thiago Veríssimo, da equipe de TI da FFLCH, pela constante ajuda e excelente conduta na instalação e manutenção da nuvem da FFLCH.

Ao colega do DG William Cabral, pela ajuda com a elaboração dos cenários de emissão, e os colegas Hugo Barros, Leila Limberger, Priscila Ikefuti, Wesley Correa, Thiago Silveira, Carlos Batista, Marina Miranda, Aline Franco, Roberto Antunes, Estêvão Barbosa, Tuanny Maia, Bruna Lima e demais colegas. Pelas trocas constantes e amizade.

Aos mentores Fernanda Cassavia, Shirley Kamide, Manuela Salman e Marco Moura, por me fazerem sempre lembrar de cultivar bons pensamentos.

A todos aqueles que eu disse “agora não posso”, “depois da tese”, “estou ocupado”. A todos que, de alguma forma, me ajudaram, meu muito obrigado. Meu amadurecimento pessoal e acadêmico nestes anos foi sem precedentes.

Finalmente, gostaria também de agradecer à nova lanchonete do prédio do DG, em especial pelo bolo de cenoura com cobertura de chocolate.

Resumo

As altas concentrações de ozônio troposférico e outros poluentes constituem riscos à saúde da população da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), sendo regidas por complexos fatores de origem antrópica (como a emissão de poluentes precursores) e natural (como a disponibilidade de radiação solar). Na primeira etapa do estudo, as estações de monitoramento da CETESB foram classificadas de acordo com o uso e ocupação do solo, através de critérios sugeridos pelo OMS, em veicular, comercial, residencial e *background* urbano. Foi realizada a avaliação de séries temporais, de 1996-2011, medidas em estações da CETESB, principalmente pela comparação do ciclo sazonal de ozônio nas estações com diferentes classificações de uso do solo. A segunda etapa se caracterizou pela realização, no modelo atmosférico WRF/Chem 3.2.1, de testes de sensibilidade, onde alterações nas características de emissão e uso do solo foram realizadas por meio de programas em SIG, configurando diferentes cenários que foram comparados à um cenário de controle, durante um período de intensa insolação na região de estudo (verão de 2014). Os resultados da primeira etapa indicaram concentrações médias de ozônio mais elevadas em estações de uso do solo residencial ou de *background* urbano (com média mensal mais alta de $57 \mu\text{gm}^{-3}$ ou 28 ppb em outubro na estação Pico do Jaraguá), e mais baixas em estações com uso do solo veicular e comercial (com média mensal mais baixa de $6 \mu\text{gm}^{-3}$ ou 3 ppb em junho na estação Lapa); o oposto do verificado para outros poluentes, tanto na escala diurna como na sazonal. Os resultados da segunda etapa (modelagem) demonstraram que o tamanho das áreas onde as emissões antropogênicas veiculares foram alteradas influencia diretamente na intensidade e distribuição espacial das alterações de ozônio e poluentes primários avaliados. Os cenários com redução mais intensa da emissão (100%) também indicaram alterações mais intensas do que os com redução moderada (50%). Os cenários com número total de veículos reduzido apresentaram as reduções mais expressivas de ozônio, com redução média de $18 \mu\text{gm}^{-3}$ ou 9 ppb durante o dia no cenário que simula um pedágio urbano no centro de São Paulo. A circulação local de brisa marítima foi determinante para o transporte do excesso ou déficit de ozônio e poluentes precursores para diferentes regiões da RMSP. A modificação de uso do solo acarretou em diferentes propriedades termodinâmicas de superfície e emissão de compostos biogênicos associados à formação do ozônio, acarretando em concentrações mais altas dentro das áreas modificadas (com aumento médio de $10 \mu\text{gm}^{-3}$ ou 5 ppb durante todos os horários do dia no cenário em que se simula a construção de um parque urbano em São Paulo) e transporte para regiões mais distantes. Concluiu-se que, nas condições ambientais e de infraestrutura atuais encontradas na RMSP, a implementação de um parque deverá acarretar na elevação das concentrações médias de ozônio na área alterada (com possíveis impactos de aumento ou redução também em áreas adjacentes e distantes, de acordo com a circulação atmosférica predominante). Sugere-se o foco no transporte público e não motorizado, além do ordenamento adequado do uso e ocupação do solo e políticas de desenvolvimento de combustíveis mais limpos para a mitigação destes problemas e implementação de parques urbanos sem aumento das concentrações de ozônio.

Palavras-chave: Ozônio, Uso do solo, WRF/Chem, Poluição atmosférica, Gestão ambiental.

Abstract

High concentrations of pollutants such as tropospheric ozone pose health risks for the population of the São Paulo Metropolitan Area (SPMA). It is influenced by complex factors from anthropogenic (emission of precursor pollutants) and natural (such as the availability of sunlight) origin, typical of the study region. In the first part of the study, state Environmental Agency (CETESB) monitoring stations were classified per their land use, using WHO criteria, into vehicular, commercial, residential and urban background. Also, pollutant time series from 1996-2011 from these stations were analysed, mainly through the comparison of the ozone seasonal cycle in monitoring stations with different land use classes. The second part of the study was focused on the evaluation in the atmospheric model WRF/Chem 3.2.1, of sensitivity tests, where changes on the emission and land use characteristics were performed in GIS softwares, configuring different scenarios which were compared to a control simulation during a period of intense availability of sunlight in the study region. Results from the first part indicated that higher average ozone concentrations were found in stations with residential and urban background land use classes (with the highest monthly average of $57 \mu\text{gm}^{-3}$ or 28 ppb in October at Pico do Jaraguá station), and lower in vehicular and commercial stations (with the lowest monthly average of $6 \mu\text{gm}^{-3}$ or 3 ppb in June at Lapa station), the opposite of what was found for other pollutants, both in the diurnal and seasonal scales. Significant correlations were calculated between stations with similar land use classes. Results from the second part (atmospheric modelling) showed that the size of the altered area strongly impacts the intensity and spatial distribution of the changes simulated for ozone and other primary pollutants evaluated. The scenarios with more intense emission decrease (100%) also indicated more intense changes compared to the scenarios with moderated decrease (50%). Scenarios with decreased total vehicle number also presented significant reduction in ozone, with an average decrease of $18 \mu\text{gm}^{-3}$ or 9 ppb during the day in a scenario simulating an urban toll in downtown São Paulo. The local sea breeze circulation determined the transport of the excess or deficit of ozone and other precursor pollutants to different regions within the SPMA. Changes in land use induced different atmospheric circulation characteristics by changing the surface thermodynamic properties and by the emission of biogenic compounds which act as precursors for ozone, resulting in higher concentrations within the modified areas (with an increase of $10 \mu\text{gm}^{-3}$ or 5 ppb during all hours of the day in the scenario which simulates the building of an urban park in Sao Paulo) and transport for more distant areas. As a conclusion, the building of a park within the current infrastructure and environmental conditions in the SPMA should increase average ozone concentrations in the modified areas (with possible impacts of increase and reduction in near and far regions, according to the prevailing atmospheric circulation), specially if it is located relatively near avenues with intense vehicle circulation. We suggest focus on public and non-motorized transport systems, proper land use management and policies for the development of cleaner fuels for the mitigation of these problems and implementation of urban parks without increasing ozone concentrations.

Keywords: Ozone, Land use, Urban Climatology, WRF/Chem, Atmospheric Pollution, Environmental Management.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Composição da atmosfera terrestre em porcentagem	21
Figura 2: Tempo de residência de alguns compostos encontrados na atmosfera terrestre e suas escalas de transporte temporais (eixo vertical) e espaciais (eixo horizontal).....	22
Figura 3: Modelo da estrutura urbana de Hoyt aplicado para a cidade de São Paulo à época do início do século XX.....	33
Figura 4: Distribuição das áreas homogêneas por distrito e município na RMSP, 2010.....	38
Figura 5: Saturação por Ozônio dos Municípios do Estado de São Paulo em 2010	53
Figura 6: Efeitos do ozônio em folha de parreira	57
Figura 7: Evolução dos modelos atmosféricos relacionada à implementação de esquemas (superfície, oceano, aerossóis, ciclo de carbono, química atmosférica, vegetação dinâmica) desde a década de 1970	62
Figura 8: Imagem aérea da RMSP com a localização das estações de monitoramento da CETESB utilizadas neste estudo	70
Figura 9: Fluxograma básico de funcionamento dos modelos numéricos de previsão do tempo	84
Figura 10: Equação para a previsão da componente zonal do vento (u) ..	85
Figura 11: Equação de previsão da temperatura.....	86
Figura 12: Equação de previsão da umidade.....	86
Figura 13: Processos parametrizados nos modelos atmosféricos	88
Figura 14: Recorte espacial da área de estudo demonstrando o uso e cobertura do solo com o uso do modelo WRF/CHEM. A mancha urbana da RMSP pode ser identificada no centro da imagem pela cor cinza.	97
Figura 15: Exemplo de alteração do uso do solo no arquivo de uso do solo do modelo WRF que inclui a costa sudeste do Brasil. À esquerda, destaca-se a RMSP, dentro do quadrado vermelho, com uso do solo urbano (tom escuro) e à direita, com o uso do solo de floresta (tom cinza claro)	98

Figura 16: Representação do domínio utilizado no modelo, com a mancha urbana da RMSP visível ao centro. Os pontos escuros representam a densidade de vias em cada ponto de grade. A) configuração original e B) configuração após a aplicação da correção para a densidade de vias. No interior do retângulo vermelho (Área 1), as emissões foram mantidas com a mesma densidade original, e no retângulo verde (Área 2), as emissões foram reduzidas em 80% (exceto na Área 1, onde foram mantidas). Externamente à Área 2, foi aplicada uma redução de 80% na densidade das vias, exceto nas rodovias	102
Figura 17: Etapas na geração do arquivo de CTRL, utilizado para compor os diferentes cenários e os testes de sensibilidade	104
Figura 18 a (topo) e b (embaixo): Uso e cobertura do solo no modelo atmosférico WRF/Chem com alteração do uso do solo na RMSP nos experimentos (a) CTRL e (b) cenário A. Note a alteração do uso do solo na mancha urbana da RMSP de urbano e área construída (cinza) para floresta mista (amarelo claro).	105
Figura 19: Cenário B, as emissões de poluentes foram retiradas na Área 2, marcada pela linha verde	107
Figura 20: Localização da Área 1 na RMSP, delimitada pelo retângulo vermelho. O Cenário C1 é caracterizado pela retirada das emissões de poluentes na Área 1	109
Figura 21: Caracterização do Cenário C2. As emissões de poluentes veiculares na Área 1 são reduzidas à metade	110
Figura 22: Uso e cobertura do solo no modelo atmosférico WRF/Chem com alteração do uso do solo na RMSP no cenário C3. Note a alteração do uso do solo na Área 1, identificada pelo quadrado no centro da mancha urbana da RMSP de urbano e área construída (cinza) para floresta mista (amarelo claro)	111
Figura 23: Cenário D, área central da RMSP, delimitada pelo contorno lilás, é redimensionada de acordo com os dados reais. As emissões de poluentes no interior desta área, que corresponde ao centro expandido de São Paulo, foram diminuídas pela metade	112

Figura 24: Localização da área do Parque Oratório no domínio, delimitada pelo quadrado vermelho. O Cenário E é caracterizado pela retirada das emissões de poluentes nesta área.	114
Figura 25: Imagem aérea da área onde será implementado o Parque Oratório pela prefeitura (verde), demonstrando uso do solo urbano, e a área considerada como parque no modelo (interior do quadrado vermelho)	115
Figura 26: Uso e cobertura do solo no modelo atmosférico WRF/Chem com alteração do uso do solo na RMSP no cenário E. Note a alteração na área do Parque Oratório (setor leste do domínio) do uso do solo urbano por floresta perene latifoliada	116
Figura 27: Distribuição da pressão atmosférica e padrões ascendentes e descendentes da circulação resultante, associados com o desenvolvimento de brisas terrestres e marítimas.....	119
Figura 28: Imagem aérea da estação Mooca, mostrando um uso do solo comercial e identificando as principais vias de tráfego (Av. Alcântara Machado e Rua Bresser). A localização da estação está identificada pelo círculo laranja, demonstrada pela seta vermelha	122
Figura 29: Imagem aérea da estação Ibirapuera, mostrando a classificação de background urbano, sem fontes de emissão de poluentes que influenciem diretamente a estação. Duas avenidas, República do Líbano e IV Centenário, estão identificadas, no canto esquerdo e na parte inferior da imagem). A localização da estação está identificada pelo círculo laranja, demonstrada pela seta vermelha	123
Figura 30: Imagem aérea da estação São Caetano do Sul, mostrando um uso do solo residencial e as principais fontes próximas de emissão (Avenidas Goiás e Presidente Kennedy). A localização da estação está identificada pelo círculo laranja, demonstrada pela seta vermelha .	125
Figura 31: Imagem aérea da estação Terminal Parque D. Pedro II, mostrando um uso do solo residencial e as principais fontes próximas de emissão (Avenida do Estado, Avenida Mercúrio, Avenida Rangel Pestana, Viaduto Diário Popular, Mercado Municipal de São Paulo, Terminal de ônibus Pedro II e Rua do Gasômetro). Os pontos de	

monitoramento estão indicados pelo círculo azul (1996-2004), laranja (2005-2011) e demonstrados pela seta vermelha	126
Figuras 32a (esquerda) e b (direita): Médias anuais de ozônio (μgm^{-3}) para a estação Diadema (1999-2011) e médias mensais de ozônio (μgm^{-3}) para a estação Ibirapuera (1996-2011).	129
Figura 33: Concentrações anuais de ozônio nas estações avaliadas (linha espessa), de 1996-2011. As retas de tendência podem ser vistas (linhas finas)	129
Figuras 34a (esquerda) e b (direita): Ciclos diurnos de O_3 , NO e NO_2 nos meses de inverno, na estação Terminal Parque D. Pedro II (a) e Ibirapuera. As linhas verde e azul demonstram valores de ozônio que, se excedidos, podem acarretar em danos à vegetação, ou à população, respectivamente.....	132
Figuras 35a (esquerda) e b (direita): ciclos diurnos de O_3 , NO e NO_2 nos meses de primavera, na estação Terminal Parque D. Pedro II (a) e Ibirapuera (b). As linhas verde e azul demonstram valores de ozônio que, se excedidos, podem acarretar em danos à vegetação, ou à população, respectivamente.....	133
Figura 36: Ciclos diurnos na estação Terminal Parque D. Pedro II, nas localidades veicular (linha contínua) e comercial (linha tracejada) .	135
Figuras 37a, b, c e d: Ciclos sazonais de ozônio das estações utilizadas neste estudo, separados pela classificação de uso do solo: a) veiculares, b) comerciais, c) residenciais e d) background urbano (as estações Horto Florestal e Pico do Jaraguá apresentam limitada representatividade temporal). O eixo X, com valores de 1-12 representa cada mês do ano (jan-dez).	137
Figura 38: Amplitude das médias mensais das estações utilizadas no estudo, divididas pela classificação de uso do solo, para o período de 1996 a 2011 (nota: as estações Horto Florestal e Pico do Jaraguá não foram consideradas, pois possuem apenas dois anos de dados). ..	138
Figura 39: Análise de agrupamento utilizando ciclos sazonais das 20 estações de monitoramento de CETESB.	141

Figura 40 a e b: Ciclo sazonal de NO, NO₂, CO, MP₁₀ e O₃ nos pontos de monitoramento Terminal Parque D. Pedro II (a) e Ibirapuera (b), 1996-2011.	144
Figura 41: Ciclos sazonais da estação Terminal Parque D. Pedro II nas localizações com classificação veicular (1996à2004, linha contínua) e comercial (2005 a 2011 – linha tracejada).	145
Figura 42: Ciclo sazonal médio para estações classificadas como veicular (Parque D. Pedro II), comercial (Mooca), background (Ibirapuera) e residencial (São Caetano do Sul).	146
Figuras 43a (topo) e b (embaixo): Concentrações horárias de CO (a) observadas na estação Terminal Pq, d. Pedro II e (b) simuladas pelo WRF/Chem para o mesmo ponto, de 13/01/2008 a 15/01/2008	155
Figura 44: Identificação de centros urbanos (São Paulo e Rio de Janeiro ao centro) através das plumas de CO, observadas nas cores vermelhas e amarelas, na simulação realizada para o dia 14/01/2008, às 15 horas.	156
Figuras 45a e b: Valores observados e simulados (com resoluções de 1 e 9 km) de (a) CO e (b) O₃ entre os dias 28/01/2014 a 02/02/2014. Os dados observados referem-se à estação Ibirapuera e os simulados, para o ponto de grade mais próximo à localidade.	157
Figura 46: Localização de pontos no domínio espacial escolhidos para validação do modelo WRF/Chem: Central (preto), Nordeste (verde), Sudoeste (magenta), background (azul).	158
Figura 47: Concentração de CO (ppm) observada nas estações Pinheiros (verde) e Ibirapuera (vermelho) e simulada pelo WRF/Chem para as simulações CTRL1 (linha preta fina) e CTRL2 (linha preta espessa) no ponto Central, para o período de 28/01 a 01/02/2014.	161
Figura 48: Comparação entre a concentração de O₃ observada nas estações Terminal Pq. D. Pedro II (azul) e Ibirapuera (vermelho) e as simulações CTRL1 (linha preta fina) e CTRL2 (linha preta espessa) no ponto Central, para o período de 28/01-01/02/2014.	162
Figura 49: Comparação entre a concentração de O₃ observada na estação Ibirapuera (vermelho) e as simulações nos pontos Nordeste (CTRL1-linha verde fina, CTRL2-linha verde espessa) e background (CTRL1-	

linha azul claro fina, CTRL2-linha azul claro espessa). Para o período de 28/01-01/02/2014.....	163
Figura 50: Comparação entre a concentração de O ₃ observada na estação Capão Redondo (preto) e a simulação no ponto Sudoeste (CTRL1, linha cinza fina, CTRL2, linha cinza espessa), para o período de 28/01-01/02/2014.	164
Figura 51: Comparação entre a temperatura do ar (acima) e velocidade do vento (abaixo) observadas na estação Pinheiros (linha preta com marcadores abertos) e as simulações no ponto central (linha cinza com marcadores fechados), para o período de 28/01-01/02/2014.....	165
Figura 52: Intensidade e direção do vento simuladas no experimento CTRL, nos seguintes pontos dentro do município de São Paulo (a) latitude - 23,7° S, longitude -46,7° W (zona sul) e (b) latitude -23,4° S, longitude - 46,7° W (zona norte), evidenciando os horários de brisa marítima (vento de direção sudeste) e continental (vento de direção norte-noroeste), no período 28/01-01/02/2014.....	173
Figura 53: Concentração média de ozônio (ppb) e intensidade e direção do vento (m/s), no período de 29/01 a 01/02/2014, nos horários de 13-24 horas, representando a predominância da circulação de brisa marítima	174
Figura 54: Concentração média de ozônio (ppb) e intensidade e direção do vento (m/s) no período de 29/01-01/02/2014, nos horários das 01-12 horas, representando a predominância da circulação de brisa continental	174
Figura 55: Diferença média entre a temperatura do ar (°C), simulada nos cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas brancas	177
Figura 56: Diferença média entre a umidade relativa do ar (%) simulada nos cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas brancas	178
Figura 57: Diferença média da magnitude do vento (m.s-1) entre os cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas brancas	179

Figura 58: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	180
Figura 59: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos A e CTRL, das 06-17 horas (a/esquerda), e das 18-05 horas (b/direita), no período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.	181
Figura 60: perfil vertical de ozônio simulado para as 14 horas do dia 30/01/2014 nos cenários CTRL (esquerda) e A (direita). O ponto escolhido é fixo na longitude 46,8° W, com variação latitudinal (eixo y). A altitude é expressa nos níveis de altitude do modelo (eixo y), com o limite de 6 KM demonstrado na figura no topo à esquerda	182
Figura 61: perfil vertical de ozônio simulado para as 22 horas do dia 30/01/2014 nos cenários CTRL (esquerda) e A (direita). O ponto escolhido é fixo na longitude 46,8° W, com variação latitudinal (eixo y). A altitude é expressa nos níveis de altitude do modelo (eixo y), com o limite de 6 KM demonstrado na figura no topo à esquerda.	182
Figura 62 a e b: Concentração média de isopreno (ppb) nos cenários (a) CTRL e (b) A, para o período 29/01-01/02/2014.....	184
Figura 63:Diferença média de (a) NO (ppb) e (b) CO (ppm) entre os cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014	185
Figura 64: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários B e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes	187
Figura 65: Evolução horária média da diferença da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos B e CTRL, juntamente coma direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, iniciando às 10 horas (no topo, à esquerda). A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas.....	191
Figura 66: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos B e CTRL, das 06 às 17 horas, no período 29/01-	

01/02/2014. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes	193
Figura 67: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos B e CTRL, das 18 às 05 horas, no período 29/01-01/02/2014. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes	194
Figura 68: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários B e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	195
Figura 69: Perfil vertical médio de ozônio simulado para o período 29/01-01/02/2014, nos cenários CTRL (esquerda) e B (direita). O ponto escolhido é fixo na longitude 46,8° W, com variação latitudinal (eixo y). A altitude é expressa nos níveis de altitude do modelo (eixo y), com o limite de 6 KM demonstrado na figura no topo à esquerda	197
Figura 70: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários C1 e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	198
Figura 71: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários C2 e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	200
Figura 72: Diferença média entre a temperatura do ar (°C) (direita), umidade relativa do ar (%) (centro) e magnitude do vento (ms ⁻¹) (direita) simulada nos cenários C3 e C1, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio	201
Figura 73: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários C3 e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	201
Figuras 74a (esquerda) e b (direita): concentração média de isopreno (ppb) nos experimentos C1 (esquerda) e C3 (direita). Nota-se maiores emissões nas regiões vegetadas nos limites do domínio e no centro do	

cenário C3 (direita), com uso do solo de floresta mista na Área 1 (marcado pelo quadrado no centro da RMSP)	202
Figura 75: Evolução horária média da diferença da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos C1 e CTRL, juntamente com direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, iniciando às 10 horas (no topo, à esquerda). A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas.....	205
Figura 76: Diferença horária média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos com modificação da Área 1 (C2 (esquerda), C1 (centro) e C3 (direita)) e CTRL, juntamente com direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, nos horários das 8 horas, 11 horas, 15 horas, 19 horas e 24 horas. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas	209
Figura 77: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos com alteração na Área 1 (C2 (esquerda), C1 (centro) e C3 (direita)) e CTRL, das 06 às 17 horas, no período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	210
Figura 78: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos com alteração na Área 1 (C2 (esquerda), C1 (centro) e C3 (direita)) e CTRL, das 18 às 05 horas, no período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	212
Figura 79: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários com alteração da Área 1 (C2 (esquerda), C1 (centro) e C3(direita)) e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014.A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	213
Figura 80: Diferença média entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários C3 e C1, para o período 29/01-01/02/2014, das 6-17 horas (a/esquerda) e das 18-05 horas (b/direita). A Área 1 está delimitada pelo	

quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes	215
Figura 81: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários D e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área do centro expandido está delimitada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes	217
Figura 82: Evolução horária média da diferença da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos D e CTRL, juntamente com a direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, iniciando às 10 horas (no topo, à esquerda). A área do centro expandido está delimitada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas	221
Figura 83: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos D e CTRL, das 06 às 17 horas, no período 29/01-01/02/2014. A área do centro expandido está marcada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	224
Figura 84: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos D e CTRL, das 18 às 05 horas, no período 29/01-01/02/2014. A área do centro expandido está marcada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	225
Figura 85: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários D e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A área do centro expandido está marcada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes	226
Figura 86: Diferença média entre a temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$) (direita), umidade relativa do ar (%) (centro) e magnitude do vento (direita) simulada nos cenários E e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014.....	228
Figura 87: Concentração média de isopreno (ppb) nos experimentos CTRL (esquerda) e E (direita). Nota-se maiores emissões nas regiões vegetadas nos limites do domínio e no setor leste do domínio no cenário E (direita), com uso do solo de floresta perene latifoliada na	

área considerada como do Parque Oratório no modelo (delimitada pelo quadrado no setor leste do domínio)	229
Figura 88:Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários E e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área considerada como o Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes	230
Figura 89: Evolução horária média da diferença da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos E e CTRL, juntamente com a direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, iniciando às 10 horas (no topo, à esquerda). A área considerada como do Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas	234
Figura 90: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos E e CTRL, das 06 às 17 horas, no período 29/01-01/02/2014. A área considerada como o Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	236
Figura 91: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos E e CTRL, das 18 às 05 horas, no período 29/01-01/02/2014. A área considerada como o Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.....	237
Figura 92: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários E e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A área considerada como do Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes	238
Figura 93: Perfil vertical médio de ozônio simulado para o período 29/01-01/02/2014 nos cenários CTRL (esquerda) e E (direita). O ponto escolhido é fixo na longitude 46,5° W, com variação latitudinal (eixo y). A altitude é expressa nos níveis de altitude do modelo (eixo y), com o limite de 6 KM demonstrado na figura no topo à esquerda	240

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 3: Ciclo diurno das concentrações de poluentes envolvidos na formação do ozônio e do smog fotoquímico.....	45
Gráfico 4: Evolução horária da concentração de ozônio de acordo com modificações da quantidade de COV ou NOx em diferentes condições de mistura vertical (A (topo) – mistura moderada, B (centro) – mistura fraca, C (embaixo) – estagnação).	47
Gráfico 5 - Ozônio: número de ultrapassagens do Padrão de Qualidade do Ar (PQAr) nacional, de 2003 a 2012	49
Gráfico 6: Ozônio: número de ultrapassagens do PQAr estadual, de 2004 a 2013	52
Gráfico 7:Fatores de emissão utilizados.....	94
Gráfico 8: Variação diurna de temperatura em superfícies na terra e água em condições de céu claro. Note a variação de temperatura muito maior na superfície de terra	118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Contribuição relativa das fontes fixas e móveis de poluição na RMSP para cada poluente	26
Tabela 2: Balanço global médio de ozônio troposférico, em Tg O₃/ano ...	42
Tabela 3: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar - Resolução CONAMA nº 03, de 28/06/90	50
Tabela 4: Padrões estaduais de qualidade do ar, segundo o decreto estadual nº 59.113 de 23/04/2013	51
Tabela 5: Índices de qualidade do ar para diversos poluentes	54
Tabela 6: Efeitos adversos à saúde humana associados aos índices de qualidade do ar para os poluentes monitorados pela CETESB	55
Tabela 7: Classificação das estações de monitoramento da CETESB com base no uso do solo e população exposta	75
Tabela 8: Classificação das estações de monitoramento da CETESB com base na sua escala de representatividade espacial	75
Tabela 09: Extensão da série temporal de cada estação de monitoramento da CETESB, de 1996 a 2011. Os anos com quantidade significativa de dados estão representados em verde	77
Tabela 10: Categorias de uso do solo no WRF	91
Tabela 11: Configurações do modelo WRF/Chem utilizadas:	93
Tabela 12: Distância percorrida por tipo veículo nas simulações realizadas	94
Tabela 13: Proporção de veículos e tipo de combustível utilizado	95
Tabela 14: Reações por fotólise no mecanismo RADM2	95
Tabela 15: Mudança na proporção de veículos no cenário CTRL	103
Tabela 16: Número de veículos nas simulações iniciais e nas realizadas após a modificações espaciais e na proporção de caminhões	104
Tabela 17: Resumo da configuração de cada cenário utilizado no estudo	117
Tabela 18: Proposta de classificação das estações da CETESB na RMSP utilizadas neste estudo, utilizadas no estudo de acordo com o uso do	

solo e representatividade espacial (a estação Terminal Parque D. Pedro II possui dois endereços, por isso, duas classificações diferentes)	128
Tabela 19: Correlação entre o ciclo sazonal médio de ozônio das diferentes classes de uso do solo.....	139
Tabela 20: Correlação entre a média das estações veiculares, comerciais, residenciais e de background com as estações São Miguel Paulista, Santana, Itaquera e Congonhas.....	140
Tabela 21: Comparação, em porcentagem entre as médias sazonais da concentração de ozônio em diferentes pontos de monitoramento representando diferentes classes de uso do solo urbano, para o período 1996-2011:.....	147
Tabela 22 a, b, c e d: Comparação, em porcentagem entre as médias sazonais da concentração de poluentes (MP ₁₀ , CO, NO e NO ₂ , respectivamente) em diferentes pontos de monitoramento representando diferentes classes de uso do solo urbano, para o período 1996-2011	148
Tabela 23 a-d: Comparação, em porcentagem entre as médias sazonais da concentração de poluentes (MP ₁₀ , CO, NO e NO ₂ , respectivamente) na estação Terminal Pq. D. Pedro II representando diferentes classes de uso do solo urbano, para o período 1996-2011:.....	152
Tabela 24: Média e desvio padrão (dp) das séries temporais horárias simuladas para os experimentos CTRL1 e CTRL2, para os poluentes CO (ppm) e O ₃ (ppb) e as variáveis TEMP (temperatura do ar (°C)) e VV (velocidade do vento (m/s)), para o período 28/01-01/02/2014. Em parênteses os valores observados.	168
Tabela 25 - BIAS e Coeficiente de correlação linear entre os dados horários de concentração de CO (ppm) e O ₃ (ppb) observada nas estações Terminal Pq. D. Pedro II (PQD), Capão Redondo (CAPAO) e Ibirapuera (IBIRA) simulada pelo modelo WRF/Chem, com os experimentos CTRL1 (e CTRL2), para os pontos Central, Nordeste, Sudoeste e background; e, entre as variáveis meteorológicas temperatura do ar (TEMP (°C)) e intensidade do vento (VV (ms ⁻¹)), para o período 28/01-01/02/2014.	169

Tabela 26: Comparação entre os coeficientes de atrito mínimos e máximos para as classes de uso do solo urbana e de floresta inseridas nos cenários A, C3 (floresta mista) e E (floresta perene latifoliada).....	179
Tabela 27: Resumo da configuração de cada cenário e aumento e redução médios de ozônio:.....	241

Sumário

1. INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E HIPÓTESE	20
1.1. A Poluição Atmosférica e a Região Metropolitana de São Paulo	24
1.1.1. Sucinta caracterização do meio físico e do clima na RMSP	27
1.1.2. Sucinta caracterização do contexto histórico-social da estrutura urbana da RMSP	31
1.2. Justificativa	40
1.2.1. O ozônio troposférico e seus precursores: formação e consumo.	40
1.2.2. O ozônio troposférico na RMSP: Legislação de Qualidade do Ar e os Efeitos à Saúde Humana.	49
1.3. Objetivos e Hipótese	58
2. BREVE REVISÃO DE LITERATURA:	60
2.1. Poluição atmosférica	60
2.2. Modelagem atmosférica	61
2.3. Exposição à poluição e seus impactos	64
3. DADOS E METODOLOGIA:	66
3.1. A CETESB	69
3.1.1. Classificação do uso do solo e da representatividade espacial das estações de monitoramento	73
3.2. Procedimentos para avaliação das séries temporais de ozônio troposférico	76
3.3. O modelo atmosférico WRF/Chem	83
3.3.1. Configuração das emissões antropogênicas veiculares.	92
3.3.2. Calibragem e validação do modelo	96
3.3.3. Elaboração dos diferentes cenários de uso do solo e emissão	99
3.3.3.1. Cenário A	104
3.3.3.2. Cenário B	106
3.3.3.3. Cenários C1, C2 e C3	108
3.3.3.4. Cenário D	112
3.3.3.5. Cenário E	113
3.4. Identificação da circulação de brisa	117
4. RESULTADOS:	122
4.1. Classificação das estações de monitoramento	122
4.2. Estudos preliminares de distribuição espacial de ozônio na RMSP	129
4.3. Ciclos sazonais e diurnos observados em estações de diferentes classes de uso do solo	132
4.3.1. Ciclos Diurnos	132
4.3.2. Ciclos Sazonais	135
4.3.3. Análise comparativa com dados de outros poluentes	143

4.4. Simulações no modelo WRF/CHEM – Calibragem e validação	154
4.4.1. Validação do modelo – variáveis meteorológicas e poluentes do ar	157
4.5. Identificação da circulação de brisa (marítima e continental)	172
4.6. Resultados das simulações em cada cenário proposto	176
4.6.1. Cenário A	176
4.6.2. Cenário B	187
4.3.3. Cenários C1, C2 e C3	198
4.6.4. Cenário D	217
4.6.5. Cenário E	228
5. Conclusões	243
5.1) Resumo das conclusões dos dados observados e cenários simulados	243
5.2) Considerações finais e sugestão para estudos futuros	251
6.Referências Bibliográficas	256
7. Anexos	273
ANEXO 1	273
ANEXO 2	274
ANEXO 3	276
ANEXO 4	278
ANEXO 5	279
ANEXO 6	282

1. INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E HIPÓTESE

A atmosfera terrestre é um fluido gasoso que envolve a Terra, tal como uma fina película, e a protege do ambiente inóspito do espaço cósmico, incluindo os raios eletromagnéticos do Sol que são nocivos à vida no planeta. Além disso, a atmosfera tem papel direto no equilíbrio térmico e hídrico do ar em nosso planeta. Ela apresenta diversas camadas verticais (troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera, ionosfera e exosfera) com diferentes composições e propriedades físicas; no entanto, quanto mais próximo da superfície, maior a influência desta na atmosfera (BRASSEUR et al, 1999). A região de cerca de 1 km de altitude a partir da superfície é denominada Camada Limite Planetária. As condições de estabilidade do ar nesta camada constituem fatores essenciais para se determinar o transporte de gases e partículas emitidos próximo à superfície para outras regiões adjacentes, ou para a troposfera livre. No entanto, há muitos outros fatores atmosféricos e ambientais que regulam a emissão, concentração, transporte e dispersão destas substâncias. De acordo com a escala de análise, processos físicos, ambientais e antropogênicos devem ser considerados, pois impactam a distribuição espaço-temporal destas substâncias que comumente modificam a composição da atmosfera como a conhecemos (OKE, 1987).

A atmosfera de nosso planeta era inicialmente composta de hidrogênio (H_2), vapor de água (H_2O), metano (CH_4) e outros compostos hidrogenados, e vem sofrendo algumas modificações em sua composição ao longo do tempo. Diferentes alterações em sua superfície, tais como o surgimento e disseminação da vida vegetal fotossintetizante (que transforma dióxido de carbono em oxigênio) e a atividade antropogênica (que, por exemplo, através de processos de combustão, emite diversos gases e partículas para o solo, o ar e a água) vem alterando a sua composição através do tempo. A atmosfera atual é composta por uma miríade de gases, porém, somente três (Nitrogênio, Oxigênio e Argônio), com longo tempo de residência, constituem 99% de sua composição, de acordo com a figura 01:

Figura 1: Composição da atmosfera terrestre em porcentagem

Fonte: University of Copenhagen, Centre for ice and climate.

http://www.iceandclimate.nbi.ku.dk/research/drill_analysing/cutting_and_analysing_ice_cores/analysing_gasses/isotopic_signature/

O tempo de residência é o tempo em que um gás ou partícula ‘reside’ na atmosfera, enquanto ainda pode ser transportado, se chocar com outras partículas e iniciar reações químicas ou físicas, antes de ser consumido por alguma destas reações, ou se depositar sobre superfícies líquidas ou sólidas, ou sofrer algum outro processo de remoção (ex: *washout* - ser carregado de volta ao solo devido à ação da chuva). Espécies mais reativas costumam ter tempos de residência menor, tais como o radical hidroxila – OH, enquanto os gases nobres como o Argônio possuem longuíssimos tempos de residência, porque não reagem com outras substâncias. Conhecer o tempo de residência de diferentes substâncias na atmosfera é fundamental para se entender os processos de concentração, transporte e dispersão da poluição (figura 02):

Figura 2: Tempo de residência de alguns compostos encontrados na atmosfera terrestre e suas escalas de transporte temporais (eixo vertical) e espaciais (eixo horizontal)

Fonte: Adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006.

Apesar de sua baixa concentração em relação aos gases mais comuns na atmosfera, diversos gases como o dióxido de carbono (CO₂) e o ozônio (O₃), e muitos outros compostos na forma de gases ou partículas, desempenham um papel fundamental em uma série de processos atmosféricos terrestres, tais como a absorção de radiação solar, nucleação de nuvens, etc. Estes compostos, apesar de encontrados naturalmente nos ciclos biogeoquímicos da Terra (emitidos por erupções vulcânicas, pelo metabolismo vegetal nos continentes e oceanos, etc.), também podem se originar de atividades antropogênicas, tais como os diversos ramos da atividade industrial, a queima de combustíveis fósseis – tanto para práticas agrícolas como no motor de veículos automotores – entre outras atividades. Estas substâncias alteram as propriedades químicas da atmosfera (tais como a capacidade oxidativa), e tem impactos indesejados sobre a vida animal e vegetal no planeta, em especial nas áreas de maior concentração, tais como as grandes metrópoles (SEINFELD e PANDIS, 2006).

1.1. A Poluição Atmosférica e a Região Metropolitana de São Paulo

Atualmente, a poluição do ar representa um dos maiores desafios para o gerenciamento ambiental, de saúde, e qualidade de vida nos grandes centros urbanos. Historicamente, a partir da Primeira e Segunda Revoluções Industriais, nos séculos XVII e XVIII, a contaminação do ar passou ser um problema mais recorrente, atingindo escalas espaciais maiores e em intervalos de tempo menores. Este agravamento do problema ocorreu principalmente devido à expansão da queima de carvão e biomassa, que passou da escala doméstica para a escala industrial (THOMAS, 1956). No século XX, ocorreram episódios históricos como o *smog* industrial em Londres (1952), associado à morte de mais de 4000 pessoas, e o episódio agudo de poluição por dióxido de enxofre e material particulado no Vale do Meuse (Bélgica), em dezembro de 1930 (que causou complicações respiratórias em cerca de 6000 pessoas). Estes e outros episódios chamaram a atenção da comunidade mundial para os efeitos indesejados da contaminação do ar, e diversas políticas de redução da poluição foram sendo formuladas, tais como o *Clean Air Act* na década de 1960 (Stanek et al, 2011). Os países desenvolvidos vêm abordando este problema com diversas legislações específicas desde a década de 1950, conseguindo diminuir significativamente os problemas decorrentes de altas concentrações de poluentes ao longo da segunda metade do séc. XX.

No Brasil, episódios marcantes de poluição foram observados em Cubatão, na Serra do Mar entre São Paulo e o litoral, desde os anos 1950. Especificamente na década de 80, este problema adquire grande visibilidade, quando cerca de 150 crianças nasceram com algum tipo de anomalia genética, de 1982 a 1986 (LEMOS, 1998). Entretanto, devido à característica falta de infraestrutura no Brasil neste período (tanto técnica quanto política), episódios agudos de poluição do ar e o progressivo aumento das concentrações seguiam sem respostas significativas dos governos em esfera nacional, estadual ou municipal. Além disso, durante as décadas de 1960 e 1970, o regime de ditadura militar imposta ao Brasil desde 1964 privilegiava o aumento da produção, (o “milagre econômico”), que pouco espaço deixava para o planejamento e gestão ambientais.

Ao final da década de 1970, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) passou a ser mais atuante no controle da poluição do ar no estado de São Paulo, em específico, na Região Metropolitana de São Paulo – RMSP (CHIQUELTO, 2005; MARTINS, 2004). Mais detalhes sobre o monitoramento de qualidade do ar da CETESB na região podem ser encontrados na seção 3.1.

Historicamente, diversos fatores contribuíram para que a atmosfera da RMSP fosse contaminada por altas concentrações de poluentes (para uma contextualização socioeconômica na área de estudo, ver seção 1.1.2). Nesta região metropolitana, de 21 milhões de habitantes (Censo de 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE), estima-se que circulem aproximadamente 7 milhões de veículos, além de ter um dos maiores parques industriais do país (CETESB, 2014c). Atualmente, segundo o inventário de fontes da CETESB de 2013, os veículos leves e pesados (fontes móveis) são as principais fontes de poluição na RMSP, responsável por aproximadamente 80% da emissão dos NO_x e Hidrocarbonetos (HC), em oposição à atividade industrial (fontes fixas), que tinha significativa importância até meados da década de 1970 (CHIQUELLO, 2005):

Tabela 1: Contribuição relativa das fontes fixas e móveis de poluição na RMSP para cada poluente

Categoria			Combustível	Poluentes (%)					
				CO	HC	NO _x	MP ₁₀ ¹	SO _x	
M Ó V E I S	Automóveis		Gasolina	43,62	25,70	10,32	1,03	12,29	
			Etanol	5,38	3,64	0,81	nd	nd	
			Flex-Gasolina	7,22	6,61	1,31	0,53	6,92	
			Flex-Etanol	7,25	6,36	1,11	nd	nd	
	Evaporativa		-	-	16,54	-	-	-	-
	Comerciais Leves		Gasolina	5,49	2,92	1,24	0,19	2,64	
			Etanol	0,50	0,40	0,08	nd	nd	
			Flex-Gasolina	0,74	0,73	0,15	0,06	0,86	
			Flex-Etanol	0,49	0,37	0,06	nd	nd	
			Diesel	0,31	0,25	2,82	1,51	0,56	
	Evaporativa		-	-	1,90	-	-	-	-
	Caminhões		Semi-Leves	Diesel	0,04	0,07	0,41	0,35	0,18
			Leves		0,13	0,18	1,31	1,04	0,64
			Médios		0,25	0,59	2,45	2,09	1,05
			Semi-Pesados		1,83	1,74	17,90	9,58	10,30
			Pesados		1,79	1,53	17,71	9,37	10,14
	Ônibus		Urbanos	Diesel	1,76	1,43	17,13	10,41	0,51
Rodoviários			0,40		1,74	4,00	2,41	0,70	
Motocicletas		Gasolina	19,45	7,76	1,05	1,41	0,86		
		Flex	0,19	0,09	0,02	0,03	0,03		
F I X A	OPERAÇÃO DE PROCESSO INDUSTRIAL (2008)			3,16	11,28	20,12	10,00	52,33	
	BASE DE COMBUSTÍVEL LÍQUIDO (2009)				8,16				
	RESSUSPENSÃO DE PARTÍCULAS						25,00		
	AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS						25,00		
	TOTAL			100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Fonte: CETESB, 2014c

Primeiramente, será feita uma descrição física da RMSP, e em seguida, uma breve descrição do meio social.

1.1.1. Sucinta caracterização do meio físico e do clima na RMSP

A RMSP está localizada a 23°21' de latitude Sul, junto ao Trópico de Capricórnio, e 46°44' de longitude Oeste, em altitude média de 750 m, variando de 720 m nos fundos de vale (rios Tietê, Pinheiros e Tamanduateí) até 830m no Espigão Central (região da Avenida Paulista) ou mais, na região da Serra da Cantareira, ao norte. Na zona não-urbana do município, o seu ponto mais alto é o Pico do Jaraguá, a Noroeste, com 1135 m de altitude (EMPLASA, 1980).

Dentro da classificação proposta por Ross (1990), encontra-se na unidade de relevo dos Planaltos e Serras do Atlântico Leste-Sudeste, que faz parte dos planaltos de cinturões orogênicos do Brasil. Localmente, a região apresenta declividades predominantemente baixas, que facilitaram a ocupação humana e a expansão de sua área urbana. Seus limites físicos de crescimento incluem a Serra da Cantareira ao norte, de Itapeti a leste, a Serra do Mar ao sul e os Maciços Elevados de Itapeckerica-São Roque a oeste/sudoeste. Esta configuração de relevo, um planalto de cerca de 750 m rodeado por terras mais altas, de até 1200 m, contribui para a concentração local de poluentes, uma vez que as serras no entorno potencialmente podem agir como barreiras físicas que dificultam a sua dispersão (FRUEHAUF, 1998).

Além das barreiras físicas à oeste, a direção predominante do vento em São Paulo é de SE, associada à frequente incursão de frentes frias e à brisa marítima (ventos soprando do oceano para o continente). Considerando-se a existência de zonas industriais a SE da capital, na região do ABC paulista, pode-se inferir que essa direção dos ventos também contribui para o acúmulo de poluentes na cidade e outras áreas a noroeste, tais como outras cidades das Regiões Metropolitanas de São Paulo ou de Campinas, também densamente ocupadas, trazendo um âmbito regional ao problema de qualidade do ar (Andrade et al, 2012b; Sánchez-Ccoyllo et Al, 2006; Amann et al, 2008) associado às características físicas da região.

De acordo com uma revisão da classificação de Köppen para o Brasil (ALVARES et al, 2014), o clima da cidade de São Paulo é o Cfb – subtropical úmido com verões amenos. Temperaturas médias mensais variam entre 14,6°C no mês mais frio (julho) a 21,6° C no mês mais quente (fevereiro), e a precipitação anual acumulada média de 1700mm (com a maior parte ocorrendo na primavera e no verão). O clima de São Paulo já foi descrito como um clima de transição, apresentando características tanto dos climas tropicais de altitude com estação seca definida do sudeste do Brasil, como dos climas subtropicais do sul do Brasil. Observa-se uma alternância entre as estações quente e

úmida (de outubro a março) e outra mais fria e mais seca (de abril a setembro), que podem apresentar características mais marcantes dependendo da intensidade dos sistemas que atingem a região. São observadas “*variações bruscas do ritmo e da sucessão dos tipos de tempo, em que podem ocorrer estados atmosféricos de intenso aquecimento seguido de intenso resfriamento em segmentos temporais curtos – dias e semanas*” (TARIFA e AZEVEDO, 2001, p. 35).

Podem ocorrer episódios torrenciais de chuvas com precipitação diária acumulada superior a 150 mm, associadas a enchentes nas marginais impermeabilizadas dos rios Tietê e Pinheiros, principalmente nos meses de verão. A pressão atmosférica média é de 926 mb (de acordo com as normais climatológicas do INMET de 1960 a 1990), com maiores valores nos meses frios (associados aos sistemas de alta pressão na retaguarda das frentes frias e episódios de bloqueio atmosférico) e menores nos meses quentes (associados à circulação convergente nestes meses, com maior instabilidade do ar). A climatologia de temperatura e precipitação da cidade de São Paulo de 1933 a 2011 pode ser vista no Anexo 4.

Os principais sistemas atmosféricos de tempo em escala sinótica atuantes na região onde a RMSP está situada são: Alta Subtropical do Atlântico Sul, Frentes Frias, Alta Pressão transiente na retaguarda das frentes e Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). A atuação alternada dos diferentes sistemas de tempo, com suas respectivas frequências e intensidades, determina o tipo característico do clima e a variabilidade climática a ele associada. Dentro do âmbito da poluição do ar, estes sistemas interagem de diversas formas com as substâncias químicas emitidas por atividades antropogênicas, favorecendo sua formação, concentração, dispersão ou consumo.

A Alta Subtropical do Atlântico Sul é uma massa de ar proveniente da alta pressão do anticiclone do Atlântico Sul, por isso, apresenta elevada pressão do ar. Este anticiclone é praticamente estacionário sobre o Oceano Atlântico Sul, à latitude de 30° S, e sua posição e intensidade variam principalmente de acordo com a estação do ano, sendo menos intenso no verão e mais intenso no inverno, quando se associa em muitos casos à ocorrência de bloqueios atmosféricos nas regiões Sul e Sudeste do país com duração aproximada de 8 ou 9 dias. Estas condições são predominantemente desfavoráveis à dispersão dos poluentes do ar, fazendo com que, nesta época do ano, sejam observadas concentrações médias mais altas da maioria dos poluentes (CETESB, 2014c). Devido à quase completa ausência de nebulosidade, ele se torna um importante sistema atmosférico

para o ozônio troposférico, uma vez que este depende de reações que se iniciam com a radiação solar (CHIQUETTO e SILVA, 2010) (seção 1.3).

Outros sistemas que podem trazer maior estabilidade do ar e estarem associados às altas concentrações de poluentes são as altas pressões na retaguarda das frentes frias, originárias de regiões extratropicais, por isso caracterizadas também pelas baixas temperaturas. No inverno, elas alcançam latitudes mais a norte no Hemisfério Sul, devido à intensificação das amplitudes térmicas entre os trópicos e os polos, que acarreta em maior quantidade de energia potencial associada. Elas são responsáveis por grandes quedas de temperatura durante o outono e inverno em boa parte do centro-sul do Brasil, estando associadas à predominância de céu claro na maior parte dos dias no inverno da RMSP. Em relação ao ozônio, poder-se-ia assumir que estes sistemas contribuiriam para sua maior concentração pela maior incidência de radiação em comparação à dias nublados; porém, nos meses de inverno, as concentrações deste poluente tendem a serem mais baixas devido à menor radiação solar incidente (Massambani e Andrade, 1994, Chiquetto e Silva, 2010). No entanto, estes sistemas favorecem a elevação das concentrações de poluentes primários no inverno.

À frente destas massas extratropicais de alta pressão, estão as frentes frias. Resumidamente, elas surgem do contraste entre as condições atmosféricas entre as regiões tropicais e extratropicais. Elas atuam no sentido de equilibrar termodinamicamente essas diferenças latitudinais, com o avanço do ar frio sobre as áreas de ar quente. Assim, instabilizam a atmosfera com sua passagem, intensificando o escoamento atmosférico e ocasionando convecção, nebulosidade e precipitação. A região onde a RMSP se encontra é atingida por frentes frias praticamente o ano todo. Durante o inverno, provocam chuvas que são importantes atenuadoras da estação seca da região. Além disso, por estar associada à maior instabilidade, movimento de ascensão do ar e aumento da umidade, promovem condições favoráveis à dispersão de poluentes na RMSP, que muitas vezes atingem altas concentrações nos meses secos (CETESB, 2014c). No verão, as frentes frias provocam chuvas mais intensas devido à grande disponibilidade de calor e umidade e maior instabilidade na atmosfera. Juntamente com a forte atividade convectiva local e a Zona de Convergência do Atlântico Sul, contribuem para a maior frequência das chuvas durante a primavera e o verão (CASARIM e KOUSKY, 1986; KODAMA, 1992). Como o ozônio possui um máximo sazonal no período de primavera-verão na RMSP, quando se observa mais horas de incidência de radiação solar na região, as frentes frias podem ser importantes fatores no controle das concentrações de ozônio

troposférico, uma vez que elas trazem condições de maior nebulosidade. (CHIQUELTO e SILVA, 2010).

Outro sistema que ocorre no verão, caracterizado pela ocorrência de diversos dias nublados é a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), caracterizada por uma banda de nebulosidade que se estende desde a região central do Atlântico Sul até o sul da região amazônica, atuando no sentido de transportar umidade em um corredor em escala continental, com orientação SE-NO. Ela é responsável por intensa atividade convectiva nesta área, afetando principalmente o Sul e o Sudeste do Brasil, e é associada à ocorrência de enchentes nas áreas atingidas diretamente, e estiagem prolongadas em áreas adjacentes onde comumente não se observa precipitação enquanto a ZCAS está ativa (CASARIM e KOUSKY, 1986; KODAMA, 1991).

Além da atuação de sistemas atmosféricos diversos nas escalas sinótica e regional, a RMSP, devido à magnitude e estrutura de sua mancha urbana, também sofre interferências antrópicas em seu clima local. A impermeabilização do solo altera o equilíbrio hídrico, alterando os padrões de escoamento de água e diminuindo sua absorção pelo solo, além de gerar uma perturbação no equilíbrio térmico que haveria na paisagem natural, devido ao menor albedo das superfícies urbanizadas com asfalto (OKE, 1987). Além disso, o excesso de concreto nas edificações e a concentração excessiva de veículos, atividades e pessoas contribui para a geração da ilha de calor urbana, que é responsável por diferenças observadas de até 10 graus Celsius entre o centro da cidade e a sua periferia (LOMBARDO, 1985, TARIFA e AZEVEDO, 2001). A emissão de uma miríade de substâncias químicas altera também a composição local da atmosfera, além de interferir nos equilíbrios térmicos e hídricos, de acordo com o estado (líquido ou sólido) e a composição das substâncias emitidas (MONTEIRO; 1975 MOUVIER, 1997).

Este estudo irá se inserir neste contexto, onde ocorre uma sobreposição dos controles naturais e antrópicos no clima urbano local da RMSP (MONTEIRO, 1975; TARIFA e AZEVEDO, 2001). Como se verá nas próximas seções, as modificações locais na composição da atmosfera podem estar associadas à estrutura urbana.

1.1.2. Sucinta caracterização do contexto histórico-social da estrutura urbana da RMSP

No âmbito deste estudo, é importante buscar a compreensão dos fatores que levaram a RMSP a se tornar o centro econômico e financeiro do país, ao mesmo tempo em que se transformou também em uma das regiões metropolitanas mais poluídas em nível nacional. Estes processos, de concentração de capital e poluição, estão intrinsecamente ligados (CHIQUELLO, 2005), uma vez que a maior parte da poluição na RMSP deriva de atividades antrópicas associadas à produção e circulação de bens, serviços e pessoas, com o setor de transportes ganhando grande destaque na emissão de poluentes (Tabela 1).

A acumulação de capital nesta região iniciou-se a partir do sucesso estrondoso do plantio do café no oeste paulista, na segunda metade do séc. XIX. Apesar do café ter sido inicialmente cultivado no Vale do Paraíba, a predominância de mão-de-obra escrava e uma mentalidade de simples acumulação nesta região não produziram as mesmas transformações sociais observadas na cultura do oeste paulista. Além de fatores naturais favoráveis como o clima e o solo, os cafeicultores do oeste paulista reinvestiam o excedente de sua produção em novas tecnologias e na expansão da produtividade.

Esta mentalidade empreendedora, combinada com a predominância de mão-de-obra assalariada que trazia novas relações de trabalho e produção, fez com que esta região adquirisse um importante dinamismo econômico, inédito no Brasil. Por sua vez, isto formaria as bases para a concentração de atividades industriais e financeiras no estado, e mais precisamente, na cidade de São Paulo e onde viria a ser a sua região metropolitana (LANGENBUCH, 1971). A localização da cidade foi de vital importância para este processo, servindo como entremeio entre o interior (onde o café era produzido) e o litoral (onde era exportado), ligados pela *São Paulo Railway* (construída em 1867).

O crescimento da cidade de São Paulo e a expansão de suas atividades passam então a propiciar maior complexidade em sua estrutura urbana. A implantação da ferrovia, juntamente com os obstáculos representados pelos córregos Anhangabaú e Tamanduateí, dividiu a cidade em áreas diferenciadas desde a sua expansão. O Tamanduateí era maior do que o Anhangabaú (e com uma várzea inundável maior) e mais distante do centro (situava-se além da ferrovia), o que acabou facilitando a expansão inicial em direção a oeste, com a valorização desta região. Consequentemente, as terras a leste do córrego Tamanduateí eram mais baratas e ocupadas por uma população de menor renda desde o início deste processo (VILLAÇA, 2000), onde começava-se a instalar indústrias e bairros

operários e populares (Brás e Mooca), caracterizados por lotes menores e mais densamente construídos, menor proporção de áreas verdes, etc., associados à demanda de mão-de-obra operária para a atividade industrial. Em contrapartida, bairros da zona oeste, como Santa Cecília, devido à proximidade com o centro ou à altitude mais elevada (como Higienópolis e a Avenida Paulista), foram urbanizados com lotes de terra maiores, maior disponibilidade de áreas verdes, ruas mais largas, etc., concentrando populações de renda mais alta nestas regiões (VILLAÇA, 2000; LANGENBUCH, 1971).

É importante ressaltar que as consequências deste processo inicial de urbanização e segregação socioespacial podem ser observadas até hoje, não somente no campo social, mas, sobretudo, nos atributos ambientais, em especial quando se avalia o clima urbano da RMSP. Devido às diferentes condições de urbanização a que foram submetidos, as regiões oeste e leste da cidade de São Paulo apresentam diferenças substanciais quando se observa, por exemplo, a configuração da ilha de calor urbana da cidade. A zona leste e a região central (que viria a sofrer um processo de desvalorização) apresentam as maiores amplitudes térmicas e a maior ocorrência de tempestades e alagamentos, por conta da maior impermeabilização de suas superfícies e a maior porcentagem de asfalto e concreto, ao passo que a zona oeste (e outras regiões com urbanização menos intensa) apresenta condições mais amenas (LOMBARDO, 1985; CABRAL, 1997, TARIFA e AZEVEDO, 2001).

