

Concentrações de ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo e a implementação de parques urbanos: observações e modelagem

Julio Barboza Chiquetto¹

Rita Yuri Ynoue

William Cabral-Miranda

Maria Elisa Siqueira Silva

Resumo: A poluição do ar nas grandes metrópoles constitui um desafio complexo e importante, e a construção de parques urbanos impacta positivamente a qualidade de vida nestes ambientes. Na Região Metropolitana de São Paulo, a emissão de poluentes por veículos, influenciada pelo uso do solo, interage com a atmosfera, resultando em significativas variações espaciais e temporais das suas concentrações na escala intraurbana. Altas concentrações de ozônio, formado a partir de reações entre a emissão de poluentes precursores e a radiação solar, são recorrentes. Buscou-se compreender como a construção de um parque poderia afetar a poluição do ar em escala local. Dados da estação Terminal Parque D. Pedro II (PQDP) – urbana veicular e da estação Ibirapuera – background urbano – da CETESB foram utilizados para construção de ciclos diurnos no período 1996-2011. A inclusão de um parque urbano na RMSP foi considerada com o uso do modelo atmosférico WRF/Chem para o período 28/01-02/02/2014. Os resultados indicam maiores concentrações de ozônio na estação Ibirapuera. Na estação PQDP, observa-se maiores concentrações de poluentes associados a veículos. Observa-se diminuição significativa dos poluentes veiculares na localidade a 50 metros das principais avenidas (PQDP2) em relação à localidade a 5 metros (PQDP1), porém, com aumento de 14 $\mu\text{g m}^{-3}$ na concentração máxima de ozônio. As simulações no modelo WRF/Chem indicam diminuição dos poluentes veiculares e aumento de 12 $\mu\text{g m}^{-3}$ na concentração média de ozônio na área do Parque Oratório em relação à simulação controle, demonstrando a interação entre emissão de poluentes, radiação solar e brisa marítima. Conclui-se que o aumento de ozônio pode ocorrer em situações onde parques substituam áreas caracterizadas por poluição veicular, o que deve ser considerado cuidadosamente pelas autoridades locais de saúde e planejamento urbano.

Palavras-chave: poluição atmosférica, ozônio, RMSP, parques urbanos, monitoramento ambiental.

Changes in air pollution due to the implementation of urban parks in megacities: observations and modelling

Abstract: Air pollution in large cities remains a complex and important challenge, and the building of urban parks impacts positively the quality of life in such environments. In the São Paulo Metropolitan Area, the emission of vehicle pollution is influenced by land use and interacts with the atmosphere and topography, resulting in significant spatial and temporal variations of air pollutants in the intraurban scale. High ozone concentrations, formed by the interaction between vehicular pollution and sunlight, are observed in this area. The objective of this work was to understand how the building of an urban park could affect air pollution in the local scale. Data from two stations from the state's environmental agency, Parque D.

¹ Doutor pelo departamento de Geografia, FFLCH, Universidade de São Paulo, julio22@usp.br

Pedro II (PQDP) – urban vehicular – and Ibirapuera – urban background – were used to calculate diurnal cycles for the period 1996-2011. Simulations were performed in the WRF/Chem model, for the period 28/01-02/02/2014, comparing a control simulation with standard anthropogenic emission with a sensitivity simulation in which an urban park was inserted in an area characterized by vehicular emission in the control simulation. Results indicated higher ozone concentrations in Ibirapuera station, inside an urban park. In PQDP station, located near a bus terminal, higher concentrations of vehicular pollutants were observed, and comparing the two locations of this station, a significant decrease occurs in the second location PQDP2 (50m from the roads) comparing to the first location PQDP1 (5m from the roads), but with an increase of 14 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ in maximum ozone concentration. The simulations in WRF/Chem indicated a decrease in vehicular pollution and an increase of 12 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ in average ozone concentration in the urban park, showing the interplay between pollutant emission, sunlight and the local sea breeze circulation. Ozone increase might occur in other areas characterized by vehicular pollution which are eventually turned into parks due to distance to the roads and other factors, which should be carefully evaluated by local health and environmental management policymakers.

Keywords: atmospheric pollution; ozone; São Paulo; urban parks; environmental monitoring.

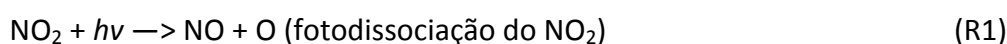
Introdução

A ocupação humana exerce diferentes impactos ambientais na atmosfera dos sítios ocupados, tais como o desenvolvimento da ilha de calor urbana e a emissão de poluentes do ar (Oke, 1987). Estes impactos adquirem maior complexidade e expressão em grandes metrópoles, com milhões de habitantes. No Brasil, estes desafios são evidentes na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), com cerca de 20 milhões de habitantes e aproximadamente 7 milhões de veículos em 2010 (CETESB, 2014). A RMSP está localizada na unidade geomorfológica do Planalto Atlântico, a 750-820 metros acima do nível do mar, mas cercada por serras que atingem até 1200 metros de altitude, que podem agir como barreiras naturais para a circulação local do ar e ocasionar o acúmulo de poluentes atmosféricos. Em relação às áreas verdes, as diversas metodologias para cálculo do índice de áreas verdes por habitante apresentam valores de 3 a 12m²/hab para o município de São Paulo (Kohler et al., 2000), muito abaixo ou minimamente compatível com o recomendado pela ONU (12m²/hab). No entanto, ao se excluir os parques da Cantareira e da Serra do Mar, localizados nos extremos norte e sul do município, o índice cai para apenas 5m²/hab (Silva, 1993); além disso, o percentual de arborização varia imensamente de acordo com os diferentes distritos (0,4% em Americanópolis a 56% na Chácara Flora). Estes dados demonstram que as áreas verdes do município não estão distribuídas proporcionalmente no espaço de forma a contemplar diversas necessidades da população; fazendo-se assim

necessária uma melhor distribuição espacial e acessibilidade das áreas verdes em São Paulo. A partir de 2014, o Plano Diretor Estratégico do município de São Paulo determinou leis para ampliação e regulamentação das áreas verdes no município, prevendo mudanças do uso e ocupação do solo através da desapropriação de áreas com usos diversos para a implementação de parques urbanos (São Paulo, 2014); pode-se esperar então, a médio e longo prazo, um aumento destas áreas no município.