Os bairros localizados a sudoeste do centro eram valorizados e ocupados pelas classes sociais mais abastadas, barrando o avanço da industrialização nestas áreas. Neste momento, as razões para o avanço da especulação imobiliária deixam de ser puramente físicas ou naturais, uma vez que se tratam de bairros planos e sem atrativos naturais, como Pinheiros e Butantã. Estes bairros, no entanto, eram próximos dos serviços voltados à elite que começavam a surgir a oeste do Anhangabaú (VILLAÇA, 2000).

Percebe-se então que a expansão dos diferentes usos do solo urbano (residencial de alta renda, residencial de baixa renda, comercial, etc.) não ocorre de forma linear e puramente concêntrica em relação ao centro, como sugeria o modelo de Burgess (BURGESS, 1925). O modelo de Hoyt (1939), que incorpora a noção de setores urbanos, ao invés de círculos, é mais fiel à dinâmica urbana verificada em diversas cidades do Brasil e do mundo, como demonstrado no exemplo de São Paulo na figura 03:

Figura 3: Modelo da estrutura urbana de Hoyt aplicado para a cidade de São Paulo à época do início do século XX

Fonte: Villaça, 2000.

Claramente, estes modelos são limitantes, pois todas as cidades possuem suas características únicas e intrínsecas. Além disso, não são fixas no tempo as cidades evoluem, bem como a maneira na qual o espaço urbano é produzido através das relações sociais e os diferentes interesses envolvidos. Mas estes modelos ajudam a compreender visualmente que a estrutura intraurbana não é linear, e que as transformações no uso e ocupação do solo na cidade estão associadas a fatores físicos e socioeconômicos.

Um fato importante no contexto deste trabalho foi a vinda da fábrica da *General Motors* em 1930, para São Caetano do Sul. No estado de São Paulo, por exemplo, foi registrado um aumento no número de veículos, que passou de 5.596 veículos leves e 222 caminhões em 1920, para 43.657 veículos leves e 25.858 caminhões em 1939, de acordo com informações obtidas no site do Departamento Estadual de Trânsito de São Paulo (DETRAN).

Na década de 1950, a consolidação do centro novo no eixo Paulista-Augusta já tem consequências sobre o centro velho (que hoje compreende o centro histórico). Inicia-

se um processo de desvalorização econômica e de transformação de suas atividades, modificando o uso e ocupação do solo nessas localidades, que passam a atender exclusivamente as camadas mais populares, tais como a Sé, Liberdade e a região do Parque D. Pedro II. Muitas áreas comerciais resistem, mas diversas outras são abandonadas e transformadas em áreas residenciais de baixa renda, muitas vezes com a predominância de cortiços. Paralelamente a esse processo, começa a ocorrer nas periferias a favelização de extensas áreas, nas quais a população de baixa renda (somada ao contínuo fluxo de pessoas vindas de outras regiões do Brasil procurando melhores condições de vida e oportunidades de trabalho) se concentra em condições precárias, não só de habitação e higiene, mas de riscos ambientais associados a enchentes, deslizamentos, contaminação do ar, água e solo, além da carência de equipamentos básicos de saúde, educação, lazer e transportes (PASTERNAK, 2002).

Nesta época, começam a surgir obras de arquitetura faraônicas, como os grandes viadutos (como o elevado Costa e Silva, popularmente conhecido como “Minhocão”), que promovem a intensa circulação de veículos automotores, e se alinham aos interesses de promover o uso deste tipo de transporte ao invés do transporte coletivo. É importante ressaltar que estes fatores, juntamente com a crescente frota de veículos na cidade, acabam por expor as pessoas que moram nestes locais a ruído intenso e crescente poluição veicular, inclusive substituindo antigos parques e áreas de lazer nessa região, tais como o Parque Dom Pedro II, que atualmente é mais conhecido pelo seu terminal de ônibus.

Parques urbanos como os da Aclimação e do Ibirapuera são implementados, acompanhando o crescimento da cidade. Estas áreas tornam-se núcleos isolados de áreas verdes e uso do solo recreativo encravados na metrópole, o que aumentou a especulação imobiliária em seu entorno. No entanto, a falta de planejamento adequado e a priorização dos veículos automotores individuais, que circulam intensamente em seus entornos, fizeram com que estas áreas de parques e lazer também ficassem expostas à poluição atmosférica (o que será detalhado no capítulo 4), apesar de ainda serem vistas, um tanto equivocadamente pelo senso comum, como “oásis” de ar puro.

A tendência para o acúmulo de veículos mantém-se durante a segunda metade do séc. XX, como mostram os gráficos 01 e 02:

Gráfico 01: Evolução da frota de veículos leves na RMSP 1980-1998

Fontes: CETESB, 1998

Gráfico 02: Evolução da frota de veículos leves na RMSP 1990-2006

Fontes: CETESB, 2007.

* A redução do número de veículos registrados em 2005 se deve à atualização do banco de dados da PRODESP

A atividade industrial, embora fosse uma importante fonte de poluição até meados da década de 70 (afetando as regiões onde estavam instaladas junto aos bairros populares), sofre uma desconcentração espacial (associada à diversos fatores, tais como o maior valor dos terrenos) em função da mudança de atividades na RMSP, que passa a funcionar cada vez mais como centro financeiro e de serviços. Além disso, diversos programas governamentais de controle das emissões industriais passam a ser implantados, tais como o controle do conteúdo de chumbo nos óleos industriais,

contribuindo para diminuição da poluição industrial. (LANGENBUCH, 1971; MARTINS, 2004; CHIQUETTO, 2005).

Em termos da estrutura urbana e ocupação do solo, os anos 70 são marcadas pela verticalização intensa do centro e arredores, enquanto que em certos bairros periféricos tais como nas regiões onde hoje estão as avenidas Faria Lima e Luís Carlos Berrini, houve a expulsão da população de menor renda que habitava estes locais por parte do estado, para que nelas se construíssem centros comerciais de escritórios, processo conhecido como “gentrificação” (UCHÔA, 2015).

Na RMSP, em especial ao final da década de 80, começa a ocorrer uma diversificação do terceiro setor, traduzida em termos de uma coordenação das atividades industriais e comerciais em outros centros metropolitanos ao redor (tais como Sorocaba, Campinas, São José dos Campos e a Baixada Santista). Em relação à outras áreas da RMSP, a desconcentração industrial levou parte das indústrias para áreas a leste, entre a capital e São José dos Campos, e para áreas a oeste, entre a capital e Sorocaba. O município de Guarulhos ganha destaque na sub-região leste da RMSP nesta década, devido à construção do aeroporto de Cumbica em 1977, demandando toda uma rede de comércio, serviços e transportes em função do aeroporto. Em áreas a oeste do município de São Paulo, começam a surgir os condomínios residenciais isolados de alta renda, contrastando com regiões rurais e residenciais de baixa renda predominantes nestas áreas (PASTERNAK, 2015).

A partir deste período, com o crescimento populacional contínuo, o aumento de veículos particulares (gráficos 01 e 02), a difusão do transporte rodoviário em escala nacional aliados à falta de planejamento e investimento no transporte público em escala regional e local levam à uma crise de mobilidade na RMSP. Esta crise se caracteriza pela predominância da periferização e do rodoviarismo, resultando na ineficiência geral da conectividade de transporte entre diversos espaços urbanos com diferentes funções, tais como moradia, trabalho, educação e lazer. A maioria da população, tanto as que dependem de transporte particular, quanto (e principalmente) as que dependem do ineficiente sistema de transporte público estão submetidas à precárias condições de transporte, na qual passam longas horas no trajeto entre moradia e trabalho todos os dias, ficando assim expostas ao stress e à poluição atmosférica veicular, com resultados nefastos para a saúde, produtividade e qualidade de vida (PASTERNAK, 2015). Estima-se que cerca de 20% da população passe mais de 3 horas por dia no deslocamento entre moradia e trabalho (SILVA e FONSECA, 2013).

Os anos 90 são marcados por tentativas de revitalização do centro de São Paulo, muitas vezes marcados pela perspectiva higienista e de gentrificação (ou seja, de expulsão da população de baixa renda desta região), buscando conferir novos usos culturais e comerciais de mais alta renda ao invés das moradias populares, cortiços e comércio popular (Rua 25 de Março, Santa Ifigênia) que nele se estabeleceram desde sua desvalorização na década de 60 (UCHÔA, 2015). Além disso, essa década é marcada pela terceirização do trabalho e aumento na informalidade nas camadas de renda mais baixa na RMSP, em vista de efeitos das políticas econômicas neoliberais (PASTERNAK, 2015).

A partir dos anos 2000, os programas nacionais de estímulo à venda de automóveis implantados nesta década aumentam, por um lado, as possibilidades de deslocamento de cidadãos de cidade pequenas e médias; por outro lado, tem efeitos contraditórios nas metrópoles brasileiras como a RMSP, ao inserir mais automóveis privados nas ruas, inclusive nas áreas mais periféricas entre os moradores de renda mais baixa, com a abertura de linhas de crédito. Ocorre nesta década, com maior intensidade, uma pequena, mas expressiva, migração intrametropolitana de empresas de escritórios que deixam as tradicionais áreas comerciais de São Paulo (Avenida Paulista, Faria Lima, etc.) para se alocarem na sub-região oeste da RMSP, em especial no município de Barueri (próximo à região do bairro de Alphaville), que passa a ter uma participação mais expressiva na economia da RMSP. Dentro do município de São Paulo, surgem novas áreas com maior renda em áreas intermediárias como Tatuapé e Mooca (Zona Leste), Santana (Zona Norte) e Santo Amaro e Brooklyn (Zona Sul), configurando “bolsões” de alta renda fora do eixo centro-sudoeste que sempre marcou a estrutura urbana da região.

Por outro lado, em muitas áreas periféricas do município e da RMSP, ocorre um aumento da população atuante na economia informal e nos serviços. Este aumento, em áreas como Ermelino Matarazzo, Cidade Ademar, Tremembé, etc. está ligado à diminuição da atividade industrial, que empregava população de nível educacional médio (operário médio) que trabalhavam mais próximas de seu local de residência. Porém, a partir desta década, passam a funcionar como regiões-dormitório para populações que agora tendem a circular por distâncias muito maiores na RMSP, destinadas aos centros comerciais nas regiões centrais e oeste de São Paulo. Os municípios localizados a norte de São Paulo, no entanto, continuam a apresentar os maiores níveis de pobreza, em especial Franco da Rocha, com pouca diversificação econômica e também pouca população. Os municípios localizados a sudoeste, tais como Itapeverica da Serra e

Juquitiba apresentam a ocupação mais esparsa, sendo ainda caracterizados como regiões mais rurais e com maior presença de áreas de preservação (PASTERNAK, 2015).

Em geral, o setor distributivo, de transporte e distribuição de mercadorias, cresceu em praticamente toda a RMSP após o ano 2000, refletindo em parte o aumento generalizado do poder aquisitivo da parcela mais pobre da população em função de políticas sociais de distribuição de renda implementadas pelo governo federal, e também a crescente integração econômica, logística e comercial intermetropolitana. A construção do complexo viário Rodoanel Mário Covas evidencia esta necessidade da integração física da região toda, uma vez que agora possibilita o transporte de mercadorias e serviços entre as regiões mais periféricas da RMSP sem a necessidade de se transitar nas vias já demasiadamente congestionadas da capital.

Ainda que a estrutura urbana do município de São Paulo e da RMSP como um todo seja espacialmente e temporalmente dinâmica, o modelo núcleo-periferia ainda explica a concentração de renda e melhores condições de urbanização nas regiões centrais (exceto o centro velho), centro-sul e sudoeste do município de São Paulo, e presença de regiões mais pobres nas áreas periféricas, como pode se verificar na figura 04:

Figura 4: Distribuição das áreas homogêneas por distrito e município na RMSP, 2010

Fonte: Pasternak, 2015, p. 151

Desta forma, percebe-se que diversos interesses atuam na estruturação urbana e na modificação do uso do solo na RMSP ao longo do tempo. Segundo Sílvia Moisés Negri (2008, p. 130), “a cidade torna-se expressão materializada da atuação da sociedade no espaço geográfico, através de um ambiente físico construído”.

Em anos recentes, destaca-se o planejamento e implementação, no município de São Paulo, de uma série de políticas voltadas à melhoria de aspectos da mobilidade urbana, tais como corredores de ônibus, inspeção da emissão veicular por veículos particulares, diminuição da velocidade máxima de circulação nas principais vias e implementação de ciclovias (SÃO PAULO (município), 2014). Estas políticas possuem caráter inovador pois priorizam o transporte público e não-motorizado, que tem sido relegado por décadas a segundo plano. Paralelamente, uma série de políticas voltadas para a ocupação pública do espaço urbano, como a revitalização e ampliação do número de praças e parques e outros espaços de convivência (*parklets*) e maior investimento em eventos culturais como o carnaval de rua e as “viradas culturais”, começam lentamente a transformar o caráter desumano e agressivo da urbanização e ocupação do solo que se fez presente até então, de certa forma contrabalanceando o protagonismo do mercado imobiliário e dos interesses dos grupos de maior renda na estruturação e uso do espaço urbano (PIÉROLA, 2016). Em termos da estrutura urbana física, a implementação do PDE (plano diretor estratégico), que visa requalificar diversas áreas na cidade, determinando limites de altura dos edifícios (e por consequência, a densidade da urbanização), largura das calçadas, implementação de áreas verdes, o aterramento da rede elétrica e melhorar a distribuição espacial de empregos através da criação de centros empresariais locais (com o objetivo de diminuir os deslocamentos diários), entre outros objetivos, promoverá uma oportunidade interessante de reestruturação do espaço urbano da cidade, caso seja implementado corretamente nas próximas décadas. Um mapa contendo os 39 municípios da RMSP com a divisão política pode ser visto no anexo 1.

1.2. Justificativa

1.2.1. O ozônio troposférico e seus precursores: formação e consumo.

Desde o início da atividade industrial na RMSP, e em vista da crescente frota de veículos automotores, a poluição atmosférica sempre representou um dos grandes desafios no gerenciamento da saúde e qualidade de vida de sua população residente. Atualmente, dentre os poluentes mais problemáticos nesta região, destaca-se o ozônio troposférico (O_3), que, ao contrário dos poluentes **primários** (emitidos diretamente pelas fontes, como o monóxido de carbono – CO), é formado na atmosfera através de reações entre seus poluentes precursores e a radiação solar, sendo assim classificado como **secundário**.

O ozônio foi estudado inicialmente por químicos do séc. XIX, como Christian Friedrich Schönbein e Jacques Louis-Soret, que determinou sua composição (RUBIN, 2001). A partir da década de 1930, algumas medições começaram a ser realizadas em pontos isolados do globo, e em 1952, Haagen-Smit associou a presença do ozônio, os óxidos Nitrosos (NO_x), Hidrocarbonetos (HC) e outros compostos ao smog fotoquímico, quando ganhou notoriedade e passou a ser estudado com maior interesse pela comunidade acadêmica mundial.

Em ambientes naturais não influenciados pela atividade antrópica, a formação do ozônio ocorre principalmente por meio de reações que se iniciam entre radicais peróxidos e o monóxido de nitrogênio (NO), e a fotodissociação (que ocorre quando uma molécula reage com a radiação solar, de forma que a energia da radiação seja suficiente para quebrar as ligações entre os átomos que a constituem) do dióxido de nitrogênio (NO_2) inserida no ciclo natural dos NO_x (JACOB, 1999):

Ou:

Dando origem a:

$h\nu$: radiação solar de ondas curtas ($\lambda < 420 \text{ nm}$).

O ozônio pode então ser consumido pelo NO:

Ou pode originar radicais OH através da fotodissociação e reação com o vapor d'água:

Na troposfera superior, a produção de O_3 se dá pela oxidação do CO e do metano (CH_4) (BRASSEUR et al, 1999).

Assim, o ozônio está inserido em um ciclo natural onde é gerado e consumido na troposfera juntamente com o OH e os NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), onde, em quantidades-traço, não é considerado um poluente. Ele possui importância ambiental parcialmente devido à sua capacidade de absorver radiação centrada em $9,6 \mu\text{m}$ (tornando-o um gás estufa), mas principalmente devido à sua capacidade oxidativa: juntamente com o OH, é um dos principais agentes oxidantes da troposfera, sendo responsável pela remoção da maioria dos gases reduzidos como CO, HC e a diversos compostos sulfurosos e nitrosos (SEIFELD e PANDIS, 2006). Diversos processos influenciam o balanço global de ozônio troposférico na troposfera, tais como a deposição seca sobre continentes, transporte da estratosfera e processos fotoquímicos, que são os de maior importância (Tabela 02):

Tabela 2: Balanço global médio de ozônio troposférico, em Tg O₃/ano

FONTES	3400-7500
-FORMAÇÃO QUÍMICA IN SITU	3000-4600
-TRANSPORTADA ESTRATOSFERA	400-1100
SORVEDOUROS	3400-7500
-CONSUMO QUÍMICO IN SITU	3000-4200
-DEPOSIÇÃO SECA	500-1500

Fonte: Adaptado de JACOB, 1999, Apud Chiquetto e Silva, 2010.

No Hemisfério Norte, há uma medição mais ampla e bem distribuída de constituintes atmosféricos em geral, portanto, o comportamento do ozônio troposférico neste Hemisfério é melhor compreendido do que no Hemisfério Sul. Existem variações sazonais devido à maior disponibilidade de radiação solar: na primavera-verão no HN, a razão de mistura do ozônio é 25-50% maior (BRASSEUR et al, 1999). Este máximo na primavera, além de incrementado pelo aumento sazonal na disponibilidade de radiação solar, também pode ser influenciado pelo maior acúmulo de precursores no inverno. No geral, há um consenso de que existe mais ozônio na troposfera do HN devido à maior influência antropogênica, mas é interessante observar que as origens dos precursores diferem: enquanto na troposfera do HN elas estão ligadas às atividades industriais, no HS a queima de biomassa nas regiões tropicais da África e América do Sul durante a estação seca (inverno) adquire maior preponderância (MOUVIER, 1997).

Por conta da maior instabilidade atmosférica e mais horas de insolação, o tempo de residência do ozônio troposférico no verão é de cinco dias a algumas semanas. Entretanto, nos meses de inverno, devido à menor atividade fotoquímica, ele pode chegar a mais de três meses, em especial em latitudes médias, associada à menor velocidade de deposição sobre a vegetação sem folhas (BRASSEUR et al, 1999).

Nas últimas décadas, devido às contínuas emissões de NO_x e Compostos Orgânicos Voláteis – COV – associados à atividade antrópica, vem ocorrendo um aumento generalizado destes poluentes na troposfera, em especial em grandes regiões metropolitanas da China e da Índia, onde tem sido observado expressivo crescimento

econômico, porém sem significativa preocupação ambiental por parte das autoridades locais e globais (SEINFELD, 2006; MOUVIER, 1997; RAN et al, 2009).

Nos grandes centros urbanos ou em seus arredores, o equilíbrio químico natural da atmosfera é perturbado pela emissão de uma miríade de substâncias químicas, em estado gasoso ou particulado (líquido ou sólido), associada a diversas atividades antrópicas que estão no centro da organização e funcionalidade das metrópoles e da sociedade como um todo.

No caso do ozônio troposférico, sua produção, concentração, dispersão e consumo são influenciados por complexas interações entre seus precursores e outros fatores ambientais. Os principais poluentes precursores do ozônio nestes ambientes são os Óxidos de Nitrogênio (NO_x) e os Compostos Orgânicos Voláteis (COV). O óxido de nitrogênio (NO) é um poluente primário, emitido a partir de processos de combustão no interior dos motores dos veículos, em altas temperaturas (MOUVIER, 1997). Parte deste NO escapa para a atmosfera, e parte dele reage com o oxigênio do ar nos motores ou na atmosfera, formando o dióxido de nitrogênio (NO₂). Um exemplo de conversão de NO para NO₂ é a reação com radicais peróxidos (SEINFELD e PANDIS, 2006):

Os NO_x também podem ser emitidos por processos industriais, e além de estarem envolvidos na produção do ozônio, tem a sua própria importância ambiental, pois podem levar à formação de chuva ácida pelo ácido nítrico (HNO₃), nitratos (que contribuem para a formação de partículas inaláveis) e outros compostos orgânicos tóxicos (CETESB, 2014).

O processo de formação do ozônio troposférico depende da disponibilidade do NO₂ e da radiação solar de ondas curtas, ou seja, a radiação solar incidente no planeta. O NO₂ reage com esta radiação, sofrendo o processo de fotodissociação, que separa os dois átomos de oxigênio. Este átomo de oxigênio pode então reagir com uma molécula de oxigênio e formar ozônio, conforme demonstrado de forma simplificada nas reações 11 e 12 (SEINFELD e PANDIS, 2006):

Haagen-Smit em 1952 concebeu este esquema de produção do ozônio troposférico, em seu estudo sobre o smog fotoquímico em Los Angeles, conforme citado na seção anterior. Visualmente, o ozônio e seus precursores poluentes podem ser detectados pelo smog fotoquímico, fenômeno que forma uma bruma cinza-acastanhada sobre grandes regiões urbanas, (HAAGEN-SMIT, 1952).

Os COV também têm papel importante na produção do ozônio troposférico nos grandes centros urbanos. Nestes ambientes, eles são emitidos pelo uso de combustíveis fósseis, solventes de tinta e de alguns produtos de limpeza, bem como resíduos de oxidações incompletas que ocorrem no motor dos carros. Na RMSP, as principais fontes destes poluentes são os veículos movidos à gasolina C e à diesel. A emissão pode ocorrer tanto pelo escapamento quanto pela emissão do cárter (compartimento de armazenamento de óleo) e também pela evaporação do combustível. Outra fonte importante, principalmente em áreas suburbanas ou rurais, é a prática regular de queimadas. Estes compostos tem o efeito de oxidar o NO, e consequentemente, geram mais NO₂, o que leva a um aumento na produção de ozônio. No conjunto de equações abaixo, RH significa qualquer Hidrocarboneto não-metano, R significa uma sequência de Hidrocarbonetos e M significa um terceiro composto, normalmente N₂ ou O₂:

Além disso, os COV têm sua própria importância ambiental, pois seus efeitos na saúde incluem dor de cabeça, irritação dos olhos e trato respiratório superior, náusea, problemas renais e no sistema nervoso central (WALLACE, 1987).

A evolução horária típica das concentrações destes poluentes ao longo de um dia com condições favoráveis para a formação de ozônio pode ser vista no gráfico 3. O PAN (peroxiacetilnitrato) é um aldeído que favorece a formação de compostos fotoquímicos (PEREIRA, 2004).

Gráfico 1: Ciclo diurno das concentrações de poluentes envolvidos na formação do ozônio e do smog fotoquímico.

Fonte: Adaptado de Brasseur, 1999, Apud Chiquetto e Silva, 2010.

Pode-se ver no gráfico 03 que os poluentes NO e NO₂ comumente atingem picos de concentração no início e meio da manhã, quando há tráfego intenso de veículos nas grandes metrópoles. Conforme mais radiação solar atinge a superfície, o NO₂ aos poucos vai se transformando em ozônio, que tem um pico no início da tarde. O ciclo diurno de ozônio e seus precursores também foram calculados para a RMSP neste estudo, que será apresentado na seção 4.3.1.

A disponibilidade de NO_x e COV na atmosfera das grandes cidades influencia, então, a formação do ozônio troposférico. Entretanto, a relação entre o ozônio e seus precursores não é tão linear quanto no esquema apresentado no gráfico 3. Uma informação importante neste contexto é a de que esses poluentes também podem consumir o ozônio presente no ar, como nos exemplos abaixo:

Fatores que influenciam substancialmente o consumo do ozônio por estes poluentes são a quantidade e a razão entre eles. Quando há maior disponibilidade de COV do que NO_x, os radicais hidroxila (OH), reagem preferencialmente com os COV. Da mesma forma, se os NO_x predominam, estes reagirão primeiro. Assim, em atmosferas com predominância de NO_x (razão COV/NO_x baixa), controla-se o ozônio mais eficientemente ao se reduzir os COV; situação chamada de “COV-limitante”. A concentração excessivamente alta de NO_x pode acabar reduzindo as concentrações de ozônio, seja pela reação com o NO (equação 18) ou pelo aumento das reações OH + NO₂, que consequentemente diminui as reações do OH com o HO₂. Isto resulta em uma diminuição indireta da produção de ozônio via HO₂. Já em atmosferas com predominância de COV (razão COV/NO_x alta), a redução do ozônio é mais eficiente se controlados os NO_x (SILLMAN, 1995). O limite para determinar se uma atmosfera está em regime NO_x ou COV-limitante pode ser definido pelo resultado da razão COV/NO_x. Se a razão for menor do que 8, o regime é considerado COV-limitante. Se o resultado estiver entre 8 e 15, o regime é considerado intermediário ou de transição, onde tanto o controle de COV como de NO_x podem diminuir a concentração de ozônio. Caso seja acima de 15, o regime é considerado NO_x-limitante (NARSTO, 2000).

Em estudos realizados para São Paulo, encontrou-se que o regime tende a ser COV-limitante (MARTINS, 2006; ORLANDO et al, 2010, ALVIM, 2013). Isso ocorre principalmente devido à intensa emissão de COVs (especialmente formaldeído e acetaldeído) devido aos motores à combustão. O uso massificado de etanol como combustível (tanto o utilizado como combustível em si, como o que é adicionado na gasolina) aumenta proporcionalmente a emissão de COVs e diferencia a composição da atmosfera de São Paulo de outras megacidades mundiais.

Além das características de emissão, as condições meteorológicas também influenciam as concentrações de ozônio, não somente devido à incidência de radiação solar. É nas situações de maior estabilidade atmosférica, com pouca mistura vertical do ar, que se verificam a maior parte dos episódios agudos de poluição do ar, pois com a camada limite estável, as substâncias se concentram próximas à superfície, dificultando a sua dispersão. O gráfico 04 mostra uma simulação com as variações na concentração de O₃ conforme diferentes condições de mistura vertical do ar (de cima para baixo: mistura moderada (A), fraca (B) e estagnação (C)), e diferentes concentrações de NO_x e COV.

Gráfico 2: Evolução horária da concentração de ozônio de acordo com modificações da quantidade de COV ou NOx em diferentes condições de mistura vertical (A (topo) – mistura moderada, B (centro) – mistura fraca, C (embaixo) – estagnação).

Fonte: Adaptado de NARSTO, 2000.

Em situação de mistura moderada do ar, ambas as estratégias (redução de NOx ou de COV) são relativamente bem-sucedidas para se diminuir as concentrações de ozônio (Gráfico 4-A). Supondo que a concentração de NOx aumente de acordo com a maior estabilidade vertical, condições de estagnação tendem a modificar a razão COV/NOx e sua evolução com o tempo e, portanto, alteram a característica do regime. Se a mistura vertical é extremamente fraca (Gráfico 4-C), o sistema permanece como COV-limitante, pois o sol se põe antes que quantidades suficientes de NOx sejam processadas para se mudar a característica do regime (ainda haverá uma alta concentração

de NO_x na atmosfera devido à maior estabilidade, portanto a estratégia de se reduzir COV pode resultar em maior diminuição das concentrações de ozônio).

Assim, pode-se inferir que as concentrações de ozônio variem em determinada localidade urbana de acordo com uma miríade de fatores, entre eles as características climáticas (associadas à disponibilidade de radiação solar e às características da circulação atmosférica em escala local e regional) e as características associadas à emissão de seus precursores, que podem atuar tanto para favorecer a concentração como o consumo de ozônio, dependendo da exposição de cada local às fontes destes poluentes. Assume-se então que há uma variação espacial do ozônio de acordo com as características locais de cada trecho do sítio urbano, pois a distância do local monitorado às fontes de emissão e a quantidade de veículos, além da composição da frota, são fatores de importante regulação, devido aos mecanismos citados acima (OMS, 2006). Compreender com maior precisão a variação espacial urbana torna-se então possivelmente útil para se avaliar os possíveis impactos que a concentração de ozônio pode ter em diferentes localidades na RMSP.

1.2.2. O ozônio troposférico na RMSP: Legislação de Qualidade do Ar e os Efeitos à Saúde Humana.

A análise das concentrações de O_3 adquire significativa importância na área de estudo quando se verifica que as concentrações de ozônio troposférico apresentam pouca ou nenhuma tendência de redução na última década (CETESB, 2013):

Gráfico 3 - Ozônio: número de ultrapassagens do Padrão de Qualidade do Ar (PQAr) nacional, de 2003 a 2012

Fonte: CETESB, 2013.

Conforme visto no gráfico 05, as concentrações de ozônio frequentemente ultrapassam os padrões nacionais de qualidade do ar, estabelecidos pela resolução CONAMA N°3, de 28/06/1990:

Tabela 3: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar - Resolução CONAMA nº 03, de 28/06/90

Poluente	Tempo de Amostragem	de	Padrão Primário μgm^{-3}	Padrão Secundário μgm^{-3}	Método de Medição
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas* MGA**		240 80	150 60	Amostrador de grandes volumes
Fumaça	24 horas* MMA***		150 60	100 40	Refletância
Partículas inaláveis	24 horas* MMA		150 50	150 50	Separação inercial/ filtração
Dióxido enxofre	de 24 horas* MMA		365 80	100 40	Pararosalínica
Monóxido carbono	de 1 hora* 8 horas*		40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	Infravermelho não-dispersivo
Ozônio	1 hora*		160	160	Quimiluminescência
Dióxido nitrogênio	de 1 hora MMA		320 100	190 100	Quimiluminescência

*Não deve ser excedido mais de uma vez ao ano

** Média Geométrica Anual

*** Média Aritmética Anual

Fonte: CETESB, 2014c.

A Tabela 03 apresenta duas classificações de Padrões de Qualidade do Ar (PQAr): primários e secundários:

São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. São padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo. (CETESB, 2013b)

Os padrões nacionais mostrados na Tabela 03 eram adotados pela CETESB para se verificar a quantidade das ultrapassagens do PQAr para o ozônio troposférico e outros poluentes, desde o início de seu monitoramento, em 1981. No entanto, em 2013, houve uma mudança na legislação estadual por meio do Decreto Estadual nº 59.113, de

23/04/2013, que alterou os padrões de qualidade do ar adotados pela CETESB para verificação de ultrapassagens do PQAr (Tabela 04):

Tabela 4: Padrões estaduais de qualidade do ar, segundo o decreto estadual nº 59.113 de 23/04/2013

Poluente	Tempo de Amostragem	MI 1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI 3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
partículas inaláveis (MP_{10})	24 horas	120	100	75	50
	MAA ¹	40	35	30	20
partículas inaláveis finas ($\text{MP}_{2,5}$)	24 horas	60	50	37	25
	MAA ¹	20	17	15	10
dióxido de enxofre (SO_2)	24 horas	60	40	30	20
	MAA ¹	40	30	20	-
dióxido de nitrogênio (NO_2)	1 hora	260	240	220	200
	MAA ¹	60	50	45	40
ozônio (O_3)	8 horas	140	130	120	100
monóxido de carbono (CO)	8 horas	-	-	-	9 ppm
fumaça* (FMC)	24 horas	120	100	75	50
	MAA ¹	40	35	30	20
partículas totais em suspensão* (PTS)	24 horas	-	-	-	240
	MGA ²	-	-	-	80
chumbo** (Pb)	MAA ¹	-	-	-	0,5

1 - Média aritmética anual.

2 - Média geométrica anual.

* Fumaça e Partículas Totais em Suspensão - parâmetros auxiliares a serem utilizados apenas em situações específicas, a critério da CETESB.

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

Obs.: padrões vigentes em vermelho.

Fonte: CETESB, 2014c

Segundo estes novos valores, o novo padrão de qualidade do ar de ozônio é definido por uma média aritmética de 8 horas consecutivas. Caso esta média ultrapasse o valor de $140\mu\text{g}/\text{m}^3$, o PQAr é excedido (em comparação ao PQAr nacional que é de $160\mu\text{g}/\text{m}^3$ em uma hora, utilizado anteriormente). Considerando estes novos padrões, a quantidade de ultrapassagens do PQAr da CETESB diminui significativamente, conforme pode ser visto no gráfico 06:

Gráfico 4: Ozônio: número de ultrapassagens do PQAr estadual, de 2004 a 2013

Fonte: CETESB, 2014.

Contudo, é importante ressaltar que, independentemente desta mudança na legislação, os níveis de ozônio troposférico continuaram em patamares semelhantes na atmosfera da RMSP, como pode ser visto no relatório de qualidade do ar da CETESB para 2013.

Além desta avaliação temporal, a poluição por ozônio no estado de SP também foi avaliada espacialmente pela CETESB, demonstrando que diversos municípios também estão em situação de saturação séria ou severa por ozônio (figura 05). Isto é importante para entender que o problema está presente em diversas regiões do estado e que as concentrações elevadas deste poluente não estão restritas apenas à RMSP:

Figura 5: Saturação por Ozônio dos Municípios do Estado de São Paulo em 2010

Fonte: CETESB, 2011.

Em comparação, a maior parte dos outros poluentes medidos (excetuando-se o Material Particulado Fino, com diâmetro menor do que 2,5 microns) tem sofrido reduções sistemáticas em suas concentrações ao longo dos anos na RMSP, e não representam a mesma quantidade de ultrapassagens dos padrões de qualidade como pode ser visto nos trabalhos de Martins (2004) e Chiquetto (2005).

Além dos padrões de qualidade do ar, a CETESB elaborou índices de qualidade do ar para todos os poluentes, para melhor caracterizar episódios agudos de poluição e os efeitos à saúde que eles acarretam. Baseando-se nestes índices, as autoridades podem decretar medidas de emergência, tais como paralisação das atividades industriais, por exemplo (Tabela 05):

Tabela 5: índices de qualidade do ar para diversos poluentes

Qualidade	Índice	MP ₁₀ (µg/m³)	MP _{2,5} (µg/m³)	O ₃ (µg/m³)	CO (ppm)	NO ₂ (µg/m³)	SO ₂ (µg/m³)	Fumaça (µg/m³)
N1 - BOA	0 - 40	0 - 50	0 - 25	0 - 100	0 - 9	0 - 200	0 - 20	0 - 50
N2 - MODERADA	41-80	>50 - 100	>25 - 50	>100 - 130	>9 - 11	>200 - 240	>20 - 40	>50 - 100
N3 - RUIM	81-120	>100 - 150	>50 - 75	>130 - 160	>11 - 13	>240 - 320	>40 - 365	>100 - 150
N4 - MUITO RUIM	121-200	>150 - 250	>75 - 125	>160 - 200	>13-15	>320 - 1130	>365 - 800	>150 - 250
N5 - PÉSSIMA	>200	> 250	>125	> 200	> 15	> 1130	>800	> 250

Fonte: CETESB, 2014c.

Os efeitos adversos à saúde associados a cada índice de qualidade do ar podem ser vistos na Tabela 06:

Tabela 6: Efeitos adversos à saúde humana associados aos índices de qualidade do ar para os poluentes monitorados pela CETESB

Qualidade	Índice	MP ₁₀ (µg/m³)	MP _{2.5} (µg/m³)	O ₃ (µg/m³)	CO (ppm)	NO ₂ (µg/m³)	SO ₂ (µg/m³)
N1 - BOA	0 - 40	0 - 50	0 - 25	0 - 100	0 - 9	0 - 200	0 - 20
N3 - MODERADA	41 - 80	>50 - 100 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.	>25 - 50 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.	>100 - 130 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.	>9 - 11 Pessoas com doenças cardíacas podem apresentar sintomas como cansaço e dor no peito.	>200 - 240 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.	>20 - 40 Pessoas com doenças respiratórias podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.
N4 - RUIM	81 - 120	>100 - 150 Pessoas com doenças respiratórias ou cardíacas, idosos e crianças têm os sintomas agravados. População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço.	>50 - 75 Pessoas com doenças respiratórias ou cardíacas, idosos e crianças têm os sintomas agravados. População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço.	>130 - 160 Pessoas com doenças respiratórias, como asma, e crianças têm os sintomas agravados. População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço.	>11 - 13 População em geral pode apresentar sintomas como cansaço. Pessoas com doenças cardíacas têm os sintomas como cansaço e dor no peito agravados.	>240 - 320 População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço. Pessoas com doenças respiratórias e crianças têm os sintomas agravados.	>40 - 365 População em geral pode apresentar sintomas como ardor nos olhos, nariz e garganta, tosse seca e cansaço. Pessoas com doenças respiratórias ou cardíacas, idosos e crianças têm os sintomas agravados.
N5 - MUITO RUIM	121-200	>150 - 250 Aumento dos sintomas em crianças e pessoas com doenças pulmonares e cardiovasculares. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.	>75 - 125 Aumento dos sintomas em crianças e pessoas com doenças pulmonares e cardiovasculares. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.	>160 - 200 Aumento dos sintomas respiratórios em crianças e pessoas com doenças pulmonares, como asma. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.	>13 - 15 Aumento de sintomas em pessoas cardíacas. Aumento de sintomas cardiovasculares na população em geral.	>320 - 1130 Aumento dos sintomas respiratórios em crianças e pessoas com doenças pulmonares, como asma. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.	>365 - 800 Aumento dos sintomas em crianças e pessoas com doenças pulmonares e cardiovasculares. Aumento de sintomas respiratórios na população em geral.
N6 - PÉSSIMA	>200	>250 Agravamento dos sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e cardiovasculares, como infarto do miocárdio.	>125 Agravamento dos sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e cardiovasculares, como infarto do miocárdio.	>200 Agravamento de sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e doença pulmonar obstrutiva crônica.	>15 Agravamento das doenças cardiovasculares, como infarto do miocárdio e insuficiência cardíaca congestiva.	>1130 Agravamento de sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e doença pulmonar obstrutiva crônica.	>800 Agravamento dos sintomas respiratórios. Agravamento de doenças pulmonares, como asma, e cardiovasculares, como infarto do miocárdio.

Fonte: CETESB, 2014c.

Conceitualmente, existe um trajeto percorrido entre as fontes e os efeitos na saúde causados pelos poluentes, que pode ser ilustrado, segundo Ott (1982), da seguinte forma:

Fonte ->Emissões ->Concentrações ->Exposição->Dose ->Impactos na saúde

A exposição aos poluentes é diferente da concentração, uma vez que a exposição depende também de fatores pessoais, além de ambientais. O tempo que uma pessoa passa em áreas externas, por exemplo, é um importante fator para se determinar sua exposição. Pessoas que passam a maior parte do seu tempo em ambientes internos isolados e controlados normalmente não estão expostas às mesmas doses dos poluentes verificadas em áreas externas. Isso é especialmente importante para avaliar a exposição ao material particulado grosso (com diâmetro maior que 10 microns), pois ele não adentra áreas internas facilmente por razões mecânicas; ou poluentes controlados fotoquimicamente como o ozônio (que somente são gerados em ambientes externos e também podem sofrer reações de consumo em ambientes internos) (TAGER et al, 1998, OMS, 2006). No entanto, ao se considerar apenas ambientes externos, tanto a concentração quanto a exposição costumam ser mais altas próximas das fontes; por exemplo, pessoas que passam tempo significativo no trânsito estão expostas a poluentes veiculares (OMS, 2005). No caso dos poluentes secundários, que são formados na atmosfera, esta relação fonte-concentração em áreas externas é menos linear, uma vez que sua formação, transporte, concentração, etc. são mais intensamente influenciadas por diversos fatores ambientais. A variabilidade espacial do ozônio, por exemplo, é substancialmente influenciada pela presença de rodovias com intensa circulação de veículos, uma vez que ele é consumido próximo às fontes e tende a se acumular em áreas mais distantes, onde a concentração de NOx e COV são mais baixas, tais como áreas residenciais, suburbanas ou de lazer. Para poluentes fotoquímicos, estas áreas são prioritárias para o monitoramento (OMS, 2006). Por isso, a exposição de pessoas ao ozônio nestas áreas é potencialmente maior, principalmente em dias não letivos, como finais de semana e feriados. Devido ao aumento de ozônio verificado aos finais de semana (AZEVEDO, 2003, QIN et al, 2004) e considerando que muitas pessoas passam uma boa parte destes dias em áreas de lazer e fora de suas residências, a exposição a concentrações altas de ozônio é significativa. Neste âmbito, é importante frisar a importância de modelos dinâmicos ou estocásticos de qualidade do ar, que possam, a partir de dados diretos

(medição de poluentes) ou indiretos (distância das residências ao ponto de monitoramento, intensidade da circulação de veículos, etc.), realizar uma simulação ou prognóstico das concentrações em áreas onde não se disponha de uma estação de monitoramento.

Em vista disso, é importante ressaltar que os efeitos prejudiciais à saúde humana causados pelos poluentes do ar nas cidades dependem não somente da concentração, mas também de uma série de fatores envolvidos na exposição (e até, por exemplo, a genética dos indivíduos que pode facilitar o desenvolvimento de certas doenças); em essência, os efeitos à saúde da poluição são multicausais (ALMEIDA FILHO, 2005). De qualquer forma, estudos em laboratórios permitem que se chegue a algumas conclusões; no caso do ozônio troposférico, em função da natureza tóxica deste poluente, os efeitos variam e incluem irritação nos olhos e trato respiratório superior, envelhecimento precoce da pele, e até a morte, principalmente devido ao agravamento de complicações decorrentes de doenças respiratórias (Tabela 06) (KRZYZANOWSK et al, 2005, BREUER e BOWER, 1999).

Além de efeitos prejudiciais à saúde humana, a capacidade oxidativa do ozônio também afeta a vida vegetal, principalmente através de queimaduras nas folhas das plantas, facilmente observáveis em culturas atingidas, como pode ser observado na figura 06.

Figura 6: Efeitos do ozônio em folha de parreira

Fonte: Site do Departamento de Agricultura dos EUA (United States Department of Agriculture): <http://www.ars.usda.gov/Main/docs.htm?docid=12462>

Assim, conclui-se que o estudo e avaliação das concentrações de ozônio troposférico e seus precursores na RMSP adquire importância socioambiental em vista de: 1) sua alta concentração, ultrapassagens do PQAr na RMSP e complexa variabilidade espacial, 2) seus efeitos prejudiciais à saúde e o meio ambiente e 3) ao enorme contingente populacional que reside e/ou trabalha na RMSP e está potencialmente exposto às altas concentrações deste poluente e seus efeitos adversos.

1.3. Objetivos e Hipótese

Dada a complexidade inerente a estudos ambientais nas grandes metrópoles e a importância de se controlar a concentração excessiva do ozônio troposférico na RMSP, este trabalho objetiva contribuir para uma melhor compreensão da ocorrência e distribuição espacial de O₃ (e seus precursores) na área de estudo, uma vez que é possível identificar que diferenças espaciais na composição da atmosfera nesta área ocorrem devido à uma sobreposição de fatores naturais e antropogênicos em diversas escalas de análise (MONTEIRO, 1975; LOMBARDO, 1985; TARIFA e AZEVEDO, 2001). Os Objetivos Gerais desta pesquisa concentram-se na análise da associação entre os diferentes tipos de uso do solo na RMSP e a concentração de poluentes, em especial o ozônio, na escala intraurbana. É possível também que este estudo contribua para uma melhor estimativa da concentração de ozônio em áreas onde não existem pontos de monitoramento; uma vez que, além de usar a modelagem atmosférica que reproduz o comportamento espacial do poluente, busca-se associar o uso do solo às concentrações de ozônio. Caso se encontre associações significativas, poder-se-á supor com menor margem de erro as concentrações de ozônio de uma localidade sem estação de medição, porém, da qual se tenha informações suficientes sobre o uso do solo e a circulação de veículos.

Os Objetivos Específicos desta pesquisa serão, primeiramente, avaliar as associações entre a poluição do ar e o uso do solo em séries temporais de estações de monitoramento da CETESB localizadas em áreas com diferentes tipos de uso do solo, em especial nas escalas temporais sazonal e diária. Posteriormente, pretende-se simular modificações no uso do solo, compreendendo emissões antropogênicas veiculares e diferentes tipos de cobertura de superfície, por meio do Modelo Atmosférico WRF/Chem (*Weather Research and Forecast/Chemistry*) (MICHALAKES et al., 1998). Serão realizados testes de sensibilidade que possam demonstrar a alteração nas concentrações de ozônio troposférico em cenários hipotéticos de alteração do uso do solo na RMSP, como, por exemplo, a inclusão de um parque ou praça no lugar de um bairro

predominantemente residencial ou em locais caracterizados por intensa circulação de veículos. Estudos deste tipo requerem o estabelecimento de condições reais para comparação com os resultados de simulações realizadas pelo modelo numérico; por isso, serão realizadas simulações de controle antes dos testes de sensibilidade. As alterações propostas neste estudo nos diferentes cenários concebidos simulam algumas situações diferentes, tais como implementação de parques urbanos e/ou áreas de lazer (cenários C3 e E) e políticas agressivas (cenários B e C1) e moderadas (cenários C2 e D) de redução da emissão de poluentes veiculares.

Resumidamente, a hipótese testada neste estudo será a de que, na escala intraurbana, a concentração de ozônio troposférico na RMSP está associada ao uso e ocupação do solo (que controla atributos como a densidade das vias de tráfego e o tamanho dos quarteirões), e que modificações no uso do solo acarretarão em modificações na concentração e distribuição espacial deste poluente na área de estudo. Por exemplo, a construção de um parque ou área de lazer em uma área onde predomina tráfego intenso de veículos pode aumentar a concentração de ozônio troposférico nesta área, devido à provável redução dos poluentes primários responsáveis pelo seu consumo próximo às grandes vias de tráfego (seção 1.2.1).

2. BREVE REVISÃO DE LITERATURA:

Neste capítulo será realizada uma breve revisão bibliográfica para se pontuar importantes questões que têm sido analisadas e discutidas pela comunidade científico-acadêmica a respeito de três temas abordados neste trabalho: a poluição do ar, a modelagem atmosférica e a exposição à poluição.

2.1. Poluição atmosférica

Qualquer estudo que objetive a avaliação do impacto das atividades antrópicas no clima (em especial na escala local) deverá se referenciar às obras publicadas sobre o assunto desde meados do século XX. O estudo do clima nas cidades começa a despertar interesse por volta da década de 1950, por pesquisadores clássicos como Landsberg (*The Climate of Towns*), incluindo no trabalho de William Thomas (*Man's Role in Changing the Face of Earth*). No Brasil, temos na obra de Monteiro, de 1975, uma primeira tentativa de sistematização dos estudos de climatologia urbana. Monteiro propôs que os fenômenos do clima urbano fossem divididos em três canais de análise: 1) termodinâmico, associado a fenômenos como ilhas de calor, 2) físico-químico, associado a fenômenos como poluição do ar e 3) hidrometeorológico, associado a eventos como eventos de precipitação intensa. Cada um destes canais possui características temporais e espaciais distintas e podem ser entendidos como parte do fenômeno climático urbano como um todo.

No campo da geografia física no Brasil, outras obras ganham destaque a partir da década de 1980, que passam a ter um olhar mais voltado para as questões ambientais. Por exemplo, Ferreira (1980) avaliou a poluição industrial de Cubatão através do biomonitoramento, ao passo que Baldini (1994) apresentou um enfoque mais voltado para as contradições entre meio ambiente e ação antrópica. Lombardo (1985) estudou a dinâmica espaço-temporal da ilha de calor urbana em São Paulo com imagens de satélite, demonstrando de forma contundente as modificações produzidas pela ação antrópica, enquanto Ribeiro (1996) associou a ilha de calor ao agravamento de doenças respiratórias, em um estudo de geografia médica. Além disso, Castro (1993) abordou a chuva ácida em São Paulo em função do aumento dos NO_x. Os trabalhos de Cabral (1997) e Fruehauf (1988) e Tarifa e Azevedo (2001) também foram importantes por avaliarem as mudanças

de uso e ocupação do solo e da expansão da mancha urbana ao longo dos anos associadas a mudanças no regime climático de São Paulo.

Nos campos da física e da química atmosférica, Haagen-Smit estudou a formação do *smog fotoquímico* em um estudo pioneiro em 1952. Ao longo dos anos 60 e 70, a preocupação com a poluição do ar cresce, resultando nas primeiras legislações internacionais como o *Clean Air Act* em 1970 (STANEK et al, 2011) e estudos como os de Lamb (1972) que já anunciavam preocupação com uma possível mudança climática global. Já na década de 80, possíveis impactos no ozônio estratosférico foi tema de trabalhos pioneiros como o de Solomon et al (1986). Seinfeld e Pandis, em 1998 (e posteriormente em 2006), publicam um amplo trabalho interdisciplinar ligando química atmosférica e mudanças climáticas, de forma parecida com a de Brasseur e colaboradores, em 1999. Estas obras de referência constituíram o arcabouço teórico-metodológico sobre o qual se desenvolviam pesquisas mais específicas e pontuais, como o uso das redes neurais para se estudar oxidantes fotoquímicos de Guardani e Nascimento (2004) e os estudos que utilizam a modelagem atmosférica, como se verá a seguir.

Anteriormente, no século XVIII, alguns pesquisadores, tais como Arrhenius, chamaram a atenção para a associação entre o efeito estufa e o CO₂, sugerindo que alterações na temperatura poderiam ser esperadas no planeta caso se mudasse a quantidade deste gás na atmosfera. Estas pesquisas constituíram as bases para a inclusão de compostos químicos na modelagem atmosférica (ASPRAY, 1990)

2.2. Modelagem atmosférica

A modelagem dinâmica da atmosfera constitui hoje uma importante ferramenta utilizada para avaliar a poluição atmosférica e o impacto de mudanças no uso do solo nas concentrações de diversos poluentes, incluindo o ozônio, sendo então fundamental conhecer como esta ferramenta foi desenvolvida nas últimas décadas. A utilização dos modelos dinâmicos como ferramentas para se avaliar a atmosfera adquire destaque a partir das décadas de 1960 e 1970, com a publicação de estudos como os de Smagorinsky (1963), Arakawa (1966) e Gates (1976), acompanhando o avanço tecnológico computacional desse período. Os primeiros modelos atmosféricos levavam em conta apenas a dinâmica da atmosfera e a ação dos oceanos, em escalas espaciais menos detalhadas e escalas temporais associadas à previsão de tempo (horas a dias). Porém, a

evolução tecnológica dos computadores, que passaram a possibilitar a execução de milhares de operações por segundo, revolucionou a velocidade na qual os cálculos das variáveis atmosféricas são realizados, permitindo assim a execução de modelos atmosféricos para períodos de tempo cada vez maiores, em escalas espaciais cada vez mais detalhadas e acrescentando cada vez mais novas variáveis (ASPRAY, 1990).

A figura 07 abaixo resume a evolução temporal dos modelos atmosféricos. Inicialmente, apenas a atmosfera, o oceano e a terra faziam parte dos cálculos, mas à medida que se avançou tecnologicamente, cada vez mais variáveis passaram a ser incluídas nos modelos, tais como os efeitos da vegetação e diferentes espécies químicas.

Figura 7: Evolução dos modelos atmosféricos relacionada à implementação de esquemas (superfície, oceano, aerossóis, ciclo de carbono, química atmosférica, vegetação dinâmica) desde a década de 1970

Fonte: Stocker et al (2013).

No Brasil, as décadas de 80 e 90 foram marcadas por estudos cujo objetivo era principalmente descrever a atmosfera, do ponto de vista físico ou dinâmico, sob uma variedade condições pré-definidas, tais como os de Innocentini e Dias (1982). Na década de 80 aparecem os modelos atmosféricos acoplados a sistemas de superfície, procurando melhorar a representação da superfície. Na década de 90, começam a ser desenvolvidos modelos com esquemas químicos mais elaborados (SCHNEIDER, 1989; EDWARDS, 2000).

Desde então, diversos pesquisadores têm realizado estudos de simulação e previsão sobre diferentes aspectos dos poluentes do ar, como sua formação, transporte, dispersão e consumo. Na RMSP, estudos como os de Dias (1995) e Sánchez-Ccoyllo (2000), usando o modelo BRAMS, buscaram verificar a influência da topografia em modelos para esta região em situações sinóticas distintas, incluindo topografia e transporte de poluentes. Freitas (2003), utilizando o modelo RAMS, conclui que a modelagem de qualidade do ar sobre a região RMSP é complexa devido à heterogeneidade da área em termos de uso do solo e pela substancial influência das fontes móveis, dentre outros fatores. Da mesma forma, a modelagem de oxidantes fotoquímicos e do ozônio troposférico na RMSP foi abordada por pesquisadores como Ynoue (1999) e Borges (2003), concluindo-se que a eficiência dos modelos ainda enfrenta desafios por conta de imprecisões nos inventários de fontes.

Em 1998, o modelo atmosférico WRF foi concebido por Michalakes et al, para que servisse tanto como um modelo voltado à previsão operacional de tempo quanto para pesquisas científicas, disponível livre e gratuitamente (MICHALAKES et al, 1998). Estudos iniciais com o WRF foram realizados por Lemone et al (2000), para estudar a interação da baixa troposfera com a superfície, incluindo ciclos hidrológicos e a interação com a vegetação. Com o tempo, o modelo foi sendo desenvolvido pela comunidade científica internacional e alguns módulos foram sendo incluídos, como o WRF-H (*WRF-Hurricane*, idealizado para prever a origem, trajetória e intensidade de furacões) (CHEN et al, 2007). O WRF/CHEM foi primeiramente descrito em 2005 por Grell et al, em um estudo onde foi realizada a simulação das emissões de NO_x na região de Nova Iorque com relativo sucesso.

Em relação ao modelo WRF/Chem, diversos estudos recentes podem contribuir com bases teórico-metodológicas para esta pesquisa. Jiang et al (2008) simulou as concentrações de poluentes na área urbana de Houston para um cenário de 50 anos no futuro, levando em conta a expansão da área urbana e da população, modificações no uso

do solo e possíveis mudanças climáticas futuras, concluindo que a distribuição espacial dos poluentes é significativamente afetada por estes fatores. Em São Paulo, Silva Junior (2009) aplicou diferentes parametrizações para a camada limite em busca de maior acurácia na representação do clima urbano, e Landmman (2006) buscou reproduzir com maior fidelidade a emissão de poluentes na RMSP baseando-se na densidade das vias de tráfego e no inventário de poluentes da CETESB.

2.3. Exposição à poluição e seus impactos

Dentre as principais razões para se estudar a poluição atmosférica estão os impactos na saúde, no meio ambiente e na sociedade como um todo. Ao incorporar essas informações, pesquisas sobre poluição atmosféricas podem ser substancialmente enriquecidas, pois elas conferem uma dimensão mais aplicada aos estudos.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou relatórios fundamentais para se abordar as questões de poluição na saúde humana, nos quais informa critérios para estabelecimento de estações de monitoramento da qualidade do ar, efeitos da poluição à saúde, as principais legislações mundiais a respeito do tema, entre diversos outros assuntos (BREUER e BOWER, 1999; KRZYZANOWSKI et al, OMS, 2006; PRÜSS-ÜSTÜN e CORVALÁN, 2006). A importância destes relatórios para a presente pesquisa é descrita com maior detalhe no item 3.1.1.

No Estado de São Paulo, a CETESB é o órgão responsável pela legislação de qualidade do ar desde 1968 e publica documentos técnicos e relatórios com valiosas informações para pesquisadores, tais como os relatórios anuais de qualidade do ar e estudos recentes de avaliação da representatividade espacial das estações (CETESB, 2014a, b, c).

O baixo peso ou malformação do feto ao nascer é um dos impactos da presença de poluentes atmosféricos comumente avaliados. Algumas pesquisas, ao invés de utilizarem dados de poluição atmosférica, utilizam dados indiretos, tais como densidade de tráfego e distância dos domicílios às vias, como em Habermann (2012); outras ainda trabalham tanto com dados indiretos quanto com dados de poluição, além de diversas ferramentas de estatística espacial (KLOOG et al, 2012). Muitos autores buscam compreender os impactos da poluição atmosférica sobre a saúde através também de dados de saúde da população (internações em hospitais), como em de Gonçalves et al (2005),

ou dados relativos ao trabalho (ausências no trabalho), como no estudo de Neidell e Moretti (2011).

Recentemente, diversos autores têm produzido pesquisas de natureza interdisciplinar nas quais utilizam ferramentas como a modelagem atmosférica, mas focando nos impactos da poluição na saúde e na sociedade, tal como a de Brandt et al (2013), na qual os autores avaliam o custo financeiro da poluição antropogênica no sistema de saúde da Dinamarca. Saldiva (2010) mostra em seu estudo como diversos fatores sociais, ambientais, de saúde, etc., conjugam-se na determinação dos impactos da poluição atmosférica na população, refletindo a interdisciplinaridade inerente a este tema, que, se de um lado torna sua natureza de investigação complexa, de outro convida os cientistas de diferentes áreas do conhecimento a trabalharem juntos na compreensão do processo.

3. DADOS E METODOLOGIA:

A cidade como sistema

A pesquisa na área ambiental nas grandes metrópoles é intrinsecamente interdisciplinar (YAMAWAKI e SALVI, 2013). Por “pesquisa ambiental”, entende-se neste trabalho, simplificada, a compreensão de um impacto (expresso por uma alteração em suas características físicas e/ou estruturais) introduzido em um dado ambiente pela atividade antrópica. Além de compreender e explicar as alterações neste ambiente (que pode apresentar diversos graus de apropriação da natureza pelo homem), a pesquisa ambiental também poderá fornecer maneiras de se recuperar o ambiente, evitar ou mitigar os impactos avaliados, ou mesmo fornecer alternativas de adaptação para um novo estado de equilíbrio ou realidade.

Partindo-se deste princípio, é recomendado que o pesquisador ambiental busque uma ampla gama de informações acerca do impacto causado e do ambiente em questão, desde fatores ligados à dimensão humana envolvidos na produção destes impactos (econômica, social, cultural, etc.), bem como dos aspectos físicos dos ambientes considerados (características físicas, químicas, estruturais, etc.). Além disso, uma vez que o impacto deve ser passível de ser observado na superfície da Terra, torna-se importante levar em consideração as características *espaciais* destes fenômenos. Em vista destas considerações, escolheu-se nortear esta pesquisa, dentro das perspectivas metodológicas ambientais, na noção de Geossistemas desenvolvida por Bertrand (1972) e da avaliação da modelagem de sistemas ambientais explicada por Christofolletti (1999).

De acordo com Bertrand (1972), o geossistema está “*situado numa determinada porção do espaço, sendo o resultado da combinação dinâmica, portanto instável, de elementos físicos, biológicos e antrópicos, que fazem da paisagem um conjunto único e indissociável, em perpétua evolução*” (p. 141). Desta definição, pode-se concluir também que o aspecto temporal, que contempla a evolução dinâmica dos sistemas, é tão importante quanto sua dimensão espacial, que responde pela sua estruturação e ordenação física. De acordo com esta definição, a escala espacial de análise do geossistema compreende diversas escalas espaciais, de dezenas de metros a centenas de quilômetros.

Esta abordagem, inicialmente, considera a ação antrópica como algo separado do ambiente que sofrerá seu impacto. Isto pode ocorrer em alguns casos, como por exemplo, em se tratando de uma região de floresta nativa onde se construa uma hidrelétrica. No entanto, diversos estudos feitos também dentro de áreas urbanas podem ser considerados

como estudos de impactos ambientais. Estes diferem dos primeiros, porém porque o ambiente urbano já é resultado de uma intensa apropriação da natureza pela sociedade e não pode mais ser considerado como algo totalmente separado da ação antrópica; ele já está inserido em seu cotidiano produtivo, e sofre alterações continuamente, conforme mudam as necessidades e as características da sociedade que dele se apropria (seção 1.1.2). Neste sentido, este trabalho se aproxima também da visão de Monteiro sobre os geossistemas (MONTEIRO, 1978), no qual os elementos socioeconômicos não constituem em sistemas separados ou antagônicos aos naturais, mas estão incluídos no funcionamento do sistema, interferindo nos processos e fluxos de matéria e energia, e igualmente importantes para a estruturação espacial do geossistema.

Aplicando-se estes princípios aos objetivos desta pesquisa, é possível considerar a RMSP como um geossistema, dentro do qual serão avaliados impactos na composição química de seus elementos (poluição por ozônio troposférico na atmosfera), induzidos por alterações estruturais (modificações no uso do solo urbano), mas que também são controlados por processos físicos (disponibilidade de radiação solar e outros processos atmosféricos). Tanto os impactos avaliados quanto as alterações estruturais são neste caso subprodutos da ação antrópica, seja fisicamente (circulação de veículos), ou socialmente (razões históricas e socioeconômicas que motivam estas transformações do uso do solo), sobrepostos à um controle físico exercido pelas condições atmosféricas. Dentro da escala espacial, pode-se considerar o objeto de estudo geossistema como sendo a RMSP, dentro do qual se avalia a qualidade do ar. As estações de monitoramento da CETESB poderiam ser consideradas unidades representativas de escalas de organização espacial menores, que possuem estados de equilíbrio individualmente distintos, mas que, conjuntamente, compõe este sistema (geótopos ou geofáceis). Além das estações de monitoramento, serão direcionados esforços nas simulações realizadas no modelo atmosférico para também se avaliar impactos em escalas menores dentro do geossistema RMSP estudado, ao se modificar, na escala intraurbana, os padrões de emissão no módulo químico e as alterações de uso do solo no modelo WRF/Chem.

No âmbito dos estudos ambientais, a modelagem numérica se constitui em poderosa ferramenta de análise. De acordo com Christofolletti (1999), os estudos de impactos ambientais consistem, além das etapas diagnóstica e analítica, da previsão do estado futuro do ambiente estudado. Pode-se supor um cenário de impacto causado pelas atividades humanas, e partir deste conhecimento, também fornecer procedimentos ou formas de se reduzir ou mitigar estes impactos. Normalmente estes estudos contam com

o conhecimento do estado atual do ambiente e dos impactos humanos estudados, e a partir disto, elabora-se uma previsão do estado futuro do ambiente incluindo estes impactos. A modelagem dinâmica da atmosfera permite este tipo avaliação futura, uma vez que, partindo de um estado inicial, pode-se prever a evolução do comportamento da atmosfera (neste caso, o ambiente estudado) através da aplicação de determinadas leis que governam o seu comportamento com o tempo (seção 3.3). Desde os anos 90, o advento de supercomputadores com diversos núcleos de processamento permite que se calculem milhões de operações matemáticas por segundo, popularizando o uso de modelos e ampliando o acesso aos prognósticos gerados por eles para diversas áreas do conhecimento.

Além disso, mais especificamente no âmbito deste estudo, Christofolletti chama a atenção para a importância de se avaliar o uso do solo como componente do geossistema: *“A realização dos estudos de análise ambiental considerando as transformações possíveis em função dos projetos de uso do solo, nas suas diversas categorias, é exigência que se encaixa como medida preliminar em face da política de desenvolvimento sustentável”* (fazer nota de rodapé, Modelagem de Sistemas Ambientais, Christofolletti, 1999, p 49).

Ele sugere que estes estudos sigam algumas etapas já citadas, tais como o estudo analítico do estado atual do ambiente, seguido da modelagem e da integração dos resultados na concepção holística do geossistema, concluindo que uma análise interdisciplinar é necessária para se compreender os impactos não só sobre a composição do geossistema, mas também sobre sua organização espacial.

Assim, pode-se concluir que esta pesquisa se desenvolve dentro de uma proposta metodológica abrangente, ao avaliar o ambiente urbano como cenário de impactos ambientais que, da mesma forma que são derivados da ação da sociedade, exercem também sobre ela um impacto, ao se considera, por exemplo, as internações em hospitais por problemas respiratórios associadas a eventos agudos de poluição. É lógico supor que, dada a concentração excessiva de população, levando à excesso de consumo de recursos e energia, haja um excesso poluição atmosférica. Ou seja, ocorre um desequilíbrio no sistema como um todo, que perturba o equilíbrio de unidades menores dentro do sistema, como no exemplo dado acima, onde a concentração de poluição atmosférica, gerada por uma excessiva concentração de veículos, tem um impacto na unidade social do sistema, gerando, inclusive, um custo financeiro (BRANDT, 2013). Contudo, embora este trabalho, naturalmente, se limitará a abordar somente alguns pontos dentro do que foi

citado nesta seção, é importante ressaltar este aspecto de totalidade característico do ambiente urbano, onde residem mais de 20 milhões de pessoas.

3.1. A CETESB

Conforme explicado nos itens 1.2 e 1.3, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) foi criada em 1968. A CETESB é:

a agência do Governo do Estado responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição, com a preocupação fundamental de preservar e recuperar a qualidade das águas, do ar e do solo¹.

Inicialmente, sua atribuição principal era a de monitorar a qualidade da água e a questão sanitária, porém, o advento da poluição atmosférica industrial na década de 1970, principalmente nas regiões do ABC Paulista e Cubatão, trouxe à tona a necessidade de um órgão especificamente destinado a lidar com estas questões. Desde esse período, uma rede composta por estações manuais e automáticas de monitoramento de qualidade do ar distribuída pelo estado de São Paulo vem sendo instalada e utilizada pela CETESB, a fim de se monitorar a qualidade do ar e assim servir de subsídio para se elaborar ações e planos de controle da poluição atmosférica. As estações utilizadas neste estudo estão localizadas na RMSP e podem ser vistas na figura 08:

¹ Site da CETESB: <http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/institucional/52-Hist%C3%B3rico>

Figura 8: Imagem aérea da RMSP com a localização das estações de monitoramento da CETESB utilizadas neste estudo

Fonte: Google Earth

No âmbito da qualidade do ar, a CETESB também é responsável por leis de zoneamento, estabelecimento de padrões de qualidade do ar e pelo licenciamento ambiental, além de elaborar ações e leis específicas visando a preservação ou melhora da qualidade do ar, tais como a restrição das atividades em caso de episódios agudos, ou de exigir a utilização de equipamentos menos poluidores. Segundo a CETESB,

o licenciamento ambiental, por exemplo, constitui um recurso valioso para o desenvolvimento de uma política de controle preventivo da qualidade ambiental. Mais do que uma simples formalidade legal, o licenciamento permite impor regras para a instalação e funcionamento de loteamentos, indústrias, construções e outros empreendimentos que constituem fontes potenciais de poluição. Autorizações para tais atividade somente são

concedidas após o atendimento integral de todas as exigências técnicas estabelecidas em lei⁴.

Ao longo das décadas de 1970 e 1980, algumas políticas públicas foram embasadas em dados de monitoramento da CETESB, tais como a necessidade da diminuição do percentual de enxofre e chumbo na composição dos óleos industriais. Elas foram responsáveis pela diminuição da emissão de poluentes derivados destas atividades, tais como o NO₂ e o Material Particulado (MP₁₀), mas principalmente, o Dióxido de Enxofre (SO₂), tal como descrito nos trabalhos de Martins (2004) e Chiquetto (2005). Embora a poluição industrial atualmente não representar mais o mesmo desafio ao gerenciamento de qualidade do ar na RMSP, a configuração inicial da rede de monitoramento expressou essa preocupação, com a instalação de estações próximas de locais como a região do ABC Paulista, Mooca e Centro de São Paulo.

Concomitantemente, a partir da década de 1980, a poluição veicular começa a se tornar um problema cada vez mais complexo e urgente na RMSP, quando se observa um incremento significativo no número de veículos, como pode ser visto nos gráficos 01 e 02. A rede de monitoramento de poluentes da CETESB vem sendo expandida na RMSP, com a adição de estações em locais diretamente sob influência das vias de tráfego (tais como a estação Terminal Parque D. Pedro II), e com monitorando cada vez mais espécies de poluentes, desde 1981 (SAMPALIO, 2000). Informações sobre as variáveis e poluentes medidos por cada estação podem ser encontradas nos relatórios anuais de qualidade do ar da CETESB; uma lista com o endereço das estações usadas neste estudo encontra-se no Anexo 2.

Neste contexto, é importante ressaltar que a medição de COV na rede é deficitária. Conforme explicado na seção 1.2.1, a formação do ozônio pode ser substancialmente influenciada por poluentes orgânicos como os COV. Apenas as estações de São Caetano do Sul e a do Terminal Parque D. Pedro II mediam as concentrações de NMHC (hidrocarbonetos menos metano). A medição destes compostos na rede da CETESB foi encerrada em 2002 devido a complicações relativas ao custo e manutenção dos equipamentos, porém, deve-se ter em mente que, para se avaliar de forma mais precisa o potencial de formação de ozônio troposférico, deve-se fazer um esforço no sentido de ampliar o monitoramento de COV na RMSP, com boa cobertura espacial e temporal (MARTINS, 2006).

⁴Extraído do site da CETESB: www.cetesb.sp.gov.br

Os dados obtidos por esta rede são armazenados de hora em hora, e posteriormente compilados em relatórios anuais, mensais e boletins diários. Como será explicado nas próximas seções, utilizou-se estes dados para a construção de séries temporais do poluente, ciclos sazonais e diurnos, e comparar as concentrações entre as diferentes estações com diferentes classificações de uso do solo em seus entornos.

3.1.1. Classificação do uso do solo e da representatividade espacial das estações de monitoramento

As redes de monitoramento de qualidade do ar devem ser planejadas e desenhadas para serem capazes de obter dados suficientemente relevantes em determinada área, com o objetivo de informar as autoridades competentes e a população sobre a concentração de poluentes no tempo e no espaço. A função mais imediata do monitoramento da qualidade do ar é a de verificar se os padrões de qualidade do ar estão sendo excedidos. Além disso, os dados obtidos nesse monitoramento podem subsidiar muitas outras funções, tais como avaliações de exposição aos poluentes e seus impactos no ambiente e na saúde da população, desenvolvimento e a validação de ferramentas de modelagem da qualidade do ar, quantificar tendências para se verificar a evolução temporal dos poluentes, planejamento de políticas e definição de prioridades e informar a população sobre a qualidade do ar. Para tanto, localidades representativas da qualidade do ar características de certas áreas costumam ser escolhidas (tais como áreas industriais ou áreas centrais das cidades) (OMS, 2006).

Conforme explicitado em seções anteriores, a CETESB possui uma rede de estações de monitoramento no estado de SP em diversas localidades diferentes, com o objetivo de se obter informações de localidades diversas no estado e, especialmente, na RMSP. Claramente, uma rede com maior abrangência espacial, com estações posicionadas estrategicamente, representaria melhor a qualidade do ar na RMSP. Porém, existem diversos aspectos técnicos que limitam a instalação de estações de monitoramento, desde questões financeiras até de segurança e acessibilidade do local escolhido. Estas limitações logísticas existem mesmo em países com monitoramento ambiental mais abrangente que o Brasil. Mouvier diz que, na França, “...os órgãos públicos especializados instalaram uma rede de estações automáticas em diversos locais supostamente representativos [...]” (1997, p. 40), chamando a atenção para o fato de que as estações possuem limitações representativas. Além disso, limitações logísticas, burocráticas, práticas e de segurança também complicam a sua instalação e funcionamento.

Do conjunto de 20 estações que estão sendo utilizadas neste estudo, 6 estações (Ibirapuera, Congonhas, Lapa, Mooca, Osasco e São Caetano do Sul - CETESB 2003, 2004, 2006, 2007) foram caracterizadas em relatórios específicos da CETESB, nos quais foram levantadas informações detalhadas acerca de sua localização, uso do solo no

entorno, representatividade espacial, característica e tendência dos diversos poluentes monitorados, sentido e direção dos ventos predominantes e sua associação com episódios de poluentes, entre outras. A publicação destes relatórios influenciou a escolha das estações que estão sendo estudadas com maior detalhamento neste estudo – Ibirapuera, Mooca, Terminal Parque D. Pedro II e São Caetano do Sul (além de serem caracterizadas nestes relatórios, estas estações também apresentam séries temporais mais longas e representativas de classificações diferentes de uso do solo, conforme será explicado – Tabelas 08 e 09). Apesar de possuírem relatórios que as caracterizavam, as estações Osasco, Lapa e Congonhas foram preteridas em função da estação Terminal Parque D. Pedro II, pois elas apresentam menor quantidade de anos de dados de monitoramento de ozônio em sua série temporal (até 5 anos), enquanto a estação Terminal Parque D. Pedro II apresenta 16 anos, tornando sua análise mais proveitosa e estatisticamente mais significativa. Além disso, a estação escolhida também sofreu uma mudança importante em sua localização, que será explicada na seção 4.1.

O monitoramento de localidades com diferentes características é importante dentro de uma área urbana com uso do solo tão heterogêneo quanto a RMSP, pois cada localidade agregará informações acerca da exposição da população que a frequenta ou reside em seu entorno.

Baseando-se em critérios da OMS (OMS, 2006), a CETESB sugeriu uma classificação das estações de sua rede de monitoramento pelo uso do solo no entorno da estação, como pode ser visto na Tabela 7:

Tabela 7: Classificação das estações de monitoramento da CETESB com base no uso do solo e população exposta

Característica da estação	Descrição
Comercial	Mede a exposição da população em áreas urbanas centrais, áreas de comércio, com grande movimentação de pedestres e veículos.
Residencial	Mede a exposição da população em bairros residenciais e áreas suburbanas das cidades;
Industrial	Em áreas onde as fontes industriais têm grande influência nas concentrações observadas, tanto em longo prazo quanto para avaliação de picos de concentração;
Urbana/concentração de fundo (<i>background</i>)	Em áreas urbanas, localizada não próximo de fontes específicas, representa as concentrações de fundo da área urbana como um todo;
Próxima de vias de tráfego (veicular)	Localizada próxima de uma via de tráfego, mede a influência da emissão dos veículos que circulam na via (rua, estrada etc.);
Rural	Mede as concentrações em áreas rurais, deve estar situada o mais distante possível de fontes veiculares, industriais e urbanas.
Ambiente fechado (<i>indoor</i>)	Mede as concentrações em ambientes domésticos e de trabalho (exceto ambientes ocupacionais)

Fonte: CETESB, 2003.

Associada à classificação de uso do solo, a CETESB também sugeriu uma classificação das estações com base em sua representatividade espacial:

Tabela 8: Classificação das estações de monitoramento da CETESB com base na sua escala de representatividade espacial

Escala de representatividade	Área de abrangência
Microescala	Concentrações abrangendo áreas de dimensão de poucos metros até 100 metros;
Média escala	Concentrações para blocos de áreas urbanas (poucos quarteirões com características semelhantes), com dimensões entre 100 e 500 metros;
Escala de bairro	Concentrações para áreas da cidade (bairros), com atividade uniforme, com dimensões de 500 a 4.000 metros;
Escala urbana	Concentrações de cidades ou regiões metropolitanas, da ordem de 4 a 50 km;
Escala regional	Concentrações geralmente de uma área rural, de geografia razoavelmente uniforme e de dimensões de dezenas a centenas de quilômetros;
Escalas nacional e global	Concentrações de um país e do planeta como um todo, respectivamente.

Fonte: CETESB, 2003.

Estas classificações (Tabelas 7 e 8) estão significativamente associadas. Uma estação veicular normalmente é representativa de microescala, pois está diretamente sob influência da emissão de poluentes das vias de tráfego próximas, enquanto as estações que representam concentrações urbanas (de *background*) devem necessariamente estar longe destas fontes e por isso são representativas de uma escala espacial mais ampla (de bairro ou maior).

Estes critérios foram utilizados neste trabalho para embasar uma proposta de classificação das 20 estações utilizadas (seção 4.1). Além disso, são utilizadas imagens aéreas para se verificar visualmente características das áreas onde as estações de monitoramento estão localizadas. Através destas imagens, é possível verificar, por exemplo, a presença de áreas verdes, a altura das edificações, a distância que separa o ponto de monitoramento das vias de tráfego, a densidade destas vias, etc. Para as quatro estações escolhidas para um estudo mais aprofundado (Ibirapuera, Mooca, Terminal Parque D. Pedro II e São Caetano do Sul), realiza-se também um levantamento do número aproximado de veículos em vias de tráfego num raio de 300 m, obtidas de relatórios da CETESB e da CET, uma vez que podem fornecer uma ideia do padrão da emissão de poluentes precursores do ozônio troposférico nestas áreas.

As imagens de média e alta qualidade foram obtidas no *Google Earth* para cada ponto de monitoramento. Após a obtenção, a ferramenta de georreferenciamento do ArcGIS 9.3 foi aplicada para as imagens através de pontos de controle de coordenadas geográficas, obtidas no *Google Earth*. Assim, as imagens de satélite adquiriram informações geográficas e os pontos de monitoramento foram incluídos sobre cada imagem obtida.

Futuramente, pretende-se detalhar esta classificação de uso do solo e representatividade espacial das estações através da leitura minuciosa dos seguintes documentos publicados recentemente pela CETESB: *Classificação da Representatividade Espacial das Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar da CETESB no Estado de São Paulo (2013)*, *Classificação da Representatividade Espacial das Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar da CETESB no Estado de São Paulo – segunda etapa (2014a)* e *Abrangência Espacial das Estações de Monitoramento de Ozônio (2014b)*.

3.2. Procedimentos para avaliação das séries temporais de ozônio troposférico

As séries temporais horárias de ozônio de 20 estações fixas e móveis foram escolhidas na RMSP (figura 08). A escolha dos locais foi feita com o objetivo de contemplar localidades significativamente distintas para permitir uma avaliação mais abrangente da questão do uso do solo. A extensão de cada série temporal pode ser vista na Tabela 09:

Tabela 09: Extensão da série temporal de cada estação de monitoramento da CETESB, de 1996 a 2011. Os anos com quantidade significativa de dados estão representados em verde

Estação	Anos	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Pico do Jaraguá	2							X	X								
Horto Florestal	5									X	X	X		X	X		
IPEN	5												X	X	X	X	X
Itaquera	5												X	X	X	X	X
Parelheiros	5												X	X	X	X	X
Lapa	6	X	X	X	X	X	X										
Congonhas	6	X	X	X	X	X	X										
Osasco	6	X	X	X	X	X	X										
Nossa Senhora do Ó	8									X	X	X	X	X	X	X	X
Santo Amaro	8								X	X	X	X	X	X	X	X	
São Miguel Paulista	10	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X						
Santo André - Capuava	12					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Diadema	13				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Pinheiros	13				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Santana	13				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Mooca	15		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ibirapuera	16	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Mauá	16	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Parque D. Pedro II	16	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
São Caetano	16	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: Elaborado a partir de dados obtidos da rede automática de monitoramento da CETESB.

As médias anuais e mensais de ozônio foram calculadas e visualizadas com o auxílio dos softwares *Excel* e *GrADS*. As médias mensais de ozônio foram utilizadas para compor o ciclo sazonal médio de cada estação de monitoramento, que será mostrado na seção 4.3.2. O ciclo sazonal é composto pela média mensal de cada mês do ano em toda a série temporal (ex: janeiro de 1996+janeiro de 1997+janeiro de 1998...janeiro de 2011 = “janeiro médio”), chegando-se à um “ano médio”, com doze valores que representam concentrações médias para cada mês do ano. Neste “ano médio” é possível verificar a variabilidade sazonal do ozônio e outros poluentes. Com o intuito de se verificar a semelhança do comportamento sazonal do ozônio entre as estações com diferentes classificações de uso do solo, calculou-se o coeficiente de correlação linear na escala sazonal. A correlação linear é uma forma de se verificar a associação linear entre duas variáveis quaisquer. No caso, entre as concentrações de ozônio de duas estações

diferentes ao longo do tempo. A correlação linear entre duas variáveis pode ser estimada pelo índice de correlação linear de Pearson (ROGERSON, 2012).

Decidiu-se utilizar o ciclo sazonal para se evitar comparar séries com tamanhos diferentes, o que comprometeria esta análise. Partindo-se do princípio de que, se determinados pontos de monitoramento possuem classificação de uso do solo semelhante, isso possa ser, de alguma forma, expresso matematicamente, na correlação entre os ciclos sazonais observados, o que foi explorado em estudos tais como Sajani et al (2004), onde o índice de correlação foi utilizado para suprir falhas em bancos de dados em estações de monitoramento com características semelhantes. Da mesma forma, supõe-se que estações que possuam classificações de uso do solo diferentes tenham índices de correlação menores. Martin et al (2014) utilizaram diversas técnicas estatísticas, incluindo a correlação, para corrigir resultados de modelos atmosféricos de poluição do ar na tentativa de avaliar a representatividade espacial de estações de *background* urbano na Espanha. Vardoulakis e Kassomenos (2008) utilizaram esta técnica para encontrar relações entre as fontes emissoras de poluição – uma vez que, se dois poluentes exibem comportamento temporal parecido, podem estar sendo emitidos da mesma fonte, ou de fontes com características de emissão semelhantes. A CETESB publicou em 2014 um estudo comparativo entre diferentes estações de monitoramento de ozônio no interior do estado de SP utilizando uma matriz de correlação (CETESB, 2014a).

Neste trabalho, primeiramente, foi calculada a correlação entre os ciclos sazonais das 20 estações de monitoramento utilizadas, e comparou-se estes valores; o resultado foi uma matriz de correlação apresentada na seção 4.3.2. Posteriormente, escolheu-se quatro estações, cada uma representativa de um tipo de classificação de uso do solo, e calculou-se a média das correlações de todas as estações de determinado grupo com as estações escolhidas. Por exemplo, calculou-se a média dos coeficientes de correlação de todas as estações veiculares (Congonhas, Lapa, Osasco, Terminal Parque Dom Pedro II) com a estação São Miguel Paulista (residencial), depois, de todas as estações comerciais (Diadema, Mooca, Pinheiros, Santana) com a estação São Miguel Paulista, etc. Repetiu-se o procedimento para as estações Santana (comercial), Itaquera (*background* Urbano) e Congonhas (veicular). Esta análise poderia permitir avaliar o grau de diferença do comportamento sazonal de estações com diferentes classificações de uso do solo.

Diversas outras ferramentas estatísticas vem sendo utilizadas para se analisar as séries temporais de poluentes ao longo do tempo, tais como a análise de componentes principais (Gonçalves et al, 2005, Andrade et al, 2012a), a análise de frequência

(RIBEIRO et al, 2015) e a análise de *cluster*, ou agrupamento (GRAMSCH et al, 2006, PIRES et al, 2008). Nestes últimos dois estudos, os autores foram capazes de identificar grupos de estações com comportamento semelhantes em suas séries temporais de ozônio, portanto decidiu-se, como último procedimento estatístico realizado para averiguar a similaridade entre os ciclos sazonais das estações de monitoramento deste estudo, realizar a análise de cluster com os dados dos ciclos sazonais.

A análise de agrupamento é uma ferramenta estatística que utiliza diferentes algoritmos, empregada para se detectar comportamentos semelhantes em séries temporais e estabelecer grupos entre os dados, de forma a promover homogeneidade dentro dos grupos de classificação, e separação entre os grupos diferentes.

A análise de cluster é efetuada a se comparar a variância interna de um grupo de estações com determinado coeficiente R_i ; os diferentes valores de variância são comparados ao coeficiente R_i para determinar a quais grupos elas pertencem. O coeficiente R_i é a soma das variâncias internas dos grupos divididas pela variância total dos dados. Ele determina o quão próximo os elementos de um grupo estão. A variância total e a variância de cada grupo são definidas por:

$$\text{Variância total} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - X)^2}{N}$$

$$\text{Variância intra-grupo} = \frac{\sum_{i=1}^{N_h} (x_i - x_h)^2}{N},$$

onde x_i é a média mensal da estação, x_h é a média dentro do grupo h , X é a média de todas as estações, e N o número total de estações (GRAMSCH et al, 2006)

O objetivo desta análise era complementar os resultados que foram obtidos na matriz de correlação, para se identificar grupos de estações com base no comportamento dos dados, mas de forma independentemente da classificação de uso do solo. O resultado poderia validar a escolha das classes de uso do solo e verificar se existe uma associação matemática entre as estações de monitoramento além da simples correlação, ou ainda se haveriam outras relações mais sutis entre os dados de diferentes estações que ainda não foram percebidas.

Dentro da análise de agrupamento, existem diversas opções de cruzamento e comparação dos dados. No caso da análise realizada neste trabalho, a metodologia escolhida para se calcular as distâncias estatísticas entre os dados dos ciclos sazonais, e

assim aproximar estações com comportamento parecido, foi o coeficiente de correlação (1-Pearson r), e o método de agrupamento foi o de centroide ponderado do par de grupos, pois buscava-se apenas agrupar as estações que exibiam comportamentos semelhantes. Os resultados são apresentados e discutidos na seção 4.3.2.

Para as estações Mooca, Ibirapuera, Parque D. Pedro II e São Caetano do Sul (cada uma representativa de uma classificação de uso do solo conforme a tabela 8), foi calculada a tendência linear de suas séries temporais mensais, de 1996-2011. A tendência é expressa pelo coeficiente angular na reta de regressão linear:

$$\hat{y}(t) = a + bt$$

em que $\hat{y}$ é o valor estimado da variável dependente; a , o intercepto ou coeficiente linear, b , o coeficiente angular, ou, a mudança esperada em $\hat{y}$ a cada passo de tempo t . O coeficiente angular b também é chamado de “termo de tendência” e é, essencialmente, a mudança de y a cada unidade de tempo (ROGERSON, 2012). Quando b é positivo (negativo), indica tendência linear positiva (negativa) ao longo do tempo. Os resultados são apresentados e discutidos na seção 4.3.2.

Estas quatro estações foram escolhidas neste estudo para avaliações mais detalhadas (explicadas mais adiante nesta seção) por apresentarem as séries temporais mais longas (15 e 16 anos), além de serem representativas de classes de uso do solo diferentes e terem sido avaliadas pela CETESB em relatórios de caracterização específicos² (CETESB, 2003, 2004, 2006, 2007). A estação Mauá, apesar de também possuir uma série temporal longa, não foi avaliada em relatórios da CETESB, e por isso, foi preterida em função da estação Mooca, que apesar de apresentar um ano a menos em sua série temporal, possui classificação de uso do solo diferente de Mauá e foi avaliada nos relatórios da CETESB, como será explicado a seguir. A estação São Caetano do Sul possui classificação de uso do solo semelhante à de Mauá, e também possui a mesma extensão da série temporal; no entanto, por ter sido oficialmente avaliada em relatórios da CETESB, foi escolhida como a estação residencial a ser utilizada nestas análises.

Para estas quatro estações (Mooca, São Caetano do Sul, Ibirapuera e Terminal Pq. D. Pedro II), também foram calculados os ciclos sazonais de NO, NO₂, MP₁₀ e CO. A inclusão destes poluentes precursores e veiculares foi importante para se melhor

² Exceto a estação Terminal Parque D. Pedro II

caracterizar a composição local da atmosfera nestas estações de monitoramento e o relacionamento dos precursores com o ozônio em escalas temporais distintas (BEIG et al, 2007, VARDOULAKIS e KASSOMENOS, 2008, RAN et al, 2009, HAN et al, 2011). Para isso, foi também calculado o ciclo diurno dos poluentes nestas estações, com o objetivo de se avaliar a evolução horária do ozônio e seus precursores ao longo do dia, o que permitirá caracterizar explicitamente a formação e consumo do ozônio. Este cálculo foi feito da mesma forma que o do ciclo sazonal, porém na escala horária. Somaram-se as mesmas horas do dia ao longo da série temporal até se obter um dia “médio”, composto de 24 valores, correspondentes às médias de cada hora das 00 às 23 horas.

Para o ozônio, foram também calculadas médias sazonais, somando-se as três médias mensais dos meses representativos de cada estação: DJF – verão, MAM – outono, JJA – inverno e SON – primavera. Este procedimento foi realizado para as quatro estações consideradas centrais neste estudo (Ibirapuera, Mooca, Terminal Parque D. Pedro II e São Caetano do Sul). Estes valores foram comparados para se verificar quais estações tinham as médias mais altas e a maior variabilidade sazonal. O objetivo desta análise é comparar a sazonalidade das médias mensais das concentrações medidas nestas quatro estações, com diferentes características de uso do solo, e verificar os eventuais impactos de forçantes naturais (através da variação das condições atmosféricas ao longo do ano) e antropogênicas (o uso do solo no entorno de cada estação, conforme explicado na seção anterior, 3.1.1).

Para se avaliar o controle exercido pela atmosfera nas concentrações de ozônio, comparou-se a média sazonal mais alta (primavera) com a mais baixa (inverno) *no mesmo ponto de monitoramento*, e observou-se a diferença em termos de porcentagem. Para se avaliar o controle do uso do solo sobre o ozônio, comparou-se concentrações na mesma estação, porém, *em pontos de monitoramento diferentes*. Dado que, em escala sinótica, as condições atmosféricas eram semelhantes nos quatro pontos, assumiu-se que as diferenças na concentração estariam associadas às diferenças na composição atmosférica em cada ponto, associadas às características das emissões antropogênicas e a distância destas ao ponto de monitoramento, que em última instância estão associadas às classificações de uso do solo. As diferenças de concentração sazonais e espaciais entre os pontos de monitoramento foram comparadas com o intuito de se verificar qual delas era a mais significativa (seções 4.3.2 e 4.3.3).

A interpolação espacial dos dados de concentração de ozônio na RMSP foi inicialmente considerada e posteriormente descartada. Três critérios foram considerados

para tal: 1) verificou-se que, apesar do estudo contar com 20 pontos de monitoramento de ozônio na RMSP, esta quantidade não é suficiente para se avaliar de forma precisa o valor da concentração de ozônio nos pontos de grade do modelo atmosférico para comparação, 2) as séries temporais dos poluentes apresentam extensões muito variáveis, o que dificulta a escolha de um recorte temporal adequado para as interpolações, e 3) o ozônio sofre impacto direto de fontes locais, sendo consumido em áreas sob influência direta de NO_x e COV. Portanto, sua variabilidade espacial na RMSP adquire uma complexidade substancial que pode não ser capturada por simples interpolação estatística espacial, que leva em conta apenas a distância entre os pontos (ROGERSON, 2012).

3.3. O modelo atmosférico WRF/Chem

A modelagem dinâmica da atmosfera tem como objetivo realizar uma simulação de um estado hipotético futuro da atmosfera, por meio das leis físicas de comportamento deste fluido. Com a suposição da conservação da energia em longo prazo é possível calcular, com base no cálculo diferencial infinitesimal, o estado da atmosfera em instantes de tempo posteriores. As equações diferenciais que determinam a variação de energia nos modelos numéricos representam a conservação de movimento, calor e massa (vapor d'água, compostos químicos). Os dados observados, como observações em estações meteorológicas de superfície (convencionais e automáticas), boias oceânicas, radiossondagens, derivados de sensores a bordo de satélites meteorológicos e coletados por aeronaves, em níveis distintos da troposfera, são normalmente considerados na construção das condições iniciais em modelagem numérica. A cada passo de tempo pré-definido, o modelo é executado fornecendo dados para o próximo instante. Esta operação é repetida para todos os passos de tempo definidos, gerando previsões. O fluxograma da figura 09 ilustra os processos realizados na previsão numérica de tempo.

Figura 9: Fluxograma básico de funcionamento dos modelos numéricos de previsão do tempo

Fonte: Meted/UCAR (University Corporation for Atmospheric Research)

http://www.meted.ucar.edu/nwp/model_fundamentals/navmenu.php?tab=1&page=1.0.0

A simulação do estado pretérito da atmosfera é feita com a ingestão de dados observados (em geral, de reanálises) durante a execução do modelo numérico. Neste caso o modelo WRF é alimentado com dados do Global Forecast System (GFS)³, da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) – administração atmosférica e oceânica – dos EUA.

A descrição e cálculo do movimento da atmosfera baseiam-se na equação da conservação de energia, que é a 2ª Lei de Newton escrita em forma diferencial, para as três componentes do vento (zonal, u ; meridional, v ; e vertical, w), tal como exemplificado

³<http://www.ncdc.noaa.gov/data-access/model-data/model-datasets/global-forecast-system-gfs>

abaixo para a componente zonal do vento (u). Na equação abaixo, no lado esquerdo, o termo representa a mudança no vento zonal com o tempo. No lado direito, o 1º e 2º termos representam a advecção horizontal de u , o 3º termo, a advecção vertical de u , o 4º, 5º e 6º termos, o desvio de u em relação ao balanço geostrófico e o 7º termo, fricção.

$$\begin{array}{ccccccc}
 \frac{\delta u}{\delta t} & = & -u \frac{\delta u}{\delta x} - v \frac{\delta u}{\delta y} & - & \omega \frac{\delta u}{\delta p} & + & \overbrace{f v - g \frac{\delta z}{\delta x}}^{\text{Desvios do balanço geostrófico do vento norte-sul}} + \underbrace{F_x}_{\text{Fricção com a superfície e mistura turbulenta no vento leste-oeste}} \\
 \text{Mudanças no vento leste-oeste com o tempo} & & \text{Advecção horizontal de vento leste-oeste (momento)} & & \text{Advecção vertical de vento leste-oeste (momento)} & &
 \end{array}$$

Figura 10: Equação para a previsão da componente zonal do vento (u)

Fonte: Meted/UCAR (University Corporation for Atmospheric Research)

http://www.meted.ucar.edu/nwp/model_structure/navmenu.php?tab=1&page=1.3.0

A variação da energia térmica em um sistema pode ser escrita com base na 1ª Lei da Termodinâmica em forma diferencial, como indicado na figura 10. A energia térmica permanece a mesma em um ambiente sem influência externa, e pode ser transportada, concentrada, dispersada ou transformada (ex: deslocamento de um ciclone, onde a energia térmica se converte em energia cinética), mas não absolutamente destruída ou criada (TRENBERTH, 1992). Na atmosfera, estes processos representam as fontes e sumidouros de calor induzidos principalmente pelo aquecimento diferencial na superfície do planeta. Nesta equação, o termo do lado esquerdo significa a variação de temperatura com o tempo. O 1º termo do lado direito é a advecção horizontal de temperatura por u , o 2º termo, a advecção horizontal de temperatura por v , o 3º termo, a diferença entre os processos adiabáticos e a advecção vertical da temperatura, e o 4º termo representa os processos diabáticos: aquecimento solar, calor latente de condensação, mistura, etc.

$$\begin{array}{c}
 \frac{\delta T}{\delta t} \\
 \text{Mudanças na} \\
 \text{temperatura} \\
 \text{com o tempo}
 \end{array}
 =
 \underbrace{-u \frac{\delta T}{\delta x} - v \frac{\delta T}{\delta y}}_{\text{Advecção horizontal de temperatura}}
 - \underbrace{\omega \left(\frac{\delta T}{\delta p} - \frac{RT}{c_p p} \right)}_{\text{Diferença entre a advecção vertical de temperatura e processos adiabáticos}}
 + \underbrace{\frac{\tilde{H}}{c_p}}_{\text{Outros processos (radiação, mistura e condensação)}}$$

Figura 11: Equação de previsão da temperatura

Fonte: Meted/UCAR (University Corporation for Atmospheric Research)

http://www.meted.ucar.edu/nwp/model_structure/navmenu.php?tab=1&page=1.3.0

Além das equações para movimento e calor, há a necessidade de representar a continuidade de massa no fluido. As equações de continuidade de massa são o equivalente das equações de energia térmica para a massa dos corpos. Assim, a quantidade total de massa em um sistema não pode mudar, mas pode ser transportada, concentrada, dispersada e transformada. A quantidade de umidade presente no ar é representada na figura 12. Nesta equação, o termo da esquerda simboliza a mudança na umidade com o tempo, o 1º e 2º termos da direita, a advecção horizontal da umidade, o 3º termo, advecção vertical da umidade, o 4º termo, evaporação e sublimação, e o 5º termo, condensação (ou precipitação).

$$\begin{array}{c}
 \frac{\delta q}{\delta t} \\
 \text{Mudanças na umidade} \\
 \text{com o tempo}
 \end{array}
 =
 \underbrace{-u \frac{\delta q}{\delta x} - v \frac{\delta q}{\delta y}}_{\text{Advecção horizontal de umidade}}
 - \underbrace{\omega \frac{\delta q}{\delta p}}_{\text{Advecção vertical de umidade}}
 + \underbrace{\tilde{E}}_{\text{Evaporação e sublimação}}
 - \underbrace{\tilde{P}}_{\text{Condensação (precipitação)}}$$

Figura 12: Equação de previsão da umidade

Fonte: Meted/UCAR (University Corporation for Atmospheric Research)

http://www.meted.ucar.edu/nwp/model_structure/navmenu.php?tab=1&page=1.3.0

A resolução destas equações para a atmosfera (ou oceano) deve ser feita para todo o globo, de acordo com a resolução espacial adotada. A representação dos fenômenos atmosféricos (ou oceânicos) nas diversas escalas espaciais é feita pela solução

das equações de conservação de energia (movimento, calor e massa) nas escalas de interesse. A subdivisão espacial do globo em uma grade regular suficientemente fina (diferenças finitas) ou a representação de cada variável atmosférica (ou oceânica) por uma composição de ondas senos e cossenos (forma espectral) são as duas técnicas matemáticas usadas para resolver o problema da resolução espacial (TRENBERTH, 1992). Quanto maior a resolução espacial na grade utilizada em modelos escritos com base em diferenças finitas, a priori, mais próximo da realidade é o fenômeno simulado. Quanto maior o número de ondas usado para a representação da atmosfera, maior a resolução espacial representada.

Da mesma forma que os modelos passaram a incorporar mais variáveis ao longo das décadas, sua resolução espacial também sofreu melhoras. Por exemplo, o modelo ETA, em 1996, possuía resolução de 48 km (MESINGER, 2001). A resolução espacial nos modelos vem sendo aperfeiçoada com o passar do tempo, e atualmente existe modelos urbanos, desenvolvidos para a simulação em escala local/intraurbana, com resolução de dezenas de metros (BAKLANOV e NUTERMAN, 2009). Os modelos regionais, como o WRF/CHEM, comumente utilizam resolução da ordem de 25 km ou menos, dependendo do fenômeno que se quer estudar (FESER et al, 2011).

O modelo WRF-CHEM foi escrito em diferenças finitas e utiliza a Grade C de Arakawa (SILVA JÚNIOR, 2009, KUMAR et al, 2011). Resumidamente, a esquematização das grades dos modelos atmosféricos determina a forma em que as variáveis são calculadas nos modelos dentro das grades. Estas denominações variam entre A, B, C, D e E, da grade menos complexa para a mais complexa, respectivamente. As diferentes grades têm diferentes impactos nos modelos, devido à forma que se resolve as equações, nas quais fatores puramente matemáticos tem grande influência, mas em geral, se considera três fatores: estabilidade, acurácia e economia. Em geral a grade A é mais simples (*non-staggered*) e demanda menos tempo computacional, porém é menos precisa nos cálculos, principalmente nas simulações com mais de 36 horas (PURSER e LESLIE, 1988). A grade C é a mais utilizada pelos modelos atmosféricos por ser mais robusta matematicamente (*staggered*), e por isso, confiável, e também não ser tão custosa em termos de tempo.

Inicialmente (década de 1970), os modelos de previsão do tempo descreviam apenas a atmosfera, com as superfícies de contorno inferior (continentes, oceanos e criosfera) descritas de forma simplificada. No decorrer do tempo, vários processos físicos de interação entre a atmosfera e a superfície da Terra foram aprimorados e incorporados

ao núcleo atmosférico (figura 07). Atualmente, os modelos climáticos são acoplados a esquemas para a representação da biosfera mais complexos e alguns, a modelos oceânicos que calculam de forma mais precisa os fluxos de energia na interface oceano-atmosfera. Além dos aspectos de contorno inferior, esquemas para a representação da variação das concentrações de gases e aerossóis são atualmente considerados nos modelos numéricos, tal como o WRF/CHEM.

Alguns processos físicos, como a fricção do ar com a vegetação ou a microfísica de nuvens, ocorrem em escalas inferiores à grade do modelo, de forma que o modelo não calcula as variáveis associadas explicitamente. Estes processos são parametrizados através de resultados obtidos por estudos empíricos. Alguns processos resolvidos por parametrizações em modelos numéricos estão indicados na Figura 13.

Figura 13: Processos parametrizados nos modelos atmosféricos

Fonte: Adaptada de Meted/UCAR (University Corporation for Atmospheric Research)

http://www.meted.ucar.edu/nwp/model_fundamentals/navmenu.php?tab=1&page=2.2.0

O estudo da atmosfera usando modelagem numérica sempre requer inicialmente a determinação da habilidade do modelo usado ao reproduzir as condições atmosféricas (de tempo ou climática) observadas. Esta avaliação é feita para um período de tempo passado e é conhecida como processo de verificação do modelo. Após o conhecimento da habilidade do modelo, pode-se usá-lo como uma ferramenta de previsão ou como uma ferramenta para se realizar estudos de sensibilidade. É importante observar que, devido à resolução espacial não totalmente resolvida e, portanto, à aproximação matemática em vários cálculos, os modelos numéricos fornecem resultados aproximados da realidade, e não, exatos. Assim, os resultados dos modelos numéricos devem sempre ser interpretados dentro do contexto de cada estudo.

As simulações numéricas da concentração e distribuição espacial do ozônio no domínio que inclui a RMSP serão realizadas com a utilização do modelo atmosférico escolhido. O WRF (*Weather Research and Forecast*) foi desenvolvido pelo NCAR (*National Center for Atmospheric Research*), nos Estados Unidos. É um modelo regional não-hidrostático (velocidade vertical é calculada explicitamente), que conta com um conjunto de parametrizações significativamente completas e bem testadas, uma vez que foi baseado na 5ª geração do modelo MM5 (GRELL et al., 2005), trazendo assim informações sobre experiências e conhecimentos acumulados. A parte dinâmica do modelo é descrita pelas equações de conservação de energia primitivas, conforme explicado anteriormente (MICHALAKES, 1998). O WRF/Chem constitui-se pelo acoplamento desta já consolidada componente atmosférica do modelo com uma componente química, executadas em conjunto. Ou seja, a distribuição espaço-temporal dos poluentes na atmosfera leva em consideração, além dos processos físicos e das reações fotoquímicas que regulam a produção e consumo dos poluentes, a circulação da atmosfera simulada pelo modelo.

O módulo químico CHEM tem como função representar adequadamente concentrações de gases e partículas biogênicos e antropogênicos, e a interação destes com a atmosfera. Importantes processos físicos e químicos que são representados incluem a deposição seca ou úmida, diferentes distribuições de tamanho de material particulado, separação entre espécies primárias e secundárias, processos fotoquímicos, etc., com prognóstico para até 39 espécies químicas. As emissões antropogênicas devem ser incluídas de acordo com diversas metodologias (como a utilizada para esse trabalho – seção 3.3.1), mas a versão do modelo utilizada já conta com emissões biogênicas padrão.

Estas podem ser aperfeiçoadas para cada região e espécies vegetais se utilizando o MEGAN (*Model for Emissions of Gases and Aerosols of Vegetation* – GUENTHER, 2006). Para este estudo, no entanto, a representação das emissões antropogênicas é de extrema importância, uma vez que os poluentes precursores do ozônio são de origem majoritariamente veicular (seção 1.2.1). É importante se conhecer a composição química dos aerossóis orgânicos a serem considerados, pois diferentes composições contribuem para diferentes taxas de formação de ozônio (ALVIM, 2013). Neste estudo, será utilizada a versão 3.2.1 do modelo, devido à melhor representação dos COV que são característicos da atmosfera da RMSP devido à utilização de etanol como combustível automotor, de acordo com o esquema de tratamento dos hidrocarbonetos antropogênicos detalhado em Zaveri e Peters (1999). A emissão antropogênica veicular será representada por informações da CETESB, da CET, do Laboratório de Processos Atmosféricos (LAPAt-IAG-USP), e do Departamento Nacional de Trânsito. As emissões veiculares foram distribuídas espacialmente usando a largura total da rua, obtida do *OpenStreetMap*, como um indicador da quantidade de veículos. Medições de compostos gasosos e particulados em túneis urbanos foram utilizadas para se calcular os fatores de emissão utilizados, bem como para a contagem de veículos que foram multiplicados pelo fator de emissão para simular as variações diurnas temporais dos veículos (ANDRADE et al, 2015). Este processo será explicado em maiores detalhes na seção 3.3.3 (geração dos cenários de uso do solo e emissão).

Para representar a cobertura da superfície, o WRF/CHEM apresenta 24 opções diferentes de uso e cobertura do solo, tal como indicado na Tabela 10. A alteração do uso do solo modifica várias características físicas, tais como a capacidade térmica, o albedo, a rugosidade, a condutância hidráulica do solo, que, por sua vez, impactam o cálculo, por exemplo, da transferência de calor e umidade entre a superfície e a atmosfera, do escoamento de água no solo e das propriedades químicas da camada limite.

Tabela 10: Categorias de uso do solo no WRF

Categoria de uso do solo	Descrição do uso e cobertura do solo
1	Área urbana e construída
2	Área cultivada e pastagem seca
3	Área cultivada e pastagem irrigada
4	Área cultivada e pastagem mista seca/irrigada
5	Mosaico de área cultivada/pradaria
6	Mosaico de área cultivada/floresta
7	Pradaria
8	Vegetação Arbustiva
9	Mistura de Pradaria/arbustiva
10	Savana
11	Floresta decídua latifoliada
12	Floresta decídua aciculifoliada
13	Floresta perene latifoliada
14	Floresta perene aciculifoliada
15	Floresta mista
16	Corpos de água
17	Pântano herbáceo
18	Floresta pantanosa ou inundada
19	Árida ou esparsamente vegetada
20	Tundra herbácea
21	Tundra arbustiva
22	Tundra mista
23	Tundra de solo exposto
24	Gelo ou Neve

Fonte: NCEP/WRF User's Guide, 2014.

Conforme citado anteriormente, diversos estudos (com ou sem a utilização de modelagem atmosférica) já relacionaram algum grau de associação entre o uso e cobertura do solo e as concentrações de ozônio e outros poluentes em um determinado local (QINet al., 2004, AZEVEDO, 2003, OMS, 2006, YUVAL et al, 2006, JIANG et al., 2008; CHIQUETTO e SILVA, 2010, LEVY et al, 2014). Assim, pressupõe-se que, ao

alterar a representação das emissões antropogênicas e o tipo de cobertura do solo em determinado local, as concentrações de ozônio na troposfera se alterem respectivamente. Objetiva-se, então, verificar o impacto na concentração e distribuição espacial de O₃, na RMSP, pela alteração do uso do solo, simulando a ausência de emissões e a também a existência de áreas verdes em alguns pontos da RMSP caracterizados atualmente por altas concentrações de poluentes veiculares (e, conseqüentemente, por menor concentração de ozônio em relação a locais mais distantes das fontes poluidoras). Para simular a existência de áreas verdes, pretende-se primeiramente, identificar locais da RMSP caracterizados atualmente por altas concentrações de poluentes veiculares (e, conseqüentemente, por menor concentração de ozônio em relação a locais mais distantes das fontes poluidoras). Após esta identificação, pretende-se substituir o tipo de uso do solo descrito como área urbana e construída por outro, tal como ‘floresta mista’, ou, para se simular uma praça, mosaico de área cultivada/pradaria. Além disso, é necessário realizar a redistribuição espacial das vias de tráfego, para que o modelo possa interpretar corretamente a alteração da distância entre a área escolhida e as fontes de emissão na escala intraurbana.

3.3.1. Configuração das emissões antropogênicas veiculares.

A metodologia para a configuração das emissões antropogênicas utilizadas no modelo WRF/Chem estão descritas em detalhe no artigo “*Air quality forecasting system for Southeastern Brazil*” (ANDRADE et al, 2015). Esta seção descreve alguns dos parâmetros considerados importantes para este estudo. A versão 3.2.1 do WRF/CHEM contém 33 níveis verticais que foram considerados na simulação, embora o foco do trabalho tenha sido no nível atmosférico mais baixo considerado (próximo à superfície).

Os esquemas de radiação, Camada Limite Planetária, formação de Cumulus, esquema de fotólise e outras parametrizações podem ser vistos na Tabela 11.

Tabela 11: Configurações do modelo WRF/Chem utilizadas:

Processo/aspecto	Esquema/valor
Radiação de onda curta	Goddard
Radiação de onda longa	RRTM
Camada Limite	YSU
Superfície	Noah
Nuvens cumulus	Grell three-dimensional Grell-Devenyi
Microfísica de nuvens	Lin(2) WRF single-moment 5-class scheme
Esquema de fotólise	Fast-J
Mecanismo de fase gasosa	CBM-Z
Módulo de aerossóis	8-bin MOSAIC
Resolução horizontal da grade	1 km

RRTM, rapid radiative transfer model; YSU, Yonsei University.

Fonte: Adaptado de Andrade et al, 2015.

Os arquivos de emissão para entrada no modelo WRF/Chem são gerados a partir de uma lista com as coordenadas geográficas dos pontos de grade de emissão e a densidade de vias em cada quadrícula da grade. Esta lista é georreferenciada em um programa SIG (sistema de informações geográficas, tal como o *QGIS*) e usada como entrada em um programa em linguagem NCL (*NCAR Command Language*) que gera o arquivo de emissão utilizado no modelo WRF/Chem. Para representação das vias no modelo, utilizou-se o mapa disponível no site <http://www.openstreetmap.org>. A densidade de vias nos pontos de grade é determinada pela soma de todas as vias em determinada quadrícula da grade. Os veículos totais são então distribuídos espacialmente pelo domínio, proporcionalmente à densidade de cada quadrícula; portanto, quanto maior a densidade de vias em determinado ponto, maior a emissão. Foram considerados diferentes distâncias de viagens diárias por tipo de veículo:

Tabela 12: Distância percorrida por tipo veículo nas simulações realizadas

Tipo de veículo	Uso km/dia
Veículos leves	41
Caminhões	110
Ônibus	165
Motocicletas	140

Fonte Adaptado de Andrade et al, 2015.

Para compor as emissões totais, foi utilizado um fator de emissão de poluentes para cada tipo de veículo, que se baseia nos inventários de emissão da CETESB e em experimentos realizados em túneis pelo LAPAt (Laboratório de Processos Atmosféricos) do Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG - USP. O fator de emissão de alguns poluentes para cada tipo de veículo pode ser visto no gráfico 07:

Gráfico 5: Fatores de emissão utilizados

Fonte: Adaptado de Andrade et al, 2015.

Obtém-se o valor final das emissões ao se multiplicar o número de veículos em uma quadrícula (baseado na densidade das vias) pela quantidade de quilômetros rodados (tabela 12) e pelo seu fator de emissão. Finalmente, a proporção de cada tipo de veículo utilizado em relação ao total de veículos é apresentada na tabela 13.

Tabela 13: Proporção de veículos e tipo de combustível utilizado

Tipo de veículo	Combustível usado	Proporção no número total de veículos
Veículos leves	Gasool	0.4253
	Etanol	0.0320
	Flex	0.3602
Caminhões	Diesel	0.0260
Ônibus urbanos	Diesel	0.0290
Ônibus Intermunicipais	Diesel	0.0008
Motocicletas	Gasool	0.1181
	Flex	0.0086

Fonte: Adaptado de Andrade et al, 2015.

Posteriormente, a proporção de veículos foi modificada para a composição do cenário CTRL, conforme será explicado na próxima seção (tabela 15). Em relação ao mecanismo químico, a frequência de fotólise é definida de acordo com Madronich (1987), e as reações, de acordo com Stockwell et al, 1997.

Tabela 14: Reações por fotólise no mecanismo RADM2

Reações	Descrição
1 - $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O^1D$	Fotólise do Ozônio para O^1D
2 - $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O^3P$	Fotólise do Ozônio para O^3P
3 - $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^3P$	Fotólise do Dióxido de Nitrogênio
4 - $NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	Fotólise do Nitrato para NO
5 - $NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O^3P$	Fotólise do Nitrato para NO_2
6 - $HONO + h\nu \rightarrow OH + NO$	Fotólise do Ácido Nitroso
7 - $HNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2$	Fotólise do Ácido Nítrico
8 - $HNO_4 + h\nu \rightarrow HO_2 + NO_2$	Fotólise do Ácido Pernítrico
9 - $H_2O_2 + h\nu \rightarrow OH + OH$	Fotólise do Peróxido Hidrogênio
10 - $HCHO + h\nu \rightarrow H + HCO$	Fotólise do Formaldeído para Radicais
11 - $HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	Fotólise do Formaldeído para Hidrogênio Molecular
12 - $CH_3CHO + h\nu (+2O_2) \rightarrow CH_3OO + HO_2 + CO$	Fotólise do Acetaldeído
13 - $CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3 + CH_3CO$	Fotólise da Acetona
14 - $CH_3COC_2H_5 + h\nu \rightarrow ACO_3 + ETH$	Fotólise Metil Etil "Ketone"
15 - $HCOCHO + h\nu \rightarrow HCHO + CO$	Fotólise do "Glyoxal" para Formaldeído
16 - $HCOCHO + h\nu \rightarrow 2CO + H_2$	Fotólise do "Glyoxal" para Hidrogênio Molecular
17 - $CH_3COCHO + h\nu \rightarrow ACO_3 + HO_2 + CO$	Fotólise do Metil "Glyoxal"
18 - $HCOCH=CHCHO + h\nu \rightarrow 0,98HO_2 + TCO_3 + 0,02ACO_3$	Fotólise do Dicarboneto não-saturado
19 - $CH_3OOH + h\nu \rightarrow CH_2O + OH + HO_2$	Fotólise do Peróxido Metil Hidrogênio
20 - $CH_3ONO_2 + h\nu \rightarrow 0,2ALD + 0,8KET + HO_2 + NO_2$	Fotólise do Nitrato Orgânico
21 - $C_3H_4O + h\nu \rightarrow produtos$	Fotólise "Acrolein"

Fonte: SILVA JUNIOR, 2013.