O tráfego de veículos constitui a maior fonte emissora de poluentes do ar na RMSP (CETESB, 2014). Pesquisas prévias indicam que, na escala sazonal, estes poluentes tendem a ter um mínimo durante o período primavera-verão (devido à maior instabilidade atmosférica, precipitação e umidade) e um máximo nas condições mais secas e de maior estagnação durante o outono-inverno. O ozônio, por outro lado, porque é formado por meio de reações entre seus poluentes precursores (NO, NO₂ e compostos orgânicos voláteis) com a radiação solar, tende a ter um ciclo sazonal com concentrações mais elevadas no período de primavera (outubro-novembro), e mínimo no final do outono e início de inverno (maio-julho), quase o oposto do verificado para os poluentes primários (Massambani e Andrade, 1994, Chiquetto e Silva, 2010). Na escala diurna, os poluentes primários tendem a apresentar máximos no início e final do dia, de acordo com os horários de maior trânsito de veículos, enquanto o ozônio tende a se concentrar mais durante a tarde, nos períodos de maior insolação.

Em grandes centros urbanos, o ciclo de formação e consumo de ozônio pode ser resumido da seguinte forma, de acordo com as reações 1-3:



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



O ozônio também pode ser consumido pelo NO:



A atmosfera da RMSP também é contaminada por Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) (Orlando et al., 2010), poluentes emitidos em maiores taxas por veículos a etanol e diesel (espécies mais reativas), muito comuns no Brasil, mas também por veículos à gasolina, devido à adição do etanol na gasolina no Brasil (cerca de 25%). Os COVs também podem ter

origem biogênica, sendo emitidos pela vegetação (Sharkey e Loreto, 1993). A importância dos COVs é que estes poluentes oxidam o NO, transformando-o em NO₂ em uma série de reações (Brasseur et al., 1999), que contribuem para o aumento da concentração de NO₂, e, conseqüentemente, mais formação de ozônio. Da mesma forma que os NOx (os poluentes NO e NO₂), os COVs também estão envolvidos no consumo de O₃.

O monitoramento de O₃ é importante devido às suas fortes propriedades oxidativas sobre tecidos vivos, estando associado a desconforto nos olhos e todo o trato respiratório superior, envelhecimento precoce da pele, dor de cabeça e irritação ou infecção da garganta, e outros efeitos mais severos (OMS, 1999; Amann et al., 2008). Na RMSP, ele apresenta pouca ou nenhuma tendência de queda, com frequentes ultrapassagens do padrão de qualidade do ar (PQAr) estabelecido pela Companhia Ambiental do estado de São Paulo (CETESB), enquanto que a concentração da maioria dos outros poluentes monitorados vem caindo ao longo das décadas, como resultado de alguns programas governamentais que impuseram restrições e regulamentações nos fatores de emissão de poluentes de veículos e indústrias (Martins et al., 2004; CETESB, 2012; Carvalho et al., 2015). Tendências de aumento deste poluente são encontradas em outras áreas do mundo em variados graus de urbanização, como em Pequim (Wang et al., 2012), ou em áreas remotas da América do Norte (Cooper et al., 2012), ligadas ao aumento de emissões de precursores, aumento populacional e transporte regional de poluentes. Em 2015, no estado de São Paulo, ocorreram nove ultrapassagens do PQAr por ozônio no litoral, 36 na RMSP, e 69 no interior (CETESB, 2016).

Uma vez que o ozônio pode ser tanto formado quanto consumido pelos seus precursores NOx e COVs, sua concentração e distribuição espacial são influenciadas pela localização das fontes emissoras destes poluentes, sua distância ao ponto de monitoramento, a razão entre eles, e outras variáveis urbanas e ambientais (Yuval, 2006; Levy et al., 2014), especialmente em atmosferas enriquecidas por COVs como na RMSP, em parte devido ao uso de etanol como combustível. Nestes ambientes complexos, a concentração de poluentes do ar tende a variar temporal e espacialmente na escala intraurbana. Diferentes tipos de cobertura e usos do solo, produzem diferentes condições de emissão de poluentes (ex: zonas industriais, ou com intenso fluxo de veículos, etc.). As variações da poluição do ar associadas às condições de emissão e uso do solo em escala intraurbana, tais como bairros com maior ou menor fluxo de veículos, diferentes características de urbanização, etc., foram avaliadas em

trabalhos anteriores na RMSP e outras metrópoles (Azevedo, 2003; Arain et al., 2007; Levy et al., 2014). Mais especificamente, as complexas relações entre as concentrações de ozônio (O_3) e as características de uso do solo também foram avaliadas nestes e em outros estudos, nos quais se encontrou que, em grandes centros urbanos, as concentrações de ozônio tendem a ser mais altas em áreas residenciais, nos subúrbios, parques, ou outras áreas não diretamente impactadas por emissões veiculares. Resultados parecidos foram encontrados em estudos com modelos atmosféricos, supondo-se aumento de população e expansão da mancha urbana em Washington DC (CHEUNG, 2002) e Houston (Jiang et al., 2008).

Dada a clara necessidade de enfrentamento do problema da poluição por ozônio e também da implementação de parques urbanos em São Paulo, o objetivo do estudo foi realizar uma avaliação do impacto da modificação do uso do solo pelo aumento da distância entre o ponto de monitoramento e as vias onde ocorre a emissão dos poluentes precursores, através de dados observados e simulações numéricas realizadas com o modelo atmosférico WRF/Chem (Grell et al., 2005). Com os resultados da simulação numérica, buscou-se explicitar também o papel da brisa marítima no transporte da poluição por CO, NO e ozônio na RMSP (e também o papel da radiação solar, no caso do ozônio) considerando-se a hipótese de construção de um parque urbano, e a interação entre os elementos naturais do clima e a mudança de uso e ocupação do solo, induzidos por atividades antropogênicas, o que pode alterar a composição da atmosfera na escala intermetropolitana.

Métodos

Primeiramente, foram avaliados os dados de duas estações da rede automática de monitoramento de qualidade do ar da CETESB: Parque D. Pedro II (PQDP), localizada próxima ao terminal de ônibus de mesmo nome na região central de São Paulo, e da estação Ibirapuera, localizada dentro do parque mais popular do município.