3.3.2. Calibragem e validação do modelo

As primeiras simulações foram realizadas apenas com o intuito de teste e calibragem do modelo atmosférico WRF e do módulo químico CHEM. Foi escolhido um período aleatório, 13-15/01/2008, e a região centrada na RMSP definida pela área entre as latitudes 19° e 28° S e as longitudes 38° e 51° W, com dados de uso do solo e topografia com resolução de 30 segundos provenientes da USGS (*United States Geological Survey*), e uma resolução horizontal da grade de emissão de 9 km, que foi posteriormente melhorada para 1 km. Foram realizados alguns testes para verificar o funcionamento do módulo químico, alterando algumas opções no modelo (emissões biogênicas, emissões marinhas, dimetilsulfureto (DMS) e as opções de fronteira). Escolheu-se o poluente monóxido de carbono (CO) para esta análise inicial porque o comportamento dos poluentes primários é mais simples do que o dos poluentes secundários, e, portanto, mais facilmente comparável ao comportamento de dados observados. Alguns resultados estão apresentados na seção 4.3.

Após a simulação inicial para validação do modelo, foram realizadas outras simulações mais específicas, com o objetivo de testar o impacto de uma resolução mais refinada na representação das emissões de poluentes no modelo WRF/Chem. Foi escolhido o período de janeiro de 28/01/2014 a 02/02/2014 para esta análise, visto que, durante este período, as concentrações de poluentes observadas foram elevadas, acompanhando a intensa estabilidade do ar e anomalias positivas de temperatura do ar em uma situação de bloqueio atmosférico (boletim agrometeorológico do INMET de janeiro de 2014). Optou-se por utilizar um domínio espacial menor, centrado na RMSP (figura 14) para avaliação da dispersão intraurbana de ozônio troposférico na área de estudo, porém tomando os devidos cuidados para que as condições laterais de fronteira pudessem ser resolvidas sem interferir diretamente na área de estudo. O domínio espacial foi alterado para as latitudes 22° 50' S e 24° 0' S e longitudes 45° 50' W e 47° 30' S.

Figura 14: Recorte espacial da área de estudo demonstrando o uso e cobertura do solo com o uso do modelo WRF/CHEM. A mancha urbana da RMSP pode ser identificada no centro da imagem pela cor cinza.

A primeira simulação realizada neste novo recorte espacial utilizou a grade de emissão de poluentes de 9 km, usada nas simulações iniciais. Na segunda simulação, foi feito um esforço para se refinar a grade espacial de representação das emissões no módulo químico, aumentando a escala espacial para pontos de grade espaçados a cada 1 km, mantendo-se, porém, o restante da configuração anterior.

Além destas modificações, o arquivo estático de uso e ocupação do solo utilizado no modelo também foi alterado na região que compreende a RMSP. Neste trabalho, optou-se por utilizar os arquivos com a melhor resolução espacial disponível, de 30 segundos, provenientes da USGS (*United States Geological Survey*), tanto em latitude quando em longitude. Foi então realizada uma busca entre os arquivos globais para encontrar o que contivesse a área de estudo, a RMSP. Posteriormente, através de um programa em linguagem IDL, executado no software ENVI, substituiu-se a categoria de cobertura do solo na área de estudo de urbana e área construída (1) para floresta mista (15). Este procedimento tem como objetivo realizar testes de sensibilidade com o modelo atmosférico, por meio de simulações com o uso do solo alterado, de acordo com a

proposta original da pesquisa. Inicialmente, toda a área da RMSP foi substituída, como pode ser visto na figura 15. Posteriormente, serão realizados outros testes, de forma a serem escolhidas outras áreas dentro da RMSP, para simulações mais precisas e avaliação da capacidade do modelo WRF/CHEM em representar a concentração de poluentes em escala intraurbana. Pode-se então observar o impacto da substituição das categorias de uso e ocupação do solo no modelo e a redistribuição das linhas/vias de emissão nas concentrações de ozônio troposférico e de seus precursores.

Figura 15:Exemplo de alteração do uso do solo no arquivo de uso do solo do modelo WRF que inclui a costa sudeste do Brasil. À esquerda, destaca-se a RMSP, dentro do quadrado vermelho, com uso do solo urbano (tom escuro) e à direita, com o uso do solo de floresta (tom cinza claro)

3.3.3. Elaboração dos diferentes cenários de uso do solo e emissão

Embora os resultados das análises dos dados observados pelas estações da CETESB demonstrem algumas relações entre a concentração de ozônio e as diferentes classificações de uso do solo urbano (como será demonstrado nas seções 4.1 a 4.3), apontando variações em escalas espaciais da ordem de alguns metros até dezenas de quilômetros; a configuração usada do modelo atmosférico WRF/Chem não permite o mesmo refinamento espacial. Como alternativa, buscou-se reproduzir, no modelo atmosférico, modificações no uso e ocupação do solo em escalas espaciais maiores (com resolução mínima de 1 km) para representar alterações nas condições de emissão de poluentes atmosféricos veiculares.

De acordo com Yamawaki e Salvi (2013), o perfil de uso e ocupação do solo nas cidades está intrinsecamente associado às políticas de gestão pública do meio urbano. Por isso, buscou-se neste trabalho basear os cenários propostos em alguns estudos prévios, realizados com os objetivos de avaliar a eficiência de políticas públicas voltadas para a redução de tráfego de veículos e de diminuir a concentração de poluentes do ar em determinadas regiões e/ou melhorar a fluidez do tráfego de veículos (ODUYEMI e DAVIDSON, 1998, WU et al., 2010, FENSTERER et al., 2010, KELLY et al., 2011).

Embora haja certa concordância de que estas políticas voltadas à diminuição da redução do tráfego sejam eficientes para a diminuição da concentração de poluentes, seus impactos variam de acordo com alguns fatores, tais como a extensão da região onde ocorre a alteração, os poluentes monitorados, a duração da política, etc.

Por exemplo, alguns estudos relatam a diminuição da concentração de material particulado ocorrida sob o controle de políticas públicas mais rigorosas de interrupções de atividades, tais como as adotadas nas olimpíadas de Pequim em 2008, onde a circulação de veículos foi proibida em uma área significativa do município e também decretada a redução de 30% das atividades industriais (SCHLEICHER et al., 2012). No entanto, os autores chamam a atenção para o fato de que a redução ocorreu principalmente para a fração mais grossa do particulado (MP_{10}), sendo o particulado fino mais difícil de se reduzir devido a fenômenos como transporte regional e formação secundária na atmosfera.

No entanto, medidas como esta apresentam alto custo social e são eficazes apenas durante um período temporalmente restrito, sendo mais indicadas as medidas de mais longo prazo para otimizar a redução da concentração de poluentes nas áreas urbanas (GIUGLIANO et al., 2005).

No estudo de Invernizzi et al. (2011) sobre um esquema de pedágio urbano que foi implementado com o intuito de se reduzir a poluição no centro urbano de Milão, os autores chegaram à conclusão de que o material particulado não foi um bom marcador para se verificar este tipo de intervenção, uma vez que a área apresenta diversas outras fontes poluidoras além da veicular e, comparativamente, pouca variação sazonal (conforme discutido nos resultados apresentados na seção 4.3.3 deste estudo). Em outros estudos, foi detectada redução da concentração de material particulado decorrente de restrições veiculares, mas esta redução variou de acordo com o tipo de monitoramento e período considerado; por exemplo, Fensterer et al. (2010) apontaram que as reduções mais significativas foram registradas em estações de monitoramento veiculares e aos finais de semana, ou seja, locais e períodos mais diretamente impactados por emissões de veículos.

Em relação aos níveis de concentração de NO₂, Oduyemi e Davidson (1998) demonstraram uma queda de 52 para 18 $\mu\text{g m}^{-3}$ após a aplicação de medidas de restrições veiculares em Dundee, um município pequeno do Reino Unido. Em relação ao ozônio, Wang et al. (2009) realizaram um estudo com observações e modelagem durante os Jogos Olímpicos de 2008 em Pequim. O mês de agosto de 2007 foi utilizado como base e comparado ao mesmo mês de 2008, quando ocorreram os Jogos Olímpicos e um esquema de redução nas emissões de poluentes veiculares, industriais e provenientes de geração de energia. Da mesma forma, Kelly et al. (2011) realizaram um estudo para verificar o impacto do pedágio urbano (*congestion charging scheme* - CCS) implementado em Londres, mostrando a redução da emissão de poluentes veiculares de acordo com a contagem de veículos realizada neste estudo. Os resultados foram comparados também a cenários anteriores, antes da implementação do CCS.

No presente trabalho, buscou-se uma metodologia similar, para a comparação das concentrações de um cenário controle, intitulado como CTRL, com as concentrações de diferentes cenários (detalhados em seguida) onde a emissão de poluentes por veículos automotores foi alterada. Os diferentes cenários foram concebidos com o objetivo de representar diferentes condições de emissão, que poderiam ou não ocorrer por influência de diferentes políticas públicas, tal como descrito a seguir.

Para o cenário CTRL, a representação das emissões antropogênicas foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na seção 3.3 e no trabalho de Andrade e colaboradores (2015), no qual assume-se que a circulação de veículos e a emissão de poluentes são proporcionais à densidade de vias em cada ponto de grade. No entanto,

utilizando-se este método e tomando-se a densidade de vias por ponto de grade como único critério determinante para a quantidade de emissões, chega-se, possivelmente a cenários com superestimação de emissão. Por exemplo, um bairro residencial na periferia da RMSP com densidade de vias relativamente alta, mas que provavelmente não apresente intensa circulação de veículos na realidade.

Assim, de forma a tentar minimizar estes problemas e simular a distribuição espacial da circulação de veículos de forma mais adequada, ou mais próxima da realidade, considerou-se áreas, delimitadas Área 2 e Área 1 (figura 16 b). Internamente à Área 1 não houve modificação das emissões, ou seja, na área dentro do quadrado vermelho, a densidade das vias por ponto de grade equivale à circulação de veículos. Internamente à Área 2, mas excetuando-se a área 1, foi aplicada uma redução de 20% na densidade das vias, o que representou uma redução de 20% na emissão (ou seja, na área dentro do retângulo verde, mas excetuando-se a área do quadrado vermelho, a densidade das vias foi reduzida em 20%). Finalmente, externamente à área 2 (fora do retângulo verde que engloba a maior parte da RMSP), as emissões foram reduzidas em 80%, de acordo com a diminuição de 80% na densidade de vias, uma vez que os municípios que fazem parte do domínio utilizado no modelo, mas estão fora da RMSP, tais como Santos e Jundiaí, possuem uma frota 80-90% menor de veículos comparados à RMSP (CETESB, 2015). Além disso, tomou-se o cuidado de não modificar a emissão das rodovias e do rodoanel. Nos pontos de grade equivalentes a estas vias, a emissão foi mantida em 100%, representando a maior circulação de veículos independentemente de estarem fora da RMSP.

A)

B)

Figura 16: Representação do domínio utilizado no modelo, com a mancha urbana da RMSP visível ao centro. Os pontos escuros representam a densidade de vias em cada ponto de grade. A) configuração original e B) configuração após a aplicação da correção para a densidade de vias. No

interior do retângulo vermelho (Área 1), as emissões foram mantidas com a mesma densidade original, e no retângulo verde (Área 2), as emissões foram reduzidas em 80% (exceto na Área 1, onde foram mantidas). Externamente à Área 2, foi aplicada uma redução de 80% na densidade das vias, exceto nas rodovias

O número de veículos no domínio da simulação foi aproximado para 8 milhões, de acordo com estimativas da CETESB e da CET. Modificou-se também a proporção de veículos, reduzindo a proporção de caminhões em 50% para diminuir a emissão de NO_x, numa tentativa de melhorar a variação espacial da concentração do ozônio troposférico no cenário CTRL (tabela 15). A proporção de veículos leves foi também alterada em +50% para compensar a diminuição de caminhões.

Tabela 15: Mudança na proporção de veículos no cenário CTRL

Tipo de veículo	Combustível usado	Proporção no número total de veículos
Veículos leves	Gasool	0.4383
	Etanol	0.0320
	Flex	0.3602
Caminhões	Diesel	0.0130
Ônibus urbanos	Diesel	0.0290
Ônibus Intermunicipais	Diesel	0.0008
Motocicletas	Gasool	0.1181
	Flex	0.0086

Fonte: Adaptado de Andrade et al, 2015.

O fluxograma abaixo resume as modificações realizadas entre os arquivos de CTRL1 e CTRL2. Os resultados das simulações CTRL1 e CTRL2 foram comparados à dados observados para a validação do modelo (seção 4.4.1).

Figura 17: Etapas na geração do arquivo de CTRL, utilizado para compor os diferentes cenários e os testes de sensibilidade

A tabela a seguir apresenta o número de veículos em cada cenário antes e depois das modificações para o cenário CTRL2, utilizado como controle neste estudo,

Tabela 16: Número de veículos nas simulações iniciais e nas realizadas após a modificações espaciais e na proporção de caminhões

Número de veículos	Inicial	Alterado
CTRL	5.000.000	8.000.000
A	5.000.000	8.000.000
B	2.700.000	2.000.000
C1	4.600.000	8.000.000
C2	5.000.000	8.000.000
C3	-	8.000.000
D	-	7.000.000
E	-	8.000.000

A seguir, seguem explicações para cada cenário de sensibilidade proposto, denominados cenários A, B, C1, C2, C3, D e E.

3.3.3.1. Cenário A

Neste cenário, não foi realizada alteração na emissão de poluentes; foi utilizado a mesma emissão do cenário CTRL. Apenas o fator de uso do solo do modelo foi

substituído na RMSP, passando de urbano (*land use index* 1) para floresta mista (*land use index* 15), conforme ilustrado nas figuras 18 a e b:

Figura 18 a (topo) e b (embaixo): Uso e cobertura do solo no modelo atmosférico WRF/Chem com alteração do uso do solo na RMSP nos

experimentos (a) CTRL e (b) cenário A. Note a alteração do uso do solo na mancha urbana da RMSP de urbano e área construída (cinza) para floresta mista (amarelo claro).

Claramente, este cenário é muito distante da realidade (mesmo que haja intensa arborização da área urbana na RMSP), mas ele foi considerado como um caso extremo de forma a criar condições de comparação em relação aos demais experimentos propostos. O tipo de uso do solo descrito por “floresta mista”, comparando-o ao uso urbano, está associado a índices muito elevados de umidade do ar, infiltração de água no solo, emissão de compostos biogênicos, etc. Ele também altera a rugosidade da superfície, o albedo e a absorção de calor, entre outros. A comparação entre o experimento CTRL e o cenário A permite verificar as alterações nas variáveis meteorológicas e nas concentrações dos poluentes simulados pelo modelo com a mudança no uso do solo. Assumindo-se uma interpolação para áreas menores, pode-se sugerir os possíveis impactos esperados, por exemplo, pela construção de um parque na RMSP. Os resultados de sensibilidade desta simulação podem ser vistos na seção 4.6.1.

3.3.3.2. Cenário B

Assim como o Cenário A, o Cenário B busca definir uma condição artificial que reproduza um impacto extremo, de forma a construir parâmetros para os resultados obtidos com os demais cenários. Neste caso, o Cenário B anula a emissão de poluentes na RMSP, no interior da Área 2, que abrange quase toda a mancha urbana da RMSP. A anulação das emissões foi feita pela anulação da densidade das vias no interior da área 2, delimitada pelas linhas verdes, tal como ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Cenário B, as emissões de poluentes foram retiradas na Área 2, marcada pela linha verde

Este cenário propõe uma situação mais extrema, na qual praticamente não há emissão de poluentes na maior parte da mancha urbana da RMSP, apenas em rodovias e áreas periféricas. Ele pode servir como orientação na comparação com os resultados obtidos por cenários com emissão normal e também por cenários com restrição de emissão em áreas menores, para se verificar se a ampliação da área sem emissão de poluentes tem um impacto diferente nas concentrações de ozônio e outros compostos. Este cenário permite também verificar a ocorrência de transporte da poluição emitida nas rodovias externas à Área 2 para o centro da mancha urbana, ou o inverso, da mancha urbana para as áreas periféricas. A redução na emissão foi realizada pela anulação da densidade das vias no arquivo de emissão, uma vez que a densidade das vias em um ponto de grade determina a quantidade de veículos em circulação. Os veículos que seriam alocados nesta área serão então distribuídos espacialmente de forma igual pelo restante dos pontos de grade onde há emissão, ou seja, assumem que circulam em outras vias no domínio. Neste cenário, para compensar a redução forçada das áreas com emissão,

reduziu-se também significativamente o número de veículos totais na simulação, de 8 para 2 milhões, evitando que os oito milhões de veículos fossem todos distribuídos para pontos de grade fora da Área 2, o que incrementaria as emissões nesta área de forma desproporcional. Ao se reduzir de 8 para 2 milhões, buscou-se manter uma proporção na emissão das áreas fora da área 2, no cenário B, relativamente parecida com a emissão no cenário de controle, porém, com certa diminuição, conforme os objetivos deste cenário (de observar as alterações advindas da redução drástica nas emissões). Isto foi realizado pela comparação dos fatores de emissão nos arquivos de emissão do cenário B e CTRL no modelo WRF/Chem, com o auxílio do software *Ncview*. Comparou-se a emissão de CTRL com um ponto no cenário B fora da Área 2 apenas para comparação das taxas de emissão, buscando um decréscimo leve da emissão no cenário B em relação ao cenário CTRL. Pode-se então avaliar que, como resultado da redução de veículos, houve decréscimo de 24% na emissão fora da Área 2 no cenário B, em relação ao mesmo ponto no cenário de CTRL, o que foi considerado como satisfatório para os objetivos deste cenário. Um mapa com emissão de NO às 19 horas para os diferentes cenários propostos pode ser visto no anexo II. Os resultados de sensibilidade desta simulação são apresentados na seção 4.6.2.

3.3.3.3. Cenários C1, C2 e C3

Com a perspectiva de conduzir simulações para cenários moderadamente mais próximos à realidade, propõe-se os cenários C1, C2 e C3. Todos estes três cenários apoiam-se na alteração das emissões na RMSP e na área A1.

No cenário C1, alterou-se a emissão de poluentes na Área 1 (no interior do retângulo vermelho), alterando-se a densidade das vias em todos os pontos de grade contidos nesta área para zero. Conforme explicado anteriormente, os veículos retirados desta área são distribuídos igualmente pelo restante do domínio.

Figura 20: Localização da Área 1 na RMSP, delimitada pelo retângulo vermelho. O Cenário C1 é caracterizado pela retirada das emissões de poluentes na Área 1

A área 1 compreende um limite grosseiramente equivalente ao centro expandido da RMSP, onde vigoram leis de restrição de veículos automotores, tais como o rodízio municipal de veículos, ou a proibição da veiculação de caminhões em horários prescritos do dia. Portanto, os resultados das simulações realizadas com base neste cenário podem ser importantes indicadores de possíveis alterações nas concentrações de poluentes, no caso de leis restritivas ao fluxo de veículos no centro expandido de São Paulo, porém, sem redução total de veículos. Comparou-se a emissão de CTRL com um ponto no cenário C1 fora da Área 1 apenas para comparação das taxas de emissão. Houve incremento de 12% na emissão fora da Área 1 no cenário C1, em relação ao mesmo ponto no cenário de CTRL, o que foi considerado como satisfatório para os objetivos deste cenário. Um mapa com emissão de NO às 19 horas para os diferentes cenários propostos pode ser visto no anexo 2. Os resultados de sensibilidade desta simulação podem ser vistos na seção 4.6.3.

No cenário C2, utilizou-se a mesma área do cenário C1 (figura 20), porém, ao invés de se considerar as emissões no interior da área 1 como zero, reduziu-se as emissões a 50%. Os veículos retirados desta área são distribuídos igualmente pelo restante do domínio, conforme explicado anteriormente.

Figura 21: Caracterização do Cenário C2. As emissões de poluentes veiculares na Área 1 são reduzidas à metade

O cenário C2 pode ser visto como uma primeira abordagem de verificação das alterações que podem ocorrer na concentração e distribuição espacial de poluentes, no caso de leis que restrinjam o fluxo de veículos sejam aplicadas ao centro expandido da área urbana de São Paulo, porém, não tão severas como no cenário C1. Comparou-se a emissão de CTRL com um ponto no cenário C2 fora da Área 1 apenas para comparação das taxas de emissão. Houve incremento de apenas 5% na emissão fora da Área 1 no cenário C2, em relação ao mesmo ponto no cenário de CTRL, o que foi considerado como satisfatório para os objetivos deste cenário. Um mapa com emissão de NO às 19 horas para os diferentes cenários propostos pode ser visto no anexo II. Os resultados de sensibilidade desta simulação podem ser vistos na seção 4.6.3.

No cenário C3, assim como no cenário C1, retirou-se 100% das emissões da Área 1 (ver figura 20). Adicionalmente, foi também alterado o uso do solo na Área 1, substituindo o uso urbano por floresta mista.

Figura 22: Uso e cobertura do solo no modelo atmosférico WRF/Chem com alteração do uso do solo na RMSP no cenário C3. Note a alteração do uso do solo na Área 1, identificada pelo quadrado no centro da mancha urbana da RMSP de urbano e área construída (cinza) para floresta mista (amarelo claro)

Assim, no cenário C3, o uso do solo da Área 1 foi substituído por floresta mista, permanecendo a área sem emissões veiculares. Este cenário foi elaborado pensando-se hipoteticamente no impacto que a construção de um parque na região central de São Paulo poderia causar. Comparou-se a emissão de CTRL com um ponto no cenário C3 fora da Área 1 apenas para comparação das taxas de emissão. Assim como no cenário C1, houve incremento de 12% na emissão fora da Área 1 no cenário C3, em relação ao mesmo ponto no cenário de CTRL, porque os cenários C3 e C1 utilizam a mesma configuração de emissão, apenas o uso do solo foi modificado. Um mapa com emissão de NO às 19 horas para os diferentes cenários propostos pode ser visto no anexo 2. Os resultados de sensibilidade desta simulação podem ser vistos na seção 4.6.3.

3.3.3.4. Cenário D

Este cenário foi concebido como um melhoramento em relação ao cenário C2, pois delimitou-se com maior precisão, nos pontos de grade de modelo, a área onde vigora a lei do rodízio, que restringe a circulação de veículos na capital. Dentro da área marcada pela linha lilás na figura 23, as emissões foram reduzidas pela metade.

Figura 23: Cenário D, área central da RMSP, delimitada pelo contorno lilás, é redimensionada de acordo com os dados reais. As emissões de poluentes no interior desta área, que corresponde ao centro expandido de São Paulo, foram diminuídas pela metade

Para simular uma real mudança de hábitos da população, o número de veículos total no domínio foi reduzido de 8 para 7 milhões, representando veículos que deixariam de ser utilizados na RMSP caso este esquema de restrição veicular fosse adotado. Assim, no cenário D, o total de veículos foi reduzido no domínio todo (ao se reduzir a quantidade total de veículos), porém, esta redução foi mais intensa sobre a área do centro expandido (delimitada na figura 23), onde, além da redução do número total, ainda se aplicou uma redução de 50% do número de veículos. Da mesma forma que nas simulações anteriores,

ao se modificar a densidade das vias em uma área, os veículos que ali circulariam são distribuídos espacialmente de forma igual para o restante do domínio.

No estudo realizado sobre o esquema de pedágio urbano em Londres (KELLY et al, 2011), estimou-se que sua implementação reduziu cerca de 20-50% do número de veículos na área de operação. Assim, neste cenário, reduziu-se pela metade as emissões veiculares no centro expandido, caracterizada pela região de rodízio atualmente existente no município de São Paulo. Por estas razões, concebeu-se o cenário D como o mais representativo da hipótese de implementação de um pedágio urbano em São Paulo. Comparou-se a emissão de CTRL com um ponto no cenário D fora do centro expandido apenas para comparação das taxas de emissão. Houve redução de 7% na emissão fora do centro expandido no cenário D, em relação ao mesmo ponto no cenário de CTRL, o que foi considerado como satisfatório para os objetivos deste cenário, que era da modificação dos hábitos de transporte da população residente na RMSP. Um mapa com emissão de NO às 19 horas para os diferentes cenários propostos pode ser visto no anexo 2. Os resultados de sensibilidade desta simulação podem ser vistos na seção 4.6.4.

3.3.3.5. Cenário E

Este cenário também foi concebido pensando em maior aplicabilidade. Um dos objetivos iniciais da pesquisa era demonstrar a possibilidade do aumento da concentração de ozônio em parques públicos que fossem construídos em locais com ocupação anterior diferente (comercial, residencial, etc.). Pensou-se nos cenários C3 e E como representativos desta hipótese. O objetivo deste cenário seria parecido ao do cenário C3, de alterar o uso do solo nos arquivos de entrada do modelo WRF/Chem, através da alteração da cobertura da superfície (*land use index*, conforme explicado na seção 3.3.3.1) e das emissões veiculares antropogênicas, conforme explicado anteriormente nos outros cenários. Buscou-se então, junto ao setor de planejamento da Secretaria do Verde e do Meio Ambiente da prefeitura municipal de São Paulo, informações sobre parques públicos a serem construídos futuramente no município. Priorizou-se projetos de implementação de parques em áreas com uso do solo diferente, para poder verificar o impacto da mudança nas simulações. De acordo com estes critérios, o Parque Oratório foi escolhido. Sua localização dentro do domínio, e a alteração na emissão, podem ser vistas na figura 24. O local de implementação do parque, atualmente uma área residencial, pode ser visto na figura 25:

Figura 24: Localização da área do Parque Oratório no domínio, delimitada pelo quadrado vermelho. O Cenário E é caracterizado pela retirada das emissões de poluentes nesta área.

Figura 25: Imagem aérea da área onde será implementado o Parque Oratório pela prefeitura (verde), demonstrando uso do solo urbano, e a área considerada como parque no modelo (interior do quadrado vermelho)

No entanto, devido à limitação da resolução espacial do modelo WRF/Chem, foi necessário adaptar a área do parque no modelo, como indica a figura 25. Optou-se por retirar as emissões e substituir o uso do solo no modelo em uma área maior do que a área real parque para verificar o impacto. Supôs-se que uma modificação em escala muito pequena no modelo poderia não apresentar impactos significativos na simulação, devido à limitação da resolução horizontal e à dificuldade do modelo em simular corretamente a velocidade do vento, que tende a ser superestimada (seção 4.4.1). A modificação de uso do solo utilizada nesta simulação pode ser vista na figura 26:

Figura 26: Uso e cobertura do solo no modelo atmosférico WRF/Chem com alteração do uso do solo na RMSP no cenário E. Note a alteração na área do Parque Oratório (setor leste do domínio) do uso do solo urbano por floresta perene latifoliada

Este cenário também terá caráter de teste, pois mesmo ampliando-se a área original do parque no modelo, essa ainda é a menor área modificada em comparação à outras simulações neste trabalho. Portanto, não se pretende realizar uma previsão das alterações na concentração de ozônio a partir da implementação do parque de forma quantitativa, mas sim, em caráter de teste da resolução horizontal do modelo, podendo indicar, em linhas gerais, as alterações esperadas para um parque das dimensões da área utilizada, e não da implementação do Parque Oratório em suas dimensões atuais. Comparou-se a emissão de CTRL com um ponto no cenário E fora da área do parque apenas para comparação das taxas de emissão. Houve incremento de apenas 3% na emissão fora da área do parque no cenário E, em relação ao mesmo ponto no cenário de CTRL, o que foi considerado como satisfatório para os objetivos deste cenário, que não previa mudanças drásticas no transporte da RMSP por se tratar apenas da implementação de um parque urbano. Um mapa com emissão de NO às 19 horas para os diferentes cenários propostos pode ser visto no anexo II. Os resultados de sensibilidade desta simulação podem ser vistos na seção 4.6.5.

As informações referentes à configuração de cada cenário estão condensadas na tabela 17.

Tabela 17: Resumo da configuração de cada cenário utilizado no estudo

Cenário	Área alterada	Uso do solo	Emissão-Área alterada	Emissão-Domínio*	Número de veículos
CTRL	N/A	Urbano	N/A	Normal	8.000.000
A	RMSP	Floresta mista	Normal	Normal	8.000.000
B	Área 2	Urbano	-100%	-24%	2.000.000
C1	Área 1	Urbano	-100%	+12%	8.000.000
C2	Área 1	Urbano	-50%	+5%	8.000.000
C3	Área 1	Floresta Mista	-100%	+12%	8.000.000
D	Centro Expandido	Urbano	-50%	-7%	7.000.000
E	Parque Oratório	Floresta tropical latifoliada	-100%	+3%	8.000.000

*Dados extraídos da mesma localização nos arquivos de emissão de todos os cenários (x=70, y=61), localizado no setor leste do domínio, no horário das 19 horas. Este valor foi tomado meramente como exemplo, uma vez que a emissão varia espacialmente.

3.4. Identificação da circulação de brisa

É sabido que a RMSP, devido à sua relativa proximidade com o mar (cerca de 50 quilômetros) sofre influência da circulação local de brisa marítima/terrestre (CARRERA e SILVA DIAS, 1990, DIAS et al., 1995). Este tipo de circulação local advém do aquecimento diferenciado de superfícies próximas em escala local, e é comumente observado em linhas costeiras (na forma de brisa marítima/continental) e outros locais com configurações de terreno que propiciem estas diferentes condições locais de aquecimento, tais como lagos ou montanhas, dando origem às brisas lacustres e de vale/montanha.

As superfícies terrestres e aquáticas possuem diferentes composição física e características de albedo, o que implica em diferentes taxas de aquecimento. Assim, requerem diferentes quantidades de energia para se aquecerem à mesma taxa de radiação (MUSK, 1988) e possuem amplitudes térmicas muito diferentes ao longo do dia, conforme ilustrado no gráfico 08.

Gráfico 6: Variação diurna de temperatura em superfícies na terra e água em condições de céu claro. Note a variação de temperatura muito maior na superfície de terra

Fonte: Weather Systems, Leslie Musk (1988)

Durante o dia, conforme a radiação solar de ondas curtas incide sobre as diferentes superfícies, aquece-as em diferentes taxas de aquecimento. Conforme a terra se aquece mais rapidamente do que a água, por apresentar menor calor específico, a coluna de ar sobre a terra também se expande mais rapidamente, criando uma diferença de pressão atmosférica em altos níveis e, posteriormente, em superfície.

Figura 27: Distribuição da pressão atmosférica e padrões ascendentes e descendentes da circulação resultante, associados com o desenvolvimento de brisas terrestres e marítimas

Fonte: Adaptado de Weather Systems, Leslie Musk, 1988.

O aquecimento sobre a superfície terrestre faz com que a camada atmosférica sobrejacente seja aquecida e que os níveis de pressão sejam elevados. Este processo faz com que um nível de pressão em camadas mais elevadas da atmosfera sobre a terra fique mais elevado do que o mesmo nível de pressão sobre a água. Assim, forma-se uma diferença horizontal de pressão entre áreas mais e menos aquecidas, com a mesma altitude, o que provoca o movimento do ar na direção da menor pressão, ou seja, da terra para a água, em altitude (figura 27). Este transporte produz áreas de baixa e alta pressão, em níveis altos da atmosfera, sobre a terra e sobre a água, induzindo uma circulação térmica fechada entre as áreas com diferenças de aquecimento, induzindo a formação da circulação de brisa e superfície, onde o escoamento do ar ocorre do mar para o continente,

compensando a circulação em altitude. A brisa marítima é caracterizada quando a terra está mais aquecida que a água, havendo, portanto, ventos predominantes do mar para a terra em superfície e da terra para as regiões marítimas em altitude.

Conforme as horas do dia se passam e o aquecimento solar diminui, a terra começa a perder calor mais rapidamente do que a água, justamente porque sua capacidade de reter calor é menor. A água, por outro lado, demora mais a ganhar e perder calor, de forma que ao final do dia está mais aquecida do que no início. Assim, aos poucos, as diferenças de pressão entre as duas superfícies vão diminuindo, até que, em determinado momento, tornam-se inversas: a água torna-se mais quente do que a terra, e a pressão em altos níveis, sobre a água, é maior do que sobre a terra (figura 27). Em superfície, a pressão sobre a terra acaba se tornando maior do que sobre a água, devido à circulação térmica direta desenvolvida, fazendo com que o ar se desloque da terra em direção à superfície de água, que ainda retém calor acumulado durante o dia. Configura-se então uma situação de brisa continental, o oposto da brisa marítima.

Esta dinâmica local de aquecimento diferenciado induz a circulação chamada de brisa marítima/continental, um processo termodinâmico importante em áreas próximas a corpos d'água, pois determina a direção geral do vento nestas regiões na escala diurna.

Diversos estudos já investigaram a atuação da brisa marítima na RMSP, e sua interação com a dispersão de poluentes. Inicialmente, os primeiros trabalhos estabeleceram uma metodologia para a identificação da brisa marítima a partir de dados observados (CARRERA e SILVA DIAS, 1990; OLIVEIRA et al, 2002), e realizaram as primeiras tentativas bem-sucedidas de modelagem (DIAS et al, 1995). Posteriormente, outros trabalhos começaram também a incluir a investigação da dispersão de poluentes associados à circulação de brisa marítima (BISCHOFF-GAUß, 1998; SÁNCHEZ-CCOYLLO, 2000; FREITAS, 2003). Nestes trabalhos, foi possível verificar que os poluentes do ar emitidos no município de Cubatão podem ser transportados para a RMSP pela circulação da brisa marítima, ou para alto-mar pela brisa continental. Além disso, o efeito da orografia, que determina diferentes condições de aquecimento e escoamento da circulação secundária, também foi levantado como atuante em conjunto com a circulação de brisa, podendo, por exemplo, influenciar condições de brisa de vale-montanha (OLIVEIRA et al, 2003), ou representar barreiras físicas para a dispersão dos poluentes na RMSP. Outras características locais, como a ilha de calor urbana, interagem com a circulação de brisa, ao gerar uma zona de convergência no centro da RMSP devido ao incremento de temperatura, e assim acelerar a chegada da frente de brisa na área

urbanizada (FREITAS, 2003). Alguns trabalhos utilizando modelagem também demonstraram a importância desta circulação quando da interação com os poluentes emitidos sobre a RMSP, seja influenciando em sua dispersão (SILVA JÚNIOR, 2009), transporte para regiões mais continentais (SANCHEZ-CCOYLLO et al, 2006), ou mesmo ocasionando a recirculação de poluentes emitidos na RMSP (FREITAS, 2003; SILVA, 2013).

Neste trabalho, foi possível identificar a presença da brisa marítima/continental e sua interação com a dispersão e distribuição espacial dos poluentes, primeiramente através da investigação da circulação atmosférica no cenário de CTRL na escala horária, verificando a direção do vento na série temporal dos dados simulados (seção 4.4.1). Posteriormente, foi avaliada também na escala horária, porém no campo espacial, a diferença entre as concentrações de poluentes, em especial o ozônio, entre o cenário CTRL e os diversos cenários de sensibilidade (seção 4.6).

4. RESULTADOS:

4.1. Classificação das estações de monitoramento

Conforme explicado na seção 3.1.1, as estações de monitoramento foram classificadas segundo critérios sugeridos pela OMS e adotados pela CETESB em seus relatórios (OMS, 2006, CETESB, 2003), tais como a distância entre o ponto de monitoramento e as vias de tráfego, a densidade das vias e da urbanização e as características das atividades desempenhadas no entorno da estação. Algumas imagens aéreas foram produzidas e utilizadas para se verificar e evidenciar estes atributos, como poderá ser visto nas figuras 28 a 31.

Figura 28: Imagem aérea da estação Mooca, mostrando um uso do solo comercial e identificando as principais vias de tráfego (Av. Alcântara Machado e Rua Bresser). A localização da estação está identificada pelo círculo laranja, demonstrada pela seta vermelha

Fonte: Google Earth, 2014.

A estação Mooca está localizada em um bairro próximo ao centro de São Paulo, em uma área de uso do solo mista com ocupação residencial e comercial, e algum resquício de atividade industrial, como se pode ver na figura 28. A principal fonte de

poluentes veiculares precursores de ozônio é a Avenida Alcântara Machado, com tráfego muito intenso, localizada cerca de 300 m de distância do ponto de monitoramento e com uma estimativa de 230.000 veículos por dia, incluindo veículos leves, pesados e motocicletas (CETESB, 2007). Esta avenida é uma das mais importantes na conexão entre o Centro de São Paulo e a Zona Leste, uma das regiões mais populosas da RMSP. Há outra rua a cerca de 70 m de distância a oeste, Rua Bresser, com uma estimativa de aproximadamente 67.000 veículos por dia, incluindo veículos leves, pesados e motocicletas (CETESB, 2007). Há alguma atividade industrial, embora ela não seja significativa em termos de emissão de precursores de ozônio. Devido à sua localização, a distância entre as principais vias de tráfego e o ponto de monitoramento e o uso do solo comercial e misto, esta estação foi classificada como comercial. A direção do vento predominante nesta estação é S (15% dos dias no ano) e SSE (21% dos dias no ano), com cerca de 30% dos dias com ventos fracos ou sem ventos, mas isso pode estar associado a árvores e outros obstáculos próximos da estação.

Figura 29: Imagem aérea da estação Ibirapuera, mostrando a classificação de *background* urbano, sem fontes de emissão de poluentes que influenciem diretamente a estação. Duas avenidas, República do Líbano e IV Centenário, estão identificadas, no canto esquerdo e na parte inferior da

imagem). A localização da estação está identificada pelo círculo laranja, demonstrada pela seta vermelha

Fonte: Google Earth, 2014.

A estação Ibirapuera está localizada dentro do parque com mesmo nome, em uma área nobre de São Paulo, como visto na figura 29. A área do parque está destinada à recreação e prática de esportes, com solo exposto ou coberto por grama, com a presença de árvores semidecíduas com até 7 metros de altura (CETESB, 2004). O Parque do Ibirapuera é um dos mais conhecidos na RMSP e um dos mais populares, sendo visitado por muitos turistas e pela população em geral nos feriados e finais de semana, e mesmo em dias úteis. Não há fontes diretas de poluição antropogênica, o que faz deste ponto de monitoramento apropriado para a classificação de *background* urbano, representativo das concentrações em áreas similares na cidade (áreas suburbanas, ao menos 250 m distantes de qualquer via, ou parques urbanos). Como ele está localizado em uma área importante na RMSP (economicamente e em termos de conectividade das vias), há muitas avenidas importantes em seu entorno (distantes 400, 750 e 1000m do ponto de monitoramento), que constituem as principais fontes de poluição com tráfego intenso de veículos.

Para a Avenida República do Líbano (400m de distância) não há fontes oficiais de informação, mas no relatório da CETESB sobre a estação Ibirapuera, menciona-se que ela apresenta “tráfego intenso” (CETESB, 2004). A Avenida Ibirapuera, distante cerca de 700m, tem fluxo de aproximadamente 19.000 veículos por dia, e a Avenida Pedro Álvares Cabral, a cerca de 1000m de distância, tem cerca de 39.000 veículos por dia (CET, 2014 – dados das 7-9 e 18-20 horas). Estas vias não podem ser vistas na figura 29 porque elas não influenciam o ponto de monitoramento de forma direta, mas estas emissões provavelmente influenciam os altos níveis de ozônio nesta estação, como será discutido mais adiante. Há uma via (Avenida IV Centenário) distante cerca de 250m, com tráfego principalmente de veículos leves (CETESB, 2004). Esta informação pode ser confirmada também no documento da CET com os volumes e velocidades das principais vias de São Paulo (CET, 2014), pois não há dados sobre o fluxo nesta avenida, o que sugere que ele não deve ser tão significativo. Há uma alta porcentagem de dias com ventos fracos no ano (52%) quando se leva em conta medições em superfície, provavelmente devido a diversos obstáculos físicos no entorno da estação, mas dados observados em altitude de 50m mostram uma predominância de ventos de SE (17%) (CETESB, 2004).

Figura 30: Imagem aérea da estação São Caetano do Sul, mostrando um uso do solo residencial e as principais fontes próximas de emissão (Avenidas Goiás e Presidente Kennedy). A localização da estação está identificada pelo círculo laranja, demonstrada pela seta vermelha

Fonte: Google Earth, 2014.

A estação São Caetano do Sul está localizada em uma pequena cidade de mesmo nome, dentro da RMSP. Ela possui elevado Índice de Desenvolvimento Humano, 0,862, um dos mais elevados do Brasil (ONU, 2013). O uso do solo próximo desta estação é predominantemente residencial, com construções térreas, alguns prédios baixos e alguma atividade comercial, como pode ser visto na figura 30. As principais fontes de poluição são a Avenida Goiás, cerca de 150 m do ponto de monitoramento, que é uma via importante de conexão da cidade de São Paulo com outras cidades do ABC paulista e outras cidades na parte sudeste da RMSP. Estima-se que ela tenha um fluxo de 70.000 veículos/dia, incluindo veículos leves e pesados (CETESB, 2003). O complexo industrial da *General Motors* do Brasil também se localiza nesta avenida, com chaminés a cerca de 200-1300m de distância do ponto de monitoramento, mas cujas emissões provavelmente não influenciam a formação de ozônio, uma vez que são compostas principalmente de PM_{10} inorgânico e SO_2 (CETESB, 2003). Uma fonte secundária de poluição é a Avenida Presidente Kennedy, localizada a cerca de 10m do ponto de monitoramento, com uma estimativa de 20.000 veículos/dia, mas principalmente veículos leves. Outras ruas

próximas, como as ruas Piratininga e Aurélia, são menos importantes, apresentando apenas tráfego local, com cerca de 7.000 e 1.500 veículos/dia, respectivamente. A direção do vento predominante é de SSE (30%) e cerca de 20% dos dias do ano com ventos variáveis (geralmente fracos) ou com calmaria.

Figura 31: Imagem aérea da estação Terminal Parque D. Pedro II, mostrando um uso do solo residencial e as principais fontes próximas de emissão (Avenida do Estado, Avenida Mercúrio, Avenida Rangel Pestana, Viaduto Diário Popular, Mercado Municipal de São Paulo, Terminal de ônibus Pedro II e Rua do Gasômetro). Os pontos de monitoramento estão indicados pelo círculo azul (1996-2004), laranja (2005-2011) e demonstrados pela seta vermelha

Fonte: Google Earth, 2014.

Finalmente, a estação Terminal Parque D. Pedro II não foi classificada oficialmente pela CETESB como as três estações acima; no entanto, foi possível classificá-la neste estudo baseando-se nos mesmos critérios utilizados pela CETESB, já mencionados (seção 3.1.1). Analisando a figura 31, é possível verificar que este ponto de monitoramento está localizado em uma área densamente urbanizada, com uso do solo comercial e muitas fontes de poluentes precursores influenciando diretamente as observações, que incluem diversas avenidas e ruas com tráfego intenso de veículos leves

e pesados, o Mercado Municipal de São Paulo, viadutos e um terminal de ônibus. Um centro cultural também é observado no centro desta imagem.

A localização deste ponto de monitoramento mudou através da série temporal: de 1996-2004, os dados foram obtidos na sua primeira localização, indicada em azul na figura 31, e de 2005-2011, os dados foram obtidos em outra localidade próxima, indicada em laranja. Através das metodologias propostas, foi possível classificar a primeira localização como veicular, pois está a distâncias de 5m e 10m de avenidas importantes com tráfego intenso de veículos, e também sob influência de várias outras avenidas a distâncias de 25 m, 50 m, 200 m e 300 m. A segunda localização, no entanto, apesar de estar no mesmo quarteirão e sob a influência das mesmas avenidas próximas, tem características um tanto diferentes da primeira. Ela está localizada no centro cultural “Catavento Cultural”, identificado como uma praça no centro da imagem, cercado de vias com intenso tráfego de veículos. Ele está localizado a distâncias de 50 m a 300m destas vias, o que modifica as características de exposição aos poluentes monitorados. Assim, a classificação desta estação foi alterada para comercial nesta nova localização (que provavelmente está associada a mudanças nas concentrações de ozônio em sua série temporal, ver seções 4.2.1 e 4.2.2). De qualquer forma, a estação Terminal Parque D. Pedro II será chamada de ‘veicular’ neste estudo, para diferenciá-la da estação comercial, Mooca.

As principais fontes de poluição nesta área são a Avenida do Estado e Avenida Mercúrio (ambas com cerca de 41.000 veículos/dia), e também um viaduto conectando a Avenida do Estado a muitas outras vias próximas importantes (Viaduto Diário Popular), que, devido a seu formato, está próximo a ambas as localizações, atual e antiga, de forma que a avenida do estado influencia esta estação duplamente. Também há a Avenida Rangel Pestana (aproximadamente 20.500 veículos/dia), Rua do Gasômetro (sem estimativas oficiais de contagem de veículos) e a influência do Terminal de Ônibus Pedro II, que movimenta cerca de 160 mil pessoas diariamente (SPTRANS, 2012), e o Mercado Municipal, com tráfego intenso de veículos pesados, composto de ônibus e caminhões movidos a diesel. Informações sobre o tráfego foram obtidas do relatório “Volumes e Velocidades” da CET (2014). Uma observação de frequência foi realizada para a direção dos ventos para a primeira localização da estação, e demonstrou que, para os anos de 2002 e 2003, 32% dos dias indicavam ventos calmos ou calmaria, e 19% dos ventos eram de direção SE.

Para as outras estações, informações de uso do solo, distância dos pontos de monitoramento das emissões e representatividade espacial já foram levantadas, e com base nestes dados, uma classificação foi proposta. Informações acerca do número de veículos em cada via, no entanto, serão limitadas pela disponibilidade de dados da CET. O resultado pode ser visto na Tabela 18:

Tabela 18: Proposta de classificação das estações da CETESB na RMSP utilizadas neste estudo, utilizadas no estudo de acordo com o uso do solo e representatividade espacial (a estação Terminal Parque D. Pedro II possui dois endereços, por isso, duas classificações diferentes)

Estação	Classificação CETESB	Escala de representatividade O ₃
Pinheiros	Comercial veicular	2) Média escala (100 a 500m)
Santana	Comercial	2) Média escala (100 a 500m)
Mooca*	Comercial	2) Média escala (100 a 500 m)
Diadema	Comercial suburbana/industrial	3) Escala de Bairro (500m a 4km)
Santo André - Capuava	Residencial suburbana/industrial	3) Escala de Bairro (500m a 4km)
Mauá	Residencial suburbana/industrial	3) Escala de Bairro (500m a 4km)
São Miguel Paulista	Residencial suburbana/industrial	3) Escala de Bairro (500m a 4km)
Nossa Senhora do Ó	Residencial suburbana	3) Escala de Bairro (500m a 4km)
Parelheiros	Residencial suburbana	3) Escala de Bairro (500m a 4km)
Santo Amaro	Residencial veicular	2) Média escala (100 a 500m)
São Caetano do Sul*	Residencial	2) Média escala (100 a 500m)
Pico do Jaraguá*	Background (periférico/altitude)	4) Urbana (4 a 50km)
Horto Florestal	Background (periférico/suburbano)	4) Urbana (4 a 50km)
Itaquera	Background (urbana)	4) Urbana (4 a 50km)
IPEN-USP	Background (urbana)	4) Urbana (4 a 50km)
Ibirapuera*	background (urbana)	4) Urbana (4 a 50km)
Congonhas	Veicular	1) Microescala (até 100m)
Osasco*	Veicular	1) Microescala (até 100m)
Lapa*	Veicular	1) Microescala (até 100m)
Terminal Parque D. Pedro II**	Veicular/Comercial	1) Microescala (até 100m)
* Estações com classificação e escala oficialmente definidas pela CETESB		
**Veicular:1996-2004/Comercial:2005-2011		

Estes resultados servirão de base para a comparação entre os ciclos sazonais e diurnos das estações de monitoramento, apresentados nas seções 4.3.1 e 4.3.1, respectivamente.

4.2. Estudos preliminares de distribuição espacial de ozônio na RMSP

Foram escritos programas para a representação das médias anuais e mensais de ozônio das mais de 20 estações, para a avaliação de sua variabilidade temporal, distribuição espacial e de sua tendência linear ao longo dos anos:

Figuras 32a (esquerda) e b (direita): Médias anuais de ozônio (μgm^{-3}) para a estação Diadema (1999-2011) e médias mensais de ozônio (μgm^{-3}) para a estação Ibirapuera (1996-2011).

Estes dados foram utilizados para a elaboração de ciclos sazonais e comparação entre as estações com diferentes classificações de uso do solo. Além disso, para se verificar se havia tendência de aumento ou redução do ozônio nas estações da RMSP, foi calculada a tendência linear para as quatro principais estações utilizadas neste estudo a partir das médias anuais, apresentadas na figura 33.

Figura 33: Concentrações anuais de ozônio nas estações avaliadas (linha espessa), de 1996-2011. As retas de tendência podem ser vistas (linhas finas)

Pode-se ver nesta figura que as estações de *background* urbano (Ibirapuera) e residencial (São Caetano do Sul), têm concentrações anuais mais altas, entre $25\text{-}50\mu\text{gm}^{-3}$

³, seguidas pela comercial (Mooca), entre 25-35 μgm^{-3} , a veicular (Terminal Parque D. Pedro II) as mais baixas, entre 10-35 μgm^{-3} . Outro dado facilmente reconhecível é a tendência de aumento de ozônio nestas localidades, especialmente na estação Terminal Pq. D. Pedro II, que apresentou coeficiente angular de 0,6, a maior tendência de aumento entre estas estações. As estações São Caetano do Sul e Ibirapuera também apresentaram tendência de aumento, com coeficientes angulares de 0,4 e 0,3, respectivamente, enquanto que a estação Mooca apresentou maior estabilidade, com coeficiente angular de 0,09. A maior tendência de aumento na estação veicular, pode estar associada à sua mudança de localização, que ocorreu em novembro de 2004, conforme mencionado acima. Neste caso, é lógico supor que o aumento observado nas concentrações de ozônio possa estar associado à maior distância do ponto de monitoramento às avenidas.

Foi realizado o teste de *t-student* para verificar estatisticamente a significância das médias mensais dos ciclos sazonais e das médias horárias dos ciclos diurnos utilizadas para análise nesta pesquisa. Os resultados indicaram que as médias mensais dos ciclos sazonais são significativas estatisticamente em 95%, porém, as médias horárias dos ciclos diurnos não possuem a mesma significância estatística, devido à alta variância, e verificou-se que estes dados de ozônio, na escala horária, não seguem uma distribuição gaussiana. Também foram calculadas as diferenças entre as médias mensais e horárias de estações com classificações de uso do solo diferentes; todas foram significativas em 99%. Para a estação Terminal Pq Dom Pedro II, calculou-se a significância em dois períodos diferentes, de 1996-2004 e de 2005-2011, devido a uma mudança na localização da estação, em novembro de 2004, que fez com que a estação passasse de uma distância de 5m das vias poluidoras para 50m das mesmas vias. O estudo destas duas séries temporais diferentes tornou-se interessante, pois a estação estaria sujeita às mesmas fontes veiculares de poluição, porém, em distâncias e contextos diferentes. Observou-se que as diferenças entre as médias sazonais de ozônio, NO, NO₂, CO e MP₁₀, são estatisticamente significativas em 99% e as diferenças entre as médias diurnas de ozônio, NO e NO₂, são estatisticamente significativas em 95%. Calculou-se também a tendência das médias mensais das séries temporais de ozônio das estações Ibirapuera (aumento de 0,06 ppb/ano) e Mooca (aumento de 0,07 ppb/ano). O teste de significância, no entanto, demonstrou que estas estações não apresentam tendência significativa de elevação de ozônio. Já as estações São Caetano do Sul (0,2 ppb/ano) e Terminal Pq Dom Pedro II (0,3 ppb/ano) foram significativas em 90% e 95% (respectivamente). No entanto, como as médias diurnas e sazonais de ozônio na estação parque Dom Pedro II são mais altas na

nova localização, supôs-se que a tendência de elevação das concentrações encontrada seja devido à mudança de localização, e não a um aumento de ozônio local, uma vez que, de acordo com o Relatório de Qualidade do Ar da CETESB de 2013 (CETESB, 2014c), a média das concentrações de ozônio na RMSP mantiveram-se praticamente estáveis na última década. No entanto, para outros poluentes, em especial o SO₂, o CO e o NO₂, observou-se redução expressiva (Chiquetto, 2005, Carvalho et al, 2015) na área de estudo.

4.3. Ciclos sazonais e diurnos observados em estações de diferentes classes de uso do solo

4.3.1. Ciclos Diurnos

Procedeu-se ao cálculo dos ciclos diurnos de ozônio troposférico, para que se pudesse verificar, na escala horária, o comportamento médio do ozônio e seus precursores em localidades com características de emissão diferentes. Os ciclos diurnos médios de O_3 , NO e NO_2 foram calculados para as estações Ibirapuera (*background* urbano) e Terminal Parque D. Pedro II (veicular).

Os resultados estão apresentados nas figuras 34 e 35. Nas figuras 34a e 34b, os ciclos diurnos para ambos os pontos de monitoramento são apresentados para o inverno, e nas figuras 35a e 35b, na primavera. Verifica-se que, em ambas as localidades, as concentrações de NO e NO_2 são mais altas durante o inverno, e as de ozônio, mais baixas; o exato oposto é observado na primavera. De qualquer forma, mesmo levando-se em conta as diferenças sazonais, as concentrações de O_3 na estação veicular são sempre mais baixas, e as de NO e NO_2 , mais altas, e na estação de *background* urbano, as concentrações destes poluentes são mais baixas, e as de ozônio, mais altas.

Figuras 34a (esquerda) e b (direita): Ciclos diurnos de O_3 , NO e NO_2 nos meses de inverno, na estação Terminal Parque D. Pedro II (a) e Ibirapuera. As linhas verde e azul demonstram valores de ozônio que, se excedidos, podem acarretar em danos à vegetação, ou à população, respectivamente

Figuras 35a (esquerda) e b (direita): ciclos diurnos de O_3 , NO e NO_2 nos meses de primavera, na estação Terminal Parque D. Pedro II (a) e Ibirapuera (b). As linhas verde e azul demonstram valores de ozônio que, se excedidos, podem acarretar em danos à vegetação, ou à população, respectivamente

Originalmente, calculou-se o desvio padrão para as concentrações do ciclo diurno. No entanto, a variabilidade temporal das concentrações de ozônio é tão alta que o desvio padrão calculado para alguns horários em algumas estações de monitoramento era mais alto do que a média. Isto implica que as séries temporais de ozônio troposférico nestas áreas, avaliadas enquanto o ciclo diurno, não possuem distribuição gaussiana. As linhas azul e verde, respectivamente, indicam o PQAr de 8 horas recomendado pela OMS e o nível de concentração a partir do qual ocorre impacto na vegetação pela ação oxidativa do ozônio sobre as folhas das plantas (OMS, 1999). A alta variabilidade temporal do ozônio troposférico encontrada neste estudo indica que estes limites são potencialmente excedidos em diversos momentos ao longo do ano na estação Ibirapuera, como ocorreu em 2014, quando houveram 43 ultrapassagens do PQAr estadual na RMSP (CETESB, 2015).

Massambani e Andrade (1995), ao avaliar o comportamento sazonal do ozônio, descobriram que as concentrações de NO dobravam no inverno, comparadas às da primavera, o que ainda é possível de se verificar neste estudo com a série temporal de 16, comparando as figuras 34 e 35. Os típicos padrões horários de máximo e mínimo destes

poluentes são observados nestas figuras, tais como foram nos estudos de Beig et al (2007), Ran et al (2009) e Han et al (2011). Para os poluentes precursores, os máximos são observados de manhã e no final da tarde, nos períodos de horários de pico do tráfego de veículos, enquanto as concentrações de ozônio aumentam no decorrer do dia, até um máximo de tarde, associado à maior disponibilidade de radiação solar. Após este horário (por volta das 14-15 horas), as concentrações de ozônio começam a diminuir, associadas à diminuição de radiação solar incidente. Valores observados em Tianjin, China, que possui população comparável à de São Paulo (cerca de 12 milhões de pessoas de acordo com os autores), são da ordem de 5 a 60 ppb (Han et al, 2011), e neste estudo, entre 9,5 e 48 ppb. Provavelmente observamos valores mais medianos em São Paulo devido à maior quantidade de dados que foram utilizados no presente estudo (em Tianjin foram apenas 40 dias de observações horárias), o que tende a produzir uma suavização do ciclo diurno e esconder eventos extremos. Dadas as grandes diferenças entre as séries temporais destes estudos, os valores de ozônio de ambas as cidades guardam marcante semelhança.