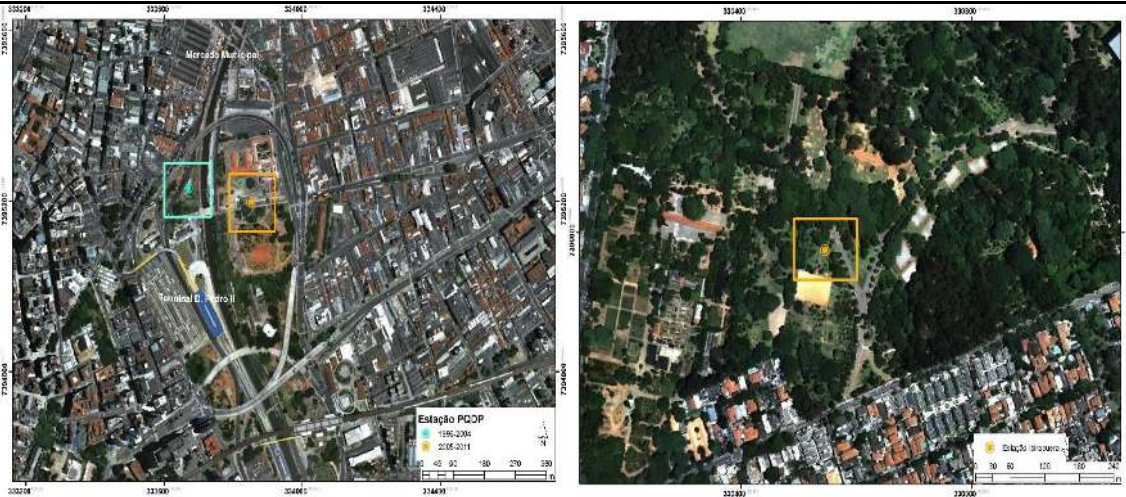


Figura 1: Imagem aérea das estações a) PQDP (esquerda), com os pontos de monitoramento indicados em azul ciano (1996-2004) e laranja (2005-2011), e b) Ibirapuera (direita), com o ponto de monitoramento indicado em laranja.

Fonte: Google Earth, 2014.

É possível verificar na figura 1a que a estação PQDP localiza-se em uma área densamente urbanizada, com uso do solo comercial e densa malha viária, que inclui diversas avenidas, ruas e viadutos com tráfego intenso de veículos leves e pesados, o terminal de ônibus homônimo e o Mercado Municipal de São Paulo, influenciando diretamente as observações. Um centro cultural também é observado no centro desta imagem.

A localização da estação PQDP mudou durante a série temporal avaliada. De 1996 a 2004, os dados foram observados em sua primeira localização (PQDP1), indicada em azul na figura 1, a distâncias de 5m e 10m de avenidas importantes com tráfego intenso de veículos. A segunda localização (PQDP2), indicada em laranja na figura 1, cujas observações foram feitas de 2005 a 2011, apesar de estar no mesmo quarteirão que a localização PQDP1, e sob a influência das mesmas vias próximas, está localizada a uma distância mínima de cerca de 50 metros das mesmas avenidas. Supõe-se que a diferença de localização entre as duas localidades monitoradas seja significativamente suficiente, inclusive estatisticamente, para alterar o perfil de exposição à poluição representado por cada localidade.

A estação Ibirapuera (figura 1b) está localizada dentro do parque com mesmo nome, em uma área nobre do município de São Paulo. No parque, predomina o uso do solo recreativo e de lazer, com a presença de solo exposto, gramíneas e árvores (vegetação introduzida). Trata-se do parque mais popular do município, com intensa visitação em todos os dias do ano. Não há fontes de poluição antropogênica que impactem diretamente a estação, sendo a mais próxima uma via coletora a cerca de 250 metros. No entanto, devido à sua localização

dentro do município, há muitas avenidas importantes distantes 400, 750 e 1000 metros do ponto de monitoramento, com tráfego intenso de veículos, que constituem, na escala de bairro, as principais fontes de poluição antropogênica da região.

As concentrações de poluentes são medidas de hora em hora e as séries temporais podem ser acessadas e obtidas no sistema QUALAR do site da CETESB, no formato de planilhas eletrônicas (<http://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/home.do>). Neste estudo, obteve-se os dados horários dos poluentes monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e ozônio (O₃), para o período 1996-2011. Com estes dados, foram calculados ciclos diurnos nestes períodos, para as três localidades estudadas (PQDP1, PQDP2 e Ibirapuera).

Para o cálculo dos ciclos diurnos, somou-se a mesma hora do dia em todos os dias da estação escolhida na série temporal para a obtenção de 24 valores horários médios. Este procedimento foi realizado para os meses de primavera (setembro, outubro e novembro), período do máximo anual de ozônio, e inverno (junho, julho e agosto), período do máximo anual de poluentes primários, obtendo-se então ciclos diurnos nestas estações do ano para cada ponto de monitoramento. Na estação PQDP, estes ciclos foram calculados para ambas as localizações da estação. Os ciclos diurnos entre as três diferentes localizações (PQDP1, PQDP2 e Ibirapuera) foram comparados entre si de forma semelhante ao realizado em outros estudos, como os de Beig et al. (2007), e Han et al. (2011).

A segunda etapa do trabalho envolveu as simulações numéricas com o modelo atmosférico WRF/Chem, versão 3.2.1 (Grell et al., 2005). Primeiramente, foi realizada uma simulação de controle (CTRL), onde a RMSP apresentava as características atuais de emissão de poluentes antropogênicos, estimadas com base no inventário anual da CETESB e pela densidade das vias em quadriculas de 1 km², como é informado no esquema de emissões antropogênicas descrito por Andrade e colaboradores (2015), utilizado neste estudo. Esta simulação de controle foi comparada a uma simulação de sensibilidade, onde foi inserido um parque urbano, por meio de modificação dos dados de entrada.

Para a simulação da construção do Parque no modelo, foram obtidos dados da Secretaria do Verde e do Meio Ambiente do município de São Paulo a respeito do planejamento e localização de futuros parques a serem construídos, com o intuito de se desenvolver o estudo sob as perspectivas reais do planejamento urbano do município de São Paulo (Piérola, 2016, Kohler et al., 2000). Escolheu-se então a área que futuramente abrigará o

Parque Oratório, com construção planejada na Zona Leste do município de São Paulo, próximo ao distrito de São Mateus e do limite com o município de Santo André. A previsão é de que o Parque do Oratório seja construído em região atualmente ocupada por uso do solo urbano (no caso, residencial e comercial), ocorrendo, de fato, esta transição de condições uso do solo e emissão de poluentes entre uma condição de superfície densamente urbanizada para uma região de lazer.

A construção do Parque Oratório no modelo foi simulada pela retirada total das emissões de poluentes veiculares na área considerada como a do parque, e pela substituição do uso do solo da categoria “urbano e área construída” para “floresta perene latifoliada”. A figura 2 ilustra a densidade das vias por ponto de grade no modelo atmosférico no cenário CTRL (a) e no cenário alterado SENS (b), com a retirada das emissões na região representada pelo Parque Oratório no modelo:

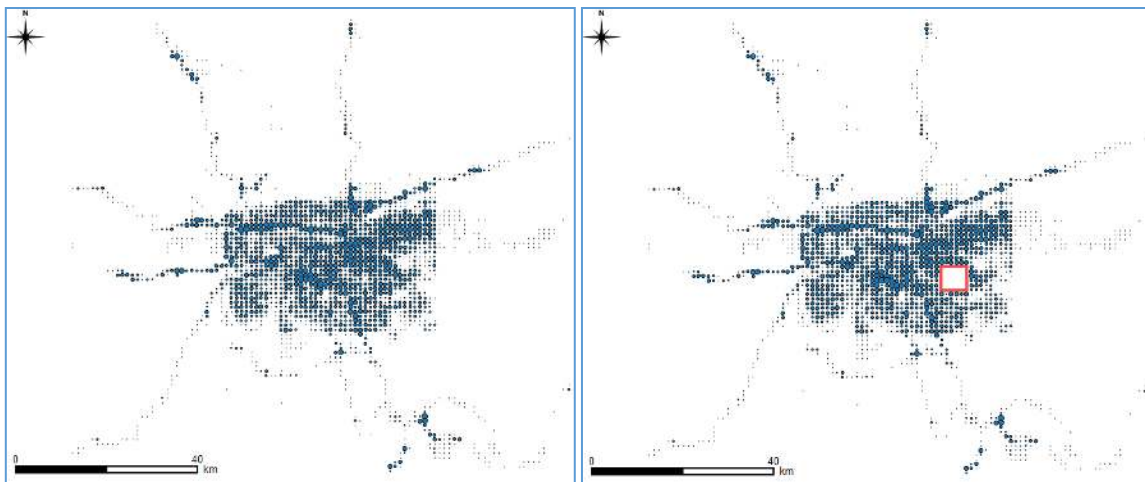


Figura 2 (a-esquerda e b-direita): representação das emissões antropogênicas nas simulações de CTRL (a) e SENS (b), quanto maior o preenchimento pela cor azul escura, maior a emissão na quadrícula. A localização da área do Parque Oratório no domínio é delimitada pelo quadrado vermelho no quadro (b), com a retirada das emissões de poluentes veiculares nesta área.

O local de implementação do parque, atualmente uma área residencial, pode ser visto em menor escala na figura 3, em uma região atualmente caracterizada por uso do solo residencial e comercial (o quadrado vermelho na figura 3 corresponde ao da figura 2b).

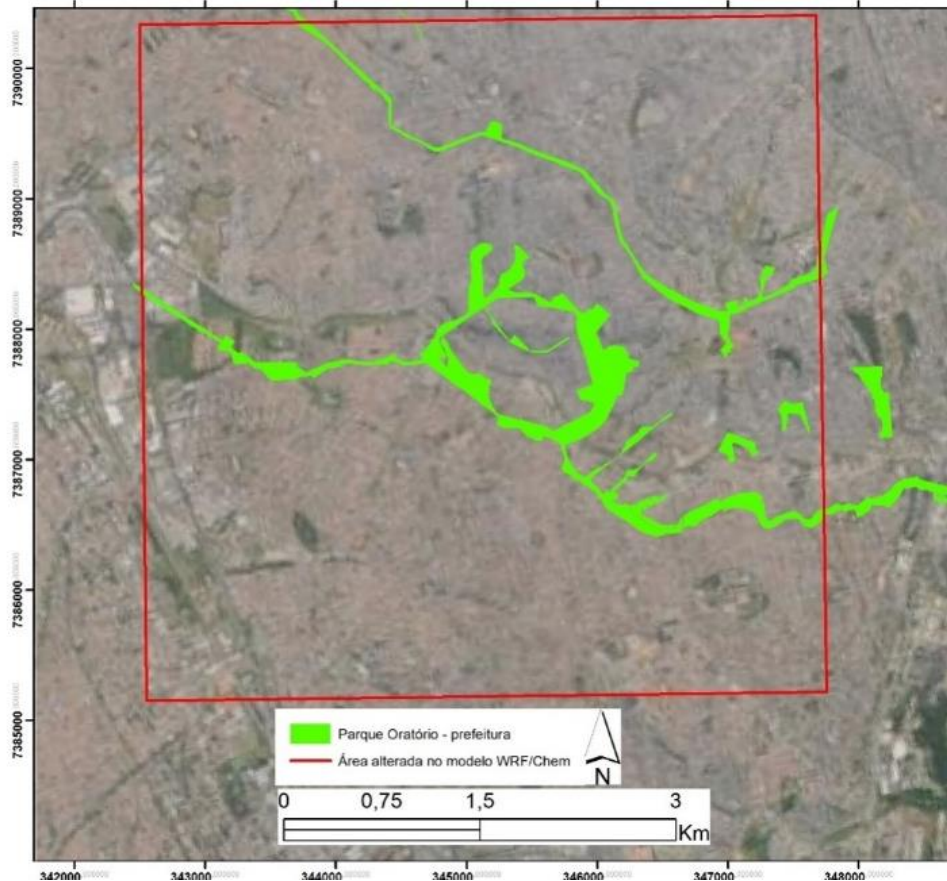


Figura 3: Imagem aérea da área onde será implementado o Parque Oratório pela prefeitura (verde), demonstrando uso do solo urbano e a área considerada como parque no modelo (interior do quadrado vermelho na figura 2b).

Fonte: Google Earth, 2014.

Devido às limitações representativas do modelo atmosférico, com resolução espacial mínima de 1 km, foi necessário realizar uma adaptação da área representada pelo parque no modelo, como visto na figura 3. No entanto, apesar de extrapolar os limites reais do parque, esta adaptação não se constituiu como entrave metodológico, uma vez que os resultados das simulações, mesmo com resolução espacial de 1 km, indicaram resultados relativamente próximos dos observados nos dados observados pelas estações monitoradas (PQDP1, PQDP2 e Ibirapuera), que apresentam distâncias bem inferiores a 1 km dos pontos de emissão (5m, 50m e 250m, respectivamente).

Ambas as simulações foram realizadas para o período de 28/01 a 01/02/2014, devido às intensas anomalias positivas de radiação solar e temperatura do ar observadas no verão de 2014 na região (Climanálise, janeiro de 2014), condições propícias para a formação de O_3 . Para a comparação entre as duas simulações, foi calculada a diferença média para o período inteiro de simulação entre as variáveis atmosféricas temperatura e umidade relativa do ar e dos poluentes primários CO e NO. O mesmo procedimento foi realizado com o ozônio; além

disso, as médias foram calculadas também separadamente para o período diurno (das 06 às 17 horas) e noturno (das 18 às 05 horas) devido à importância da radiação solar para a formação deste poluente. Foi também calculado o ciclo diurno do ozônio hora a hora, somando-se as mesmas horas do dia para se obter a média de cada hora, que somadas, formariam um ciclo diurno médio, da mesma forma que foi feito com os dados observados. O ciclo diurno foi analisado juntamente à direção e intensidade do vento também na escala horária, com o objetivo de se compreender a interação entre a circulação marítima de brisa, a radiação solar e a distribuição espacial do poluente. No entanto, somente alguns horários do ciclo diurno, considerados mais representativos espacialmente, serão apresentados neste trabalho. A ideia de reproduzir condições de urbanização diferentes nesta etapa do trabalho surgiu de trabalhos como os de Carfan (2011) e Silva Junior (2013).