Além de avaliar as diferenças entre as estações do ano e os pontos de monitoramento, também se calculou o ciclo diurno na estação Terminal Parque D. Pedro II em dois períodos distintos, antes e depois da mudança em sua localização, que são apresentados na figura 36.

Figura 36: Ciclos diurnos na estação Terminal Parque D. Pedro II, nas localidades veicular (linha contínua) e comercial (linha tracejada)

Na figura 36, um decréscimo nas concentrações de NO e NO₂ pode ser observado na segunda localização (a 50m das avenidas), bem como um aumento na concentração máxima de ozônio, quando comparada à primeira localidade (a 5 m das avenidas). Um aumento de 7 ppb foi verificado na nova localidade, sugerindo que a distância do ponto de monitoramento às vias de emissão esteja associada a este aumento, uma vez que não ocorre mais a influência direta das emissões veiculares. As concentrações mínimas de ozônio permaneceram equivalentes, o que levou a um aumento na variabilidade diurna do ozônio nesta nova localidade, reclassificada como comercial, de acordo com os critérios expostos na seção 3.1.1. Embora não seja significativa estatisticamente, o desvio padrão do ciclo diurno aumentou de 7,6 ppb (primeira localidade, classificada como veicular) para 10 ppb na segunda localidade (classificada como comercial). No entanto, a tendência de ozônio verificada pela CETESB e confirmada pelas tendências obtidas neste estudo (figura 33) é de estabilidade nas concentrações desde o início da última década (CETESB, 2014); assim, é possível supor que o aumento verificado no máximo do ciclo diurno nesta estação (7 ppb) esteja associado à mudança na localização que acarretou em uma mudança de exposição ao ozônio localmente.

4.3.2. Ciclos Sazonais

Neste estudo, os ciclos sazonais foram utilizados como principal método de estudo das concentrações nas diferentes estações de monitoramento, pois este método permite identificar a influência da atmosfera na escala sazonal e anual nas concentrações, ao mesmo tempo em que padroniza os dados de forma que séries temporais com tempos diferentes possam ser comparadas. Foram calculados os ciclos sazonais de cada estação de monitoramento, e agrupados entre as estações com a mesma classificação de uso do solo. Claramente, os ciclos das estações com mais anos disponíveis (por volta de 15 anos) tendem a ser mais suaves e bem-definidos, pois ao se calcular as médias, os eventos e anomalias climáticas que possam interferir nas concentrações de ozônio na escala anual são minimizados. Por sua vez, em séries temporais mais curtas (com cinco anos ou menos), os dados observados e os sistemas atmosféricos de um ano específicos têm um peso muito maior no ciclo sazonal (CHIQUELLO e SILVA, 2010). De qualquer forma,

optou-se por calcular estes ciclos como indicadores da diferença de concentração entre estações de classificação diferente, como se pode ver nas figuras 37a a 37d:

a)

b)

c)

d)

Figuras 37a, b, c e d: Ciclos sazonais de ozônio das estações utilizadas neste estudo, separados pela classificação de uso do solo: a) veiculares, b) comerciais, c) residenciais e d) *background* urbano (as estações Horto Florestal e Pico do Jaraguá apresentam limitada representatividade temporal). O eixo X, com valores de 1-12 representa cada mês do ano (jan-dez).

Nota-se que existe um ciclo sazonal bem definido, conforme foi verificado por outros estudos (Massambani e Andrade, 1994; Chiquetto e Silva, 2010; CETESB, 2014a), com um mínimo por volta de junho e máximo por volta de outubro, principalmente nas

estações residenciais e de *background*. As estações com esta classificação também tendem a apresentar concentrações mais altas, demonstrando que em grandes porções da mancha urbana de São Paulo, em especial nas áreas mais periféricas, longe dos centros de atividade urbana e da maior densidade das vias, a população está exposta a elevadas concentrações deste poluente.

As estações veiculares não apresentam um ciclo sazonal tão definido e concentrações no geral mais baixas. Nestas localidades, ocorre influência direta das emissões de poluentes como os NO_x e COV, que são os poluentes precursores do ozônio, mas que em altas concentrações também são responsáveis por reações químicas que ocasionam o consumo deste poluente (seção 1.2.1). As estações comerciais apresentam concentrações medianas e maior variabilidade temporal, o que pode estar ligado ao uso do solo misto em sua vizinhança, e expor as pessoas que trabalham nestas áreas a concentrações possivelmente altas. A lista da figura 38 resume a amplitude das concentrações observadas nestes grupos de estações:

Médias mensais:	
Veicular: entre 5 e 30 ug/m ³	
Comercial: entre 15 e 45 ug/m ³	
Residencial: entre 20 e 50 ug/m ³	
Background: entre 25 e 50 ug/m ³	

Figura 38: Amplitude das médias mensais das estações utilizadas no estudo, divididas pela classificação de uso do solo, para o período de 1996 a 2011 (nota: as estações Horto Florestal e Pico do Jaraguá não foram consideradas, pois possuem apenas dois anos de dados).

Após esta verificação, supôs-se que estações com classificação de uso do solo semelhante poderiam apresentar alguma correlação expressa matematicamente em suas séries temporais. Da mesma forma, espera-se que as correlações entre estações com uso do solo diferente sejam menores. Calculou-se então a correlação temporal entre os ciclos sazonais de todas as estações utilizadas no estudo. Os resultados desta matriz de correlação demonstraram que havia maior correlação entre estações com a mesma classificação de uso do solo, e menor com classificações de uso do solo diferentes. Para resumir os resultados, duas figuras serão apresentadas. Primeiramente, calculou-se a média das concentrações mensais dentro de cada classificação de uso do solo, chegando a um ciclo sazonal médio para cada classificação de uso do solo. Depois, calculou-se a correlação dos ciclos sazonais médios entre si (tabela 19).

Tabela 19: Correlação entre o ciclo sazonal médio de ozônio das diferentes classes de uso do solo.

Classificação	Correlação entre o ciclo sazonal médio VEICULAR	Correlação entre o ciclo sazonal médio COMERCIAL'	Correlação entre o ciclo sazonal médio RESIDENCIAL'	Correlação entre o ciclo sazonal médio BACKGROUND
Veicular	-	0,93	0,93	0,54
Comercial		-	0,97	0,75
Residencial			-	0,72

Os resultados indicam correlação alta entre a maior parte das classes, porém, mais significativa entre as estações veicular e comercial (0,93), veicular e residencial (0,93), e comercial e residencial (0,97). As estações de *background* urbano possuem correlação mais baixa com os outros grupos, mais ela é mais alta entre com as classes comercial (0,75) e residencial (0,72) do que com a classe veicular (0,54). Pode-se concluir que estes resultados evidenciam as diferenças entre o comportamento sazonal da concentração de ozônio das diferentes classificações de uso do solo, sendo menos correlatas as classes que possuem maior diferença em termos de atividade urbana, áreas verdes e distância das fontes de emissão de precursores (veicular e *background* urbano). O perfil de alta correlação (comparativamente) das estações comerciais com todas as classes de uso do solo mais uma vez reflete a variabilidade temporal mais acentuada nos dados das estações comerciais, com uso do solo misto entre as outras classes e uma distância intermediária das fontes de emissão.

Uma última análise dos dados foi feita através de uma matriz de correlação. Supôs-se que se a variabilidade sazonal de cada ponto de monitoramento está associada à sua classificação de uso do solo. As estações com classificação semelhante poderiam então apresentar alguma correlação expressa matematicamente em suas séries temporais. Da mesma forma, espera-se que a correlação com estações de uso do solo diferente seja menor. A matriz foi calculada com base em todas as estações utilizadas no estudo, porém, convencionou-se, ao invés de comparar correlações de estações avulsas, utilizar médias das correlações de estações de mesma classificação de uso do solo para comparação. Na Tabela 20 abaixo são demonstrados alguns dos resultados. As estações São Miguel Paulista, Congonhas, Santana e Itaquera foram utilizadas para representarem as classes de uso do solo residencial, veicular, comercial e *background*, respectivamente. Depois, testou-se se a correlação entre as estações da mesma classe seria mais alta do que com classes de uso do solo diferentes. Escolheu-se quatro estações, cada uma representativa de um tipo de classificação de uso do solo e calculou-se a média das correlações de todas

as estações de determinado grupo com as estações escolhidas. Por exemplo, calculou-se a correlação de todas as estações veiculares com a estação Congonhas (veicular – mesma classe), e depois calculou-se a média dos coeficientes de correlação de todas as estações Comerciais (Diadema, Pinheiros, Santana, Mooca) com a estação Congonhas, e depois, a média de todas as residenciais com a estação Congonhas, e finalmente as de *background* urbano. Repetiu-se o procedimento para as estações Santana (comercial), Itaquera (*background* urbano) e Congonhas (veicular).

Tabela 20: Correlação entre a média das estações veiculares, comerciais, residenciais e de *background* com as estações São Miguel Paulista, Santana, Itaquera e Congonhas.

Grupo de Classificação	Média das correlações com a estação São Miguel Paulista (residencial)	Grupo de Classificação	Média das correlações com a estação Santana (comercial)
Veicular	0,56	Veicular	0,7
Background	0,87	Background	0,82
Comercial	0,88	Comercial	0,95
Residencial	0,88	Residencial	0,92
Grupo de Classificação	Média das correlações com a estação Itaquera (<i>background</i>)	Grupo de Classificação	Média das correlações com a estação Congonhas (veicular)
Veicular	0,62	Veicular	0,33
Background	0,85	Background	0,1
Comercial	0,89	Comercial	0,27
Residencial	0,89	Residencial	0,25

No entanto, considerou-se a avaliação geral deste procedimento como satisfatória para explicar a questão levantada, que ainda não havia sido explorada na escala intraurbana na RMSP. Um estudo da CETESB (2014-1) calculou a correlação entre as concentrações máximas diárias de 8 horas de ozônio de algumas estações do interior de São Paulo, avaliando estações situadas em diferentes municípios, mas que possuíam características de emissão, uso do solo e topografia semelhantes em seus entornos. Eles chegaram à conclusão de que, para estações nestas condições, a representatividade espacial pode ser estendida a 30 km, de acordo com os resultados das matrizes dos coeficientes de divergência e correlação. Porém, para a RMSP, estes critérios não são adequados devido à maior heterogeneidade das condições de uso do solo e emissão, exibindo muito maior variabilidade na escala intraurbana. Levy et al (2014) produziu

algumas matrizes de correlação interessante ao avaliar diversos poluentes em Montreal. Dentre alguns resultados, ele concluiu que a correlação entre as concentrações diárias NOx das três áreas monitoradas era de 0,97 durante um período de três anos. Estas áreas possuíam características de emissão e uso do solo parecidas. Porém, ao correlacionar com outras áreas da cidade, a correlação caía para 0,64, ou menos, semelhante ao que foi encontrado neste estudo. Sajani et al (2004) calculou a correlação entre algumas estações, sugerindo que seria possível substituir os dados faltantes de algumas estações utilizando dados de outras estações com alta correlação com a estação em questão, chegando a índices de correlação de dados médias diárias para ozônio de 0,96, próximos dos obtidos neste estudo, mesmo que em escala sazonal, o que demonstra que esta técnica pode ser utilizada em ambas as escalas. Os resultados obtidos aqui estudo apontam que existem possibilidades interessantes a serem exploradas baseando-se nesta e outras metodologias de análise estatística entre as estações com classificações semelhantes e diferentes.

Após a matriz de correlação, foi utilizada a análise de cluster, ou agrupamento, para se observar a similaridade entre os ciclos sazonais das estações avaliadas além da correlação, conforme explicado na seção 3.2. O resultado pode ser visto na figura 39:

Figura 39: Análise de agrupamento utilizando ciclos sazonais das 20 estações de monitoramento de CETESB.

No dendograma exibido na figura 39, as estações com agrupamento mais próximo encontram-se mais próximas na base vertical, de acordo com a ordem de agrupamento. Quanto menor esta ordem, menos “passos” foram necessários para se considerar as estações como próximas (ver a coluna do eixo Y esquerdo). Assim, por exemplo, as estações Ibirapuera e Santo André-Capuava, foram agrupadas com apenas um grau de separação, o que significa que seu comportamento é muito parecido, enquanto que a estação Congonhas difere muito de todas as outras, pois está a dezenove passos de qualquer agrupamento com outras estações, estando, porém, menos distante das estações Osasco e Parque D. Pedro II, igualmente classificadas como veiculares.

Verifica-se nesta análise que as estações foram agrupadas, de forma geral, de maneira semelhante à classificação dos grupos por uso do solo (seção 4.1). Por exemplo, algumas estações localizadas à direita do dendograma, tais como Santo André-Capuava, São Caetano do Sul e Mauá, são classificadas como residenciais; enquanto as estações Diadema, Pinheiros e Mooca são comerciais; e as estações IPEN e Itaquera são de *background* (a estação Parelheiros possui características de *background* urbano, considerando-se o bairro de localização, no entanto, ela foi classificada como residencial tendo em vista a distância de 15m da fonte de emissão local, uma via coletora). Algumas estações não foram agrupadas de acordo com os grupos definidos inicialmente, como por exemplo, as estações São Miguel Paulista (residencial) e Lapa (veicular), porém, a maioria das estações foi agrupada de forma próxima à essa classificação, e algumas com bastante precisão, tais como as estações Pico do Jaraguá e Horto Florestal (ambas de *background* urbano e localizadas em parques significativamente distantes do centro da mancha urbana). A aplicação desta técnica, juntamente com a matriz de correlação, demonstrou que há uma relação entre as condições de uso e ocupação do solo no entorno de cada ponto de monitoramento com o comportamento das concentrações médias de ozônio na escala sazonal, e que esta relação pode ser expressa matematicamente, tal como foi encontrado nos estudos de Gramsch et al (2006) e Pires et al (2008). Nestes estudos, os agrupamentos foram definidos de acordo com o coeficiente de correlação, podendo variar de dois a cinco grupos. Pode-se observar no dendograma que, embora as estações com classificação de uso do solo tenham ficado próximas no número de passos (eixo Y), algumas não foram agrupadas com estações de uso do solo semelhante. Isto evidencia que, embora haja características semelhantes na variabilidade sazonal de ozônio entre estações com mesmo uso do solo, o critério da sazonalidade em si não explica totalmente a classificação utilizada neste trabalho, sendo esta complementada com outros critérios,

tais como as diferenças nas concentrações observadas nos ciclos diurnos e séries temporais (figuras 33-36). Finalmente, há que se observar que estas ferramentas estatísticas podem ser muito úteis para se avaliar e discutir a variação intraurbana nos dados ozônio medidos em diferentes estações de monitoramento, tanto em termos de concentração absoluta quanto e sua variabilidade temporal, em especial quando se utiliza um grande conjunto de dados que confere significância estatística à análise.

4.3.3. Análise comparativa com dados de outros poluentes

Calculou-se também os ciclos sazonais de outros poluentes – NO, NO₂, CO e MP₁₀ nos pontos de monitoramento veicular (Terminal Parque D. Pedro II) e de *background* urbano (Ibirapuera), conforme visto nas figuras 40-41. É evidente que todos os poluentes, exceto o ozônio, apresentam um máximo sazonal no período mais frio e seco do ano, quando a precipitação é menor e condições mais estáveis prevalecem (jun-ago). O ozônio apresenta dois máximos: um na primavera e outro no final do verão, de acordo com o aumento na temperatura e insolação nestes períodos (MASSAMBANI e ANDRADE, 1995; CHIQUETTO e SILVA, 2010; ALVARES, 2014).

No Terminal Parque D. Pedro II (43a), as médias de NO, CO, MP₁₀ e NO₂ são mais altas do que em Ibirapuera (43b), em especial o NO, cujas concentrações são até 30 ppb mais altas no inverno do que as observadas em Ibirapuera, demonstrando a influência direta das fontes próximas de poluentes como os veículos pesados (figura 31), tal como descrito em estudos como em Miranda et al (2012). As concentrações de CO também são mais altas neste ponto (por volta de 1-1,5 ppm), mas proporcionalmente, não tão altas quanto as de NO, o que sugere a importância dos veículos pesados provenientes do terminal de ônibus próximo e do mercado municipal. As concentrações de NO₂, embora ainda sejam 10 ppb mais altas neste ponto de monitoramento, tem valores mais próximos aos verificados em Ibirapuera, possivelmente devido à natureza secundária deste poluente (ele pode ser transportado e se formar em áreas mais distantes das fontes de poluentes primários). O ozônio é o único poluente com concentração mais alta em Ibirapuera, provavelmente associada à menor disponibilidade de precursores (NO e COV) durante o dia. No Terminal Parque D. Pedro II, esta influência ocorre tanto na escala sazonal como na diurna (Figuras 40 a e b – como será visto na próxima sessão). As concentrações mensais de MP₁₀ também são altas no Terminal Parque D. Pedro II, o que sugere que uma

parte significativa do aerossol inalável em São Paulo pode ser atribuído à poluição veicular. No entanto, a similaridade dos padrões de concentração de MP_{10} da estação Terminal Pq D. Pedro II com a estação Ibirapuera na escala sazonal sugere a importância de outros fatores, tais quais o transporte, formação de aerossol secundário e a ressuspensão de partículas do solo. Alguns estudos indicam que cerca de 60% do PM_{10} em São Paulo é composto pelo particulado fino, com diâmetro $\leq 2.5\mu m$, porcentagem típica de países em desenvolvimento, e próxima da porcentagem de países desenvolvidos, 60-80% (OMS, 2006; CETESB, 2013). Também se estima que 25% do PM_{10} na região seja de origem secundária, (CETESB, 2013), que pode ser transportado na escala intraurbana, local ou regional (ANDRADE et al, 2012b).

Figura 40 a e b: Ciclo sazonal de NO, NO₂, CO, MP₁₀ e O₃ nos pontos de monitoramento Terminal Parque D. Pedro II (a) e Ibirapuera (b), 1996-2011.

Além disso, também foram calculados os ciclos sazonais da estação Terminal Parque D. Pedro II antes e depois da sua mudança de localização (Figura 41). Um decréscimo acentuado nos gases primários veiculares (NO e CO) é observado, especialmente para o máximo anual. As concentrações de NO diminuíram em cerca de 40 ppb, e para o CO, cerca de 0,8 ppm. O máximo de material particulado também decresceu, em cerca de $25\mu g m^{-3}$, e observa-se também um decréscimo de NO₂, em cerca de 7 ppb no inverno. As relações entre o NO e NO₂ observadas nas figuras 40 e 41 são interessantes e não-lineares, mas não estão no escopo deste estudo. Para o ozônio, entretanto, houve aumento de 3 ppb durante o outono e a primavera. É razoável supor que este aumento esteja associado à diminuição de NO (que por sua vez, é influenciada pela maior distância das vias com emissão de precursores), pois a tendência temporal deste

poluente na RMSP é, de forma geral, estável desde o início da última década, de acordo com outros estudos (CETESB, 2013, CARVALHO et al, 2015).

Figura 41: Ciclos sazonais da estação Terminal Parque D. Pedro II nas localizações com classificação veicular (1996 à 2004, linha contínua) e comercial (2005 a 2011 – linha tracejada).

Foi também elaborada uma figura com os ciclos sazonais das principais estações utilizadas no estudo, para se comparar os ciclos diferentes observados em estações que sejam representativas de cada classificação de uso do solo.

Figura 42: Ciclo sazonal médio para estações classificadas como veicular (Parque D. Pedro II), comercial (Mooca), *background* (Ibirapuera) e residencial (São Caetano do Sul).

De acordo com a Figura 42, a estação veicular (Terminal Pq D. Pedro II) apresenta as médias mensais mais baixas dentre as classes de uso do solo urbano, e seu ciclo sazonal também não é tão bem definido como os de estações das outras classes, resultados próximos dos obtidos em outros estudos (CHIQUELLO e SILVA, 2010). A estação classificada como comercial (Mooca), apresenta médias mensais mais em um patamar intermediário e variável: mais altas do que a veicular, porém mais baixas do que as outras classes. Entre fevereiro e julho, suas concentrações são mais próximas da veicular, mas de agosto a janeiro, suas concentrações são mais próximas das estações residencial e de *background* urbano. Isto sugere que esta estação provavelmente apresenta maior variabilidade temporal, como poderá ser verificado pelos resultados da tabela 23. Por outro lado, as estações residencial e de *background* urbano apresentam as médias mensais mais altas, cujos valores e comportamento sazonal são muito próximos.

A partir deste conjunto de dados, concluiu-se que as concentrações de ozônio na RMSP, em escala sazonal, são influenciadas tanto pela variabilidade das componentes atmosféricas quanto pelo uso do solo nos entornos do ponto de monitoramento. No entanto, esta influência se dá de maneira diferente. Conforme já foi explicado em seções anteriores, diferentes classes de uso do solo urbano possuem diferentes características em termos de densidade de vias e circulação de veículos. Isto, juntamente com a distância

dos pontos de emissão (que influencia se o ponto estará diretamente sob influência das emissões ou não) acarreta em diferentes padrões de exposição e representatividade espacial das estações. Por outro lado, as diferenças sazonais da temperatura do ar e da disponibilidade de radiação solar ao longo do ano estão associadas à formação e concentração do ozônio. A temperatura do ar influencia as concentrações de ozônio troposférico na medida em que o calor acelera as reações químicas na atmosfera, e a disponibilidade da radiação solar é fundamental em sua produção, uma vez que é esta energia que produz a energia inicial que quebra (através da fotodissociação) a molécula de NO_2 e dá origem ao O_3 . Em situações com pouca nebulosidade e, portanto, mais radiação solar, a concentração de O_3 normalmente se eleva. Os meses de maio, junho e julho apresentam, em geral os valores médios mínimos de O_3 troposférico, o que está associado a baixas taxas de radiação solar e temperatura. Outra comparação entre estes dados pode ser vista na Tabela 21, onde foi calculada uma média sazonal da concentração para cada estação, somando-se as médias mensais de cada mês (conforme explicado na seção 3.2):

Tabela 21: Comparação, em porcentagem entre as médias sazonais da concentração de ozônio em diferentes pontos de monitoramento representando diferentes classes de uso do solo urbano, para o período 1996-2011:

Ponto de monitoramento		Veicular	Comercial	Background Urbano	Residencial	Diferença entre o uso do solo
Concentração em ppb	Verão	13.8	17.1	19.6	21	51%
	Outono	13.1	13.1	16.8	17.2	31%
	Inverno	9.9	11.5	15.8	16	61%
	Primavera	14.1	18.9	22	22.5	59%
Diferença sazonal		41%	64%	39%	40%	126%*

*Diferença total entre o mínimo sazonal absoluto (inverno no ponto veicular) e o máximo sazonal absoluto (primavera no ponto residencial).

A Tabela acima compara as diferenças sazonais no mesmo ponto de monitoramento (na última linha) e as diferenças de uso do solo na mesma estação do ano (coluna da direita). Nas estações veicular, residencial e de *background* urbano observou-

se que as diferenças sazonais são por volta de 40%, ou seja, a diferença entre o mínimo e o máximo sazonal. Na estação comercial, no entanto, esta diferença é de 64%, sugerindo maior variabilidade temporal nesta estação. O uso e cobertura do solo nos arredores de cada estação também têm uma influência significativa nas concentrações de O_3 : no inverno, as concentrações na estação residencial são 61% mais altas do que na estação veicular; na primavera, essa diferença é de 59%. Assim, foi possível perceber que os menores valores da concentração de O_3 não estão localizados nas áreas de *background* e residencial (como Ibirapuera e São Caetano do Sul), com menor atividade urbana (em termos de comércio, serviços, circulação de pessoas e veículos, etc.), mas sim nas estações classificadas como veiculares e comerciais. Este resultado, oriundo do fato do ozônio ser um poluente secundário que interage de forma complexa com outros poluentes, se contrapõe ao senso comum, que supõe como áreas de menor concentrações de poluentes as áreas residenciais e de lazer.

Pode-se dizer que, embora haja um controle exercido pela atmosfera no ciclo sazonal do O_3 troposférico, (com mínimos em junho e máximos em outubro) que influencia sua variação temporal, as diferenças entre os valores absolutos de concentração nos diferentes pontos de monitoramento se mantêm parecidas em todos os meses, possivelmente explicadas pelas diferenças no uso do solo. Por exemplo, a média das concentrações no inverno (que equivalem ao mínimo sazonal) das estações de *background* e residencial tem valores mais altos do que a média das concentrações na primavera (que equivale ao máximo sazonal) da estação veicular.

Em relação à exposição da população, considerou-se que a variabilidade sazonal da atmosfera, mais intrinsecamente ligada aos máximos sazonais e eventos climáticos extremos, fornece uma ferramenta útil para a previsão da exposição da população a concentrações elevadas em curto prazo (aguda) em determinado mês. Por outro lado, a exposição da população a concentrações elevadas em longo prazo (crônica) em determinado ponto pode ser mais facilmente percebida levando-se em conta a classificação da estação, mais relacionada aos valores absolutos de concentração observados continuamente em cada estação.

Realizou-se também o mesmo procedimento para outros poluentes, como pode ser visto na tabela 22 a-d a seguir:

Tabela 22 a, b, c e d: Comparação, em porcentagem entre as médias sazonais da concentração de poluentes (MP_{10} , CO, NO e NO_2 ,

respectivamente) em diferentes pontos de monitoramento representando diferentes classes de uso do solo urbano, para o período 1996-2011

A) MP₁₀

Ponto de monitoramento		Veicular	Comercial	Background	Residencial	Dif. uso do solo
Concentração em μgm^{-3}	Verão	35,79	31,48	29,95	31,59	19%
	Outono	43,33	38,69	37,21	36,99	17%
	Inverno	64,73	59,63	52,69	54,08	22%
	Primavera	42,93	41,67	37,11	37,28	15%
Dif. Sazonalidade		80%	89%	75%	71%	

B) NO₂

Ponto de monitoramento		Veicular	Background	Residencial	Dif. uso do solo
Concentração em ppb	Verão	25,44	18,30	22,96	39%
	Outono	28,01	21,65	25,25	29%
	Inverno	35,59	28,43	32,94	25%
	Primavera	29,36	22,29	25,16	31%
Dif. Sazonalidade		39%	55%	43%	

C) NO

Ponto de monitoramento		Veicular	Background	Residencial	Dif. uso do solo
Concentração em ppb	Verão	31,09	8,25	22,44	277%
	Outono	40,87	15,11	32,71	170%
	Inverno	70,02	35,78	60,02	95%
	Primavera	31,17	9,89	24,65	215%
Dif. Sazonalidade		125%	334%	167%	

D) CO

Ponto de monitoramento		Veicular	Comercial	Background	Residencial	Dif. uso do solo
Concentração em ppm	Verão	1,13	0,57	0,74	1,01	98%
	Outono	1,14	0,64	0,86	1,17	81%
	Inverno	1,61	0,94	1,22	1,67	76%
	Primavera	1,11	0,63	0,80	1,10	74%
Dif. Sazonalidade		45%	64%	62%	64%	

Para o NO, a intensidade da variação sazonal pode ser comparada à intensidade da variação pelo uso do solo. Já para o MP₁₀ e para o NO₂, a variação sazonal é muito significativa (em especial o MP₁₀), enquanto que para o CO, a variação de uso do solo é mais intensa.

Em relação ao MP₁₀ (tabela 22a), a diferenças sazonais em cada ponto de monitoramento é sempre mais intensa do que as observadas decorrentes das classificações de uso do solo. Isto provavelmente advém do fato do material particulado ser emitido por diversas fontes antropogênicas e naturais, tais como queima de biomassa, ressuspensão do solo, sal marinho, além do particulado secundário formado na atmosfera em diferentes condições ambientais, etc. Esta distribuição mais heterogênea de fontes de emissão faz com que as diferenças observadas em suas concentrações não sejam somente explicadas pela circulação de veículos (GIUGLIANO et al, 2005, KULSHRESTHA et al, 2009).

Para o NO₂ (tabela 22b), as diferenças sazonais são mais intensas do que as observadas entre as estações de monitoramento com diferentes classes de uso do solo urbano. Sabe-se que o NO₂ pode tanto ser emitido diretamente pelo escapamento dos veículos (na realidade, sendo formado nos processos de combustão do motor pela reação do NO com o oxigênio) quanto formado na atmosfera pela reação do NO com o O₃ (equação 18) (BRASSEUR et al, 1999). Isto pode sugerir que esta reação seja mais significativa para a concentração de NO₂ do que a emissão direta por veículos, dado que a variação por uso do solo não é tão intensa quanto a sazonal (PANDEY et al, 2008), análise que deve ser realizada com modelos atmosféricos ou químicos para maior esclarecimento desta hipótese. No estudo de Pandey et al (2008) para Seul, as concentrações médias de 10 anos de NO₂ na estação veicular eram o dobro das observadas na estação de *background* rural. Neste estudo, a diferença foi de cerca de 40%, no verão, entre a estação veicular e de *background* urbano. Isto pode evidenciar as diferenças entre estações de *background* rurais e urbanas, uma vez que, embora ambas possuam grande

representatividade espacial, a urbana está inserida dentro deste contexto, portanto, sofre influência, ainda que indireta, da emissão de poluentes das atividades urbanas (principalmente da circulação de veículos), diferentemente da rural, que só é impactada por estas emissões em condições específicas de transporte de poluentes pela atmosfera (MARTIN et al, 2014).

Em relação ao NO, Pandey et al (2008) calcularam concentrações de NO em uma estação veicular 4 vezes mais altas do que a em uma de *background* rural. Neste estudo, esta diferença foi de 277% no verão (tabela 22c), ou seja, quase três vezes, comparando-se a média de 16 anos entre uma estação veicular e de *background* urbano. Sendo um poluente primário, suas concentrações são muito mais baixas na estação de *background* urbano, mais altas na estação veicular, porém, também alta na estação residencial. Isto pode sugerir maior influência de fontes de NO próximas da estação residencial (figura 30), tais como veículos pesados (como é observado na estação veicular – figura 31).

Diferentemente do esperado, as concentrações de CO da estação comercial são mais baixas do que as observadas nas estações de *background* urbano e residencial (tabela 22d). Sabe-se que o CO é fortemente impactado pelas condições de emissão locais, sendo observadas diferenças marcantes em concentrações em distâncias de poucos quarteirões (WENG e YANG, 2006). Pode-se supor que a direção predominante do vento de S-SE (36% dos dias do ano) e condições de calmaria (30%) influenciem estas baixas concentrações encontradas nesta estação, uma vez que a maior parte da emissão ocorre a noroeste da estação, na avenida Radial Leste (CETESB, 2007). Além disso, para explicar o fato de que as concentrações de CO na estação veicular não são comparativamente tão mais elevadas do que na estação residencial, pode-se argumentar que a mudança na localização do ponto de monitoramento (que a afastou em 45m das fontes emissoras) tenha influenciado estas medições. A tabela 23 (que será discutida brevemente em seguida) mostra que a diferença entre as médias dos dois períodos com localizações diferentes para o CO é a mais alta dentre todos os poluentes, chegando à 101%. Além disso, a estação veicular deste estudo é caracterizada por estar sob significativa influência da circulação não de veículos leves, mas sim de veículos pesados, o que também pode ser observado na tabela 23.

Outro fenômeno ocorrido que pode ser confirmado nesta análise é a maior variabilidade das áreas comerciais. Pode-se ver nas tabelas 21 e 22 que a estação comercial possui alta variabilidade temporal, o que significa que suas concentrações variam mais ao longo do ano comparativamente com estações de outras classificações.

Conforme já discutido na seção 4.3.2 (ciclos sazonais), estas áreas possuem características mistas de uso do solo e de exposição, o que pode estar ligado a esta maior variabilidade temporal dos poluentes. Essa variação foi percebida tanto na escala sazonal quanto na diurna (figuras 36, 37 e 42). A tabela 23 a seguir mostra as médias sazonais da concentração de poluentes na estação veicular (Terminal Pq. D. Pedro II) antes e depois de sua mudança de localização, conforme discutido nas seções 4.3.1 e 4.3.2. Novamente, pode-se notar que a mudança de 50m em relação às fontes emissoras esteve associada às mudanças na concentração dos poluentes (aumento de ozônio e diminuição dos outros poluentes, em especial do NO) e à um aumento na variabilidade temporal de suas médias.

Tabela 23 a-d: Comparação, em porcentagem entre as médias sazonais da concentração de poluentes (MP₁₀, CO, NO e NO₂, respectivamente) na estação Terminal Pq. D. Pedro II representando diferentes classes de uso do solo urbano, para o período 1996-2011:

A) MP₁₀

Localização		Veicular (1996- 2004)	Comercial (2005- 2011)	Dif. uso do solo
Concentração em µgm ⁻³	Verão	42,79	27,63	54%
	Outono	55,27	33,44	65%
	Inverno	74,86	53,69	39%
	Primavera	50,62	34,15	48%
Dif. Sazonalidade		74%	94%	

B) NO₂

Localização		Veicular (1996- 2004)	Comercial (2005- 2011)	Dif. uso do solo
Concentração em ppb	Verão	15,21	9,98	52%
	Outono	16,63	12,58	32%
	Inverno	20,95	15,75	33%
	Primavera	16,90	13,88	21%
Dif. Sazonalidade		37%	57%	

C) NO

Localização		Veicular (1996- 2004)	Comercial (2005- 2011)	Dif. uso do solo
Conc entra	Verão	36,80	11,13	230%
	Outono	42,49	19,99	112%

	Inverno	68,73	40,03	71%
	Primavera	34,55	13,89	148%
Dif. Sazonalidade		98%	260%	

D) CO

Localização		Veicular (1996- 2004)	Comercial (2005- 2011)	Dif. uso do solo
Concentração em ppm	Verão	1,46	0,73	101%
	Outono	1,40	0,82	72%
	Inverno	1,91	1,13	69%
	Primavera	1,35	0,77	74%
Dif. Sazonalidade		41%	55%	

Estes resultados podem ser comparados aos obtidos por Levy et al (2014), onde os autores realizaram medições de poluentes em diversos pontos de monitoramento com diferentes características de uso do solo e também em estações do ano diferentes. Conforme demonstrado na seção 4.3.1 (ciclo diurno), uma distância de aproximadamente 50m é suficiente para se detectar significativa redução em alguns poluentes (principalmente CO e NO), porém, outros poluentes, tais como NO₂ e parte do material particulado (em especial o fino) se mantém relativamente altos a distâncias mais elevadas. Para o ozônio, diversos estudos prévios indicaram que, na escala intraurbana, sua concentração tende a ser mais baixa quanto mais próximo das fontes veiculares (VARDOULAKIS et al, 2005; YUVAL, 2006; ARAIN et al, 2007; PUJADES-RODRÍGUEZ, 2009; LEVY et al, 2014). Temporalmente, períodos com menor atividade urbana também demonstram menor concentração de ozônio, tal como o chamado “efeito de final de semana” (*weekend effect*) que já foi registrado em megacidades como Los Angeles (QIN et al, 2004; GAO, 2007; LEVY et al, 2014).

Como conclusão deste conjunto de dados, verifica-se que a concentração de O₃ na RMSP apresenta, para o período considerado, significativa variação temporal e espacial. Todas as estações apresentam dois máximos anuais, em fevereiro e outubro, sendo que em outubro observam-se as maiores concentrações, associadas aos maiores valores de radiação solar e à menor fração de cobertura por nuvens (MASSAMBANI e ANDRADE, 1994; CHIQUETTO e SILVA, 2010). A variação espacial da concentração de O₃ na RMSP ocorre inversamente à proximidade das fontes de NO_x e COV: as áreas definidas como residenciais e *background* apresentam, em todos os meses do ano, maiores valores da concentração de O₃ troposférico, em relação às áreas comerciais e veiculares. Os

resultados apontam que, no geral, há correlação mais alta entre as estações de mesmo tipo, por exemplo, a estação Santana (comercial) possui maior correlação com as outras estações comerciais, que de fato, é bastante significativa ($r^2=0,95$). A estação São Miguel Paulista (residencial) possui valores muito parecidos de correlação com todos os grupos de estações ($r^2=0,87$ para *background* e 0,88 para residenciais e comerciais) exceto com o grupo de estações veiculares, com o qual possui o índice de correlação mais baixo ($r^2=0,56$). Por outro lado, a estação Congonhas (veicular) possui correlações mais baixas com todos os grupos de estações, em especial com as estações de *background*, que é praticamente nulo ($r^2=0,1$), mas com as estações veiculares, a correlação é mais significativa ($r^2=0,33$). Da mesma forma, a estação Itaquera (*background*) possui menor valor de correlação com o grupo de estações veiculares ($r^2=0,62$), porém, sua correlação com as estações comerciais e residenciais ($r^2=0,89$) é mais significativa do que com as outras estações de *background* ($r^2=0,85$). Isto sugere que, embora em linhas gerais este sistema de classificação explique o comportamento e as concentrações de cada classe de uso do solo, ele não deixa de ser parcialmente baseado em critérios subjetivos que estão sujeitos a interpretações diferentes. O que demonstra que este sistema de classificação, embora eficiente, ainda está sujeito a melhorias e não captura a complexidade das relações entre o uso do solo no entorno dos pontos de monitoramento e as concentrações de ozônio observadas em cada ponto em sua totalidade, podendo ser aprimorado com o uso de imagem de satélites, Sistemas de Informação Geográfica e outras ferramentas e métodos de classificação do uso do solo.

4.4. Simulações no modelo WRF/CHEM – Calibragem e validação

Após os procedimentos com os dados observados nas estações de monitoramento da CETESB descritos nas seções anteriores, chegou-se à conclusão de que o uso e ocupação do solo estão diretamente relacionados com as variações temporais e espaciais na concentração média do ozônio, ainda que a dinâmica destas relações ainda não seja compreendida em sua totalidade. Procedeu-se então para a segunda etapa, na qual as simulações envolvendo diferentes condições de emissão e uso do solo foram realizadas no modelo atmosférico WRF/Chem, para verificar se o modelo reproduz, dentro de seus limites operacionais, as relações que foram encontradas nos dados observados de ozônio e uso do solo.

O primeiro passo foi a instalação e calibração do modelo atmosférico. A instalação foi realizada com a ajuda da equipe técnica da seção de informática da FFLCH e de

professores com experiência no modelo do corpo docente do IAG. Após a instalação do modelo atmosférico, foram realizadas algumas simulações com o objetivo de se testar o funcionamento do WRF/Chem e calibrar as suas simulações. As figuras 43-a e 43-b demonstram dados horários de concentração de CO (a) obtidos da CETESB e a simulação de CO (b) realizada retirando-se a opção DMS (dimetilsulfureto, emitido principalmente pelo fito plâncton).

Figuras 43a (topo) e b (embaixo): Concentrações horárias de CO (a) observadas na estação Terminal Pq, d. Pedro II e (b) simuladas pelo WRF/Chem para o mesmo ponto, de 13/01/2008 a 15/01/2008

Embora existam algumas diferenças entre os dados simulados e observados, nota-se com esta simulação que o modelo atmosférico funcionou adequadamente, assim como o módulo químico, simulando o máximo diurno de CO associado à emissão veicular. A figura 44 abaixo ilustra espacialmente a dispersão de poluentes na área escolhida para esta simulação (entre as latitudes 19° e 28° S e as longitudes 38° e 51° W), onde é possível identificar maiores concentrações de CO pelos tons de cores quentes sobre os municípios mais urbanizados (mais especificamente São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e

Curitiba), onde a emissão de CO é mais significativa devido ao grande volume de veículos automotores, em comparação aos municípios menores.

Figura 44: Identificação de centros urbanos (São Paulo e Rio de Janeiro ao centro) através das plumas de CO, observadas nas cores vermelhas e amarelas, na simulação realizada para o dia 14/01/2008, às 15 horas.

Após estas simulações, adequou-se a resolução espacial do modelo para as simulações na escala intraurbana, com a diminuição na grade de espacial de emissões de 9 km para 1 km, conforme explicado na seção 3.3.1. Os resultados podem ser observados na figura 45. Pode-se perceber que a simulação com grade de emissão de 1 km (linha azul escura) representa mais fielmente as concentrações de ozônio observadas pela CETESB do que a simulação com grade de emissão de 9 km (linha azul clara). A simulação com baixa resolução espacial tende a superestimar as concentrações de ozônio troposférico, dadas as condições atmosféricas do período escolhido. É possível supor que o maior detalhamento na grade de emissão (grade de 1 km) reproduza com maior detalhe espacial as concentrações de NO_x na simulação, que por sua vez são responsáveis por maior consumo de ozônio e, portanto, por concentrações menores em relação às simuladas com a grade mais grosseira de 9 km.

Figuras 45a e b: Valores observados e simulados (com resoluções de 1 e 9 km) de (a) CO e (b) O₃ entre os dias 28/01/2014 a 02/02/2014. Os dados observados referem-se à estação Ibirapuera e os simulados, para o ponto de grade mais próximo à localidade.

4.4.1. Validação do modelo – variáveis meteorológicas e poluentes do ar

Para validação da simulação de controle, utilizou-se de dados provenientes de estações automáticas Ibirapuera, Terminal Pq. D. Pedro II, Pinheiros da CETESB, já descritas anteriormente nas seções 4.2 e 4.3 e também de uma estação que foi implementada posteriormente ao início deste estudo (estação Capão Redondo, a sudoeste do município de São Paulo). A comparação da concentração observada e simulada pelo modelo foi realizada para pontos localizados em áreas relativamente distintas do domínio utilizado, que representassem diferentes graus de urbanização e exposição às fontes de emissão. Estas localidades estão identificadas geograficamente na figura 46.

Figura 46: Localização de pontos no domínio espacial escolhidos para validação do modelo WRF/Chem: Central (preto), Nordeste (verde), Sudoeste (magenta), *background* (azul).

O ponto Central (preto), localizado no centro do domínio, representa uma área central e urbanizada, com alta densidade de emissões. O ponto Nordeste (verde) representa uma região afastada do centro, porém ainda com alta densidade de emissões. O ponto Sudoeste (magenta) representa uma região afastada do centro, com reduzida densidade de emissões, e o ponto *background* (azul), uma área afastada do centro e das emissões, tal como uma estação de *background* urbano. As limitações de escala e distribuição espacial de veículos na representação das emissões no modelo impossibilitaram realizar comparações utilizando os quatro tipos de classificação de uso do solo (veicular, comercial, residencial, *background* urbano) empregados no estudo;

assim, estes pontos foram escolhidos com base apenas na suposição de maiores e menores taxa de emissão local de poluentes de acordo com a localização dos pontos escolhidos no modelo.

A validação do modelo WRF/Chem foi realizada para duas simulações controle com condições diferentes, CTRL1 e CTRL2. A simulação CTRL1 apresenta aumento da resolução espacial da grade do modelo, que passou de 9 para 1 km (seção 3.3). A simulação CTRL2, utilizada na seções 4.5 e 4.6 como controle para os experimentos de sensibilidade, apresenta, além do aumento da resolução espacial como adotado na simulação CTRL1, alguns ajustes no arquivo de emissão utilizado no modelo WRF/Chem, a saber: aumento da quantidade de veículos de 5 para 8 milhões, buscando um número mais próximo da realidade, de acordo com estimativas da CET (CET, 2014), diminuição na proporção caminhões (de 26 para 13% da frota) e alterações na distribuição espacial das emissões (redução de 20% das emissões na Área 2 e 80% fora das Áreas A1 e A2). Mais detalhes a respeito da configuração das simulações podem ser encontrados nas seções 3.3.1 a 3.3.3.

A validação foi feita para as concentrações de O_3 e CO, pela comparação entre os dados simulados pelo modelo WRF/Chem e os observados nas estações da CETESB citadas (figuras 47-50), entre 28 de janeiro e 01 de fevereiro de 2014. Para o poluente ozônio, utilizou-se os dados das estações Terminal Pq. D. Pedro II (localizada próxima ao ponto Central e com alto grau de exposição à poluição), Ibirapuera (comparada ao ponto *background* devido à distância relativa das emissões, e não devido à localização) e Capão Redondo (comparada ao ponto Sudoeste devido à próxima localização, e não a similaridades nas características de emissão). Para o poluente CO, utilizou-se apenas os dados das estações Pinheiros e Ibirapuera, pois até o presente momento não há dados disponíveis para a estação Capão Redondo. Para as variáveis meteorológicas temperatura do ar e velocidade do vento, utilizou-se dados da estação Pinheiros. Além da visualização gráfica entre os dados comparados, foram calculadas algumas estatísticas, como o coeficiente de correlação linear entre as séries temporais horárias observadas nas estações da CETESB e simuladas pelo modelo WRF/CHEM, para as duas simulações controle, a média simples e o desvio padrão para cada série temporal considerada, para o período de 28/01 a 01/02/2014.

De forma geral, pode-se dizer que o modelo WRF/CHEM reproduz, com variados graus de precisão, a variabilidade horária das concentrações de CO, figura 47 e ozônio, figuras 48-50, observadas nas estações da CETESB.

O modelo reproduz a variabilidade horária da concentração dos poluentes CO e O₃ com relativo grau de sucesso (valores estatísticos são apresentados em seguida). Os valores máximos e mínimos ocorrem em períodos similares do dia, com uma ou duas horas de adiantamento. O modelo apresenta tendência de subestimar as concentrações de CO e O₃ em todas as estações da CETESB consideradas, exceto no caso da estação de Capão Redondo (ponto Sudoeste), em que o modelo apresenta relativa superestimação da concentração de O₃.

Para o CO, pode-se ver claramente que as modificações realizadas na simulação CTRL2 resultaram em patamares mais realistas de concentração para o ponto Central (figura 47). Para o O₃, o cenário é, naturalmente, mais complexo, também porque uma maior quantidade de pontos foi avaliada devido aos objetivos deste trabalho. Pode-se perceber que há, no geral, concordância entre os valores simulados e os observados nas estações comparadas, em especial ao se comparar o ponto *background* e o Nordeste com a estação Ibirapuera (figura 49). Como o ponto Nordeste foi escolhido para representar uma segunda área com emissões intensas, considera-se satisfatório que o comportamento do O₃ na estação Ibirapuera seja menos parecido com este ponto do que com o ponto de *background*, representativo de uma área mais afastada das emissões seja mais parecido com o observado na estação Ibirapuera. O ponto Sudoeste apresenta valores simulados da concentração de O₃ similares aos observados na estação Capão Redondo (figura 50), embora possa-se notar que há maior semelhança dos valores observados com os simulados pelo experimento CTRL1 do que com o CTRL2. Fica evidente o desafio de reproduzir com maior grau de precisão as concentrações de ozônio observadas no ponto Central (figura 48), área com intensa emissão de poluentes, devido às complexas reações que ocorrem na atmosfera. Sugere-se que a avaliação dos valores simulados pelo WRF/Chem deva ser em outros estudos realizada para períodos em que a estabilidade termodinâmica da atmosfera seja distinta da considerada aqui, de forma a melhor caracterizar a habilidade do modelo.

A variação diurna da temperatura do ar é reproduzida pelo modelo com bastante precisão, conforme visto na figura 51, sendo que, entretanto, a temperatura máxima simulada não alcança a observada. Por outro lado, a intensidade do vento simulada é bastante distinta da observada, embora seja possível notar a captação do ciclo diurno e horário em que é observado seu valor máximo. A diferença na intensidade do vento deve estar associada à desconsideração do uso do solo de forma mais realista pela versão usada do modelo WRF/Chem. Supõe-se que o acoplamento de um módulo urbano como um

Urban Canopy Model (TEWARI et al, 2007), por exemplo, possa aprimorar estes resultados.

Figura 47: Concentração de CO (ppm) observada nas estações Pinheiros (verde) e Ibirapuera (vermelho) e simulada pelo WRF/Chem para as simulações CTRL1 (linha preta fina) e CTRL2 (linha preta espessa) no ponto Central, para o período de 28/01 a 01/02/2014.

Figura 48: Comparação entre a concentração de O_3 observada nas estações Terminal Pq. D. Pedro II (azul) e Ibirapuera (vermelho) e as simulações CTRL1 (linha preta fina) e CTRL2 (linha preta espessa) no ponto Central, para o período de 28/01-01/02/2014.

Figura 49: Comparação entre a concentração de O_3 observada na estação Ibirapuera (vermelho) e as simulações nos pontos Nordeste (CTRL1-linha verde fina, CTRL2-linha verde espessa) e *background* (CTRL1-linha azul claro fina, CTRL2-linha azul claro espessa). Para o período de 28/01-01/02/2014.

Figura 50: Comparação entre a concentração de O₃ observada na estação Capão Redondo (preto) e a simulação no ponto Sudoeste (CTRL1, linha cinza fina, CTRL2, linha cinza espessa), para o período de 28/01-01/02/2014.

Figura 51: Comparação entre a temperatura do ar (acima) e velocidade do vento (abaixo) observadas na estação Pinheiros (linha preta com marcadores abertos) e as simulações no ponto central (linha cinza com marcadores fechados), para o período de 28/01-01/02/2014.

As tabelas 24 e 25 abaixo mostram a média aritmética, o desvio padrão de cada série temporal analisada e o coeficiente de correlação linear entre os diferentes pontos e cenários. As cores nos quadros indicam as estações e os pontos selecionados para representar o valor simulado comparados, com o azul sendo o mais urbanizado, o amarelo em urbanização moderada e o vermelho, pouco urbanizado. Assim, para ozônio, comparou-se a concentração observada na estação Terminal Pq. D. Pedro II à média da simulação nos pontos Central e Nordeste, a concentração observada na estação Capão Redondo aos valores simulados no ponto Sudoeste e, a concentração observada na estação Ibirapuera aos valores simulados no ponto *background*. Para o CO, não foi possível obter dados para a estação Capão Redondo, portanto, apenas as observações obtidas para as estações Ibirapuera e Terminal Pq. D. Pedro II foram utilizadas. O coeficiente de correlação linear foi calculado entre as séries temporais de dados observados e simulados para se verificar o grau de precisão do modelo. Espera-se que, neste caso, valores de correlação mais altos (e valores de média e desvio padrão mais próximos) sejam encontrados entre estações com grau de urbanização ou localização próximos.

Na tabela 24, percebe-se que para os pontos mais urbanizados do modelo (Central e Nordeste), ambas as simulações controle, CTRL1 e CTRL2, têm média próxima do observado na estação de referência, Terminal Pq. D. Pedro II, com valores de 30,05 e 30,83 ppb no ponto Central (CTRL1 e CTRL2, respectivamente) e 27,72 e 29,64 ppb (CTRL1 e 2) em comparação à 29,18 ppb (Terminal Pq. Dom Pedro II). Para o desvio padrão, houve melhora com a simulação CTRL2, ficando 7 ppb mais próximo do observado. Para o ponto Sudoeste, as simulações também mostram valores próximos do observado na estação Capão Redondo da CETESB, embora a simulação para o experimento CTRL2 tenha mostrado alguma melhora no valor da média e piora no valor do desvio padrão, com 35,79 e 36,93 ppb (CTRL1 e 2) e 37,39 ppb (Capão Redondo). O valor médio da concentração de O₃ simulada no ponto *background* e observada na estação Ibirapuera são bastante próximos, 42,62 e 43,58 ppb, respectivamente.

Para o CO, percebe-se nos quadros 1 e 2 que na simulação CTRL1, os valores de média e desvio padrão simulados nos pontos Central ($0,27 \pm 0,16$ ppm) e Nordeste ($0,31 \pm 0,23$ ppm) estiveram bem diferentes do observado na estação Pinheiros ($0,69 \pm 0,38$ ppm), com expressiva melhora nos resultados da simulação CTRL2 (Central $0,54 \pm 0,43$ ppm e Nordeste $0,53 \pm 0,47$ ppm). A concentração de CO simulada no ponto *background* ($0,15 \pm 0,06$ e $0,16 \pm 0,06$ ppm, CTRL1 e CTRL2, respectivamente) é bastante

distinta da observada na estação Ibirapuera ($0,57 \pm 0,24$ ppm). Conclui-se que, para poluentes veiculares com concentração mais dependente da proximidade de suas fontes, a localização do ponto *background* não é representativa como ocorre para o ozônio, cuja formação ocorre, em média, cerca de duas a três horas a partir das emissões veiculares (BRASSEUR, 1999), portanto, mais próximo do observado em estações afastadas das fontes de emissão. O ponto Sudoeste, conforme esperado, apresentou concentrações intermediárias.

Tabela 24: Média e desvio padrão (dp) das séries temporais horárias simuladas para os experimentos CTRL1 e CTRL2, para os poluentes CO (ppm) e O₃ (ppb) e as variáveis TEMP (temperatura do ar (°C)) e VV (velocidade do vento (m/s)), para o período 28/01-01/02/2014. Em parênteses os valores observados.

Estação	Média CTRL1	dp CTRL1	Média CTRL2	dp CTRL2
O₃_Central	30,05 (29,18)	23,81 (33,95)	30,83 (29,18)	31,52 (33,95)
O₃_Nordeste	27,72 (29,18)	23,84 (33,95)	29,64 (29,18)	29,12 (33,95)
O₃_Sudoeste	35,79 (37,39)	29,03 (29,09)	36,93 (37,39)	31,09 (29,09)
O₃_Background	43,58 (42,62)	29,9 (36,49)	43,72 (42,62)	28,2 (36,49)
CO_Central	0,27 (0,69)	0,16 (0,38)	0,54 (0,69)	0,43 (0,38)
CO_Nordeste	0,31 (0,69)	0,23 (0,38)	0,53 (0,69)	0,47 (0,38)
CO_Sudoeste	0,26	0,16	0,41	0,37
CO_Background	0,15 (0,57)	0,06 (0,24)	0,16 (0,57)	0,06 (0,24)
TEMP	27,44 (28,21)	4,31 (4,51)	-	-
VV	3,37 (1,46)	1,91 (0,43)	-	-

Os dados obtidos no cálculo das correlações entre os dados observados e simulados está demonstrado na tabela 25:

Tabela 25 - BIAS e Coeficiente de correlação linear entre os dados horários de concentração de CO (ppm) e O₃ (ppb) observada nas estações Terminal Pq. D. Pedro II (PQD), Capão Redondo (CAPAO) e Ibirapuera (IBIRA) simulada pelo modelo WRF/Chem, com os experimentos CTRL1 (e CTRL2), para os pontos Central, Nordeste, Sudoeste e *background*; e, entre as variáveis meteorológicas temperatura do ar (TEMP (°C)) e intensidade do vento (VV (ms⁻¹)), para o período 28/01-01/02/2014.

Correlação	O ₃ PQD	O ₃ CAPAO	O ₃ IBIRA	CO PIN	CO IBIRA	TEMP	VV
Central	0,55 (0,41)	0,71 (0,55)	0,69 (0,52)	0,69 (0,69)	0,57 (0,57)	-	-
Nordeste	0,55 (0,41)	0,68 (0,55)	0,65 (0,52)	0,68 (0,69)	0,56 (0,54)	-	-
Sudoeste	0,63 (0,48)	0,82 (0,67)	0,62 (0,62)	0,74 (0,73)	0,52 (0,53)	-	-
Background	0,69 (0,67)	0,8 (0,75)	0,8 (0,72)	-0,16 (-0,09)	-0,22 (-0,20)	-	-
Central						0,94	0,43
BIAS	-12% (-20%)	1% (4%)	25% (22%)	-20% (-20%)	-72% (-75%)	-2%	152%

Analisando a tabela 25, percebe-se que o modelo, no geral, reproduz as séries temporais observadas com boa correlação, sendo que a maioria dos valores de correlação fica entre 0,5 e 0,8. O coeficiente de correlação mais alto para o ozônio é de 0,82, entre o observado na estação Capão Redondo e o ponto sudoeste na simulação CTRL1 (que teve BIAS de apenas 1%), e para o CO, 0,72, entre este mesmo ponto e o observado na estação

Pinheiros. Chama a atenção o BIAS para as variáveis meteorológicas, de -2% para a temperatura e 152% para velocidade do vento.

Para o poluente ozônio, percebe-se que, no geral, as correlações ficam mais altas para os pontos mais afastados das áreas mais urbanizadas do modelo (Central). Os valores mais altos são encontrados quando se correlaciona a estação Ibirapuera com o ponto *background* ($r=0,72$ e $r=0,80$, para CTRL1 e CTRL2, respectivamente), o que indica a habilidade do modelo em simular esse tipo de situação. A estação Terminal Pq. D. Pedro II apresenta os menores valores de correlação com os pontos do modelo, o que indica possivelmente a dificuldade de se simular com precisão a concentração de O_3 em áreas urbanas caracterizadas por intensa emissão de precursores. Esta dificuldade pode ser parcialmente explicada pela relativamente limitada resolução espacial usada nas simulações, ainda que neste trabalho a grade de emissão apresente resolução espacial relativamente alta (1 km). Nota-se também que, para o experimento CTRL1, a estação Capão Redondo apresenta alta correlação linear com o ponto Sudoeste, de 0,82, o que não é observado para o experimento CTRL2, cujo valor de correlação é igual a 0,67. Nota-se a diminuição dos valores do coeficiente de correlação linear entre as estações e os pontos escolhidos no domínio espacial ao se comparar os resultados obtidos para os experimentos controle CTRL1 e CTRL2, embora ainda variem entre 0,4 e 0,7. O cálculo do BIAS revelou boa performance, com erros de ± 1 a 25%, com subestimação em áreas densamente urbanizadas e superestimação em áreas periféricas.

Para o CO, os índices de correlação mantiveram-se, em todos os casos, entre 0,5 e 0,6. As correlações de CO com a estação Pinheiros (área urbanizada) foram mais altas do que as observadas entre as séries temporais de ozônio e a estação urbanizada de referência, Terminal Pq. D. Pedro II. Os valores dos coeficientes de correlação mantiveram-se em patamares parecidos quando os resultados para os experimentos CTRL1 e CTRL2 foram comparados. O cálculo do BIAS demonstrou que o CO simulado apresentou relativamente pouco erro no ponto Central (cerca de -20%), porém, no ponto *background*, o erro está em -72 a -75%.

Em relação às variáveis meteorológicas, a temperatura do ar simulada pelo WRF/Chen apresentou índice de correlação de 0,94 em relação ao observado na estação Pinheiros para o período de estudo, o que sugere que a radiação solar em superfície, importante componente na formação do ozônio, também tenha sido bem simulada. A intensidade do vento, no entanto, foi superestimada pelo modelo, indicando sua dificuldade em estimar o vento em situações de calmaria, próximo à superfície, o que já

foi discutido anteriormente por Silva Junior (2013) e Zhang et al (2009). Tomou-se o cuidado para não incluir as bordas do domínio nas imagens analisadas, de forma que esta superestimação não pode ser atribuída às bordas do modelo. Pode-se considerar que o expressivo aquecimento observado no continente neste período (CPTEC/INPE, 2014) possa ter induzido uma circulação de brisa marítima mais intensa; provavelmente, a utilização de dois domínios poderia resultar em melhor representação da circulação atmosférica nas simulações.

Os resultados obtidos pela validação do modelo foram considerados satisfatórios para a realização do objetivo do estudo proposto, que está associado ao impacto na concentração de ozônio advindo de diferentes tipos de uso do solo e de diferentes condições de emissão de poluentes na RMSP.

Apesar da diminuição dos índices de correlação para a simulação CTRL2, foi detectada a melhoria na reprodução dos valores médios e do desvio padrão, em especial para os pontos localizados em áreas mais urbanizadas do domínio. Em relação ao BIAS, apesar da diferença nos coeficientes de correlação e desvio entre as simulações CTRL1 e CTRL2 (utilizadas neste estudo), esta análise demonstrou que não houve mudança drástica na performance geral do modelo entre estas duas simulações; para o ozônio, a maior queda de performance ocorreu no ponto Central (de -12 para -20%), havendo inclusive melhora da performance na simulação CTRL2 no ponto de *background* (25% para 22%). Chamam a atenção também a boa performance em áreas suburbanas, representadas pelo ponto sudoeste, com BIAS de 1% na simulação CTRL 1 e 4% na simulação CTRL2, demonstrando que estes foram os locais melhor representados pelo modelo.

Estes aspectos ilustram o desafio de se realizar boas simulações em condições mais realistas de uso e ocupação do solo e circulação de veículos que constituíram os objetivos de consideração das simulações CTRL1 e CTRL2 (utilizada nos cenários de sensibilidade), especialmente em áreas densamente urbanizadas, para o poluente ozônio, e em áreas periféricas, para o poluente CO. De qualquer forma, a melhora na média e desvio padrão indicam que este tipo de procedimento tem potencial para aprimorar a habilidade do modelo.

4.5. Identificação da circulação de brisa (marítima e continental)

Ao se investigar as razões que levaram à dispersão espacial de ozônio nos diferentes experimentos realizados, fez-se necessário verificar a evolução temporal horária da direção do vento. Essa análise permitiu identificar horários nos quais a circulação de brisa marítima e continental atua de forma marcada, conforme ilustrado na figura 52.

a)

b)

Figura 52: Intensidade e direção do vento simuladas no experimento CTRL, nos seguintes pontos dentro do município de São Paulo (a) latitude $-23,7^{\circ}$ S, longitude $-46,7^{\circ}$ W (zona sul) e (b) latitude $-23,4^{\circ}$ S, longitude $-46,7^{\circ}$ W (zona norte), evidenciando os horários de brisa marítima (vento de direção sudeste) e continental (vento de direção norte-noroeste), no período 28/01-01/02/2014.

A partir da análise da direção do vento, identificou-se os horários predominantes das brisas marítima e continental (vento de direção sudeste identificando a brisa marítima e de norte-noroeste, a continental). Pode-se ver na figura 53 que, no ponto localizado na zona sul (a), a componente de sudeste é mais presente, e no ponto localizado na zona norte (b), a noroeste. Conforme explicado na seção 3.4, utilizou-se esta figura para identificar os horários predominantes de brisa continental e marítima, para a composição da média espacial dos campos de concentração de ozônio demonstrado nas 54 e 55 demonstradas em seguida. Os horários das 13 às 24 horas foram considerados como representativo de brisa marítima e os de 01 às 12 horas como representativo da brisa continental.

Os campos médios de vento e da concentração de ozônio, no período 29/01-01/02/2014, ilustrados nas figuras 54 e 55, indicam respectivamente a situação predominante nos períodos de brisa marítima e continental, para o experimento CTRL.

Figura 53: Concentração média de ozônio (ppb) e intensidade e direção do vento (m/s), no período de 29/01 a 01/02/2014, nos horários de 13-24 horas, representando a predominância da circulação de brisa marítima

Figura 54: Concentração média de ozônio (ppb) e intensidade e direção do vento (m/s) no período de 29/01-01/02/2014, nos horários das 01-12 horas, representando a predominância da circulação de brisa continental

Na figura 54, é possível verificar que as maiores concentrações de ozônio no domínio ocorrem em duas regiões. Uma delas está localizada próxima ao centro do município de São Paulo, com concentração média para o período de 55 ppb ($110 \mu\text{gm}^{-3}$), representada pela cor laranja. A outra, uma pluma de alta concentração de ozônio a oeste da RMSP (em especial à sul-sudoeste), onde a concentração média para o período excede os 64 ppb ($128 \mu\text{gm}^{-3}$), representada pelo tom vermelho escuro. É interessante notar que estas áreas com maior concentração “se conectam” por uma faixa de concentração média entre 49-52 ppb ($98-104 \mu\text{gm}^{-3}$) sobre o município de Osasco, representada pela cor amarela. Acredita-se que o excesso de ozônio esteja associado à intensa emissão de precursores na área mais densamente urbanizada da RMSP, que seria transportada entre 13 e 24 horas para oeste pela ação da brisa marítima., assim como os precursores emitidos na região da baixada santista. Além do transporte direto de precursores e ozônio pela brisa marítima, há que se considerar também o transporte noturno de poluentes emitidos na

RMSP para sul pela ação da brisa continental à noite, e trazidos de volta para a baixada santista e outras regiões a sul da RMSP durante a tarde pela brisa marítima, ocasionando a recirculação de poluentes emitidos na RMSP (SILVA, 2013). Durante os horários de brisa marítima, nota-se também baixa concentração de ozônio na região sudeste do domínio, em especial no ABC paulista, provavelmente associado ao transporte de ar de regiões litorâneas sem emissão para essas áreas.

Durante os horários de brisa noturna, 01-12 horas, figura 54, predomina menor intensidade média do vento no centro do domínio, enquanto que durante os horários de brisa marítima, o vento nesta área é mais intenso (figura 53). Pode-se perceber que, durante os horários de predominância da brisa continental, a menor concentração média de ozônio ocorre na região central e oeste do domínio, juntamente com a região de maior estagnação, com concentrações médias variando entre 18-26 ppb ($36-52 \mu\text{gm}^{-3}$). Pode-se supor que a intensa emissão de precursores nesta região, associada à situação de maior estagnação do ar, propicie o consumo do ozônio nesta região. Em outras localidades periféricas onde há menor estagnação do ar, pode-se notar concentrações mais altas, com concentrações médias variando entre 36-42 ppb ($62-84 \mu\text{gm}^{-3}$).

4.6. Resultados das simulações em cada cenário proposto

Esta seção contém os resultados das simulações realizadas, bem como uma discussão dos mesmos, com as alterações temporais e espaciais que foram detectadas e avaliadas para cada cenário proposto no estudo (descritos com maior detalhe na seção 3.3.3). Para melhor referenciar alguns trechos da discussão, um mapa contendo os 39 municípios da RMSP com a divisão política pode ser visto no anexo 1.

4.6.1. Cenário A

Neste cenário, não foi alterada a emissão antropogênica. Foi realizada a substituição do fator de uso do solo em toda a mancha urbana na RMSP, de “urbano e área construída” para “floresta mista”, conforme indicado na seção 3.3.3.1, e embora tenha-se mantido as emissões antropogênicas sem alteração, um aumento das emissões biogênicas é esperado (será visto mais adiante nesta seção). Como esperado, uma região de floresta possui diversos atributos ambientais diferentes de áreas urbanas, tais como maior umidade do ar, menor absorção de calor pela superfície, maior infiltração da água no solo e diferentes propriedades de atrito com o ar. Além disso, é importante notar que “a floresta mista” do modelo utilizado representa uma mescla de tipos de vegetação tropical, temperada e gramíneas, com variados graus de densidade. Por esta razão, neste teste de sensibilidade foram percebidas significativas alterações nas propriedades físicas dos atributos atmosféricos, como pode ser visto nas figuras 55 e 56. Por conta destes atributos, a diferença da temperatura média do ar simulada no cenário A e no experimento CTRL indica resfriamento do ar, concomitantemente a um significativo aumento na umidade relativa do ar. Sugere-se que diminuição da temperatura no cenário A esteja associada ao aumento da fração de vegetação (devido ao aumento de umidade no ar e ao maior calor específico da água), o que não ocorre no caso em que a superfície é coberta por áreas construídas, tal como discutem Oke (1987) e Lombardo (1985) ao observarem alterações nas variáveis atmosféricas em áreas construídas, e Freitas (2003) e Carfan (2011) ao realizarem trabalhos com modelagem atmosférica que incluem comparações entre superfícies naturais e urbanas.

O decréscimo médio, para os quatro dias de simulação, da temperatura do ar próximo à superfície, chega a 2,7 °C, a oeste da região central, enquanto que o aumento da umidade relativa chega a 18%, também no setor oeste. Tanto a diminuição da

temperatura do ar quanto o aumento da umidade relativa apresentam um padrão médio com valores mais intensos na direção noroeste do domínio espacial, o que sugere o transporte do ar com as condições atmosféricas assumidas após a alteração da superfície para o noroeste, direção predominante da brisa marítima diurna, como observado na figura 57, e de certa forma, acompanhando a calha do rio Tietê, limitando-se às porções mais baixas do terreno. É interessante notar como a diferença observada na umidade relativa do ar possui o contorno exato da representação da mancha urbana da RMSP no arquivo de entrada do modelo WRF/Chem, evidenciando os impactos dos diferentes atributos de superfície nas camadas baixas da atmosfera ao se realizar esta simulação.

Figura 55: Diferença média entre a temperatura do ar (°C), simulada nos cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas brancas

Figura 56: Diferença média entre a umidade relativa do ar (%) simulada nos cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas brancas

Em relação às modificações na circulação atmosférica entre ambos os cenários, A e CTRL, foi calculada também a mudança na magnitude do vento.

Figura 57: Diferença média da magnitude do vento (m.s^{-1}) entre os cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas brancas

Percebe-se que há aumento da intensidade do vento a noroeste (até 1m.s^{-1}) e a sudeste (até $0,6\text{m.s}^{-1}$) do município de São Paulo. Ocorre diminuição da intensidade do vento, em até $-0,6\text{m.s}^{-1}$, em uma faixa extensa que vai do extremo sul do município de São Paulo até áreas a norte/nordeste da RMSP, nos limites do domínio utilizado. A alteração na magnitude do vento pode estar associada à diferentes condições de atrito e/ou a diferentes condições termodinâmicas impostas pela superfície florestada. O coeficiente de atrito (Z_0) considerado pelo modelo é moderado em áreas urbanas devido à maior irregularidade da superfície urbana em comparação com o valor para a representação da floresta mista, cujo dossel pode apresentar maior regularidade, ou devido à existência de áreas com gramíneas. A tabela demonstra a diferença entre o coeficiente de atrito nos três tipos de uso do solo utilizados neste estudo.

Tabela 26: Comparação entre os coeficientes de atrito mínimos e máximos para as classes de uso do solo urbana e de floresta inseridas nos cenários A, C3 (floresta mista) e E (floresta perene latifoliada)

Classe de uso do solo	$Z_{0\min}$	$Z_{0\max}$
Urbano e área construída	0,5	0,5
Floresta Mista	0,2	0,5
Floresta Perene Tropical	0,5	0,5

Em relação à distribuição espacial média de ozônio, também foram simuladas alterações em relação à simulação CTRL, conforme visto na figura 58:

Figura 58: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

O impacto simulado na concentração do O_3 troposférico com a alteração do uso do solo, substituindo o uso urbano por floresta mista, indica um padrão ligeiramente espacial distinto do observado para as variáveis termodinâmicas. Apresenta diminuição de até 2ppb ($4\mu\text{gm}^{-3}$), em algumas áreas do centro, e de até 6ppb ($12\mu\text{gm}^{-3}$), em uma faixa relativamente estreita que se estende a noroeste do centro da RMSP (cor azul escura); contudo, apresenta aumento em áreas mais amplas em setores adjacentes, a oeste da RMSP, até 3ppb ($6\mu\text{gm}^{-3}$) e, em especial, a norte da RMSP, com aumento de até 5ppb ($10\mu\text{gm}^{-3}$) (cor vermelha). As alterações mais significativas são observadas a noroeste e norte da área alterada, sugerindo, assim como para as variáveis meteorológicas, que o transporte do ar alterado para o noroeste pela brisa marítima, com componente sudeste, tem importância na distribuição média de O_3 . Estas alterações observadas na concentração de O_3 podem estar associadas tanto à aspectos físicos, tais como modificações nas propriedades de atrito ao se modificar o uso do solo, quanto dinâmicos, devido à mudança nos atributos termodinâmicos (figuras 55 e 56), e, à interação com a circulação de brisa marítima, ou químicos, devido à emissão de COV biogênicos pela vegetação da floresta (que será apresentada na figura 62).

Ao se separar os impactos nos períodos diurno e noturno, uma vez que a variabilidade do ozônio na escala diurna é fortemente influenciada pela disponibilidade de radiação solar, verifica-se que o aumento de ozônio no cenário A ocorre principalmente durante o dia. As médias para os períodos diurno e noturno é demonstrada na figura 59.

Figura 59: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos A e CTRL, das 06-17 horas (a/esquerda), e das 18-05 horas (b/direita), no período 29/01-01/02/2014. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.

O aumento de ozônio pode ser visto também ao se traçar um perfil vertical para o ozônio em horários específicos do dia e da noite, como visto nas figuras 60 e 61.

Figura 60: perfil vertical de ozônio simulado para as 14 horas do dia 30/01/2014 nos cenários CTRL (esquerda) e A (direita). O ponto escolhido é fixo na longitude 46,8° W, com variação latitudinal (eixo y). A altitude é expressa nos níveis de altitude do modelo (eixo y), com o limite de 6 KM demonstrado na figura no topo à esquerda

Pode-se notar uma área maior de concentração de ozônio no cenário A em superfície (representada pela cor vermelha escura), próxima das latitudes 23,5° S e 24,4° S, e também próximo de 23,9° S, e se estende até a média troposfera (cerca de 3 a 4 quilômetros de altitude) em relação ao cenário CTRL (com maior predominância da cor amarela nesta região, indicando menores concentrações em relação ao cenário A). Nota-se também no cenário CTRL, com a área urbanizada, a maior expansão vertical da coluna de ozônio, em oposição ao cenário A, com área florestada, provavelmente devido à maior expansão da camada limite devido ao aquecimento gerado pela urbanização (figura 55). À noite, observam-se também algumas diferenças, como visto na figura 61.

Figura 61: perfil vertical de ozônio simulado para as 22 horas do dia 30/01/2014 nos cenários CTRL (esquerda) e A (direita). O ponto escolhido é fixo na longitude 46,8° W, com variação latitudinal (eixo y). A altitude é expressa nos níveis de altitude do modelo (eixo y), com o limite de 6 KM demonstrado na figura no topo à esquerda.

À noite, não se observa uma diferença espacial tão expressiva em relação à observada durante o dia, mas pode-se perceber que a concentração de ozônio próxima à superfície é ligeiramente menor no cenário A; esta diferença, porém, não se expande verticalmente como durante o dia (figura 60). A camada de ozônio associada às atividades antropogênicas é muito menos profunda à noite (atingindo cerca de 1 a 1,5 quilômetros),

com cerca de um terço da altitude observada durante o dia, decorrente do resfriamento noturno e consequente diminuição da camada limite neste período. A altura da coluna de ozônio também foi simulada ligeiramente menor no cenário A (direita) em relação ao cenário CTRL (esquerda), provavelmente decorrente das menores temperaturas simuladas nas áreas florestadas.

Em relação às alterações advindas dos compostos biogênicos, sabe-se que o isopreno é um dos compostos emitidos pela vegetação mais reativos para a formação do ozônio (SHARKEY e LORETO, 1993, WANG et al, 2008). O processo químico pelo qual ele influencia as concentrações de O_3 é similar ao efeito dos COV antropogênicos (conforme explicado na seção 1.2.1), ou seja, pela oxidação do NO, que é transformado em NO_2 , gerando mais disponibilidade deste precursor do ozônio, e, consequentemente, mais formação de ozônio (reações 13 a 17). Da mesma forma, ao se transformar o NO da atmosfera em NO_2 , pode-se aumentar indiretamente o ozônio pela diminuição do consumo de ozônio pelo NO.

O isopreno possui um ciclo diurno associado à disponibilidade de luz e temperatura ambientes, com maior emissão em períodos quentes e ensolarados, tanto na escala diurna quanto na sazonal (SHARKEY e LORETO, 1993). Além disso, as espécies vegetais que emitem mais intensamente este composto são as tropicais de vegetação densa (YOKOUCHI, 1994; WANG et al, 2008), comumente encontradas na região de estudo. Uma melhor definição da emissão deste composto nas simulações do modelo atmosférico WRF poderia ser simulada com o uso do módulo MEGAN (*Model of Emission of Gases and Aerosols from Nature*, apresentado no estudo de Guenther et al, 2006). Para este estudo, que foca mais nas emissões antropogênicas, a emissão padrão de compostos biogênicos do WRF/Chem foi utilizada.

As figuras 62 a e 62 b apresentam a concentração média de isopreno nos cenários CTRL e A para o período estudado.

Figura 62 a e b: Concentração média de isopreno (ppb) nos cenários (a) CTRL e (b) A, para o período 29/01-01/02/2014

Pode-se notar concentrações mais altas de isopreno em regiões florestadas nas bordas do domínio utilizado em ambos os cenários, e no cenário A (direita), sobre toda a mancha urbana da RMSP, transformada em floresta mista, uma classe de uso do solo do modelo constituída por uma mistura de diversas espécies vegetais, de diversos biomas diferentes, que incluem também gramíneas. Além disso, nota-se que há uma propagação média do isopreno para norte da RMSP (representada pelas cores roxo escuro e azul escuro). Curiosamente, este transporte de isopreno ocorre em direção a regiões florestadas da Serra da Cantareira, provavelmente em função da circulação de brisa marítima. Assim, toda a região que inclui o norte do município de São Paulo e parte do município de Guarulhos (e outros) a norte de São Paulo apresentam concentrações médias de isopreno mais altas. Pode-se notar na figura 62b que essa região de certa forma coincide com a região onde há aumento de ozônio na figura 59a. Em relação ao transporte para noroeste, supõe-se que a menor concentração de ozônio esteja associada a outros fatores, como a maior velocidade do vento (e o excesso de NO, explicado adiante nesta seção).

Estas modificações físicas, termodinâmicas e de atrito, podem estar associadas ao acúmulo de O_3 a norte da RMSP (figuras 58 e 59a), quando assumimos o transporte dos poluentes precursores advindos tanto de fontes veiculares quanto de compostos biogênicos. Da mesma forma, as menores concentrações de ozônio numa faixa estreita a noroeste da RMSP (figura 59b) pode estar associada à maior velocidade do vento (até 1ms^{-1}), localizada nesta mesma área neste experimento, influenciando, por exemplo, a

maior dispersão do ozônio exatamente nesta região (figuras 57 e 59b), ou então, ao excesso de NO, apresentado na figura 63a. A diferença média total dos poluentes precursores entre os cenários A e CTRL é apresentada nesta figura

Figura 63:Diferença média de (a) NO (ppb) e (b) CO (ppm) entre os cenários A e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014

O excesso de NO e CO a noroeste da área central da RMSP pode estar associado a uma alteração na magnitude da brisa marítima. Devido à atuação da brisa marítima neste período (apresentada na seção anterior), a alteração da magnitude do vento pode ter tido papel preponderante na observação destes impactos, pois ventos de sudeste menos intensos sobre o centro da RMSP ocasionariam o acúmulo destes poluentes primários na área central, que depois, poderiam ser dispersados para oeste, devido ao aumento da intensidade do vento nessa região durante a atuação da brisa marítima. Ou então, pode-se supor que a menor intensidade do vento sobre o centro não seja eficiente para transportar os poluentes para distâncias maiores, sendo acumulados relativamente próximos, a noroeste, no sentido da brisa marítima.

É interessante notar como o padrão espacial de aumento dos poluentes primários, NO e CO, neste cenário A, é distinto do observado para o ozônio (figura 58). Enquanto que o aumento de ozônio ocorre a oeste/sudoeste e norte da região alterada da RMSP, com diminuição em uma faixa a noroeste, os poluentes primários mostram aumento em uma faixa relativamente estreita, que se estende do centro (na região onde há diminuição da magnitude do vento) até a região noroeste, coincidindo com a região onde há

decréscimo de ozônio. A maior concentração dos poluentes precursores no centro pode estar relacionada à menor intensidade do vento nesta região (figura 57), e, à noroeste, pode estar associada à diminuição de ozônio, devido ao consumo de ozônio pelo NO (figura 63). A topografia, observada na figura 66, parece ter um papel importante na determinação da dinâmica espacial tanto dos atributos atmosféricos quanto dos poluentes do ar neste cenário. Pode-se supor que, na ausência de alterações antropogênicas na superfície, a topografia exerce um papel mais determinante no escoamento atmosférico, o que influencia a distribuição espacial dos poluentes.

Em vista de que a distribuição espacial das concentrações de ozônio ocorre também em função dos poluentes precursores (que são alterados de forma mais direta em função das emissões), nos próximos cenários a alteração na concentração dos poluentes primários será apresentada antes das alterações no ozônio.

4.6.2. Cenário B

Enquanto que no cenário A a modificação foi realizada no uso do solo, no cenário B, optou-se por manter o uso do solo e retirar as emissões veiculares simuladas no estudo em uma área significativamente ampla dentro do domínio considerado, a Área 2 que compreende praticamente toda a mancha urbana da RMSP. A emissão de poluentes veiculares foi mantida apenas em alguns municípios periféricos ou nas rodovias do entorno, conforme visto na figura 19. Conforme explicado naquela seção e explicitado na tabela 17, para evitar o acúmulo de emissões nas áreas periféricas, o número de veículos no domínio todo foi alterado de 8 para 2 milhões, resultando em uma redução de 24% em relação às mesmas áreas do cenário CTRL (caso os 8 milhões tivessem sido mantidos, eles iriam aumentar demasiadamente a emissão nas áreas restantes, pois seriam alocados nela, uma vez que as emissões em toda a Área 2 foi retirada). Como resultado destas alterações, pode-se perceber sensível diminuição na concentração de poluentes primários, como apresentado na figura 64:

Figura 64: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários B e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Em relação ao CO (esquerda), nota-se que a retirada das emissões no cenário B resulta em redução de sua concentração média em até 0,5ppm. Apesar da diferença média do CO apresentar um padrão parecido com a do NO (direita), nota-se maior variabilidade

espacial, provavelmente devido ao fato deste ser um poluente mais estável e menos reativo do que o NO. Observa-se diminuição da concentração de NO de até 14ppb, ou $17\mu\text{gm}^{-3}$ na Área 2, da qual a emissão foi retirada. Conforme será visto adiante, supõe-se que a retirada da grande disponibilidade de precursores em uma região ampla neste cenário, juntamente com outros fatores, tenha influenciado a distribuição espacial do aumento e diminuição das concentrações de ozônio. Pode-se notar que na região sudeste de São Paulo (incluindo os municípios do ABC Paulista), ocorre uma diminuição de NO menos intensa em comparação às regiões do centro e oeste da RMSP.

Interação com a Circulação de Brisa

No cenário B, em decorrência da área alterada ser muito ampla dentro do domínio, ocorrem modificações das concentrações de ozônio em diversas áreas do domínio. Em vista da importância da disponibilidade de radiação solar para formação do ozônio, e da identificação da circulação de brisa marítima observada na seção anterior, buscou-se estudar a evolução horária média da diferença entre a concentração de ozônio simulada nos experimentos B e CTRL, entre 29/01 e 02/02/2014. Estes resultados, juntamente com a direção e intensidade do vento (que não apresenta alteração entre CTRL e o cenário B), podem ser vistos na figura 65 na forma de um quadro contendo as alterações médias hora-a-hora ao longo do dia.

Figura 65: Evolução horária média da diferença da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos B e CTRL, juntamente com direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, iniciando às 10 horas (no topo, à esquerda). A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas

Primeiramente, nota-se que, nos horários das 11 às 18 horas, ocorre diminuição de ozônio no cenário B devido à retirada das emissões na Área 2; pois há menor disponibilidade de poluentes precursores para formar o ozônio durante o dia em comparação ao cenário CTRL. Das 11 às 13 horas, a direção predominante do vento de nordeste sobre uma ampla área do domínio, incluindo o centro e sul da RMSP, faz com que a área na qual ocorre diminuição de ozônio (de 20 ppb ou $40 \mu\text{gm}^{-3}$) se expanda para sul/sudoeste. A partir das 13 horas, inicia-se a mudança no regime de brisa, que passa de continental para marítima. Das 13 às 15 horas, ocorre a redução mais intensa, transportada para toda a porção oeste do domínio, que chega até 55 ppb ($110 \mu\text{gm}^{-3}$) nestes horários. Esta redução intensa provavelmente se deve à falta da disponibilidade de precursores nestes horários caracterizados por alta insolação, ao contrário do que ocorre no cenário CTRL. Das 14 às 18 horas, a componente de leste/sudeste se intensifica, espalhando o ar com menos ozônio para todo o setor oeste da RMSP (sudoeste, oeste e noroeste, nesta ordem cronológica). A partir das 18 horas, com a predominância da brisa marítima, a pluma com diminuição de ozônio vai sendo transportada cada vez mais para noroeste, enquanto que no centro, nota-se um progressivo aumento de ozônio neste cenário. Este aumento pode ser atribuído à ausência de NO_x e COV que poderiam consumir o ozônio sobre o centro da mancha urbana à noite (ver adiante as reações 20 a 22). No entanto, na ausência destes compostos, o ozônio formado pela emissão nas regiões periféricas e nas estradas ao redor da RMSP (as únicas áreas com emissão no domínio neste cenário) tende

a se acumular no centro, processo no qual a circulação local de brisa tem relevância nesta simulação. A topografia foi incluída no horário das 19 para mostrar possíveis interações desta com a dispersão de ozônio, embora neste cenário, não se observa nenhuma interferência facilmente reconhecível em uma primeira análise (ao contrário de outros cenários, como será visto mais adiante). Às 21 horas, a pluma com diminuição de ozônio que havia sido formada durante o dia se afasta completamente da RMSP, atingindo localidades a noroeste, seguindo na direção do município de Jundiaí e da Região Metropolitana de Campinas, enquanto que no centro da RMSP, há intensificação do aumento de ozônio. Das 22 horas até 01 hora da madrugada, a brisa, ainda com componente SE, transporta o excesso de ozônio (25 ppb ou $50 \mu\text{gm}^{-3}$) também para noroeste. Por volta deste horário, ocorre a mudança de direção do vento, intensificando gradativamente seu componente de nordeste, conforme a circulação de brisa continental se intensifica. Assim, a pluma com aumento de ozônio, de até 20 ppb ($40 \mu\text{gm}^{-3}$), passa a ser gradualmente transportada para oeste e sul ao longo da madrugada e até as 9 h da manhã, quando a componente norte é bastante marcada. A partir das 10 da manhã, no entanto, já se observa novamente diminuição de ozônio no centro do domínio, por se tratar de um horário em que, já há maior disponibilidade de radiação solar, porém baixa disponibilidade de poluentes precursores no cenário B devido à retirada de emissões dentro da Área 2, em comparação ao cenário de CTRL, onde há disponibilidade tanto de radiação solar como de precursores. Observa-se neste horário ainda a presença residual da pluma de aumento noturna de ozônio sobre algumas áreas próximas ao centro, ao passo que a maior parte das áreas centrais já mostram diminuição, marcando a transição entre o aumento noturno e a diminuição diurna de ozônio.

No anexo 6, apresenta-se a interação das concentrações de NO com a circulação de brisa marítima, da mesma forma que na figura 65 para o ozônio. Nota-se que, no cenário B, ocorre déficit de NO em relação à simulação CTRL em todos os horários do dia, em especial durante a manhã, quando este déficit de NO é transportado para o sul, da mesma forma como é observado com o aumento de ozônio. A partir da análise do anexo 6, supõe-se que nos outros cenários, o comportamento do NO seja parecido e de certa forma, inversamente proporcional ao ozônio no espaço (com regiões apresentando déficit de NO potencialmente apresentando excesso de ozônio, em um domínio densamente urbanizado e com emissões muito significativas, características da região estudada). Portanto, em vista do tamanho do trabalho, figuras relativas ao comportamento do NO na escala diurna como o anexo 6 não serão apresentadas para outros cenários, pensando-se

que este comportamento será parecido com o observado no cenário B, porém em menor intensidade devido às características dos outros cenários.

Uma vez que a variabilidade temporal do ozônio em diversas escalas temporais, e em especial a diurna, é fortemente influenciada pela disponibilidade de radiação solar na região de estudo (CHIQUELTO e SILVA, 2010), julgou-se adequado avaliar as médias não somente para o período todo, mas também separando-se os períodos diurnos e noturnos. Foram também calculadas as diferenças entre as simulações B e CTRL para os estes períodos, ilustradas nas Figuras 66 e 67.

Figura 66: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos B e CTRL, das 06 às 17 horas, no período 29/01-01/02/2014. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Durante o dia, das 06 às 17 horas, a significativa ausência de emissão de precursores (figura 64) impacta a concentração de ozônio, criando um déficit de até 24ppb, ou $48\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, observado principalmente no centro e em áreas a sudoeste em relação ao cenário de controle. Este padrão espacial provavelmente está associado à circulação da brisa continental durante diversas horas do dia, juntamente à baixa disponibilidade de precursores para formação de ozônio na presença de radiação solar (figura 64 e figura 65-

horários das 11 às 18 horas). À noite, no entanto, o padrão espacial é bastante distinto do observado durante o dia, como pode ser visto na figura 67.

Figura 67: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos B e CTRL, das 18 às 05 horas, no período 29/01-01/02/2014. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

À noite, na ausência de radiação solar, ocorre aumento de ozônio (de até 18ppb ou $36\mu\text{g m}^{-3}$) no centro da RMSP. As áreas com concentração relativamente alta à noroeste do domínio devem estar associadas ao transporte do excesso de ozônio da Área 2 pela circulação da brisa marítima no início da noite, com ventos com direção predominante de sudeste (figura 65, horários das 22-07 horas). Além disso, sugere-se que a ausência de radiação solar não é a única razão pela qual se verifica redução das concentrações ozônio durante a noite na RMSP, pois, ao se retirar os poluentes que consomem o ozônio (NO_x e COV), como neste experimento B, notou-se aumento deste poluente.

Durante o dia, o oxidante mais eficiente da atmosfera é o radical hidroxila (OH). À noite, na ausência de radiação solar, outro oxidante, o nitrato (NO_3), é gerado pela reação entre o NO_2 e o ozônio (Salisbury et al, 2001).

Os radicais NO_3 reagem posteriormente com o NO_2 , estabelecendo equilíbrio químico com o N_2O_5 :

O N_2O_5 reage com a água presente em aerossóis e forma ácido nítrico:

Desta forma, supõe-se que, na retirada de poluentes veiculares como os NO_x , as reações 20-22 acima diminuem, ocorrendo então aumento de ozônio à noite.

No entanto, quando se considera o resultado do período todo de simulação, ocorre tanto aumento como redução de ozônio, dependendo da região considerada dentro do domínio. A diferença média da concentração de ozônio entre os cenários B e CTRL para o período estudado é demonstrada na figura 68:

Figura 68: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários B e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Comparando as diferenças médias da concentração de ozônio (figura 68) com a diferença média da concentração de NO (figura 64), ficam evidentes as diferenças entre

estes dois poluentes, sendo o ozônio um poluente secundário com tempo de formação mais longo e que pode ser transportado à longas distâncias das áreas de emissão, e o NO, um poluente primário e com tempo de vida mais curto na atmosfera, ocorrendo de forma muito mais linear e limitada espacialmente em comparação com as alterações verificadas para o ozônio.

Em relação à figura 68, observa-se aumento de O₃ em grande parte da área alterada (Área 2, interior do quadrado branco) a leste do centro de São Paulo, principalmente a sudeste, na região do ABC paulista, onde se verificam os maiores valores (5ppb ou 10μg.m⁻³). Este aumento de O₃ tem magnitude semelhante à diminuição ocorrida no setor a sudoeste do domínio (6ppb ou 12μgm⁻³). No centro de São Paulo, observa-se uma região de transição entre aumento e redução das concentrações de ozônio quando comparados os experimentos B e CTRL, com aumento da concentração a leste-sudeste e redução moderada das concentrações de ozônio à norte-noroeste. Com base nas figuras apresentadas anteriormente para este cenário, sugere-se que este padrão espacial observado na figura 68 esteja associado à redução ampla da disponibilidade de precursores (figura 64), que impactam diferentemente as concentrações de ozônio na presença ou ausência da radiação solar (figura 66 e 67), sofrendo influência ainda da circulação das brisas marítima e continental (figura 65).

Este padrão será observado também em outros cenários que serão apresentados em seguida, porém, com diferenças substanciais em relação ao cenário B devido ao tamanho das áreas alteradas e outras características de emissão e uso do solo que configuram cada cenário proposto.

Em relação ao perfil vertical, notam-se significativas alterações na média de ozônio para o período, como visto na figura 69:

Figura 69: Perfil vertical médio de ozônio simulado para o período 29/01-01/02/2014, nos cenários CTRL (esquerda) e B (direita). O ponto escolhido é fixo na longitude 46,8° W, com variação latitudinal (eixo x). A altitude é expressa nos níveis de altitude do modelo (eixo y), com o limite de 6 KM demonstrado na figura no topo à esquerda

A figura 69 permite verificar que a retirada das emissões da área 2, juntamente com a diminuição de 8 para 2 milhões de veículos, impacta expressivamente a concentração média de ozônio também em altitude, onde se verifica concentrações até 18 ppb ($36\mu\text{gm}^{-3}$) mais baixas no cenário A, em altitudes que variam de aproximadamente 1,5 a 5 quilômetros. Pode-se supor que esta alteração simulada, atingindo até a média troposfera, possa reduzir o transporte de ozônio da RMSP para outras regiões mais distantes.

4.3.3. Cenários C1, C2 e C3

Nestes cenários, foram realizadas alterações dentro da Área 1, que corresponde grosseiramente ao centro expandido da cidade de São Paulo, conforme explicado na seção 3.3.3.3. No cenário C1, foram retiradas 100% das emissões da Área 1. No cenário C2, foram retiradas 50% das emissões da mesma área. No cenário C3, foram retiradas 100% das emissões da Área 1, como no cenário C1, mas o uso do solo também foi alterado no modelo, de “Urbano e Área Construída” para “Floresta Mista”. Nestes cenários, não houve redução do número de veículos no domínio, mantendo-se os 8 milhões, da mesma forma que no cenário de controle. No entanto, conforme explicado na seção 3.3.3, o modelo redistribuiu os veículos para o restante do domínio ao se retirar a emissão de um local, de forma que, nestes cenários, os veículos, ao invés de circularem normalmente na área 1, são redistribuídos para fora da Área 1, causando aumento de veículos no restante do domínio (verificou-se aumento de +12% para os cenários C1 e C3 e +5% para o cenário C2, tabela 17). Isto pode representar cenários onde, apesar de não circularem veículos no centro, não ocorra uma modificação dos hábitos da população, que continua a circular em outras áreas.

Cenário C1

Da mesma forma que no cenário B, ocorre diminuição média dos poluentes primários na área alterada, como se pode verificar na figura 70. A diminuição, no entanto, é menos intensa, devido à área ser proporcionalmente menor.

Figura 70: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários C1 e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Para o CO, foi simulada uma redução de até 0,3 ppm, centrada na Área 1, onde alcança a maior intensidade. Essa redução alcança o leste e sul do município de São Paulo de forma menos intensa, de -2 a 0,05 ppm. Há uma outra área, a noroeste da Área 1, acompanhando a topografia da Serra da Cantareira (atingindo o extremo noroeste do município de São Paulo e os municípios de Cajamar, Santana do Parnaíba e Pirapora do Bom Jesus), com redução de 0,5 ppm. Esta distribuição espacial está provavelmente associada à localização da Área 1 juntamente com a atuação das brisas continental e marítima, conforme poderá ser verificado para o ozônio ao se avaliar a sua interação com a circulação de brisa (apresentada em seguida na figura 75). No restante do domínio, ocorre aumento generalizado de CO, de até 0,05 ppm, com maior intensidade (até 1 ppm) em uma região a nordeste do domínio, uma região da Zona Leste que é caracterizada por alta densidade de emissão, como pode ser visto no Anexo 2.

As alterações simuladas para o NO tem um padrão espacial parecido com o do CO, com redução de até 11 ppb ($12,2 \mu\text{gm}^{-3}$) também na área onde não há emissão, com expansão para sul atingindo o centro-sul do município de São Paulo e aumento de até 2 ppb ($2,4 \mu\text{gm}^{-3}$) generalizado no restante do domínio. No entanto, o aumento na região noroeste foi simulado de forma muito menos expressiva espacialmente em comparação ao CO, provavelmente devido à maior reatividade do NO. Há um ponto a noroeste da Área 1 com aumento de até 4 ppb ($4,8 \mu\text{gm}^{-3}$), próximo do limite dos municípios de São Paulo e Osasco, caracterizada por alta densidade de emissão (Anexo 2), onde as vias marginais Pinheiros e Tietê se interligam.

Cenário C2

No cenário C2, foram retiradas 50% das emissões da Área 1. As alterações médias, no geral, são muito semelhantes às verificadas no cenário C1, porém, com intensidade menor, como pode ser verificado na figura 71.

Figura 71: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários C2 e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Comparando-se as figuras 70 e 71, percebe-se que a distribuição espacial das diferenças simuladas entre o cenário C2 e CTRL possui distribuição espacial muito próxima da observada entre os cenários C1 e CTRL, mas com aproximadamente metade da intensidade (-1,5 ppm para o CO e -6 ppb ou $7\mu\text{gm}^{-3}$ para o NO).

Cenário C3

Em vista da modificação do uso do solo, este cenário demonstrou alteração em atributos termodinâmicos na área alterada em relação ao cenário C1, assim como o cenário A em relação ao experimento de controle, como se pode ver na figura 72.

Figura 72: Diferença média entre a temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$) (direita), umidade relativa do ar (%) (centro) e magnitude do vento (ms^{-1}) (direita) simulada nos cenários C3 e C1, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio

Notam-se alterações no campo termodinâmico próximo à superfície, como diminuição da temperatura do ar, aumento da umidade relativa e magnitude do vento, centradas na Área 1, onde ocorrem com maior intensidade. Há certa advecção destas alterações para áreas na região oeste do município de São Paulo. É importante levar em consideração estas alterações, uma vez que elas provocam diferentes condições de pressão e turbulência, que alteram o escoamento do ar em baixos níveis, e, portanto, o transporte dos poluentes primários e secundários no domínio estudado. Como se verá adiante, estas alterações modificaram a distribuição espacial dos poluentes na RMSP neste cenário; contudo, não serão realizadas análises detalhadas destas condições, pois esta análise, para ser realizada corretamente, seria muito extensa para este trabalho.

As alterações nos poluentes primários no cenário C3, com um padrão espacial de certa forma semelhante aos observados no cenário C1, podem ser vistas na figura 73:

Figura 73: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários C3 e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Apesar de apresentar um padrão espacialmente semelhante do observado nos cenários C1 e C2 (figuras 67 e 68), pode-se notar no cenário C3 que, no interior da Área 1, a redução dos precursores ocorre em áreas maiores, embora na mesma intensidade.

Fora da Área 1, ocorre redução de NO em uma área maior à sudoeste em comparação aos cenários C1 e C2, e em uma área menor a noroeste em relação ao CO. Os focos de aumento de NO e CO fora da Área 1 alcançam maior extensão (e no caso do NO, também maior intensidade, chegando a 6 ppb ou $7,2 \mu\text{gm}^{-3}$); estas modificações provavelmente derivam das diferentes condições meteorológicas locais causadas pela mudança no uso do solo. Enquanto pode-se argumentar que a maior velocidade média do vento poderia dispersar os poluentes precursores a maiores distâncias, a redução média na temperatura tende a criar maior estabilidade atmosférica dentro da Área 1. Levando em conta os ciclos diurnos de insolação, aquecimento e escoamento do ar em escala local, estes impactos devem variar espacialmente e com diferentes intensidades ao longo do dia dentro do domínio, sendo difícil realizar uma análise mais detalhada apenas com as médias totais; estas relações devem ser melhor avaliadas em outros estudos com simulações apropriadas, em diferentes condições atmosféricas e preferencialmente, com o uso de um módulo urbano acoplado ao modelo atmosférico.

Para o cenário C3, verificou-se também alterações simuladas na concentração do isopreno, um dos compostos mais reativos para a formação de O_3 , como visto na figura 74.

Figuras 74a (esquerda) e b (direita): concentração média de isopreno (ppb) nos experimentos C1 (esquerda) e C3 (direita). Nota-se maiores emissões nas regiões vegetadas nos limites do domínio e no centro do cenário C3 (direita), com uso do solo de floresta mista na Área 1 (marcado pelo quadrado no centro da RMSP)

Assim, além das diferentes condições termodinâmicas impostas pelo uso do solo de floresta, o cenário C3 também se diferencia pela emissão dos COV biogênicos que podem atuar também como precursores o ozônio, conforme foi explicado inicialmente no

cenário A. Estas características provavelmente estão relacionadas com o comportamento espacialmente diferente do ozônio neste cenário em comparação ao cenário C1, conforme será visto mais adiante.

Interação com a circulação de brisa – Cenário C1

Na figura 75 abaixo, que mostra as médias horárias da diferença entre as simulações C1 e CTRL para o ozônio juntamente com a direção e intensidade do vento, nota-se a influência da circulação local de brisa sobre as concentrações de ozônio, seguindo um padrão espaço-temporal relativamente próximo do observado na figura 65, porém com menor intensidade.

Figura 75: Evolução horária média da diferença da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos C1 e CTRL, juntamente com direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, iniciando às 10 horas (no topo, à esquerda). A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas

Neste cenário, pode-se identificar diminuição expressiva de ozônio a partir das 10-11 horas e ao longo do dia (cerca de 20 ppb ou $40 \mu\text{gm}^{-3}$), como foi observado no cenário B, porém em áreas significativamente menores. Conforme suposto anteriormente, esta diminuição provavelmente foi simulada devido à ausência de precursores que formariam ozônio na presença de radiação solar nestes horários. Entretanto, mesmo com a diminuição, nota-se que há aumento de ozônio dentro da Área 1 em quase todos os horários do dia (de até 8 ppb ou $16 \mu\text{gm}^{-3}$), ao contrário do cenário B onde ocorre redução drástica dentro da área alterada (55 ppb ou $110 \mu\text{gm}^{-3}$) durante estes horários (figura 65). Supõe-se que a redução moderada da disponibilidade de precursores, em uma área e quantidade menores em comparação ao cenário B, tenha o efeito de aumentar as concentrações de ozônio, ao invés de diminuí-las. É interessante notar que o aumento de ozônio ocorre na Área 1, ou a leste desta, enquanto que a diminuição, a oeste. Pode-se relacionar esta distribuição espacial à circulação de brisa, com componente predominante de sudeste/nordeste, típica desta região na escala diurna, responsável por advectar os poluentes precursores emitidos em áreas circunvizinhas para o centro da RMSP, onde formam ozônio. Uma vez que não há emissão local dentro da Área 1 para consumir este poluente, ocorre acúmulo de ozônio. Já sobre uma faixa a oeste, durante o dia, ocorre redução deste poluente, por conta da menor quantidade de precursores disponíveis para sua formação (que teria sido emitido no centro densamente urbanizado). Teoriza-se de que isso pode ocorrer devido à intensa urbanização e emissão que ocorre na área alterada, no centro da mancha urbana da RMSP. No início da noite e até aproximadamente as 24 horas, ocorre aumento expressivo de ozônio no centro (até 14 ppb ou $28 \mu\text{gm}^{-3}$), que é transportado para noroeste pelo vento de sudeste característica da brisa marítima. Neste processo, a provável turbulência local causada pelo contato entre a parcela de ar transportada do centro com a topografia elevada da Serra da Cantareira, a noroeste do município onde o terreno se torna mais íngreme, evidencia a formação de pequenos vórtices que ocasionam o surgimento de áreas pontuais de aumento ou diminuição de ozônio mais intensos a norte e noroeste da Área 1, como se pode ver pela evolução horária no início da noite, em especial nos horários das 17 às 20 horas (a topografia é demonstrada no horário das 19 horas). Neste cenário, este provável impacto da topografia é mais facilmente reconhecido do que no cenário B. Durante a madrugada, condições de maior estabilidade no centro, restringem espacialmente o aumento de ozônio. Das 3 até às 6 horas, a pluma de aumento de ozônio vai sendo gradualmente transportada de oeste para sul, porém este aumento ocorre em uma intensidade significativamente menor (8 ppb ou

16 μgm^{-3}) do que a do cenário B (20 ppb ou 40 μgm^{-3}). Das 7 às 9 da manhã, a brisa continental transporta o excesso de ozônio para sul em uma faixa relativamente estreita. Às dez horas da manhã, volta a ocorrer alguma diminuição no centro, marcando novamente, como foi observado no cenário B, a transição entre os padrões de aumento noturno e diminuição diurna (figura 65). Da mesma forma que observado no cenário B, o padrão de diminuição de ozônio é inicialmente transportado para sudoeste e gradualmente para oeste e noroeste, de acordo com a mudança no padrão de circulação de brisa, conforme este transita da brisa continental para marítima, regida pelo padrão de aquecimento diferenciado das superfícies de terra e mar ao longo do dia.

Interação com a circulação de brisa - Comparação com os cenários C2 e C3

Os resultados apresentados na figura 76 mostram as diferentes formas pelas quais os cenários C2, C1 e C3 (demonstrados nesta ordem na figura) interagem com a circulação de brisa marítima. Da mesma forma que as figuras 65 e 75, foram calculadas médias horárias para os cenários C2 e C3. Procedeu-se então, à comparação entre os três cenários nos quais a área 1 foi modificada. Julgou-se proveitoso avaliar o comparativamente os resultados destes cenários uma vez que eles representam diferentes alterações nas características de emissão (C1 e C2) ou no uso do solo e emissão (C3) realizadas na mesma área. No entanto, apenas alguns horários, considerados mais representativos das diferenças, foram selecionados para a figura 76.

Figura 76: Diferença horária média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos com modificação da Área 1 (C2 (esquerda), C1 (centro) e C3 (direita)) e CTRL, juntamente com direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, nos horários das 8 horas, 11 horas, 15 horas, 19 horas e 24 horas. A Área 2 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas

Pode-se notar na figura 76 que os cenários respondem de forma diferenciada à mesma condição atmosférica inicial, demonstrando a importância das características de emissão e superfície na concentração e dispersão de ozônio. O cenário C2 tem as menores alterações, que são espacialmente mais restritas e com menor intensidade, como se pode notar em especial no horário das 15 horas, quando o aumento na maior parte das áreas em relação ao cenário de CTRL é de 2 ppb ($4 \mu\text{g m}^{-3}$), com alguns pontos no centro com 4 ppb ($8 \mu\text{g m}^{-3}$), comparados a 6 ppb ($12 \mu\text{g m}^{-3}$) no cenário C1 e até 8 ppb ($16 \mu\text{g m}^{-3}$) no cenário C3. Estas diferenças foram simuladas não só na Área 1 como em áreas com extensão muito maior a oeste, norte e noroeste. Isto provavelmente se deve ao fato de que, no cenário C2, apenas 50% das emissões foram retiradas, representando uma alteração mais branda na emissão dos precursores. A emissão fora da Área 1 também foi menos alterada, com incremento de 5% (tabela 17). O cenário C3, por outro lado, exibe maior variabilidade espacial, e com alterações mais intensas, como plumas de aumento de ozônio com maior extensão e algumas áreas adicionais com maior redução, conforme elas se afastam do centro. No horário das 15 horas, ocorre redução de até 12 ppb ($24 \mu\text{g m}^{-3}$), em comparação à 10 ppb ($20 \mu\text{g m}^{-3}$) no cenário C1 e 6 ppb ($12 \mu\text{g m}^{-3}$) no cenário C2. Este comportamento pode estar associado tanto à emissão de compostos biogênicos como o isopreno (figura 74) que reagem com o ozônio na atmosfera (conforme explicado no cenário A), quanto a alterações físicas nas condições termodinâmicas e de atrito (figura 72), que por sua vez influenciam as condições atmosféricas de transporte e dispersão de

poluentes. É válido também lembrar que nos cenários C1 e C3, o aumento de emissão verificado fora da Área 1 foi de 12% (tabela 17).

É interessante notar, no horário das 19 horas, como os diferentes cenários interagem de forma diversa com a topografia da Serra da Cantareira, conforme a brisa marítima transporta a parcela de ar da Área 1 para noroeste; novamente com impactos mais acentuados no Cenário C3 e menos acentuados no Cenário C1, tanto em aumento quanto em redução. No horário das 00 horas, condições de maior estabilidade atmosférica característica de horários noturnos diminuem os contrastes entre os cenários evidenciados durante o dia. De qualquer forma, o cenário C1 exibe um comportamento espacial e de intensidade intermediários em comparação aos cenários C2 e C3 em todos os horários analisados.

Da mesma forma que no cenário B, foram também calculadas médias para os períodos diurnos (figura 77) e noturnos (figura 78) entre as diferenças das simulações nos cenários C2, C1 e C3 (nesta ordem) e o experimento de controle.

Figura 77: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos com alteração na Área 1 (C2 (esquerda), C1 (centro) e C3 (direita)) e CTRL, das 06 às 17 horas, no período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.

Todos estes cenários apresentam aumento de ozônio no centro, de 3, 4 e 5 ppb (6, 8 e $10 \mu\text{gm}^{-3}$), nos cenários C2, C1 e C3, respectivamente. Conforme explicado anteriormente, este aumento durante o dia pode estar associado à ausência do excesso de NOx e COV destas áreas que consumiriam o ozônio dentro desta área densamente urbanizada. Da mesma forma,

áreas com redução à norte e oeste da Área 1, com intensidade de 2ppb ($4\mu\text{gm}^{-3}$) no cenário C2 e 4ppb ($8\mu\text{gm}^{-3}$) nos cenários C1 e C3, respectivamente, podem estar associadas à atuação das brisas continental e marítima durante todo o dia, em especial nos horários das 10-16 horas (comumente os horários com maior incidência média de radiação solar), conforme observado nas figuras 75 e 76. Ocorre aumento também, somente nos cenários C1 e C3, em todo o setor ao norte da Área 1, porém com maior intensidade e extensão no cenário C3.

A média para o período diurno apresentada na figura 77 para cenário C3 foi simulada com maior variabilidade espacial da concentração de ozônio em relação ao cenário C1, com mais áreas alteradas, algumas com maior intensidade. Conforme já citado na análise do cenário A0LU15, estas alterações durante o dia podem estar associadas à emissão de COV que interagem com o ozônio e seus precursores, em especial o isopreno, (SHARKEY e LORETO, 1993, GUENTHER et al, 2006) (figura 74). Outro fator importante podem ser as alterações das condições físicas de superfície e termodinâmicas causadas pela substituição do fator de uso do solo (figura 72), que, conforme explicado anteriormente, causam mudanças no escoamento atmosférico, que já foram simulados por modelos atmosféricos na escala intraurbana na área de estudo e outras áreas em pesquisas anteriores (FREITAS, 2003, SILVA JUNIOR, 2009, CARFAN, 2011).

Comparado às alterações observadas durante o dia, a diferença simulada do ozônio à noite entre os cenários C2, C1 e C3 é comparativamente mais semelhante entre os três cenários, como visto na figura 78.

Figura 78: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos com alteração na Área 1 (C2 (esquerda), C1 (centro) e C3 (direita)) e CTRL, das 18 às 05 horas, no período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.

O comportamento médio mais semelhante entre os três cenários à noite pode ser atribuído à maior estabilidade atmosférica neste período, bem como à ausência da radiação solar que produz o ozônio pela fotodissociação da molécula de NO_2 . Nos três cenários ocorre aumento de ozônio, que varia de 4 ppb ($8 \mu\text{gm}^{-3}$) no cenário C2 a 8 ppb ($16 \mu\text{gm}^{-3}$) no cenário C1 e 9 ppb ($18 \mu\text{gm}^{-3}$) no cenário C3. O aumento mais intenso estende-se a oeste do centro, mas restringe-se espacialmente a áreas centrais de São Paulo, não afetando outros municípios (exceto o setor norte do município de São Caetano do Sul que está localizado dentro da Área 1). Esta expansão média para oeste pode ser atribuída a circulação das brisas continental (para sudoeste) e marítima (para nordeste), principalmente nos horários da madrugada e início da noite, respectivamente, como se pôde observar na figura 75.

Além disso, conforme a literatura, devido à também menor atividade biológica à noite, ocorre menor emissão de COV biogênicos pela vegetação (Sharkey e Loreto, 1993, Guenther et al, 2006). De fato, o aumento de ozônio à noite no cenário C3 é menos acentuado em relação ao cenário C1. Em ambos os cenários ocorre redução de ozônio de até 2 ppb ($4 \mu\text{gm}^{-3}$), com relativa expressividade espacial a leste da Área 1, que pode ser observado nos horários das 19-09 horas na figura 75. Esta redução de ozônio nesta região densamente urbanizada à noite nos cenários C1 e C3 pode estar associado à um possível aumento local de NO pela redistribuição de veículos no domínio (que chega a 12% nestes cenários, de acordo com a tabela 17), exacerbada no cenário C3 por condições locais diferentes de escoamento atmosférico.

As médias integradas para os períodos nos cenários C1, C2 e C3 podem ser vistas na figura 79.

Figura 79: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários com alteração da Área 1 (C2 (esquerda), C1 (centro) e C3 (direita)) e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.

Nos três cenários, foram verificadas alterações na concentração de ozônio troposférico, com aumento na Área 1, que corresponde grosseiramente ao centro da mancha urbana da RMSP, e redução em áreas adjacente, principalmente ao sul da Área 1, que corresponde aos bairros da zona sul de São Paulo, como Jabaquara, por exemplo. No cenário C2, o aumento é de até 2 ppb ($4 \mu\text{gm}^{-3}$), nos cenários C1 e C3, de 4 ppb ($8 \mu\text{gm}^{-3}$). Nestes dois cenários, a redução é mais intensa a sul, de 2 ppb no cenário C3 ($4 \mu\text{gm}^{-3}$) e 3 ppb ($6 \mu\text{gm}^{-3}$) no cenário C1; no cenário C2, foi simulada apenas redução de 1 ppb ($2 \mu\text{gm}^{-3}$) em torno da Área 1.