Resultados

Ciclos diurnos

Na figura 4 são exibidos os ciclos diurnos dos poluentes NO, NO₂ e O₃, nas estações PQDP (período total) e Ibirapuera, para as estações de primavera e inverno.

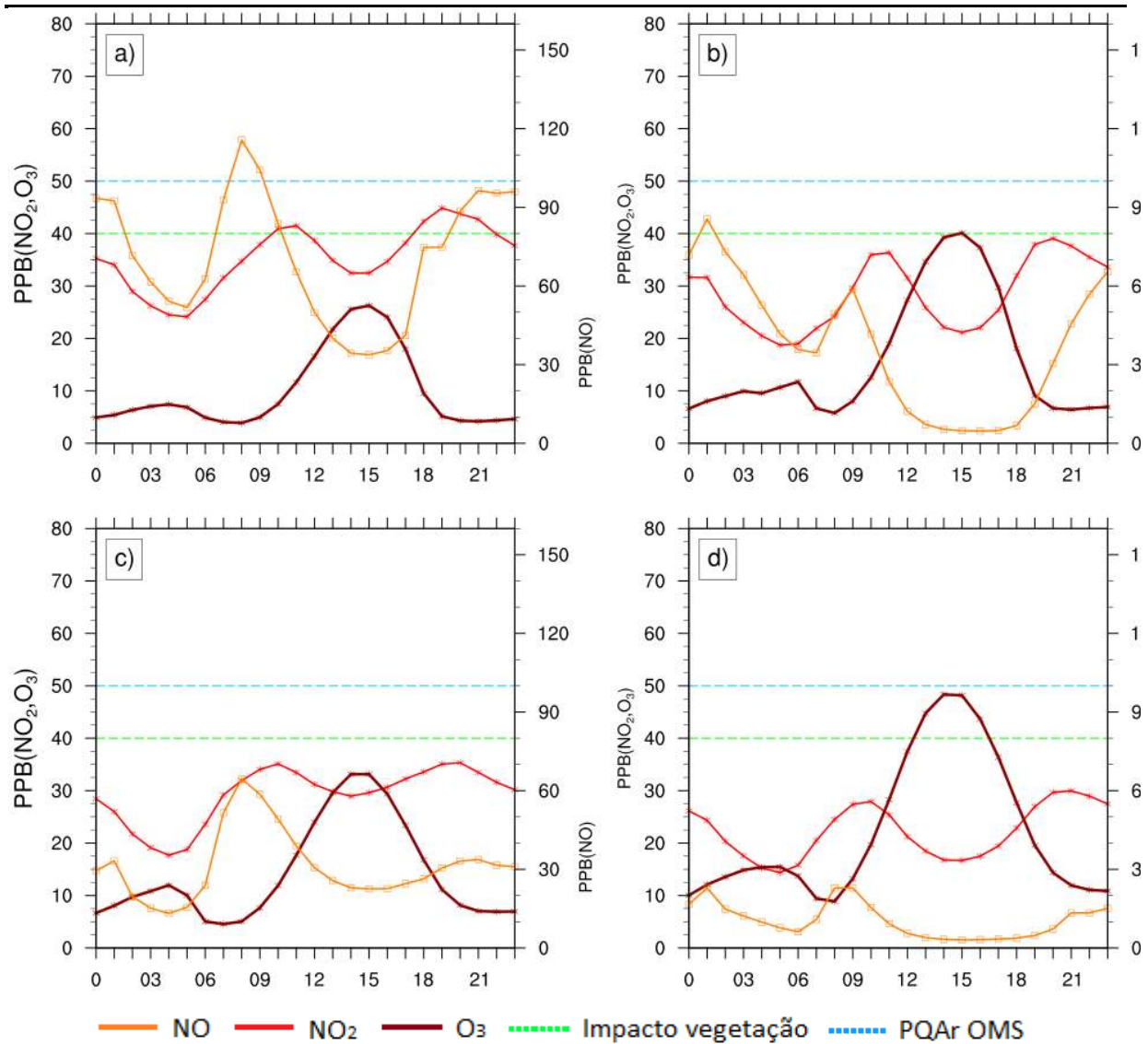


Figura 4 (a, b, c, d): Ciclo diurno da concentração de O₃, NO e NO₂ nos meses de inverno (a, b) e primavera (c, d) na estação PQDP (a, c) e Ibirapuera (b, d). As linhas verde e azul indicam valores de ozônio que, se excedidos, podem acarretar em danos à vegetação ou à população, respectivamente.

Verifica-se que, em ambas as localidades, as concentrações de NO e NO₂ são mais altas durante o inverno, e as de ozônio, mais baixas (figs. 4a e 4b); o oposto é observado na primavera, com maior concentração de O₃ e menor concentração de poluentes precursores (figs. 4c e 4d). No entanto, as concentrações de O₃ na estação PQDP (figs. 4a e 4c) são sempre mais baixas do que na estação Ibirapuera (figs 4b e 4d), enquanto que as de NO e NO₂ são mais altas em ambas as estações do ano consideradas. Estas diferenças demonstram a importância dos mecanismos de consumo de ozônio em regiões diretamente sob a influência de fontes de precursores, e, conseqüentemente, da maior concentração em regiões mais afastadas destas fontes.

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 é mais alto do que a média. Isto se deve ao fato de que as séries temporais horárias de ozônio troposférico, nestas áreas, avaliadas enquanto o ciclo diurno, não apresentarem distribuição de frequência gaussiana. As linhas verde e azul indicam, respectivamente, o nível de concentração a partir do qual ocorre impacto na vegetação pela ação oxidativa do ozônio sobre a superfície das folhas das plantas (40 ppb), e o PQAr de 8 horas recomendado pela OMS (OMS, 2006) para proteção da saúde humana (cerca de 50 ppb). 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 houve 43 ultrapassagens do PQAr estadual (que é de $120 \mu\text{g m}^{-3}$ ou cerca de 60 ppb) na RMSP (CETESB, 2015). Testes estatísticos (*t-student*) demonstraram que a diferença entre as concentrações dos poluentes no ciclo diurno dos pontos de monitoramento avaliados é estatisticamente significativa em cada estação do ano ao nível de 95%. Estes dados demonstram que a vegetação do parque Ibirapuera está exposta a níveis potencialmente danosos de ozônio, além das possíveis consequências sobre a saúde humana, devido à ultrapassagem do PQAr estabelecido pela OMS.

Massambani e Andrade (1995), ao avaliar o comportamento sazonal do ozônio na década de 90, descobriram que as concentrações de NO durante o inverno eram duas vezes as concentrações da primavera em São Paulo, o que ainda é possível de se verificar neste estudo, comparando-se as figuras 4a e 4c. Os típicos padrões horários de valores máximos e mínimos destes poluentes são observados na figura 4, tal como mostram os estudos de Beig et al. (2007), para a Índia, e de Han et al. (2011), para a China. Para os poluentes precursores (NO e NO₂), os valores máximos são observados de manhã (NO - 8 horas e NO₂ - 11 horas) e no início da noite (NO - após as 21 horas e NO₂ - por volta das 19 horas), ocorrendo nos períodos de horários de pico do tráfego de veículos. As concentrações de ozônio, por outro lado, aumentam no decorrer do dia, até o valor máximo que ocorre durante a tarde (14-15 horas), associado à maior disponibilidade de radiação solar e à ação sobre os precursores acumulados durante o dia. Após este horário (por volta das 14-15 horas), as concentrações de ozônio começam a diminuir, associadas à diminuição de radiação solar incidente. Valores medidos em 40 dias de observações horárias em Tianjin, China, que possui população

comparável à de São Paulo (cerca de 12 milhões de habitantes), são da ordem de 5 a 60 ppb (Han et al., 2011); neste estudo, variaram entre 9,5 e 48 ppb). Provavelmente foram observados valores menos extremos no presente estudo devido à quantidade maior de dados utilizados, o que tende a produzir uma suavização do ciclo diurno e esconder eventos extremos.

Além de se avaliar as diferenças nas concentrações dos poluentes entre as estações do ano e os pontos de monitoramento, o ciclo diurno médio para a estação PQDP nas localidades PQDP1 e PQDP2 também foi obtido conforme indicado na Fig. 5.

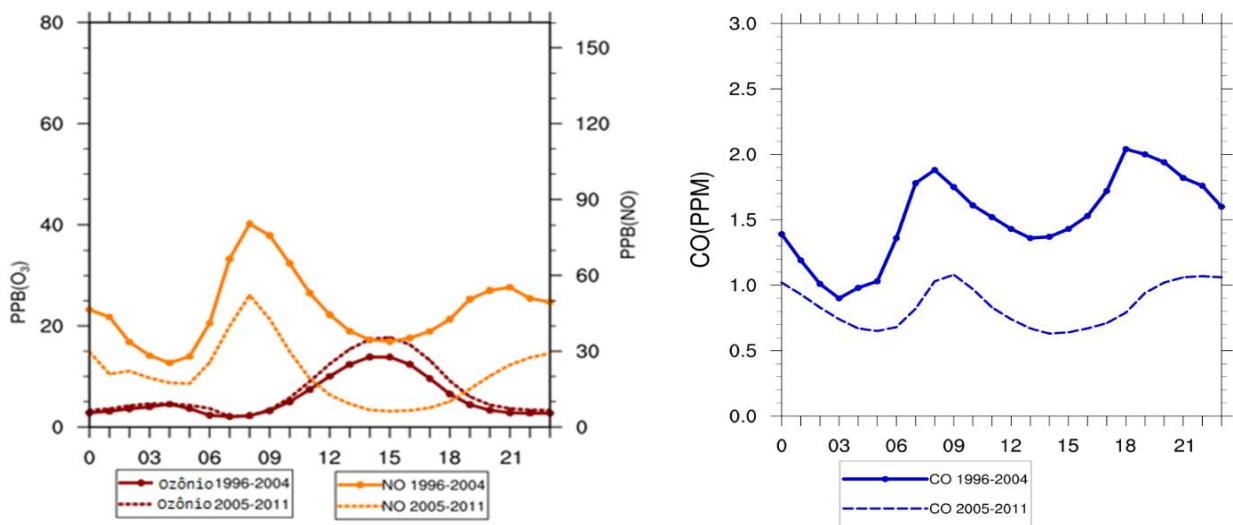


Figura 5 (a/esquerda e b/direita): Ciclo diurno de a) ozônio e NO e b) CO, na estação Terminal Parque D. Pedro II, nas localidades PQDP1 (linha contínua) e PQDP2 (linha tracejada).

Decréscimos nas concentrações de NO e CO podem ser observados em PQDP2 (a 50 metros das avenidas com taxas altas de emissão), bem como aumento na concentração máxima de ozônio quando comparada à PQDP1 (a 5 metros das avenidas). Os valores máximos diurnos de NO e CO caem praticamente pela metade (de 40 para 20 ppb, de NO, e de 2 para 1 ppm, de CO). Aumento médio de 7 ppb no valor máximo diurno da concentração de ozônio foi verificado na nova localidade, sugerindo a influência da distância do ponto de monitoramento às vias com alta emissão de poluentes primários. Em PQDP1, a concentração de NO_x (e possivelmente, a de COVs), é mais alta, de forma a influenciar o consumo de ozônio (reação 3). Em PQDP2, por outro lado, com menor exposição aos poluentes veiculares, a concentração de ozônio tende a aumentar, tanto pelo transporte de outras regiões quanto pela formação *in loco*. Não há tendência definida verificada pela CETESB e

por outros estudos nas concentrações de ozônio desde o início da última década (CETESB, 2014, Carvalho et al., 2015) para a RMSP; assim, é possível supor que o aumento verificado no valor máximo do ciclo diurno, nesta estação, esteja associado à mudança de sua localização que levou à uma mudança de exposição ao ozônio localmente.

Inclusão do Parque Oratório no modelo WRF/Chem

Foi realizada uma validação dos resultados comparando dados simulados com observações em algumas estações da CETESB. O BIAS (erro) para ozônio variou entre -20 e +22%, sugerindo boa performance do modelo. Maiores detalhes sobre a validação podem ser encontrados em Chiquetto (2016).

A alteração do uso do solo no setor leste do município de São Paulo com a inclusão do Parque Oratório promove a diminuição da temperatura do ar a 2 metros de altitude em até 0,5 °C, bem como aumento da umidade relativa do ar em até 9%. Estas alterações devem estar associadas à menor absorção de calor e maior quantidade de vapor d'água e água líquida presentes na atmosfera próxima à superfície e na vegetação que substituiu a superfície urbana. A água, por apresentar maior capacidade térmica, armazena maior quantidade de calor, fazendo com que a atmosfera sobre a vegetação tenha temperatura menor do que a observada sobre uma superfície urbanizada. A substituição do ambiente construído urbano por floresta perene latifoliada indica a importância da presença da vegetação na atenuação da ilha de calor urbana e, portanto, na melhor qualidade ambiental (LOMBARDO, 1985). Além da alteração da temperatura e umidade relativa, a alteração do uso do solo com a inclusão do Parque Oratório proveu a queda na concentração de poluentes primários, e, aumento de O₃.