Como visto nas figuras 75-78 e também no cenário B, supõe-se que o aumento médio da concentração de ozônio na Área 1 (ou 2, para o cenário B) esteja relacionado com a ausência da emissão, juntamente com a emissão dos precursores em regiões adjacentes. Os precursores são emitidos e transportados para esta área, e devido à ausência de NO_x e COV emitidos localmente, o ozônio acaba por se acumular. Este fenômeno pode ser comparado ao que ocorre em estações de monitoramento classificadas como de *background* urbano, onde a maior distância entre as vias de emissão de precursores e os pontos de monitoramento está associada a concentrações de ozônio mais altas. Em oposição à isso estão as regiões comerciais e veiculares, caracterizadas por intensa circulação de veículos e maior proximidade com as vias de tráfego que as impactam diretamente, resultando em menores concentrações médias de O_3 como visto nos resultados da seção 4.3.2, e que, no modelo, podem corresponder às áreas urbanizadas principalmente à leste da Área 1, com diminuição

média de ozônio; pode-se supor que isso ocorra devido ao fato de que o número total de veículos foi mantido em 8 milhões como no cenário CTRL, e que o modelo redistribuiu os veículos retirados da Área 1 para o restante do domínio, causando aumento de 12% na emissão fora da Área 1. Para a diminuição do ozônio ao sul da Área 1, a explicação para a diminuição de ozônio pode estar no fato de que a brisa continental, de manhã, transporta uma parcela de ar oriunda da Área 1 com diminuição de precursores (figura 75, horários das 10 às 13-14 horas), o que diminui a formação de ozônio na presença de radiação solar.

Embora elas sejam muito diferentes das alterações verificadas no cenário B, onde houve retirada das emissões em uma região muito maior e diminuição muito expressiva do número de veículos (de 8 para 2 milhões) e da emissão (-24%), pode-se perceber pelas figuras 70, 71 e 73 e 77-79 que também há uma associação espacial entre as concentrações médias de O_3 e NO . Como em muitos outros centros urbanos, a concentração do ozônio é COV-limitada na RMSP, de forma que pode até ocorrer aumento de ozônio caso sejam retiradas emissões de NO_x (MARTINS, 2006, ORLANDO ET AL, 2011, ALVIM, 2013, CHIQUETTO et al, 2015).

Foram realizados também testes de sensibilidade entre o cenário C3 e o cenário C1, buscando compreender quais os impactos advindos exclusivamente da mudança no uso do solo na região poderiam ocorrer, uma vez que em ambos os cenários as emissões foram retiradas da Área 1. Pode-se notar que, com o uso do solo de floresta, houve impacto na concentração de ozônio em diversas regiões durante o dia e à noite:

Figura 80: Diferença média entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários C3 e C1, para o período 29/01-01/02/2014, das 6-17 horas (a/esquerda) e das 18-05 horas (b/direita). A Área 1 está delimitada pelo quadrado preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Pode-se notar que as alterações no ozônio são muito mais significativas durante o dia, quando ocorre aumento de ozônio (até 3ppb ou $6 \mu\text{gm}^{-3}$) em diversas áreas, ao sul, oeste, noroeste e norte da região sem emissão. De fato, dentro da Área 1 verifica-se aumento a oeste e redução a leste durante o dia, ao contrário do que se observa quando se compara os diversos cenários com o cenário de CTRL (figuras 76 e 77). Supõe-se que o aumento neste poluente possa estar associado à emissão dos COV pela vegetação dentro da Área 1 no cenário C3 (figura 74), conjugado com diferenças na circulação atmosférica advindas da substituição de uso do solo por floresta. Ocorre também redução de ozônio numa faixa a norte-noroeste do limite da área modificada por uso do solo de floresta, que pode ser comparada ao cenário A (figura 58), isto sugere que esta alteração possa estar associada ao uso de solo por floresta. À noite, ocorre redução em uma faixa relativamente longa a noroeste da Área 1 (até 3ppb ou $6 \mu\text{gm}^{-3}$) que se estende desta área até municípios mais afastados na Serra da Cantareira, inclusive transpondo a barreira orográfica, o que não ocorre durante o dia. Mesmo assim, diversas outras áreas apresentam aumento à noite, de 1 ppb ($2 \mu\text{gm}^{-3}$).

Da mesma forma como foi observado em outros cenários, pode-se relacionar estes impactos à circulação das brisas marítima e continental. No entanto, a modificação de uso do solo traz algumas modificações, tais como a maior emissão de COV que podem estar associados ao aumento a concentração de ozônio durante o dia no cenário C3, especialmente quando os compostos biogênicos são emitidos com maior intensidade pela vegetação. Por outro lado, a redução observada neste cenário pode estar associada à modificação do atrito entre a superfície e a atmosfera trazida pela cobertura de solo da floresta, uma vez que o modelo tende a considerar que a superfície da floresta é mais homogênea em comparação à urbana. Na figura 72, nota-se o aumento na magnitude do vento observado com a substituição do uso do solo na Área 1. Ao comparar as figuras 72 e 80, pode-se observar que a alteração na magnitude do vento ocorre principalmente dentro da Área 1, onde foi alterado o uso do solo, e propaga-se em sentido noroeste, especificamente nas regiões onde ocorre modificação da concentração de ozônio. Supõe-se que ocorra uma intensificação da circulação de brisa marítima, que pode transportar com mais eficiência os precursores e o ozônio do centro para outras regiões, dando origem

à diferentes impactos em diversas áreas da RMSP, ao interagirem com a topografia e a emissão local em diferentes horários do dia.

Finalmente, há que se considerar que existem também outras espécies de COV que influenciam a formação de ozônio além do isopreno, e que o tipo da vegetação escolhida para esta simulação foi a de “floresta mista”, que pode não refletir com acurácia as espécies vegetais encontradas na região do estudo. No cenário “E”, buscou-se uma simulação mais próxima da realidade utilizando outro tipo de vegetação, conforme explicado na seção 3.3.3.5. As emissões biogênicas padrão do modelo fazem parte de sua configuração inicial básicas e não foram ajustadas neste trabalho de acordo com estimativas mais realistas para a região de estudo, como foi feito com as emissões antropogênicas. Para se obter emissões mais realistas, haveria a necessidade de refinar a análise do módulo MEGAN (GUENTHER et al, 2006), o que poderá ser feito em estudos futuros.

4.6.4. Cenário D

O cenário D difere dos anteriores pois a delimitação de sua área de alteração nas emissões tem um caráter um pouco mais detalhista e aplicado. Conforme foi indicado na seção 3.3.3.4, a área alterada no cenário D corresponde ao centro expandido do município de São Paulo, onde vigora, por exemplo, a lei do Rodízio Municipal de Veículos. Foi aplicada uma redução de 50% nas emissões veiculares nesta área. Este cenário foi concebido a partir da hipótese da aplicação, em São Paulo, de uma lei de pedágio urbano na mesma área, de forma a reduzir a quantidade de veículos em circulação, em prol da mobilidade urbana e da redução da emissão de poluentes, como realizado em outras metrópoles mundiais, como Londres (KELLY et al., 2011) ou Milão (INVERNIZZI et al., 2011). Supôs-se, neste cenário D, que tal medida poderia modificar os hábitos da população, o que reduziria de fato a circulação de veículos na RMSP; deste modo, a quantidade de veículos no domínio foi reduzida de 8 para 7 milhões no cenário D, de forma que se verificou uma redução de 7% na emissão fora do centro expandido. Pode-se ver na figura 81 a diferença média na concentração dos poluentes primários simulados avaliados entre o cenário D e a simulação CTRL para o período estudado.

Figura 81: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários D e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área do centro expandido está delimitada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Em relação ao CO (esquerda), nota-se, na média, diminuição generalizada no domínio, de até 1,8ppm, em especial no centro-sul do centro expandido. Como esta

diminuição também se propaga para outras direções a partir do centro expandido, isso demonstra que as políticas de controle ou redução da circulação de veículos no centro devem afetar outras áreas com a diminuição de poluentes primários. No caso do NO (direita), conforme visto em outros cenários, a diminuição (de até 8 ppb ou $9,5 \mu\text{g m}^{-3}$) ocorre de forma mais limitada espacialmente em comparação ao CO, concentrada no setor sudoeste da área com emissão alterada. Devido às alterações na disponibilidade de NO, são esperadas possíveis alterações nas concentrações de O_3 , conforme será visto em seguida.

Interação com a Circulação de Brisa

A figura 82 abaixo mostra as médias horárias da diferença de ozônio entre o cenário D e a simulação de CTRL, juntamente com a direção e intensidade do vento. Nota-se a influência da circulação local de brisa sobre as concentrações de ozônio, seguindo um padrão espaço-temporal que, embora seja relativamente próximo do observado nas figuras 65 (cenário B) e 75 (cenário C1), diferencia-se por mostrar alterações menos intensas na concentração de ozônio, embora em áreas de extensão intermediária:

Figura 82: Evolução horária média da diferença da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos D e CTRL, juntamente com direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, iniciando às 10 horas (no topo, à esquerda). A área do centro expandido está delimitada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas

Da mesma forma como nos cenários anteriores, o transporte e distribuição espacial das alterações verificadas para o O_3 ocorre com maior intensidade em comparação ao CO , e especialmente em comparação ao NO . Supõe-se que a reatividade destes poluentes e seus tempos de residência na atmosfera, além do tempo de formação do ozônio, possam estar associados aos diferentes comportamentos espaciais (SEINFELD E PANDIS, 2006), quando da modificação das emissões, especialmente em áreas maiores.

Em geral, o cenário D produz um impacto de diminuição de O_3 entre 11 e 18 horas, de até 10 ppb ou $20 \mu\text{g m}^{-3}$, sobre todo o domínio, e aumento de O_3 entre 19 e 09 horas da manhã, também de 10 ppb (ou $20 \mu\text{g m}^{-3}$). Os horários em que foi simulado aumento no cenário D são similares aos observados para os cenários C1 e B (figuras 65 e 75), no entanto, com intensidade menor. A diminuição de O_3 entre 11 e 18 horas parece estar mais associada à diminuição de precursores nestes horários pela diminuição da emissão de poluentes veiculares. O aumento da concentração de O_3 entre 19 e 09 horas parece estar mais associado à falta de precursores que, na simulação CTRL, provavelmente atuam como consumidores do ozônio, conforme discutido anteriormente.

Este padrão de aumento de ozônio mantém-se durante toda a noite, da mesma forma como observado em cenários anteriores, porém, em uma área com extensão intermediária entre as áreas impactadas nos cenários B e C1. Além disso, os impactos simulados com o cenário D são menos intensos do que os simulados nos outros cenários citados, com intensidade mais próxima da simulada para o cenário C2, em que as

emissões também foram reduzidas em 50%, porém, em uma área menor (Área 1). Pode-se supor que estas características de semelhança e diferença quando comparado a outros cenários com ocorram em vista da diminuição das emissões veiculares em 50% juntamente com a diminuição no número de veículos na RMSP, que resultou em redução de 7% das emissões fora do centro expandido (tabela 17).

O ozônio produzido durante à noite também é transportado para noroeste, a partir das 20-21 horas, seguindo a circulação da brisa marítima, e é gradualmente transportado para oeste até por volta das 24 horas. Durante a madrugada, até as 7 horas da manhã, quando a brisa continental atua gradativamente de forma mais intensa, com direção do vento se tornando predominante de norte, o aumento de ozônio no centro expandido não é tão significativo quanto nos outros cenários, de forma que ele permanece espacialmente restrito ao centro, com a ocorrência de outra pluma de diminuição à oeste. Por exemplo, das 7 às 9 da manhã, enquanto em outros cenários, o aumento é transportado para sul pela brisa continental (figuras 65, 75 e 76), no cenário D o aumento fica restrito ao centro expandido, ou praticamente desaparece em relação à concentração do entorno, provavelmente dispersado pela circulação da brisa continental. Às 10 horas da manhã, da mesma forma que em outros cenários, volta a ocorrer diminuição de ozônio na região central (embora ocorra mais ao sul, e não no centro ou a oeste como nos outros cenários), marcando novamente a transição entre o aumento noturno e a diminuição diurna. Ao longo do dia, persiste apenas a diminuição da concentração de O_3 , como no cenário B, e não há aumento como nos cenários onde a Área 1 é modificada (C1, C2 e C3).

Com a persistente direção do vento de sudeste, caracterizada pela brisa marítima (principalmente a partir das 13 horas), o “déficit” de ozônio é transportado para oeste da área alterada, ou seja, estas áreas apresentam concentrações de ozônio mais baixas se comparadas com as simuladas pelo cenário CTRL durante este período do dia. A pluma de diminuição de ozônio simulada com o cenário D, às 11 horas, tem uma dimensão espacial mais próxima à da pluma simulada com o cenário C1. Entretanto, da mesma forma que simulado com o cenário B, o cenário D não simula aumento de ozônio às 11 horas na região onde a emissão foi alterada, distintamente do que ocorre com o cenário C1. Conforme o dia avança, a diminuição de ozônio se espalha por todo o domínio, com diminuição generalizada às 17 horas; a partir deste horário volta a ocorrer aumento no centro expandido, devido à ausência moderada dos precursores, conforme explicado anteriormente. É interessante notar que, diferentemente do cenário C1, a diminuição de ozônio com o cenário D ocorre também na pluma de ozônio que se forma na região do

extremo sul de São Paulo e é transportada para sudoeste pela circulação da brisa marítima (evidenciada na figura 75, em especial nos horários das 11 às 18 horas). Sugere-se que esta pluma pode ter sido formada pela emissão de precursores na região da baixada santista, que seriam transportados para áreas no extremo sul do município de São Paulo, onde provavelmente não ocorre emissão de NO_x e COV que possam consumir o O₃, ocasionando seu acúmulo. Outra hipótese estaria relacionada com a recirculação de poluentes emitidos previamente em São Paulo, que poderiam ser transportados para o mar pela brisa continental e, depois, trazidos de volta para o sul do município de SP pela brisa marítima, conforme discutido no trabalho de Silva (2013). Contudo, a configuração dos experimentos realizados neste trabalho (em especial o tamanho do domínio e as condições iniciais e de fronteira) não permitiu a verificação desta hipótese completamente, embora tenha sido evidenciado que o transporte de poluentes pode ocorrer em escala sub-regional da RMSP, para o litoral e vice-versa, de acordo com a circulação atmosférica predominante. Em outros cenários deste estudo, como os cenários C1, C2 e C3, houve inclusive aumento da concentração de ozônio nesta pluma ao sul de SP, e supôs-se que ele poderia estar associado ao fato do modelo redistribuir a emissão que foi retirada das regiões sem emissão igualmente para outras vias do domínio. Nos cenários D e B, pode-se, de certa forma, confirmar a hipótese de que o número de veículos influencia a intensidade de concentração de O₃ da pluma a sul/sudoeste de SP (tabela 17), com a diminuição da circulação de veículos em todo o domínio.

Conforme foi realizado para os cenários anteriores, avaliou-se no cenário D a média das concentrações de ozônio nos períodos diurno e noturno afim de se avaliar os impactos da disponibilidade de radiação solar nas diferenças simuladas entre o cenário D e CTRL, ilustrados nas figuras 83 e 84.

Figura 83: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos D e CTRL, das 06 às 17 horas, no período 29/01-01/02/2014. A área do centro expandido está marcada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Durante o dia, no cenário D, praticamente não ocorre aumento de ozônio. Em contrapartida, ocorre redução em diversas áreas do domínio em relação ao cenário CTRL, com maior intensidade a oeste do centro expandido ($-4,5\text{ppb}$ ou $-9\mu\text{gm}^{-3}$), que deve estar associada à circulação de brisa, conforme visto na figura 82. A pluma de redução se espalha por uma região mais extensa a oeste e sudoeste da RMSP, de certa forma mais próxima do observado no cenário B do que em outros cenários. À noite, no entanto, predomina aumento de ozônio em quase todo o domínio, como pode ser visto na figura 84.

Figura 84: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos D e CTRL, das 18 às 05 horas, no período 29/01-01/02/2014. A área do centro expandido está marcada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

O aumento de ozônio noturno no Cenário D foi simulado principalmente no setor noroeste do centro expandido, alcançando com mais intensidade áreas a oeste e noroeste devido à provável interação com a brisa marítima conforme pôde ser visto na figura 82, embora também ocorra aumento à noite em diversas áreas do domínio devido à redução generalizada nas emissões de NO. No setor sudoeste do centro expandido, observa-se a redução mais intensa à noite (4,5 ppb ou $9 \mu\text{g m}^{-3}$), que coincide com a redução mais intensa de NO no cenário D (figura 81).

A figura 85 exhibe a média total da diferença entre o cenário D e a simulação CTRL para o ozônio no período estudado:

Figura 85: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada no cenários D e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A área do centro expandido está marcada pelo contorno preto no centro do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Nota-se que, na média do Cenário D, pode-se ver os padrões de aumento no setor sul dentro do centro expandido e diminuição a oeste, identificados nas figuras 83 e 84. A localização das áreas com diminuição da concentração de O_3 neste cenário D é similar ao simulado com o cenário B, porém, com intensidades expressivamente menores ($-1,2\text{ppb}$ ou $-2,5\mu\text{gm}^{-3}$ no cenário D, em comparação a -7ppb ou $-14\mu\text{gm}^{-3}$, no cenário B). O impacto provocado pelos cenários C2, C1 e C3 (figuras 77, 79) mostra redução mais expressiva de O_3 somente ao sul da área central alterada, distintamente do impacto referente ao cenário D. Esta diferença pode ser decorrente tanto do formato diferenciado da área alterada como da redução do número de veículos considerada no cenário D. É importante destacar que a área modificada neste cenário compreende trechos significativos das Marginais dos rios Pinheiros e Tietê. Estas vias são importantes artérias para o tráfego de veículos na RMSP e diariamente comportam grande quantidade de veículos. Assim, qualquer alteração na emissão destas vias deve representar um impacto significativo na concentração de poluentes em comparação à Área 1, que propositalmente não inclui as marginais.

Como conclusão para o cenário D, pode-se ressaltar que, no interior da área alterada (centro expandido do município de São Paulo), ocorre, na média, aumento das concentrações de ozônio. Este aumento pode ser atribuído principalmente ao aumento noturno, pela análise das figuras 83 e 84. Em boa parte do domínio, no entanto, predomina diminuição, influenciada provavelmente, pelo formato da área que inclui importantes vias de circulação de veículos, pela diminuição de veículos no domínio todo e menor concentração de poluentes precursores emitido no centro expandido (figura 81) durante o dia em relação ao cenário de CTRL.

4.6.5. Cenário E

Conforme explicado na seção 3.3.3.5, as alterações aplicadas ao Cenário E basearam-se na implementação do Parque do Oratório, no setor sul da Zona Leste do município de São Paulo, próximo do limite com o município de Santo André, de acordo com informações provenientes da Secretaria do Verde e do Meio Ambiente. No modelo WRF/Chem, modificou-se o uso do solo de “Urbano e Área Construída” para “Floresta Perene Latifoliada” (que representa um tipo de vegetação mais próxima da encontrada na região de estudo) na localidade delimitada pelo quadrado preto na figura 86. Além disso, foram retiradas todas as emissões antropogênicas de dentro desta área. Como o número de veículos permaneceu em 8 milhões, verificou-se leve aumento (3%) nas emissões antropogênicas fora da área do parque (tabela 17). Assim, o Cenário E poderia indicar quais alterações poderão ser esperadas caso um parque urbano seja construído próximo de áreas com expressiva emissão veicular.

Assim como nos cenários A e C3, foram simuladas modificações nas variáveis atmosféricas próximo à superfície sobre a área alterada, vistas na figura 86:

Figura 86: Diferença média entre a temperatura do ar (°C) (direita), umidade relativa do ar (%) (centro) e magnitude do vento (direita) simulada nos cenários E e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014.

Estes resultados demonstram a diminuição da temperatura do ar na área concebida como a do Parque Oratório no modelo, bem como aumento da umidade relativa do ar e da magnitude do vento. Comparando aos cenários A e C3, pode-se perceber menor magnitude nas alterações, o que é coerente com o tamanho de cada área alterada (figuras 55 e 72). Entretanto, o aumento de umidade relativa, de 9%, é proporcionalmente

expressivo nesta área, frente a 10% no cenário C3 e 16% no cenário A, o que pode ocorrer devido à maior quantidade de vapor d'água presente no tipo de vegetação escolhida para esta simulação (floresta perene latifoliada), mais comumente encontrada em regiões tropicais com maior disponibilidade de calor e umidade em comparação à representação da floresta mista, que é mais heterogênea. A diminuição de temperatura, embora tenha sido simulada com metade do observado no cenário C3, espalha-se para outras áreas da zona leste e do centro de São Paulo, o que pode ser considerado benéfico do ponto de vista da qualidade ambiental da RMSP, uma vez que estas áreas são as mais densamente urbanizadas e onde as ilhas de calor ocorrem com maior intensidade (LOMBARDO, 1985; TARIFA E AZEVEDO, 2001; PASTERNAK, 2015). O aumento na magnitude do vento fica mais restrito à área do parque, não sendo propagado para noroeste como no cenário C3. Foram simuladas também diferenças na concentração de isopreno, como visto na figura 87:

Figura 87: Concentração média de isopreno (ppb) nos experimentos CTRL (esquerda) e E (direita). Nota-se maiores emissões nas regiões vegetadas nos limites do domínio e no setor leste do domínio no cenário E (direita), com uso do solo de floresta perene latifoliada na área considerada como do Parque Oratório no modelo (delimitada pelo quadrado no setor leste do domínio)

Comparando-se esta figura às figuras 62 e 74, pode-se verificar que no cenário E a concentração média de isopreno é ligeiramente mais alta na região do parque (0,7 a 0,9 ppb) do que na mesma região nos cenários A e C3 (0,5 e 0,7 ppb, respectivamente). Isso pode ocorrer devido à localização das áreas em função do transporte da brisa marítima

com componente de sudeste e também do tipo de vegetação inserida nos diferentes cenários. De acordo com estudos anteriores sobre COV biogênicos (SHARKEY e LORETO, 1993, GUENTHER et al, 2006), sabe-se que a emissão de isopreno é mais intensa em florestas tropicais com maior atividade biológica, comumente encontradas na área de estudo e melhor representadas pelo modelo pela “floresta perene latifoliada” em comparação à “floresta mista”, que mistura diversos tipos de vegetação, incluindo gramíneas, tendo, portanto, até coeficiente de atrito mais baixo (tabela 26).

Em relação aos poluentes antropogênicos estudados, primeiramente, avaliou-se os impactos na concentração média dos poluentes primários, conforme demonstrado na figura 88.

Figura 88: Diferença média de (a/esquerda) CO (ppm) e (b/direita) NO (ppb) entre os cenários E e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A Área considerada como o Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Pode-se perceber que, na simulação realizada, a retirada da emissão na área do Parque acarreta na redução da concentração de CO (esquerda) em até 0,16 ppm, e de NO, em até 5 ppb ($6 \mu\text{gm}^{-3}$). Especialmente, os impactos estendem-se principalmente para a direção sudoeste, atingindo desde os municípios do ABC paulista e o setor leste do centro-sul do município de São Paulo até seu extremo sul, nos limites do domínio. Pode-se perceber também algum impacto no setor noroeste do domínio, na Serra da Cantareira, próximo dos limites municipais de São Paulo e Caieiras, bem como os municípios de Franco da Rocha e Cajamar, para ambos os poluentes.

No caso do NO, ocorre um leve aumento na região central de São Paulo (cerca de 0,5 ppb ou $0,6 \mu\text{gm}^{-3}$); as causas deste aumento podem estar ligadas à diferentes características de escoamento do ar advindas da substituição do solo urbano pela cobertura do solo de floresta devido às modificações no campo termodinâmico e das características de atrito com a superfície, uma vez que nos outros cenários onde essa substituição também foi realizada (A e C3), simulou-se também maior aumento nas concentrações de NO (de certa forma proporcionalmente ao tamanho das superfícies alteradas) em relação aos cenários onde somente se retirou as emissões. Nos cenários C1 e C2, também se simulou certo aumento dos poluentes primários no restante do domínio, provavelmente em função da redistribuição dos veículos retirados da Área 1 (de 12% para os cenários C1 e C3, e 3% para o cenário E). Nos cenários B e D, com diminuição do número total de veículos, houve apenas redução dos poluentes primários.

Interação com a Circulação de Brisa

A figura 89 abaixo mostra as médias horárias da diferença de ozônio entre o cenário E e a simulação de CTRL, juntamente com a direção e intensidade do vento. Nota-se a influência da circulação local de brisa sobre as concentrações de ozônio, que se diferencia do observado em outros cenários devido à localização e menor extensão da área alterada.

Figura 89: Evolução horária média da diferença da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos E e CTRL, juntamente com direção e intensidade do vento (ms^{-1}), para o período de 29/01 a 02/02/2014, iniciando às 10 horas (no topo, à esquerda). A área considerada como do Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia, delimitada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 19 horas

Diferentemente de outros cenários, foi simulado aumento dentro da área alterada em quase todos os horários do dia (em torno de 4 ppb ou $8 \mu\text{gm}^{-3}$), exceto às 14 horas. Este aumento contínuo de ozônio provavelmente deve-se à menor extensão da área alterada, pois em outros cenários, com alterações em áreas maiores (como os cenários B, C1, C3 e D), a ausência de NO_x e COV emitidos localmente ocasionava redução de ozônio em alguns ou diversos horários do dia, proporcionalmente ao tamanho da área alterada (quanto maior a área, mais duradoura a redução de ozônio durante o dia).

Das 10 às 13 horas, pode-se ver que ocorre redução de ozônio de cerca de 4 ppb ($8 \mu\text{gm}^{-3}$) na região do ABC paulista, enquanto ainda ocorrem ventos com componente norte associados ao final do regime de brisa continental. Das 14 às 15 horas, no entanto, conforme a brisa marítima se intensifica, a área com redução de ozônio se desloca para as regiões leste e central do município de São Paulo. Supõe-se que o ar advectado a partir da área do Parque Oratório, com menor disponibilidade de poluentes precursores influencie na formação de menos ozônio na grade de emissão do modelo nestas regiões, caracterizadas por intensa urbanização e topografia menos acidentada (que interfere menos no escoamento do ar), em horários com intensa disponibilidade de radiação solar.

Das 16 às 19 horas, a pluma com redução se espalha para áreas mais distantes ao noroeste do município de São Paulo, alternando-se com plumas de aumento, com as maiores intensidades observadas neste cenário (cerca de 10 ppb ou $20 \mu\text{gm}^{-3}$), padrão

simulado provavelmente devido à interação da circulação atmosférica com a topografia local, conforme as parcelas de ar com maior ou menor disponibilidade de precursores se deslocam e se acumulam em áreas com maior ou menor emissão de precursores nas encostas da Serra da Cantareira no noroeste de São Paulo e outros municípios do noroeste da RMSP. Este padrão também pode ser observado nas figuras 75 e 76. Pode-se supor que, nestas áreas, o impacto seja diferenciado devido à interferência da topografia, que restringe a circulação atmosférica local. Ao se acumular em áreas sem emissão antropogênica local, o ar transportado do Parque Oratório (sem a emissão dos precursores) pode induzir na formação de menos ozônio nestas regiões periféricas em relação ao cenário de CTRL. Por outro lado, em regiões com emissão antropogênica local, o ar advindo de regiões urbanizadas, contendo alta concentração de poluentes precursores, acaba por consumir o ozônio (razão pela qual a concentração de ozônio simulada no centro de São Paulo na simulação CTRL é, em média, mais baixa do que nos cenários onde foi retirada a emissão). No cenário E, o ar com menor concentração de precursores emitido na região do Parque Oratório, ao entrar em contato com estas áreas (figura 88) no setor noroeste da RMSP, consome menos ozônio, levando à um aumento no cenário E em relação ao cenário de CTRL. Mapas com a densidade das emissões de NO às 19 horas para cada cenário estão no anexo 2; nestes mapas é possível perceber que estas alterações aqui comentadas situam-se no limite noroeste da área onde ocorrem emissões, sendo uma área caracterizada por emissões pontuais, o que deu origem à estas suposições.

A partir das 20 horas, nota-se transporte do aumento localizado de ozônio da área do parque pela ação da brisa marítima, como observado em outros cenários (figuras 65, 75 e 82). Devido à localização do Parque, este aumento é observado primeiramente em setores centrais e da Zona Leste de São Paulo, atingindo também, a partir das 21 horas, os setores norte, noroeste e oeste da RMSP, conforme o componente sudeste perde força para o oeste com a desintensificação da brisa marítima. A partir das 00 horas, o aumento de ozônio noturno no parque é transportado para o centro de São Paulo, e conforme o componente noroeste, advindo da intensificação da brisa terrestre, predomina sobre o domínio, este aumento é transportando para regiões do ABC paulista e para o sul do município de São Paulo, padrão que persiste durante a madrugada e até por volta das seis horas da manhã. Das 7-9 da manhã, o aumento de ozônio é transportado para o sul do município de São Paulo e do ABC paulista.

Para a comparação com outros cenários, foram calculadas também as médias diurnas e noturnas da diferença entre as simulações dos cenários E e CTRL, vistas na figura 90:

Figura 90: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos E e CTRL, das 06 às 17 horas, no período 29/01-01/02/2014. A área considerada como o Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

Durante o dia, as maiores diferenças médias de cerca de (4,5 ppb ou $9 \mu\text{g m}^{-3}$) foram simuladas dentro do parque, restringindo-se principalmente à esta área. Há uma área com redução em uma região que engloba parte dos municípios do ABC paulista, o centro-norte do município de São Paulo e o noroeste da RMSP, embora esta diminuição seja de apenas 0,5 a 1 ppb ($1 \text{ a } 2 \mu\text{g m}^{-3}$), e seja intercalada por áreas de aumento com a mesma intensidade nestas áreas. Pela dinâmica horária vista na figura 89, pode-se supor que a diminuição nestas áreas se deva ao fato de menos precursores serem emitidos na região do parque, associado à circulação de brisa marítima no início da tarde, transportando o ar com menos precursores para oeste e noroeste. Ocorrem áreas com leve aumento de ozônio (0,5 ppb ou $1 \mu\text{g m}^{-3}$) em todo o domínio, em especial no centro-sul e extremo sul do domínio (1 ppb ou $2 \mu\text{g m}^{-3}$), provavelmente associadas ao transporte do

excesso de ozônio da área do Parque Oratório pela circulação de brisa continental das 7 às 9 da manhã. Ao norte, nas encostas da Serra da Cantareira, alternam-se áreas de aumento e redução de até 1,5 ppb ($3 \mu\text{gm}^{-3}$), possivelmente devido à turbulência local do ar induzidas pelas diferenças topográficas, o que já foi observado em outros cenários.

A diferença dos horários noturnos entre o cenário E e CTRL é apresentada na figura 91:

Figura 91: Diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos E e CTRL, das 18 às 05 horas, no período 29/01-01/02/2014. A área considerada como o Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

À noite, predomina também aumento na área do parque, de mesma intensidade da observada durante o dia. No entanto, predomina aumento de ozônio de 0,5 a 1,5 ppb (1 a $3 \mu\text{gm}^{-3}$) em uma ampla faixa desde as imediações da área do Parque Oratório entre os municípios do ABCD paulista e a Zona Leste de São Paulo, até o extremo sul do município de São Paulo. Este aumento provavelmente foi simulado devido à ação da brisa continental de madrugada, como observado consistentemente nos horários das 01 às 10 da manhã na figura 89. Ocorre também uma faixa estreita com aumento de 0,5 ppb ($1 \mu\text{gm}^{-3}$) que se estende da área do parque até o município de Osasco, passando pelo centro de São Paulo, provavelmente associado ao transporte do excesso de ozônio do parque

para o noroeste nos horários do início da noite, sob influência da brisa continental. Da mesma forma como observado durante o dia, nas áreas a norte, próximas às encostas da Serra da Cantareira, são observadas áreas com intensificação de aumento e redução.

A média integrada da diferença entre os cenários E e CTRL para o período pode ser vista na figura 92:

Figura 92: Diferença média total entre a concentração de ozônio (ppb) simulada nos cenários E e CTRL, para o período 29/01-01/02/2014. A área considerada como do Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes

A média demonstra características de ambos os períodos avaliados, tais como o aumento na área do parque, de até 4,5 ppb ($9 \mu\text{gm}^{-3}$), e leve redução em áreas ao entorno, exceto na direção sudoeste, devido à influência da brisa continental, como já foi discutido. No centro e noroeste da RMSP, verificam-se as também alterações, devido ao transporte nesta direção causado pela brisa marítima, especialmente próximo da Serra da Cantareira, onde o efeito da turbulência causado pelo relevo é possivelmente mais intenso. Nesse sentido, neste cenário e nos cenários C1, e C3 foram verificadas as maiores alterações nesta região, enquanto que nos cenários C2 e D, onde se diminuiu as emissões em 50%, não se verifica este fenômeno de forma tão intensa. Pode-se concluir então que, para alterações em áreas menores, o efeito orográfico é mais relevante ao interagir com o ar

transportado das regiões sem emissão no centro do domínio, em comparação à áreas maiores (B), onde as maiores alterações ocorrem sem interação visível com o relevo, mas provavelmente devido à retirada drástica das emissões. Além disso, há que se lembrar que no cenário E, podem também ocorrer modificações no escoamento devido às alterações nos atributos termodinâmicos induzidos pela cobertura de floresta, embora em intensidade menor em comparação aos cenários A e C3.

A simulação realizada para o cenário E pode ser considerada expressiva para responder à pergunta central do estudo, de que, caso um parque urbano for implementado na RMSP próximo de áreas com intensa emissão de precursores, possivelmente ocorrerá aumento de ozônio no parque, especialmente se este for construído em áreas anteriormente caracterizadas por outros tipos de uso do solo urbanos como residencial, comercial ou veicular, como simulado pelo cenário E. Além da maior distância das vias onde ocorre a emissão, os COV biogênicos como o isopreno também possivelmente contribuem para o aumento de ozônio nestas áreas e em áreas adjacentes, dependendo das condições atmosféricas predominante, em especial da disponibilidade de radiação solar e direção e intensidade do vento em escala local, conforme foi sugerido pelos resultados dos cenários A e pela comparação entre os cenários C1 e C3.

Para comparação com os cenários A e B (onde as maiores áreas foram alteradas), foi também elaborada uma figura com o perfil vertical de ozônio durante o dia para os cenários CTRL e E.

Figura 93: Perfil vertical médio de ozônio simulado para o período 29/01-01/02/2014 nos cenários CTRL (esquerda) e E (direita). O ponto escolhido é fixo na longitude 46,5° W, com variação latitudinal (eixo y). A altitude é expressa nos níveis de altitude do modelo (eixo y), com o limite de 6 KM demonstrado na figura no topo à esquerda

Pode-se perceber na figura 93 que a inserção do parque, com retirada das emissões locais e alteração do uso do solo, não provoca o mesmo efeito drástico sobre a coluna vertical de ar como observado nos cenários A e B, ainda que o centro do ponto longitudinal de onde se obteve o perfil vertical de ozônio tenha sido localizado exatamente sobre a área do parque. Entretanto, nota-se na latitude do parque (23,6° S), um aumento localizado de ozônio (de 25 para 33 ppb ou 50 para 66 μgm^{-3}), conforme se observou nos resultados para o cenário E, mas que se restringe às camadas superficiais de altitude. Nota-se em ambos os cenários aumento de ozônio na média troposfera, atingindo até 55 ppb ou 110 μgm^{-3} , como observado nos cenários A e B (figuras 60, 61 e 69), demonstrando que não ocorre impacto em altitude pela configuração do cenário E, e também, demonstrando que este aumento de ozônio na média troposfera atinge possivelmente diversas localidades na RMSP, ainda que afastadas do centro e em diferentes cenários de emissão.

Os resultados apresentados variaram de forma considerável, espacial e temporalmente. Espacialmente, as maiores alterações foram simuladas principalmente dentro das áreas alteradas, no caso de aumento de ozônio, e em regiões a oeste das áreas alteradas, no caso de redução, associados à mudança na disponibilidade de poluentes precursores antropogênicos e biogênicos e da circulação de brisa marítima. Temporalmente, os resultados das simulações dos diferentes cenários indicaram maior aumento de ozônio durante a noite, e maior redução durante o dia, associados às mudanças na disponibilidade dos poluentes precursores antropogênicos e biogênicos e à disponibilidade ou não da radiação solar. Estes resultados serão discutidos em maior profundidade na próxima sessão.

A tabela a seguir apresenta um resumo dos experimentos realizados e dos resultados obtidos em cada cenário. Vale ressaltar que a redução e aumento de ozônio observados nos diferentes cenários estudados é referente à média integrada para o período; sendo assim, é importante levar em consideração as diferenças temporais verificadas nas simulações, de que o aumento mais intenso se dá mais comumente durante a noite, e a redução, durante o dia. De fato, pode-se perceber que esta situação foi

simulada de forma inversamente proporcional ao tamanho das áreas alteradas, isto é, quanto menor a área, menor é a variabilidade temporal. Por exemplo, no Cenário E, foi simulado somente aumento durante a noite (com a menor área alterada entre os cenários), sem grande variação. Nos cenários A, B e D, com áreas significativamente maiores, ocorre maior variação espacial e temporal das alterações dentro das áreas modificadas, e no caso dos cenários B e D, maior diminuição de ozônio durante o dia. Os cenários C1, C2 e C3 estão em patamares intermediários, enquanto que o cenário A foi o único onde se simulou aumento durante o dia com diminuição à noite. Em relação às alterações nas emissões fora das áreas alteradas, os cenários B e D foram os únicos em que houve redução da emissão, devido à redução no número de veículos. Os cenários C2 e E apresentaram os menores aumentos de emissão fora das áreas alteradas, e os cenários C1 e C3, os maiores aumentos, enquanto que no cenário A, não houve alteração.

Tabela 27: Resumo da configuração de cada cenário e aumento e redução médios de ozônio:

Cenário	Área alterada	Uso do solo	Emissão-Área alterada (NO)	Emissão-Domínio*	Número de veículos	Aumento de O₃ (%)	Redução de O₃ (%)
CTRL	N/A	Urbano	N/A	Normal	8.000.000	N/A	N/A
A	RMSP	Floresta mista	Normal	Normal	8.000.000	+18%	-28%
B	Área 2	Urbano	-100%	-24%	2.000.000	+25%	-21%

C1	Área 1	Urbano	-100%	+12%	8.000.000	+20%	-21%
C2	Área 1	Urbano	-50%	+5%	8.000.000	+11%	-11%
C3	Área 1	Floresta Mista	-100%	+12%	8.000.000	+20%	-14%
D	Centro Expandido	Urbano	-50%	-7%	7.000.000	+13%	-20%
E	Parque Oratório	Floresta tropical latifoliada	-100%	+3%	8.000.000	+21%	-5%

*Dados extraídos da mesma localização nos arquivos de emissão de todos os cenários ($x=70$, $y=61$), localizado no setor leste do domínio, no horário das 19 horas. Este valor foi tomado meramente como exemplo, uma vez que a emissão varia espacialmente.

Finalmente, buscou-se observar também as concentrações médias de acetaldeído nas simulações realizadas, uma vez que a classe dos aldeídos é a mais reativa dentre os COV para a formação do ozônio. As concentrações médias de acetaldeído simuladas neste estudo para o cenário de CTRL foram de 1 a 10 ppb, coerente com o que foi observado em outros estudos para a RMSP e outras metrópoles mundiais (ALVIM, 2013). Simulou-se aumento significativo de acetaldeídos no cenário A e nos cenários em que houve modificações na emissão, em especial nos cenários C1, C3 e E. Comparando as médias de acetaldeído (anexo 3) com as emissões de NO (anexo 2), pode-se supor que o aumento destes compostos poderia estar relacionado com o incremento na emissão fora das áreas alteradas nestes cenários. Foram simulados aumentos principalmente nos cenários com modificação de uso do solo, provavelmente devido a reações com os COV biogênicos (ATKINSON, 1990). Exceto pelo cenário B, não foram simuladas reduções expressivas deste composto nas áreas com emissão alterada em relação à mesma na simulação de CTRL. Estas e outras questões poderão ser melhor respondidas em estudos futuros, inclusive com simulações da distribuição espacial da razão NO_x/COV na RMSP.

5. Conclusões

5.1) Resumo das conclusões dos dados observados e cenários simulados

Classificação das estações e dados observados nas estações de monitoramento

Em relação às estações de monitoramento, foi possível utilizar critérios da OMS e da CETESB para classificá-las em 4 categorias de uso do solo e exposição ao ozônio: veicular (mais próxima (1 a 10 m) às vias de tráfego e com maior número de veículos em circulação), comercial (áreas urbanizadas com distância intermediária das vias de tráfego e uso do solo misto), residencial (áreas com atividade urbana mais reduzida e representativa de regiões suburbanas) e *background* urbano (áreas afastadas ao menos em cerca de 300m das fontes de emissão ou representativas de regiões periféricas). A tabela 10 resume a proposta de classificação realizada neste estudo. Ela merece revisão devido à dificuldade de se enquadrar algumas estações neste sistema, como Pinheiros, Diadema e Parelheiros. No entanto, ela satisfaz os critérios estabelecidos neste estudo, uma vez que as concentrações observadas nelas apresentaram relação com o uso do solo no entorno.

Os ciclos diurnos e sazonais de ozônio calculados para as estações revelaram as menores concentrações nas estações veiculares, intermediárias (e possivelmente com maior variabilidade temporal) nas estações comerciais e mais altas em estações residenciais e de *background* (figura 37, a, b, c, d). A mudança de localização da estação Terminal Pq. D. Pedro II, sendo reclassificada como comercial, demonstrou transição entre estes comportamentos (tabela 23). Os resultados da matriz de correlação (tabelas 19 e 20) e a análise de cluster (figura 39) aplicadas aos ciclos sazonais revelaram a existência de relações matemáticas para o sistema de classificação de uso do solo, com índices de correlação mais altos entre estações de mesmo uso do solo ($r^2=0,9$ entre estações veiculares, comerciais e residenciais, de 0,7 entre estações *background* e estações comerciais e residenciais e de 0,5 entre estações de *background* e veiculares).

A análise da variabilidade sazonal comparada ao uso do solo (seção 4.3.3) demonstrou que, para os poluentes MP₁₀, NO₂, NO e CO, as maiores concentrações estão nas regiões veiculares e comerciais, e no período de inverno, diferentemente do observado para o O₃ (regiões residenciais e de *background* com máximo na primavera). Para o MP₁₀ e o NO₂, a variação sazonal é mais intensa do que a variação por uso do solo, devido à heterogeneidade das fontes de emissão do particulado e possivelmente da característica

secundária do NO₂. Para o CO e o NO, as diferenças observadas pelo uso do solo se mostraram mais intensas do que as sazonais, características de poluentes veicular, embora mais intensas para o NO, possivelmente refletindo sua maior reatividade. Para o ozônio, tanto a sazonalidade quanto o uso do solo demonstraram impactos semelhantes.

Em relação à validação das concentrações de poluentes simuladas, pode-se verificar que é sempre desafiador comparar resultados de simulações com os de observações, pois o modelo WRF/Chem, como qualquer modelo de escala regional, em princípio, não é adequado para simular com maior precisão as interações em escala intraurbana. Os resultados dos procedimentos de validação para o ozônio e CO indicaram coeficientes de correlação entre 0,4 e 0,8, com grande variação de acordo com o ponto escolhido para avaliação no modelo (tabelas 24 e 25). Para o ozônio, o desvio padrão e a média estiveram próximos dos observados em especial para os pontos mais afastados do centro da macha urbana no modelo, enquanto que o oposto foi verificado para o CO, com melhores valores para as áreas urbanizadas. O BIAS indicou variados graus de performance, porém, com erros variando entre 1 e 20% para o ozônio, o que foi considerado satisfatório para a realização deste estudo. Enquanto a temperatura do ar foi bem simulada no modelo ($r^2=0,93$), a superestimação da velocidade do vento pode possivelmente ter impactado os resultados.

Com os resultados da seção 4.3, verificou-se, com dados observados, que a concentração de ozônio tende a ser inversamente proporcional à distância das vias onde ocorrem as emissões, e, à quantidade de veículos em circulação, ao se comparar as concentrações medidas em estações de monitoramento localizadas em áreas com distintas características de uso do solo, classificadas em veicular, comercial, residencial e de *background* urbano. Os resultados dos cenários C1 e C2, (redução em 100% e 50% das emissões na Área 1, referente ao centro do domínio) indicam que o modelo tende a reproduzir a relação observada em escala local na concentração de ozônio, uma vez que a redução moderada da densidade das emissões no cenário C2 resultou em aumento moderado de ozônio, enquanto que a retirada total de precursores no cenário C1 resultou em aumento mais intenso da concentração de ozônio. Os resultados do cenário D (redução de 50% das emissões no centro expandido de São Paulo) podem também ser comparados aos resultados referentes ao cenário C2, embora no cenário D tenha-se verificado a redução de ozônio por meio da diminuição do número de veículos na RMSP, de 8 para 7 milhões, assumindo uma modificação nos hábitos de transporte de parte da população.

Assim, embora o modelo não possa reproduzir fenômenos estudados em escala intraurbana por um motivo técnico, os resultados obtidos com as simulações realizadas neste estudo foram considerados coerentes com os obtidos a partir das observações.

Resultados mais realistas poderiam ser obtidos com o aumento da resolução espacial do modelo WRF (o que pode ser obtido inclusive com a utilização de grades aninhadas) e a utilização de um módulo urbano, conforme descrito nas seções 2.2 e 3.3, com o aprimoramento ou modificação dos esquemas fotoquímicos do modelo, ou com o melhor tratamento das condições de fronteira.

Cenários simulados

Os resultados obtidos pelos experimentos com modificação do uso do solo (A), da emissão de poluentes veiculares (B, C1, C2, D) e de ambos estes parâmetros (C3 e E) demonstram diferentes impactos nas concentrações de ozônio na RMSP. Nos diferentes cenários avaliados ocorreu diversas alterações na distribuição espaço-temporal de ozônio troposférico na RMSP, influenciados por diversas variáveis, como:

- O tamanho das áreas alteradas;
- A intensidade da redução das emissões;
- A redução no número de veículos;
- A alteração do uso e cobertura do solo;
- Ao comportamento de variáveis atmosféricas como a radiação solar e a circulação atmosférica predominante (em especial a brisa marítima ou continental)

Por outro lado, o impacto nos poluentes veiculares primários avaliados, NO e CO, foi mais linear, em relação às modificações adotadas no experimento, do que o impacto provocado no ozônio, predominando, em geral, a diminuição dos poluentes veiculares primários nos diversos cenários simulados. A diminuição generalizada nos poluentes primários foi simulada uma vez que a proposta nos experimentos de sensibilidade foi de verificar as alterações na concentração do ozônio, seja pela diminuição das emissões veiculares ou pela alteração nas emissões biogênicas, por meio da substituição do uso do solo de urbano por floresta.

Tamanho das áreas e intensidade da redução das emissões

Em geral, as modificações mais intensas nas concentrações de ozônio ocorreram nos cenários onde as foram realizadas alterações nas maiores áreas, tais como os cenários A (equivalente à mancha urbana da RMSP em sua totalidade como representada no modelo (figura 18)) ou B (área quadrangular englobando grande parte da RMSP (figura 19)). No cenário A, simulou-se aumento de 18% nas concentrações de ozônio numa faixa ampla (em comparação com a alteração espacial simulada em outros cenários) a norte do centro do município de São Paulo, e redução de 25%, em uma faixa mais estreita a noroeste do domínio (figura 58). No cenário B, o aumento foi de 25%, em uma região que engloba diversos municípios do ABC paulista, enquanto que a redução de 18% foi simulada aproximadamente na mesma área onde houve aumento no cenário A (norte do centro de São Paulo) (figura 68). Neste cenário, o tamanho da área parece ter influenciado o maior aumento, uma vez que, na ausência de emissões locais em uma área significativa, as concentrações de ozônio tendem a se aproximar do observado em estações de *background* urbano.

No cenário D, apesar das alterações ocorrerem em uma área com extensão intermediária e com redução de 50% das emissões no centro expandido do município de São Paulo, foi simulado aumento menos intenso (figura 85), com 13% de aumento à oeste do centro expandido, e redução de 20% no setor sudoeste do centro expandido, do que em outros cenários com modificações em áreas menores, como C1, C3 (figura 79) e E (figura 92), com aumento em torno dos 20%, demonstrando que não apenas o tamanho das áreas, mas também a intensidade da redução das emissões exerce impactos importantes nas concentrações de ozônio. Isso pode ser também reforçado devido à comparação entre os cenários C1 e C3 com C2, nos quais as alterações foram simuladas com moderada intensidade nos cenários C1 e C3 (dos quais foram retiradas 100% das emissões da área 1) levaram a um aumento médio de 5ppb ($10 \mu\text{gm}^{-3}$) e com menor intensidade no cenário C2 (do qual foram retiradas 50% das emissões da área 1), com aumento de 2,5 ppb ($5 \mu\text{gm}^{-3}$), cerca de 11% em relação ao cenário CTRL. O cenário E, com a menor área alterada, apresentou alterações moderadas em termos absolutos (aumento médio de 4,5 ppb ou $9 \mu\text{gm}^{-3}$), porém, foi um cenário com expressivo aumento relativo, de 21%, das concentrações médias de ozônio (tabela 27), sugerindo que as emissões biogênicas também exercem impacto significativo no aumento de ozônio, ainda que em áreas menores. De qualquer forma, em termos absolutos, o aumento médio de

ozônio mais expressivo (em intensidade e espacialmente) ocorreu nos cenários A (até 6 ppb ou $12 \mu\text{gm}^{-3}$) e B (até 8 ppb ou $16 \mu\text{gm}^{-3}$). Estes resultados parecem refletir com alguma consistência o aumento médio nas concentrações horárias verificados na estação Terminal Pq. D. Pedro II, localizada em uma área com intensa atividade urbana e circulação de veículos (seção 4.1). De 1996-2004, ela estava localizada a 5m das vias de emissão, e ao ser realocada, a partir de 2005, à uma distância de 50m das vias de emissão, suas concentrações horárias médias aumentaram de em 5 ppb ($10 \mu\text{gm}^{-3}$).

Estudos realizados para a RMSP sobre a formação de ozônio associada a diferentes precursores sugerem que um decréscimo de 5% na emissão de NO_x possa acarretar em aumento de até 7% na concentração de ozônio (Orlando et al, 2010; Alvim, 2013), porcentagens menores do que as máximas simuladas neste estudo, porém, uma vez que os impactos variam espacialmente de forma significativa, supõe-se que em algumas regiões do domínio, porcentagens próximas à esta tenha sido simulada em diversos cenários. Além disso, nos estudos citados, foram utilizados modelos químicos, que focam nas reações entre os poluentes e não em sua distribuição espacial. Outra diferença fundamental é que, neste estudo a emissão de todos os precursores foi retirada (ao invés de se trabalhar com espécies químicas distintas como feito nos estudos citados); mas mesmo assim, não foi simulada redução dos COV antropogênicos (anexo 3). Assim, na presença de COV e diminuição de NO_x , a literatura sugere que ocorra aumento de ozônio em regiões COV-limitantes como a RMSP (SILLMAN, 1995, ORLANDO et al, 2010), portanto pode-se supor que os resultados deste estudo sejam coerentes com pesquisas da área, embora não se tenha avaliado a causa da não redução de COV antropogênicos nas áreas onde as emissões foram alteradas.

Uso do solo – atributos termodinâmicos e emissão de COV biogênicos

O cenário A, embora tenha sido concebido como algo completamente hipotético e desconectado da realidade por substituir o uso do solo urbano por floresta mista em toda a mancha urbana da RMSP (diferentemente dos cenários D e E, que sugerem situações mais próximas da realidade), permite demonstrar a importância do uso e cobertura da superfície na distribuição espacial de ozônio, CO e NO. Para os poluentes primários, diferentes condições termodinâmicas e de atrito influenciam a circulação atmosférica em baixos níveis e sua distribuição espacial, de forma que se pode imaginar que ocorram alterações a jusante das regiões alteradas (figuras 57, 72 e 86). Outra possível explicação para estas alterações pode recair também sobre a maior deposição seca de poluentes sobre

a vegetação (BRASSEUR et al, 1999). Para o ozônio, a maior emissão de COV biogênicos pelo aumento de vegetação local também pode acarretar aumento de suas concentrações, como observado no cenário A pelo aumento na concentração de isopreno (figura 62). Este fenômeno também pode ser observado comparando o cenário C3, com o incremento dos COV biogênicos, ao cenário C1. Nestes cenários, o aumento de ozônio foi de 20%, concentrado principalmente dentro da Área 1. A redução foi de 21% no cenário C1, concentrada em uma área de tamanho menor (em relação às modificações simuladas em outros cenários) a sul da Área 1, enquanto que no cenário C3, a redução foi menos intensa, de 14%, porém em uma área maior, de tamanho moderado. A comparação entre os cenários C1 e C3 sugere o efeito do uso do solo, com a emissão de COV biogênicos, que juntamente com a ausência das emissões veiculares locais de precursores e diferentes condições de circulação como aumento da magnitude do vento e diminuição da temperatura, propiciou aumento da variabilidade espacial e temporal da concentração de ozônio em regiões próximas e distantes da área afetada (figuras 76 e 79).

Número de veículos

Nos cenários B e D, o aumento de ozônio ocorreu principalmente à noite, sendo os cenários com diminuição mais intensa durante o dia. No cenário B, ocorreu a redução mais intensa em termos absolutos (6 a 8 ppb ou 12 a 16 μgm^{-3}), conforme já foi explicado, e no cenário D, a diminuição foi expressiva em relação ao aumento (redução de 20% e aumento de 13%) devido à localização da área (que, por incluir o centro expandido, reduziu as concentrações em áreas caracterizadas por altas concentrações, próximas ao centro do município de São Paulo).

Supõe-se que estas reduções nas concentrações de ozônio estejam associadas à diminuição do número total de veículos nestes cenários, juntamente com o fato de que as áreas alteradas nestes cenários foram maiores. Mesmo assim, ocorre aumento noturno em ambos os cenários, resultando que a média integrada seja positiva. O estudo de Kelly et al (2011), que investigou os efeitos do pedágio urbano implementado em Londres (análogo ao cenário D neste estudo), com redução do número de veículos que circulam no centro, também supôs que o aumento de ozônio verificado no estudo estaria relacionado à diminuição da concentração de NO. Estes cenários poderiam representar a implementação de políticas públicas mais agressivas de controle da poluição do ar na RMSP, tal como foi realizado em Pequim, durante o período das olimpíadas de 2008 (WANG et al, 2009), quando uma série de medidas envolvendo o controle da idade e

deterioração dos veículos, dos dias em que se era permitido circular na cidade, da emissão de poluentes por fontes fixas no município e em áreas urbanas próximas, e das atividades do setor de construção foram responsáveis pela melhora de 22% no tráfego de veículos e de 19% da concentração de CO no centro da cidade (com queda de 0,2 ppm, comparável à diminuição média de CO de 0,18 ppm no cenário D). As concentrações de ozônio, embora tenham aumentado em 25% no centro de Pequim, reduziram em cerca de 30% em uma localidade a sotavento a 100 km de Pequim. Isto demonstra também a dificuldade de se lidar com a poluição por ozônio e outros compostos fotoquímicos secundários, cuja concentração varia localmente de acordo com diversos fatores de origem antropogênica (diferentes tipos de emissão) e ambientais (condições de insolação e circulação atmosférica). Um fenômeno semelhante a este exemplo em Pequim ocorreu no cenário B (e, com menor intensidade, no cenário D), com aumento de ozônio em áreas mais próximas do centro da RMSP e diminuição a sudoeste, em áreas no limite do domínio, a dezenas de quilômetros de distância do centro. De qualquer forma, estes exemplos demonstram que políticas de controle das emissões de poluentes veiculares podem exercer impactos em áreas maiores do que as modificadas, em função da circulação atmosférica predominante e, em especial, para os poluentes secundários como o ozônio, cujos impactos podem ocorrer a dezenas de quilômetros de distância das áreas alteradas (WANG et al, 2009).