Tabela 01: Média da temperatura do ar (°C), umidade relativa do ar (%), CO (ppm) e NO (ppb) para as simulações CTRL e SENS na área do Parque Oratório para o período de 29/01 a 01/02/2014:

Variável	Média CTRL	Média SENS
Temperatura do ar	25,0 °C	24,5 °C
Umidade relativa do ar	46%	57%
CO	0,4 ppm	0,24 ppm
NO	8 ppb	3 ppb
Ozônio	34 ppb (65 µgm ⁻³)	40 ppb (76 µgm ⁻³)

A alteração espacial média da concentração dos poluentes CO e NO, com a inclusão do Parque Oratório, está apresentada na figura 6.

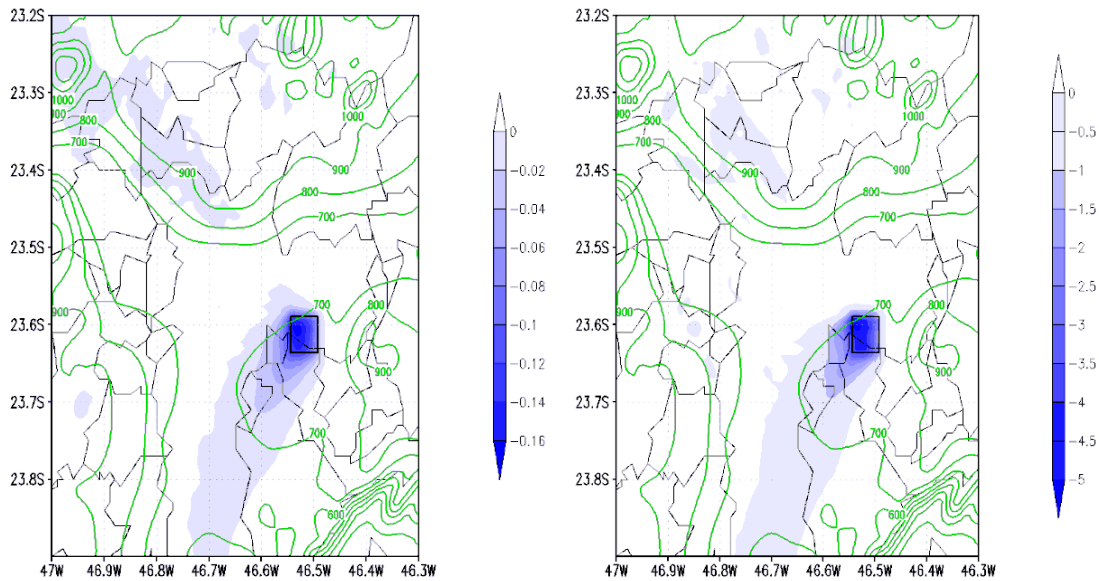


Figura 6 (a-esquerda e b-direita): diferença média de CO em ppm (a/esquerda) e NO em ppb (b/direita) entre as simulações CTRL e SENS, para o período 29/01-01/02/2014. A Área considerada como o Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.

Pode-se perceber que, na simulação SENS, a retirada da emissão de poluentes primários na área do parque acarreta a redução da concentração de CO (esquerda), em até 0,16 ppm, e de NO, em até 5 ppb ($6 \mu\text{g m}^{-3}$). Especialmente, os impactos de diminuição da concentração de CO e NO estendem-se principalmente para a direção sudoeste do parque, 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 da RMSP. Percebe-se também um impacto mais fraco no setor noroeste do domínio, na Serra da Cantareira, próximo dos limites municipais de São Paulo com Caieiras, Franco da Rocha e Cajamar. As áreas com diminuição de CO e NO, imediatamente a sudoeste, e a noroeste da área alterada, sugerem o papel da circulação local de brisa marítima e continental, característica da região de estudo (Freitas, 2003). A circulação de brisa apresenta componentes de sudeste (brisa marítima) e de noroeste (brisa continental), transportando a poluição emitida, durante a manhã, para áreas a noroeste do domínio (pela brisa marítima) e, no final da tarde, para o centro-sudoeste (brisa continental). A direção predominante da brisa marítima e continental durante o dia e à noite para o domínio considerado é ilustrada na figura 7. Assim, com a emissão de menos poluentes na região do Parque Oratório, alterada no cenário SENS, menor quantidade de

poluentes primários é transportada para as áreas adjacentes pela atuação da circulação predominante.

Para o ozônio, uma vez que suas concentrações são alteradas em função da presença ou ausência da radiação solar, decidiu-se investigar com maior detalhe a sua evolução temporal no domínio estudado, juntamente com a direção e intensidade do vento a 2 metros, como apresentado na figura 7.