Além da restrição no número de veículos, as alterações da emissão nos cenários D e B foram realizadas em áreas maiores dentro da RMSP em relação aos cenários C1, C2 e C3. A Área 1, por exemplo, não compreende vias importantes do município de São Paulo, tais como as marginais dos rios Tietê e Pinheiros, por onde circulam milhares de veículos diariamente, que foram alteradas nos experimentos D e B. Isto demonstra que o tamanho da área modificada na RMSP, combinada ao número de veículos, exerce uma influência significativa nos resultados, pois enquanto que nos cenários com alteração da Área 1 (C1, C2 e C3 – figura 79) foi simulado um padrão médio de aumento de ozônio durante o dia e à noite, nos cenários B e D, verificou-se que o aumento foi simulado principalmente à noite. Conclui-se que a diminuição e/ou controle da quantidade total de veículos seja um importante fator na diminuição do ozônio na RMSP, em especial durante o dia, quando as concentrações são mais altas, o que é interessante do ponto de vista da saúde pública.

Circulação de brisa marítima e continental

Em relação ao transporte de ozônio, a circulação de brisa marítima foi determinante para a distribuição espacial das alterações nas concentrações de ozônio verificadas. Os horários identificados para a brisa marítima foram das 13-24 horas, e da continental, da 01-12 horas, conforme resultados da seção 4.5 e como observado na análise da evolução diurna média nos diversos cenários na seção 4.6. O componente predominante de leste, tanto na brisa marítima (sudeste) quanto na continental (nordeste/norte), fez com que os impactos mais intensos tenham sido observados a oeste das áreas alteradas, áreas que apresentaram, em média, redução das concentrações de ozônio. Em todos os cenários, observou-se, no início da noite, aumento de ozônio no centro, que era transportado para noroeste pela brisa marítima. A diminuição durante o dia foi observada a sul, sudoeste e oeste do centro, cronologicamente, conforme a brisa continental durante as primeiras horas da manhã, (e o início da brisa marítima à tarde) transportou o ar do centro, com reduzida emissão de precursores, para essas regiões (figura 75, horários das 10 às 17 horas). Esta avaliação é importante para se caracterizar a dispersão de poluentes em situações sinóticas onde não haja predominância de nenhum sistema atmosférico de maior escala (por exemplo, a atuação de frentes frias associadas a massas de ar de origem extratropical, com direção predominante do vento de S/SO ou a atuação de sistemas de baixa pressão do centro do continente no verão com direção predominante do vento de N/NO), pois, nestas situações, a circulação local predominante pode ser determinada por estes sistemas. Na ausência de sistemas maiores, a circulação local é determinada pelas circulações secundárias de brisa marítima e de montanha, influenciada por diferentes padrões de aquecimento diferencial dentre superfícies distintas, conforme foi simulado neste estudo. As diferenças nas características de superfície em escala sub-regional (de São Paulo até o litoral) ou, até mesmo, intraurbana (entre os bairros de São Paulo), quando da ocorrência da ilha de calor urbana na RMSP (LOMBARDO; 1985, SILVA DIAS ET AL, 1995 TARIFA E AZEVEDO, 2002; FREITAS, 2003) constituem aspectos importantes a serem considerados conforme se avalia fenômenos atmosféricos em diferentes escalas de análise. Ao analisar os impactos da brisa marítima nestas simulações, é importante lembrar que o modelo superestimou a velocidade do vento, portanto, o transporte de ozônio e outros poluentes pode ocorrer de forma menos intensa em uma situação real.

Assim, resumidamente, pode-se dizer que as características que alteraram a distribuição espacial da concentração de ozônio troposférico neste estudo foram: tamanho da área alterada (quanto maior a área, mais intensa a alteração em termos absolutos e maior variação na concentração), intensidade da redução das emissões (a redução de 100% das emissões acarretou em aumento e redução de ozônio mais intensas do que a redução de 50%), número de veículos (nos cenários com redução do número de veículos foram simuladas reduções mais expressivas), uso do solo (com aumento nas concentrações devido aos COV que atuam como precursores e na variabilidade espacial devido à alteração nos atributos termodinâmicos) e interação com a brisa continental e marítima (que determina a direção e intensidade do escoamento em baixos níveis, e portanto, o transporte das massas de ar de e para as regiões com alterações nas emissões).

Pode-se então responder satisfatoriamente à pergunta inicial do estudo. A substituição do uso e ocupação do solo em áreas veiculares, comerciais e residenciais, por parques e áreas de lazer, tende a ter o indesejável efeito de aumento das concentrações de ozônio na área onde o parque será implementado, pela ausência de emissões locais de consumidores de ozônio, em especial em metrópoles caracterizadas por alta taxa de emissão de poluentes. Ainda que ocorra diminuição dos poluentes primários, deve-se atentar que, na RMSP, as frequentes ultrapassagens do PQAr pelo ozônio ainda representam um desafio no gerenciamento da qualidade do ar urbano.

5.2) Considerações finais e sugestão para estudos futuros

Em relação aos poluentes veiculares primários, pode-se dizer que políticas de controle de sua emissão, que foquem na redução dos veículos em circulação pela RMSP, tendem a ser mais eficazes e de avaliação mais simples comparativamente a políticas relativas ao ozônio e outros poluentes secundários. Ambos os poluentes primários analisados, CO e NO, apresentam, em média, redução em todos os cenários propostos. Nota-se também que há interação destes poluentes com a circulação de brisa, uma vez que outras áreas a jusante do centro (notadamente a oeste), ao receberem o ar menos poluído do centro, apresentaram redução da concentração destes poluentes primários. Levy (2013) avaliou quinze anos de concentrações de poluentes, em três localidades de Israel com exposições distintas à poluição, em um dia de feriado, quando não há

praticamente circulação de veículos no país. O estudo permitiu verificar reduções drásticas de até 80-90% nas concentrações de NO, ocorrendo, porém, aumento de ozônio, em até 8 ppb ou $16 \mu\text{gm}^{-3}$, no centro urbano e redução, de 5 ppb ou $10 \mu\text{gm}^{-3}$, em localidade a jusante do centro. Durante a noite, no entanto, ambas as localidades registraram aumento de ozônio, de 20 e 30 ppb ou 40 e $60 \mu\text{gm}^{-3}$, respectivamente (os resultados deste estudo podem, de certa forma, serem comparados ao cenário B, onde o aumento noturno foi de 18 ppb ou $36 \mu\text{gm}^{-3}$). Da mesma forma, Wang et al (2009) demonstraram a eficácia de ações agressivas para redução de poluentes primários em Pequim. Os outros cenários, em especial C1 e C3, demonstram também redução local de poluentes primários, ainda que em áreas menores. No entanto, o custo financeiro e social deste tipo de política de controle é alto (Giugliano et al., 2005; OMS, 2006; 2015, Trentini) e, por esta razão, estas políticas tendem a ser impopulares, mesmo em vista dos benefícios à saúde que promovem em curto prazo.

Neste âmbito, a implementação de parques urbanos tende a ser uma política pública mais popular para o melhoramento da qualidade ambiental e de vida nos grandes centros urbanos, como é de fato verificado pela atenuação da ilha de calor urbana (LOMBARDO, 1985, BARROS e LOMBARDO, 2016) e por propiciarem espaços de convivência e lazer na metrópole. Em especial, isto é bem visto quando essa implementação ocorre em áreas anteriormente ocupadas por uso do solo veicular ou comercial, pois a redução dos poluentes primários é mais clara e facilmente perceptível, conforme foi avaliado nas simulações dos cenários C3 e E, com retirada das emissões nas áreas alteradas e substituição do uso do solo urbano por floresta mista e floresta tropical latifoliada, respectivamente. Diversos estudos comprovam que as árvores têm um efeito de absorção dos poluentes, em especial o material particulado e o CO, embora mais estudos necessitem ser realizados neste âmbito (Li et al, 2016). De qualquer forma, parques urbanos são geralmente bem-vindos em metrópoles densamente urbanizadas, com intensos episódios de ilha de calor urbana e carentes de áreas verdes, planejamento paisagístico e de lazer. O objetivo desta pesquisa nunca foi o de levantar dúvidas em relação aos benefícios fornecidos pela implementação de parques urbanos em grandes metrópoles, mas sim, o de se verificar a qualidade do ar nestes ambientes, que, por serem extremamente saturados de diversos tipos de poluentes, podem apresentar qualidade do ar pior do que o senso comum diria, tendo em vista os poluentes secundários, e em especial, os oxidantes fotoquímicos.

De fato, apesar da redução dos poluentes primários nas áreas alteradas, dentro das áreas simuladas como parques, foi simulado aumento médio de ozônio, em ambos estes cenários (C3 e E). O aumento na área alterada ocorre durante todos os horários do dia, demonstrando a relevância das alterações na química atmosférica, tanto da retirada dos poluentes precursores antropogênicos, como da inserção dos COVs biogênicos, podendo também ser transportado para outras áreas pela circulação atmosférica de brisa de acordo com o horário do dia, notadamente para norte no cenário C3 e sudoeste no cenário E (figuras 77 a 79 e 90 a 92). A alteração de uso do solo para floresta, que ocasionou mudanças nos atributos termodinâmicos e de atrito, provoca também mudanças na circulação atmosférica (figuras 57, 72 e 86), que variaram de acordo com o tipo de vegetação escolhida (com o aumento da velocidade do vento sendo propagado com mais eficiência no cenário C3) e a localização da área alterada no domínio. Pode-se perceber então que, embora haja a redução dos poluentes primários nestas áreas, ocorre aumento local de ozônio em decorrência das modificações na química atmosférica em escala intraurbana, que pode ser transportado para outras áreas em decorrência das modificações nas características de circulação atmosférica, atingindo regiões mais afastadas dentro da região metropolitana, em especial quando interage com variações na topografia local (figuras 76 e 89).

Neste âmbito, faz-se válido comentar que a RMSP, funciona de forma integrada, tal qual um sistema (MONTEIRO, 1978). Devido à um histórico de intenso crescimento econômico e populacional, bem como do grau de urbanização, ela se expandiu fisicamente, ocupando um território físico expressivo e desta forma, extrapolando a escala local de análise. Este fato, aliado à característica falta de planejamento urbano das grandes cidades da América Latina, resultou em uma densa rede de vias para suprir as demandas de circulação de pessoas, bens e capital, voltada ao transporte rodoviário individual (seção 1.1.2). Isto resultou na utilização de milhões de veículos leves e pesados todos os dias, o que acarreta altas taxas de emissão de poluentes (Anexo 2) em toda a região, que variam sensivelmente em escala intraurbana de acordo com o uso e ocupação do solo de cada região, conforme observado em diversas megacidades no globo (MOLINA E MOLINA, 2004). Pode-se supor que, em situações de maior estabilidade atmosférica, esta configuração mais seja relevante e as concentrações de poluentes no ar sejam determinadas predominantemente pelas diferenças intraurbanas de emissão, tal como simulado na figura 82, horários das 00 às 09 horas.

No entanto, sistemas de circulação atmosférica regionais, como a brisa marítima, podem transportar os poluentes a quilômetros de distância de sua região de origem e fazer com que ocorra interação entre as emissões de diversas áreas da RMSP, em essência sobrepondo-se à variação intraurbana das condições de superfície e emissão, tal como visto nas análises da evolução horária das sensibilidade de ozônio e juntamente com a circulação de brisa nos horários de ventos mais intensos, no geral entre as 12 e 17 horas, que pode ser diferente em cada cenário (com maior intensidade nos cenários com áreas maiores modificadas). Desta forma, a visão sistêmica de problemas ambientais como o analisado neste estudo se torna prioritária para o ordenamento do território e definição de políticas públicas voltadas à melhoria das condições de vida e saúde da população.

Desta forma, o aumento local na concentração de ozônio deve ser observado pelas autoridades de saúde pública quando da implementação de um parque urbano em áreas próximas de vias com significativa emissão de precursores, em especial devido ao fato de que ele tende a ser mais intenso temporalmente em períodos do dia ensolarados, conforme visto nas seções 4.3.2, e em finais de semana, conforme avaliado em estudos anteriores (AZEVEDO, 2001, QIN ETAL, 2004). Estes períodos coincidem justamente com os períodos com maior visitação dos parques públicos, em especial em metrópoles carentes de áreas verdes e de lazer como na RMSP. Do ponto de vista da saúde pública, pode-se considerar que os cenários B e D indicam direções interessantes para o controle das concentrações máximas de ozônio, uma vez que a maior parte da população está mais exposta à poluição durante o dia, quando há maior circulação de pessoas nas ruas. Assim, uma diminuição de ozônio durante o dia é mais significativa com o objetivo de se proteger a população, ainda que haja aumento noturno, pois à noite, a maior parte da população se encontra em suas residências. O ozônio, por ser um composto caracteristicamente oxidante, reage com as superfícies sólidas com relativa rapidez e não tem uma capacidade de penetração nas residências (diferentemente do material particulado fino, por exemplo), excetuando-se aqui grupos de população mais vulnerável que reside em aglomerados subnormais (favelas) em habitações de péssima qualidade, e, portanto, mais expostas ao ambiente externo. Estudos como o de De Almeida (2013), que avaliou a relação entre densidade de vias com a internação por problemas respiratórios, demonstram direções interessantes a seguir dentro deste contexto.

De acordo com Souza (2003), a interdisciplinaridade deve ser fator primordial ao se pensar na gestão e planejamento urbano. O modo atual de funcionamento das

megacidades como a RMSP, com concentração excessiva de veículos, atividades e pessoas, gera a desequilíbrios diversos tais como a poluição do ar. Os impactos destes desequilíbrios podem ser variados dependendo das forçantes antropogênicas e naturais que regem o funcionamento do sistema (como as avaliadas neste estudo), bem como das características da população exposta em termos de renda, faixa etária, localização, padrão de atividades diárias, etc. De qualquer forma, é imperativo que as autoridades envolvidas passem a pensar em uma cidade economicamente mais descentralizada, com menores necessidades de deslocamentos diários, maiores investimentos em transporte público ou não-motorizado, com maior ordenação do uso e ocupação do solo, aonde a implementação de um parque público possa simplesmente garantir mais lazer à população, e não representar possivelmente uma maior exposição à ozônio para seus frequentadores.

Como sugestões para estudos futuros com os dados observados, pode-se sugerir a avaliação das características da população residente em cada área da cidade com a concentração média de poluentes observados nas estações de monitoramento, observando-se sua representatividade espacial. Em relação aos estudos de modelagem atmosférica, pode-se sugerir o refinamento do módulo MEGAN para estudo mais aprofundado do impacto das emissões biogênicas na concentração de poluentes. Também um estudo mais aprofundado temporalmente e espacialmente sobre a distribuição espacial da razão NO_x/COV pode indicar áreas e situações prioritárias para a formação de ozônio troposférico. Além disso, podem ser feitos alterações nos arquivos de emissão para melhor representar os padrões de deslocamento dos veículos durante o dia, a diferente proporção de veículos em cada área da cidade e a mudança nos fatores de emissão pela substituição dos combustíveis atuais por energias mais limpas ou mais poluentes. O uso de um módulo urbano acoplado ao modelo WRF/Chem poderá indicar como possíveis alterações na estrutura urbana, decorrentes de planejamento urbano e ambiental mais adequado, interferem com a circulação atmosférica em escala local e a dispersão de poluentes.

6.Referências Bibliográficas

ALVARES, C. A., STAPE, J. L., SENTELHAS, P. C., GONÇALVES, J. L. M., SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, Vol 22, Nº 6, p. 711-728, 2014.

DE ALMEIDA, S. L. **Análise espacial das doenças respiratórias e a poluição relacionada ao tráfego no município de são paulo**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública, 2013.

ALMEIDA FILHO, N. Transdisciplinarity and the post-disciplinary paradigm in health. **Saude soc.** [online]. 2005, vol.14, n.3, pp. 30-50. ISSN 0104-1290. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-12902005000300004>. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/sausoc/v14n3/04.pdf>> Acesso em 24/10/2014.

ALVIM, D. S. **Estudo dos principais precursores de ozônio na região metropolitana de São Paulo. 2013**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-08112013-102012/>>. Acesso em: 20/10/2014.

AMANN M. et al. **Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution**. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 2008.

ANDRADE, M. F., MIRANDA, R. M., FORNARO, A., KERR, A., OYAMA, B., ANDRE, P. A., & SALDIVA, P. Vehicle emissions and PM2. 5 mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere & Health**, nº5(1), 79-88, 2012.

ANDRADE, M.F., FORNARO, A., FREITAS, E.D., MAZZOLI, C.R., MARTINS, L.D., BOIAN, C., LOPES- OLIVEIRA, M. G., PERES, J., CARBONE, S., ALVALÁ, P., LEME, N. P. Ozone sounding in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil: Wet and dry season campaigns of 2006. **Atmospheric Environment**, nº61, p. 627-640, 2012.

ANDRADE, M., YNOUE, R. Y., FREITAS, E. D., TODESCO, E., VELA, A. V., IBARRA, S., ... & CARVALHO, V. S. B. Air quality forecasting system for Southeastern Brazil. **Frontiers in Environmental Science**, nº3, 2015.

ARAIN, M. A., BLAIR, R., FINKELSTEIN, N., BROOK, J. R., SAHSUVAROGLU, T., BECKERMAN, B., ZHANG, L., JERRETT, M. The use of wind fields in an urban land use regression model to predict air pollution concentrations for health exposure studies. **Atmospheric Environment**, nº41(16), p. 3453-3464, 2007.

ARAKAWA, A. (1966). Computational Design for Long-Term Numerical Integration of the Equations of Fluid Motion: Two-Dimensional Incompressible Flow. Part I.J. **Computational Physics** n°. 1, p. 119-43, 1966.

_____. Numerical Simulation of Large-Scale Atmospheric Motions. In: **Numerical Solution of Field Problems in Continuum Physics (SIAM-AMS Conference)** Vol.2, p. 24-40. Providence, RI: American Mathematical Society, 1970.

ASPRAY, W. **John Von Neumann and the Origins of Modern Computing**. Cambridge, MA: MIT Press, 1990.

ATKINSON, R. **Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. Atmospheric Environment**. Part A. General Topics, 24(1), 1-41, 1990.

BAKLANOV, A. A., & NUTERMAN, R. B. Multi-scale atmospheric environment modelling for urban areas. **Advances in Science and Research**, n°3(1), p. 53-57, 2009.

BALDINI, M. D. A. **Cubatão: um exemplo de relação conflituosa entre o homem e o meio**. Dissertação de mestrado – programa de pós-graduação em Geografia Física da FFLCH, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1994.

BARROS, H. R.; LOMBARDO, M. A. **A ilha de calor urbana e o uso e cobertura do solo no município de São Paulo-SP**. GEOUSP: Espaço e Tempo (Online), v. 20, n. 1, p. 160-177, 2016.

BEIG, G.; GUNTHER, S.; JADHAV, D. B. Simultaneous measurements of ozone and its precursors on a diurnal scale at a semi urban site in India. **Journal of Atmospheric Chemistry**, n°57 (3). p. 239-253, 2007.

BERTRAND, G. **Paisagem e Geografia Física global: um esboço metodológico**. Caderno de Ciências da Terra. N.13. São Paulo. IGUSP, 1972.

BISCHOFF-GAUß, I.; KALTHOFF, N.; FIEDLER, F. The impact of secondary flow systems on air pollution in the area of Sao Paulo. **Journal of Applied Meteorology**, v. 37, n. 3, p. 269-287, 1998.

BORGES, A. S. **Impacto do Refinamento da Grade Horizontal do Modelo Fotoquímico CIT nas Estimativas de Concentrações de Poluentes Atmosféricos**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geociências e Ciências Atmosféricas da USP, São Paulo, SP, 2003.

BRANDT, J., SILVER, J. D., CHRISTENSEN, J. H., ANDERSEN, M. S., BONLOKKE, J. H., SIGSGARRD, T., GEELS, C., GROSS, A., HANSEN, A. B., HANSEN, K. M., HEDEGAARD, G. B., KAAS, E., FROHN, L. M. Contribution from the ten major emission sectors in Europe and Denmark to the health-cost externalities of air pollution using the EVA model system – an integrated modelling approach. **Atmos. Chem. Phys.** n°13, p. 7725-7746, 2013.

BRASSEUR, G.P.; ORLANDO J.J.; TYNDALL, G.S. **Atmospheric Chemistry and Global Change**. Oxford University Press, 1999.

BREUER, D., & BOWER, J. **Monitoring ambient air quality for health impact assessment**, WHO Regional Office Europe, 1999.

BURGESS, E. W. The growth of the city: an introduction to a research project. In: PARK, R. E. BURGESS, E. W. e MACKENZIE, R. D. (eds.) **The city**, University of Chicago Press, Chicago, IL, 1925, p. 47–62.

CABRAL, E. **Análise das Alterações Climáticas da Cidade de São Paulo (1887-1995) no contexto da expansão da mancha urbana**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Geografia da FFLCH, USP, São Paulo, 1997.

CARFAN, Ana Claudia. **Análise de conforto térmico em áreas abertas no município de Ourinhos - SP**. 2011. Tese (Doutorado em Geografia Física) - Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/8/8135/tde-08022012-160622/>>. Acesso em: 2016-06-13.

CARRERA, C. V. M.; SILVA DIAS, P. L. Estudo da entrada da brisa marítima no estado de São Paulo. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA. **Anais**, Salvador. 1990, p. 315-319.

CARVALHO, V. S. B., FREITAS, E. D., MARTINS, L. D., MARTINS, J. A., MAZZOLI, C. R., & DE FÁTIMA ANDRADE, M. Air quality status and trends over the metropolitan area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental Science & Policy**, N°47, p. 68-79, 2015.

CASTRO, M. G. S.. **A Chuva Ácida na Cidade de São Paulo**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Geografia da FFLCH, USP, São Paulo, 1993.

CET (São Paulo), **Pesquisa de Fluidez – Desempenho do Sistema Viário Principal: Volume e Velocidade – 2013** Diretoria Adjunta de Planejamento, Projetos e Educação de Trânsito – DP, 2014.

CETESB (São Paulo), **Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 1997**, Divisão de Análise de dados, São Paulo, 1998.

CETESB (São Paulo). **Caracterização das Estações da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar na RMSP, estação Congonhas (2004); estação Ibirapuera (2004); estação Lapa (2004); estação Mooca (2007); estação Osasco (2006); estação Pico do Jaraguá (2007); estação São Caetano do Sul (2003)**, Divisão de Qualidade do Ar, São Paulo, 2003, 2004, 2006, 2007.

_____. **Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2006**, Divisão de Análise de dados, São Paulo, 2007.

_____. **Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2011**, Divisão de Análise de dados, São Paulo, 2012.

_____. **Classificação Preliminar da Representatividade Espacial das Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar da CETESB no Estado de São Paulo**, Divisão de Qualidade do Ar, São Paulo, 2013a.

_____. **Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2012**, Divisão de Análise de dados, São Paulo, 2013b.

_____. **Abrangência Espacial das Estações de Monitoramento de Ozônio**, Divisão de qualidade do Ar, São Paulo, 2014a.

_____. **Classificação da Representatividade Espacial das Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar da CETESB no Estado de São Paulo**, segunda etapa, São Paulo, 2014b.

_____. **Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2013**, Divisão de Análise de Dados, São Paulo, 2014c.

_____. **Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2012**, Divisão de Análise de dados, São Paulo, 2015.

CHEN, S. S., ZHAO, W., DONELAN, M. A., PRICE, J. F., & WALSH, E. J. *The CBLAST-Hurricane program and the next-generation fully coupled atmosphere–wave–ocean models for hurricane research and prediction*, **Bull. Amer. Meteor. Soc.**, n°.88, p. 311-317 2007. Disponível em:
<http://www2.mmm.ucar.edu/wrf/users/publications/referenced_papers/Chen_etal_BA_MS_2007.pdf> Acesso em 24/10/2014

CHIQUETTO, J. B. **A Evolução Histórica da Poluição Atmosférica Medida na Região Metropolitana de São Paulo, de 1973 a 2003**, Trabalho de Graduação Individual, Departamento de Geografia, FFLCH, USP, São Paulo, 2005.

CHIQUETTO, J. B.; SILVA, M. E. S. **Sao Paulo's "Surface Ozone Layer" and the Atmosphere**. 1. ed. Saarbrücken: VDM - Verlag Dr. Müller, 2010.

CHIQUETTO, J., YNOUE, R. U. CABRAL-MIRANDA, W., SILVA, M. E. S., **Changes in the Spatial Distribution of Ozone, NO, NO₂ and CO Brought About by Different Vehicular Emission Scenarios in Sao Paulo, Brazil, During an Atmospheric High-Pressure Event**. In: 2015 AGU Fall Meeting. Agu, 2015.

CHRISTOFOLETTI, A. **Modelagem de sistemas ambientais**. Edgard Blücher, 1999.

CPTEC/INPE. **CLIMANÁLISE, Boletins mensais do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Inpe**; v. 11, no. 01, janeiro de 2014.

MIRANDA, R. M., ANDRADE, M. F., FORNARO, A., ASTOLFO, R., ANDRE, P. A., & SALDIVA, P. Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere & Health**, n°. 5(1), p. 63-77, 2012.

DIAS, M. A. S., VIDALE, P. L., & BLANCO, C. M. Case study and numerical simulation of the summer regional circulation in São Paulo, Brazil. **Boundary-Layer Meteorology**, n°. 74(4), p. 371-388, 1995.

EDWARDS, P. N. A Brief History of Atmospheric General Circulation Modeling. In RANDALL, David A. (ed) **General Circulation Model Development**, San Diego, CA: Academic Press, 2000. p. 67-90.

EMPRESA PAULISTA DE PLANEJAMENTO METROPOLITANO (EMPLASA), **Carta Geológica da Região Metropolitana de São Paulo**. Escala 1:100.000, 1980.

FENSTERER, V., KÜCHENHOFF, H., MAIER, V., WICHMANN, H. E., BREITNER, S., PETERS, A., GU, J. & CYRYS, J. Evaluation of the impact of low emission zone and

heavy traffic ban in Munich (Germany) on the reduction of PM₁₀ in ambient air. **International journal of environmental research and public health**, n°. 11(5), p. 5094-5112, 2010.

FERREIRA, M. **Estudo Biogeográfico de Liquens como Indicadores de Poluição do ar em Cubatão**. Dissertação de mestrado – programa de pós-graduação em Geografia Física da FFLCH, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1980.

FESER, F., ROCKEL, B., VON STORCH, H., WINTERFELDT, J., & ZAHN, M. Regional climate models add value to global model data: a review and selected examples. **Bulletin of the American Meteorological Society**, n°. 92(9), p. 1181-1192, 2011. Disponível em <http://www.hvonstorch.de/klima/pdf/BAMS-added-value-2011.pdf> Acesso em 24/10/2014

FREITAS, E. D. (2003). **Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes**. Tese de Doutorado, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FRUEHAUF, GEORGE L. C. **A deterioração da qualidade do ar e do clima na região metropolitana de São Paulo**. Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Geografia, FFLCH, USP, São Paulo, 1998.

GIUGLIANO, M., LONATI, G., BUTELLI, P., ROMELE, L., TARDIVO, R., & GROSSO, M. Fine particulate (PM_{2.5}–PM₁) at urban sites with different traffic exposure. **Atmospheric Environment**, n°. 39(13), p. 2421-2431, 2005.

GONÇALVES, F. L. T., CARVALHO, L. M. V., LATORRE, R.D.O., CONDE, F. C., SALDIVA, P. H. N., BRAGA, A. L. F. The effects of atmospheric pollution and meteorological parameters on respiratory morbidity during the summer in São Paulo city. **Env. International**, n°. 31, p. 343-349, 2005.

GRAMSCH, E. et al. Examination of pollution trends in Santiago de Chile with cluster analysis of PM₁₀ and ozone data. **Atmospheric environment**, v. 40, n. 28, p. 5464-5475, 2006.

GRELL, G. A., PECKHAM, S. E., SCHMITZ, R., MCKEEN, S. A., FROST, G., SKAMAROCK, W. C., & EDER, B. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. **Atmospheric Environment**, n°. 39(37), p. 6957-6975, 2005.

GUARDANI, R., & NASCIMENTO, C. A. O. Neural network-based study for predicting ground-level ozone concentration in large urban areas, applied to the São Paulo

metropolitan area. **International journal of environment and pollution**, n°. 22(4), p. 441-459, 2004.

GUENTHER, C. C. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, 2006.

HAAGEN-SMIT, A.J., Chemistry and physiology of Los Angeles smog, **Industrial and Engineering Chemistry**. n° 44, p. 1342–1346, 1952.

HABERMANN, M. **Métodos de avaliação da exposição ambiental aos poluentes atmosféricos gerados por tráfego veicular**. Tese de Doutorado, Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, 2012.

HAN, S., BIAN, H., FENG, Y., LIU, A., LI, X., ZENG, F., ZHANG, X. Analysis of the Relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China, **Aerosol and Air Quality Research**, n°. 11, p. 128-139, 2011.

HOYT, H. **The Structure and Growth of Residential Neighbourhoods in American Cities**. Washington, Federal Housing Administration, 1939.

INNOCENTINI, V. DIAS, P. L. S. Simulação numérica da brisa marítima: testes de sensibilidade com relação aos processos turbulentos secos. II CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 1982, Pelotas, RS. **Anais do II Congresso Brasileiro de Meteorologia**, 1982.

INVERNIZZI, G., RUPRECHT, A., MAZZA, R., DE MARCO, C., MOČNIK, G., SIOUTAS, C., & WESTERDAHL, D. Measurement of black carbon concentration as an indicator of air quality benefits of traffic restriction policies within the ecopass zone in Milan, Italy. **Atmospheric environment**, N°45(21), p. 3522-3527, 2011.

JACOB, J. D., **An Introduction to Atmospheric Chemistry**, Harvard University, Princeton University Press, Princeton, 1999.

JIANG, X. et al. Predicted Impacts of Climate and Land Use Change on Surface Ozone in the Houston, Texas, Area, **Journal of Geophysical Research**, n°. 113, D20312, doi:10.1029/2008JD009820, 2008.

KELLY F, ANDERSON HR, ARMSTRONG B, ATKINSON R, BARRATT B, BEEVERS S, DERWENT D, GREEN D, MUDWAY I, WILKINSON P. Part 1. Emissions modeling and analysis of air pollution measurements. In: **The Impact of the**

Congestion Charging Scheme on Air Quality in London. Research Report 155. Health Effects Institute, Boston, MA, 2011.

KLOOG, I., MELLY, S. J., RIDGWAY, W. L., COULL, B. A., & SCHWARTZ, J. Using new satellite based exposure methods to study the association between pregnancy pm2.5 exposure, premature birth and birth weight in Massachusetts. **Environmental Health**, nº11(1), p. 1-8, 2012.

KODAMA, Y-M., Large-scale common features of sub-tropical precipitation zones (the Baiu Frontal Zone, the SPCZ, and the SACZ). Part I: characteristics of subtropical frontal zones. **J. Meteor. Soc. Japan**, nº. 70, p. 813-835, 1992.

KRZYKANOWSKI, M., KUNA-DIBBERT, B., & SCHNEIDER, J. (Eds.). **Health effects of transport-related air pollution.** WHO Regional Office Europe, 2005.

KULSHRESTHA, A., SATSANGI, P. G., MASI, J., & TANEJA, A. Metal concentration of PM 2.5 and PM 10 particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. **Science of the Total Environment**, nº. 407(24), p. 6196-6204, 2009.

KUMAR, R. et al. *Simulations over South Asia using the Weather Research and Forecasting Model with Chemistry (WRF/Chem): Set-up and Meteorological Evaluation.* Geoscientific Model Development Discussions, No 4, pag 3067-3125, 2011. Disponível em <<http://www.geosci-model-dev-discuss.net/4/3067/2011/gmdd-4-3067-2011.pdf>>. Acesso em 07/03/2012.

LANDMANN, M. C., **Estimativa das Emissões de Poluentes de Automóveis na RMSP Considerando as rotas de Tráfego.** II Encontro da ANPPAS, São Paulo, 2006. <http://www.anppas.org.br/encontro_anual/encontro2/GT/GT11/marcelo_camilli.pdf>. Acesso em diversas datas em 2012 e 2013.

LANGENBUCH, J. R. **A estruturação da Grande São Paulo: estudo de geografia urbana.** Tese de doutoramento apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Rio Claro, da Universidade de Campinas. Série A. Biblioteca Geográfica Brasileira, Publicação nº 26, IBGE, Rio de Janeiro, 1971.

LEMONE, M. A., GROSSMAN, R. L., COULTER, R. L., WESLEY, M. L., KLAZURA, G. E., POULOS, G. S., ... & HICKS, B. B. Land–Atmosphere Interaction Research, Early Results, and Opportunities in the Walnut River Watershed in Southeast Kansas: CASES and ABLE. **Bull. Amer. Meteor. Soc.**, 81, 757–779, 2000
doi: [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0477\(2000\)081<0757:LIRERA>2.3.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0477(2000)081<0757:LIRERA>2.3.CO;2)
Disponível em:

<[http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/15200477\(2000\)081%3C0757:LIRERA%3E2.3.CO%3B2](http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/15200477(2000)081%3C0757:LIRERA%3E2.3.CO%3B2)>

Acesso em 24/10/2014

LEMOs, M. C. M. The politics of pollution control in Brazil: state actors and social movements cleaning up Cubatão. **World Development**, Vol 26, No 1, p. 75-87, 1998.

LEVY, I. A national day with near zero emissions and its effect on primary and secondary pollutants. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 202-212, 2013.

LEVY, I., MIHELE, C., LU, G., NARAYAN, J., HILKER, N., & BROOK, J. R. Elucidating multipollutant exposure across a complex metropolitan area by systematic deployment of a mobile laboratory. **Atmospheric Chemistry and Physics**, nº. 14(14), p. 7173-7193, 2014.

LI, Xiao-Bing et al. The impacts of roadside vegetation barriers on the dispersion of gaseous traffic pollution in urban street canyons. **Urban Forestry & Urban Greening**, v. 17, p. 80-91, 2016.

LOMBARDO, M. A. **Ilha de Calor nas Metrpoles - o exemplo de So Paulo**. So Paulo, Ed. HUCITEC, 1985.

MADRONICH, Sasha. **Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds**. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 92, n. D8, p. 9740-9752, 1987.

MARTIN, F. et al. Analysis of the spatial representativeness of rural *background* monitoring stations in Spain. **Atmospheric Pollution Research**, v. 5, n. 4, p. 779-788, 2014.

MARTINS, L. D., **Sensibilidade do Oznio Troposfrico s Emisses Veiculares na Regio Metropolitana de So Paulo**, Tese de Doutorado, Departamento de Cincias Atmosfricas, Insituto de Astronomia, Geofsica e Cincias Atmosfricas, Universidade de So Paulo, So Paulo, 2006.

MARTINS, M.H.R.B. et al, Evolution of air quality in the So Paulo metropolitan area and its relation with public policies, **J. Environment and Pollution**, Vol 22, No 4, p. 430-440, 2004.

MASSAMBANI, O. ANDRADE, F., Seasonal Behavior of Tropospheric Ozone in the Sao Paulo (Brazil) Metropolitan Area, **Atmospheric Environment** Vol.28, No19, p. 3165 – 3169, 1994.

MESINGER, F. Numerical methods: The Arakawa approach, horizontal grid, global, and limited-area modeling. **International Geophysics**, n°. 70, p. 373-419, 2001.

MICHALAKES, J.; DUDHIA, J.; GILL, D.; KLEMP, J.; SKAMAROCK, W. **Design of a Next-Generation Regional Weather Research and Forecast Model**. [S.l.], 1998.

Disponível em

<<http://www.mcs.anl.gov/~michalak/ecmwf98/final.html>>.

Acesso em 20/03/2012

MIRANDA, R. M., ANDRADE, M. F., FORNARO, A., ASTOLFO, R., ANDRE, P. A., & SALDIVA, P. Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere & Health**, n°. 5(1), p. 63-77, 2012.

MOLINA, M. J.; MOLINA, L. T. **Megacities and atmospheric pollution**. Journal of the Air & Waste Management Association, v. 54, n. 6, p. 644-680, 2004.

MONTEIRO, C. A. de F. **Teoria e Clima Urbano**. Tese apresentada ao concurso de Livre-Docência junto ao Departamento de Geografia, FFLCH, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1975.

MONTEIRO, C. A. de F. **Derivações antropogênicas dos geossistemas terrestres no Brasil e alterações climáticas: perspectivas urbanas e agrárias ao problema da elaboração de modelos de avaliação**. Simpósio da Comunidade Vegetal como Unidade Biológica, Turística e Econômica, v. 1, n. 15, p. 43-76, 1978.

MOUVIER, G. **A poluição atmosférica**, Editora Ática, São Paulo, 1997.

MUSK, L. F. **Weather Systems**. Cambridge University Press, 1988, ISBN-10: 0521278740.

NEGRI, S. M. Segregação Sócio-Espacial: alguns conceitos e análises. **Coletâneas do Nosso Tempo**, Cuiabá, v. 8, n. 8, p. 129-153, 2008.

NEIDELL, J. N., MORETTI, E. Pollution, Health, and Avoidance Behavior: Evidence from the Ports of Los Angeles. **Journal of Human Resources**, n°. 46(1), p. 154-175, 2011.

NORTH AMERICAN RESEARCH STRATEGY FOR TROPOSPHERIC OZONE (NARSTO), **An Assessment of Tropospheric Ozone Pollution – A North American Perspective**, 2000.

NCEP – National Centers for Environmental Prediction, **WRF User's Guide**, Developmental Research Testbed, Boulder, 2014.

ODUYEMI, K. O. K., & DAVIDSON, B. The impacts of road traffic management on urban air quality. **Science of the total environment**, nº. 218(1), p. 59-66, 1998.

OKE, T.R., **Boundary Layer Climates**, 2nd edition. Methuen. New York, 1987.

OLIVEIRA, Amauri P.; BORNSTEIN, Robert D.; SOARES, Jacyra. Annual and diurnal wind patterns in the city of São Paulo. **Water, Air and Soil Pollution: Focus**, v. 3, n. 5-6, p. 3-15, 2003.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU), **O índice do desenvolvimento humano municipal brasileiro**. Programa das nações unidas para o desenvolvimento, ISBN: 978-85-7811-171-7, Brasil, 2013.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS), Regional Office for Europe & World Health Organization, **Air Quality Guidelines Global Update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**, World Health Organization, 2006.

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.

OTT, W. R. Concepts of human exposure to air pollution. **Environment International**, 7(3), 179-196. Chicago, 1982.

PANDEY, Sudhir Kumar et al. **Long-term study of NO_x behavior at urban roadside and background locations in Seoul, Korea**. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 4, p. 607-622, 2008.

PASTERNAK, Suzana. **Espaço e população nas favelas de São Paulo**. XIII Encontro Nacional de Estudos Populacionais. Ouro Preto: Associação Brasileira de Estudos Populacionais.

http://www.abep.nepo.unicamp.br/docs/anais/pdf/2002/GT_MA_ST21_Pasternak_texto.pdf. [Links], 2002.

Acesso em diversas datas em 05/2016

_____. **SÃO PAULO: transformações na ordem urbana.** Letra Capital Editora LTDA, 2015.

PEREIRA, P. A. et al, Alcohol- and Gasohol-Fuels: A Comparative Chamber Study of Photochemical Ozone Formation, **Journal of Brazilian Chemical Society**, Vol. 15, No. 5, pg 646-651, 2004.

PIÉROLA, Luís Gregório; DE ALMEIDA, Paulo Santos. Cidade sustentável: análise das delimitações de ocupação do solo, novo plano diretor estratégico (lei nº 16.050/2014) e minuta participativa do projeto de lei de uso e ocupação do solo 2014 da cidade de São Paulo/Sustainable city: analysis of. **Revista de Direito da Cidade**, v. 8, n. 1, p. 29-66, 2016.

PIRES, J. C. M. et al. Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis—part II: CO, NO₂ and O₃. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 6, p. 1261-1274, 2008.

PRÜSS-ÜSTÜN, A., & CORVALÁN, C. **Preventing disease through healthy environments.** Geneva: World Health Organization, 2006

PUJADES-RODRÍGUEZ, M., MCKEEVER, T., LEWIS, S., WHYATT, D., BRITTON, J., & VENN, A. Effect of traffic pollution on respiratory and allergic disease in adults: cross-sectional and longitudinal analyses. **BMC Pulmonary Medicine**, Nº. 9(1), 42, 2009.

PURSER, R. J., LESLIE, L. M. A Semi-Implicit, Semi-Lagrangian Finite-Difference Scheme Using High-Order Spatial Differencing on a Nonstaggered Grid, **Monthly Weather Review**, p. 2069–2080, 1988.

QIN, Y., G.S. TONNESEN, WANG, Z. Weekend/weekday Differences of Ozone, NO_x, COV, PM₁₀ and the Light Scatter during Ozone Season in Southern California, In: **Atmospheric Environment** nº 38, p. 3069-3087, 2004.

RAN, L., C. ZHAO, F. GENG, X. TIE, X. TANG, L. PENG, G. ZHOU, Q. YU, J. XU, and A. GUENTHER, Ozone photochemical production in urban Shanghai, China: Analysis based on ground level observations, **Journal of Geophysical Research**, 114, D15301, doi:10.1029/2008JD010752, 2009.

RIBEIRO, H.. **Ilha de Calor na Cidade de São Paulo: sua dinâmica e efeitos na saúde da população**. Tese de livre-docência. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, na área de Gerenciamento Ambiental, São Paulo, 1996.

RIBEIRO, F. N. D., SOUZA, L., SALINAS, D.T.P., MIRANDA, R. M., **Air quality in São Paulo – Brazil: temporal evolution and spatial distribution of carbon monoxide, coarse particulate matter and ozone**, ICUC9 - 9th International Conference on Urban Climate jointly with 12th Symposium on the Urban Environment, Toulouse, França, 2015.

ROGERSON, P. A., **Métodos estatísticos para Geografia**, Editora Bookman, 2012.

ROSS, J. L. S., **Geomorfologia, ambiente e planejamento**, Editora Contexto, São Paulo, 1990.

RUBIN, M. B., The History Of Ozone. The Schönbein Period, 1839-1868, **Bulletim of Historical Chemistry**, Volume 26, No. 01, pg. 40-56, 2001.

SAJANI, S. Z. et al. Urban air pollution monitoring and correlation properties between fixed-site stations. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 54, n. 10, p. 1236-1241, 2004.

SALDIVA, Paulo. **Meio ambiente e saúde: o desafio das metrópoles**. In: Meio ambiente e saúde: o desafio das metrópoles. Ex-Libris, 2010.

SALISBURY, G. et al. Production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 106, n. D12, p. 12669-12687, 2001.

SAMPAIO S., R. **Análise crítica da rede de monitoramento da qualidade do ar da CETESB na Grande São Paulo**. Trabalho de Graduação Individual realizado no Laboratório de Climatologia do Departamento de Geografia, FFLCH, USP, São Paulo, 2000.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R., SILVA DIAS, P. L., ANDRADE, M. F., and FREITAS, S. R. Determination of O₃, CO- and PM₁₀-transport in the metropolitan area of São Paulo, Brazil through synoptic-scale analysis of back trajectories, **Meteorol. Atmos. Phys.** 92, 83–93, DOI 10.1007/s00703-005-0139-6, 2006.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R., SILVA DIAS, P. M., & ANDRADE, M. F. O transporte de poluentes emitidos em Cubatão para a Região Metropolitana de São Paulo: estudo de caso de Agosto de 1999. CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA. **Anais do Congresso Brasileiro de Meteorologia**, p. 2976-2982, 2000.

SÃO PAULO (SP). LEI Nº 16.050, DE 31 DE JULHO DE 2014. **Aprova a Política de Desenvolvimento Urbano e o Plano Diretor Estratégico do Município de São Paulo e revoga a Lei nº 13.430/2002.** Secretaria do Governo Municipal, São Paulo (SP), 2014. Disponível em:
http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/desenvolvimento_urbano/legislacao/plano_dir etor/index.php?p=1386>
 Acesso em diversas datas em 2015.

SCHLEICHER, N., NORRA, S., CHEN, Y., CHAI, F., & WANG, S. Efficiency of mitigation measures to reduce particulate air pollution—A case study during the Olympic Summer Games 2008 in Beijing, China. **Science of the total environment**, nº. 427, p. 146-158, 2012.

SCHNEIDER, S. H. **Global Warming: Are We Entering the Greenhouse Century?** San Francisco: Sierra Club Books, 1989.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N, **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**, John Wiley & Sons, New York, 2006.

SHARKEY, Thomas D.; LORETO, Francesco. **Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves.** *Oecologia*, v. 95, n. 3, p. 328-333, 1993.

SILVA, G., & FONSECA, M. D. L. São Paulo, city-region: constitution and development dynamics of the São Paulo macrometropolis. **International Journal of Urban Sustainable Development**, 5(1), 65-76, DOI: 10.1080/19463138.2013.782707, 2013.

SILVA, Moacir Ferreira da. **Reatividade fotoquímica da atmosfera de Cubatão e a influência de fontes exógenas.** 2013. Tese (Doutorado em Saúde Ambiental) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6134/tde-02042013-111100/>>. Acesso em: 2016-04-24.

SILVA JÚNIOR, R. S., **Sensibilidade na Estimativa de Concentração de Poluentes Fotoquímicos com a Aplicação de Diferentes Parametrizações de Camada Limite Planetária Utilizando o Modelo de Qualidade do ar WRF/Chem**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG, USP, São Paulo, 2009.

SMAGORINSKY, J. General Circulation Experiments with the Primitive Equations. I. The Basic Experiment. **Monthly Weather Review**. Nº. 41, p. 99-164, 1963.

SOLOMON, S., GARCIA, R. R., ROWLAND, F. S., & WUEBBLES, D. J. On the depletion of Antarctic ozone. **Nature**, 321(6072), 755-758, 1986.

SOUZA, M. L. de, *Mudar a Cidade: uma introdução crítica ao planejamento e à gestão urbanos*, 2a ed., Rio de Janeiro, Bertrand Brasil, 2003.

STANEK L.W., BROWN J.S., STANEK J., GIFT J., COSTA D.L., Air pollution toxicology – a brief review of the role of the science in shaping the current understanding of air pollution health risks. **Toxicol. Sci.** 2011;120:S8-S27.

STOCKER, T. F., QIN, D., PLATTNER, G. K., TIGNOR, M., ALLEN, S. K., BOSCHUNG, J., & MIDGLEY, B. M. **IPCC, 2013: Climate Change 2013: the Physical science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**, 2013.

STOCKWELL, William R. et al. **A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling**. Journal of geophysical research: Atmospheres, v. 102, n. D22, p. 25847-25879, 1997.

TAGER, I. B., KÜNZLI, N., LURMANN, F., NGO, L., SEGAL, M., & BALMES, J.. **Methods development for epidemiologic investigations of the health effects of prolonged ozone exposure**. Part II. An approach to retrospective estimation of lifetime ozone exposure using a questionnaire and ambient monitoring data (California sites). Research report (Health Effects Institute), (81), p. 27-78, 1998.

TARIFA, J. R.; AZEVEDO, T. R (Org). **Os Climas na Cidade de São Paulo: teoria e prática**. Programa de Pós-graduação em Geografia, Laboratório de Climatologia e Biogeografia, Departamento de Geografia, FFLCH, USP, São Paulo, revista Geousp, coleção novos caminhos, 2001.

THOMAS, W. L., **Man's Role in Changing the Face of the Earth**. University of Chicago Press, Chicago, IL, 1956.

TRENBERTH, K. E. (Ed.). **Climate System Modeling**. Cambridge University Press, 1992.

TRENTINI, Andrea. Verifying Traffic Ban Effects on Air Pollution. **Journal of Atmospheric Pollution**, v. 3, n. 1, p. 9-14, 2015.

UCHÔA, Fabio Raddi. Espaços e Imagens da Gentrificação no Centro de São Paulo. **Novos Olhares: Revista de Estudos Sobre Práticas de Recepção a Produtos Midiáticos.**, v. 3, n. 2, p. 47-58, 2015.

VARDOULAKIS, S.; KASSOMENOS, P.. Sources and factors affecting PM 10 levels in two European cities: implications for local air quality management. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 17, p. 3949-3963, 2008.

VILLAÇA, F. **O Espaço Intra-Urbano no Brasil**. 2. Ed. São Paulo: Studio Nobel/FAPESP, 2000.

WALLACE, L., **The Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study: Summary and Analysis**, Volume I, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1987.

WANG, Q. G., HAN, Z., WANG, T., & ZHANG, R. Impacts of biogenic emissions of COV and NO_x on tropospheric ozone during summertime in eastern China. **Science of the Total Environment**, n°. 395(1), p. 41-49, 2008.

WANG, Y., HAO, J., MCELROY, M. B., MUNGER, J. W., MA, H., CHEN, D., & NIELSEN, C. P. Ozone air quality during the 2008 Beijing Olympics: effectiveness of emission restrictions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, n°. 9(14), p. 5237-5251, 2009.

WENG, Qihao; YANG, Shihong. Urban air pollution patterns, land use, and thermal landscape: an examination of the linkage using GIS. **Environmental monitoring and assessment**, v. 117, n. 1-3, p. 463-489, 2006.

WU, Y., WANG, R., ZHOU, Y., LIN, B., FU, L., HE, K., & HAO, J. On-road vehicle emission control in Beijing: past, present, and future†. **Environmental Science & Technology**, n°. 45(1), p. 147-153, 2010.

YAMAWAKI, Yumi; SALVI, Luciane T. **Introdução à gestão do meio urbano**. Curitiba: InterSaberes, 2013.

YNOUE R.Y. **O impacto do uso de campos meteorológicos diagnósticos e prognósticos na produção e dispersão dos oxidantes fotoquímicos em São Paulo**, Dissertação de Mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico - Universidade de São Paulo, 1999.

YOKOUCHI, Yoko. Seasonal and diurnal variation of isoprene and its reaction products in a semi-rural area. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 16, p. 2651-2658, 1994.

YUVAL, D. M. B. High-resolution spatial patterns of long-term mean concentrations of air pollutants in Haifa Bay area. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 20, p. 3653-3664, 2006.

ZAVERI, R. A., & PETERS, L. K. A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres** (1984–2012), 104(D23), 30387-30415, 1999.

Sites acessados:

Departamento Estadual de Trânsito de São Paulo – curiosidades.

<<https://www.detran.sp.gov.br/wps/portal/portaldetran/detran/curiosidades>>.

Acesso em 14/10/2014

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, *Censo Demográfico 2010*. Disponível em

<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/sinopse/sinopse_tab_uf_pdf.shtm>.

Acesso em 01/03/2012

MetEd (Cursos online da UCAR – University Corporation for Atmospheric Research):

<<https://www.meted.ucar.edu/>>.

Acesso diversas datas em 2013 e 2014.

SÃO PAULO TRANSPORTE S.A. (SPTRANS) Blog Tour, Conheça mais a nossa cidade com a linha 3129-10, 2012.

Disponível em:

<http://www.sptrans.com.br/blogtour/artigo/2012/08/page/2/>

Acesso em 24/10/2014

Teses e Dissertações USP:

<<http://www.teses.usp.br/>>.

Acesso em diversas datas de 2012 a 2016.

7. Anexos

ANEXO 1

Mapa político da Região Metropolitana de São Paulo, dividida nas sub-regiões sudoeste (azul escuro), oeste (amarelo), norte (vermelho), leste (verde) e sudeste (azul claro).

ANEXO 2

Mapas dos arquivos de emissão de NO para às 19 horas (horário escolhido para comparação nas tabelas 17 e 27), em cada cenário: CTRL, B, C1, C2, D e E, respectivamente (o cenário A utiliza as emissões de CTRL e o cenário C3, as emissões de C1). Note que a escala de representação não está na mesma medida para todos os cenários em função da expressiva disparidade de emissões.

ANEXO 2 – CONTINUAÇÃO

ANEXO 3

Concentrações médias de acetaldeído (ppb) nos cenários CTRL, A, B, C1, C3, D e E simuladas no período 29/01-01/02/2014. Note que a escala de representação não está na mesma medida para todos os cenários em função da expressiva disparidade de concentrações.

ANEXO 3 - CONTINUAÇÃO

ANEXO 4

Climograma da cidade de São Paulo, temperatura e precipitação de 1933 a 2011:

Fonte: estação meteorológica do IAG: <http://estacao.iag.usp.br/seasons/index.php>

ANEXO 5

Endereço e coordenadas UTM das estações de monitoramento utilizadas neste estudo:

Mauá	Rua Vitorino Del'Antonia, 150 - Vila Noêmia – Mauá	23K 0350568
	Escola Estadual de 1º e 2º Grau "Prof. Terezinha Sartori"	7381698
Osasco	Av. dos Autonomistas, s/nº - esquina c/ Rua São Maurício	23K 0317089
	Vila Quitaúna - Osasco	7397071
Santo André - Capuava	Rua Managua, 02 - Parque Capuava - Santo André	23K 0347898
	Posto de Puericultura do Alto de Capuava	7384904
São Caetano do Sul	Avenida Presidente Kennedy, 700 - Santa Paula - São Caetano do Sul	23K 0341228
	Hospital Municipal de Emergências Albert Sabin	7387148

Congonhas	Al. dos Tupiniquins, 1571 - Planalto Paulista - São Paulo	23K 0330336
	Escola Municipal "Prof. J. C. da Silva Borges"	7387310
Horto Florestal - EM	Rua do Horto, 931 - Horto Florestal - São Paulo	23K0332722
	Parque Estadual Alberto Loeffgren	7404665
Ibirapuera	Parque do Ibirapuera s/nº - setor 25 - São Paulo	23K 0330592
		7390026
IPEN-USP	Av. Profº Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - São Paulo	23K0323466
	Instituto de Pesquisas Nucleares - IPEN	7392581
Itaquera - EM	Av. Fernando do Espírito Santo Alves de Matos, 1000 - Parque do Carmo - São Paulo	23K326350
	SESC Itaquera	7391337
Moóca	Rua Bresser, 2341 - Moóca – São Paulo	23K 0336882
	Adm.Regional da Moóca e Centro Educ. e Esportivo Municipal	7394758
Nossa Senhora do Ó	R. Cap. José Amaral, 80 - Vila Portuguesa - São Paulo	23K 0327241
	Escola Estadual Cacilda Becker	7402366
Parelheiros	Av. Paulo Guilguer Reimberg, 2448 - Jd. Novo Horizonte - São Paulo	23K0327029
	E. E. Pres. Tancredo de Almeida Neves	7369010
Parque D. Pedro II	Parque D. Pedro II, s/nº - Centro - São Paulo	23K 0333681
	Palácio das Indústrias	7395258
Pinheiros	Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - Alto de Pinheiros - São Paulo	23K 0326324
	CETESB	7393337
Santana	Av. Santos Dumont, 1019 - Santana - São Paulo	23K 0333718
	Parque de Material Aeronáutico	7399568
Santo Amaro	Rua Padre José Maria 555, acesso pela Rua Humboldt - Santo Amaro – São Paulo	23K 0325639
	Centro Educacional e Esportivo Municipal "Joerg Brüder"	7382974
Diadema	Rua Benjamin Constant, 3 – Vila Diadema - Diadema	23K 0335700
	Prefeitura Municipal de Diadema	7379661

Lapa	Av. Embaixador Macedo Soares, 7995 – Lapa.	23K 0326299
	Unidade de Depósito e Oficina "AR-LA"	7399107
São Miguel Paulista	Rua Diego Calado, 112 – São Miguel Paulista	23K 0352518
	Escola de Educação Infantil Antônio Lapenna	7400602
Pico do Jaraguá	Parque Estadual do Jaraguá, S/N	23K 0319688 7404635

Fonte: Relatórios de qualidade do ar da CETESB.

ANEXO 6

NO: interação com a circulação de brisa marítima:

Nota em relação ao uso do modelo WRF

WRF was developed at the National Center for Atmospheric Research (NCAR) which is operated by the University Corporation for Atmospheric Research (UCAR). NCAR and UCAR make no proprietary claims, either statutory or otherwise, to this version and release of WRF and consider WRF to be in the public domain for use by any person or entity for any purpose without any fee or charge. UCAR requests that any WRF user include this notice on any partial or full copies of WRF. WRF is provided on an "AS IS" basis and any warranties, either express or implied, including but not limited to implied warranties of non-infringement, originality, merchantability and fitness for a particular purpose, are disclaimed. In no event shall UCAR be liable for any damages, whatsoever, whether direct, indirect, consequential or special, that

arise out of or in connection with the access, use or performance of WRF, including infringement actions.

WRF® is a registered trademark of the University Corporation for Atmospheric Research (UCAR).