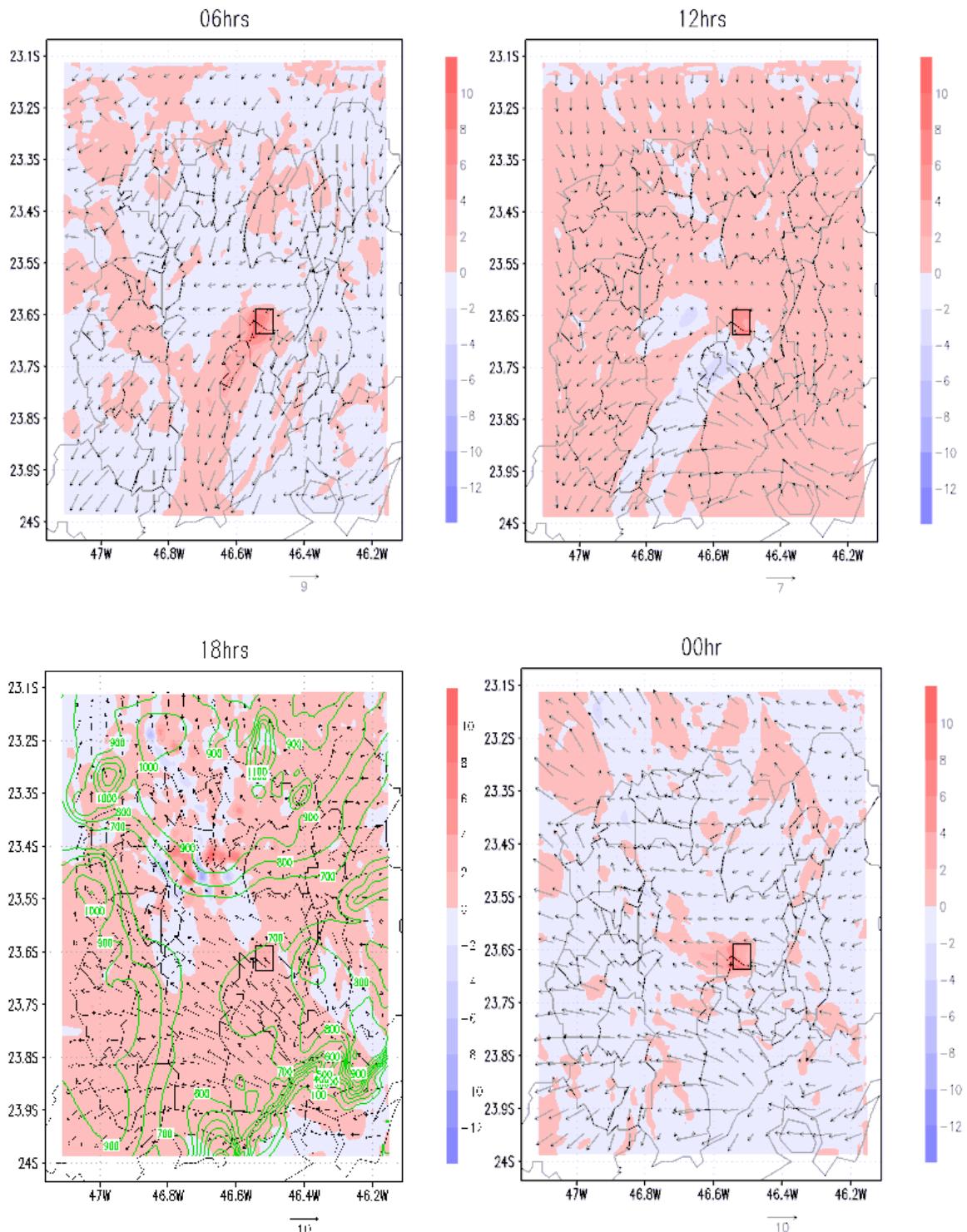


Figura 7: Diferença da concentração de ozônio (ppb) entre os experimentos SENS e CTRL e direção e intensidade do vento (ms^{-1}) (somente CTRL) para o período de 29/01 a 02/02/2014, nos horários locais das 6, 12, 18 e 00 horas. A área considerada como Parque Oratório no modelo está indicada pelo quadrado preto no setor centro-leste do domínio. A topografia, indicada pelas linhas verdes, foi incluída no horário das 18 horas.

A inclusão do Parque Oratório resultou na simulação do aumento de ozônio na área alterada em quase todos os horários, em torno de 4 ppb (ou $8 \mu\text{gm}^{-3}$). Este aumento deve ter sido provocado pela ausência de NOx e COVs emitidos localmente na área do parque, da mesma forma como observado na comparação entre as concentrações observadas nas estações PQDP1 (a 5 m das fontes emissoras), PQDP2 (a 50m das fontes emissoras) e a localizada no parque do Ibirapuera (afastada das fontes em 250 m). No horário das 6 horas, o aumento de ozônio é transportado para o sul do município de São Paulo e do ABC paulista pela circulação de brisa continental atuante neste horário. Às 12 horas, ocorre maior estagnação sobre a área urbana de São Paulo, e redução de ozônio de cerca de 4 ppb ($8 \mu\text{gm}^{-3}$) em áreas centrais do município e na região do ABC paulista, provavelmente associadas à menor emissão de precursores na área do parque. Às 18 horas, a brisa marítima transporta a parcela de ar com emissão alterada para áreas mais distantes ao noroeste do município de São Paulo, onde alternam-se áreas de redução e aumento, atingindo cerca de 10 ppb (ou $20 \mu\text{gm}^{-3}$), possivelmente devido à turbulência advinda da interação da circulação atmosférica com a topografia acidentada da Serra da Cantareira. A partir das 00 horas, o aumento de ozônio noturno no parque é transportado para o centro-sul de São Paulo pelo surgimento e intensificação da brisa continental. Para resumir os processos diurnos e noturnos, foram também calculadas as médias diurnas e noturnas da diferença entre as simulações CTRL e SENS.

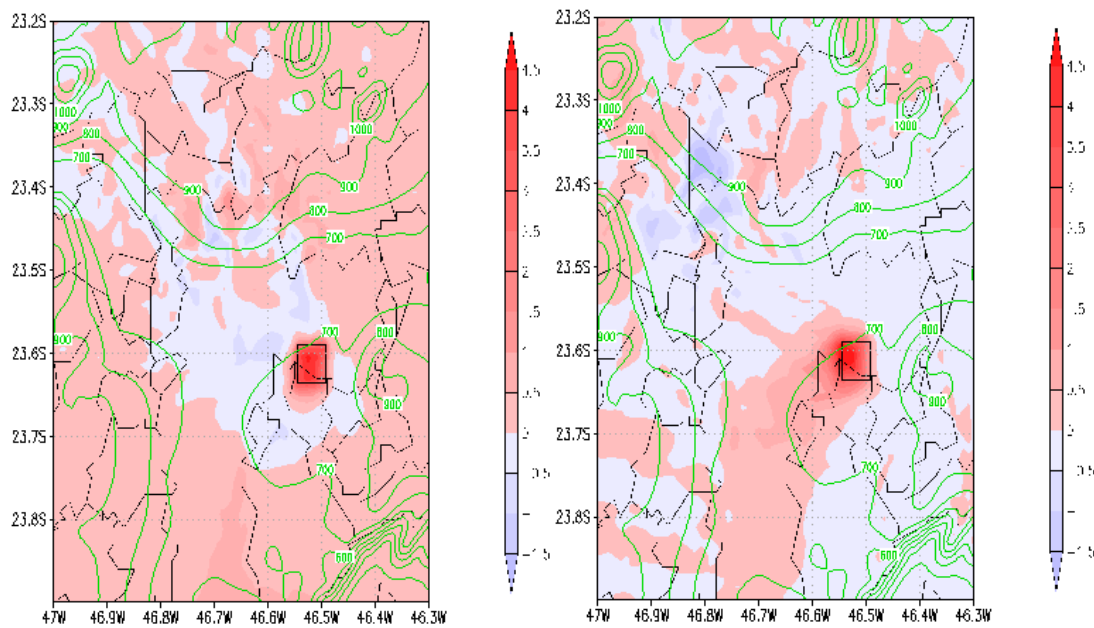


Figura 8 (a/esquerda e b/direita): diferença média da concentração de ozônio (ppb) entre as simulações CTRL e SENS: a) das 06 às 17 horas, e b) das 18 às 05 horas, no período 29/01-01/02/2014. A área considerada como o Parque Oratório no modelo está delimitada pelo quadrado preto no setor leste do domínio. A topografia está delimitada pelas linhas verdes.

Durante o dia (figura 8a), as maiores diferenças médias, cerca de 4,5 ppb ($9 \mu\text{g m}^{-3}$) foram simuladas na área do parque e restringem-se principalmente à esta área. Observa-se fraca redução de ozônio em uma região adjacente ao parque e 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. Supõe-se que a diminuição de ozônio nas áreas ao redor da área alterada deva-se ao fato de não haver emissão de poluentes precursores na região do parque. A diminuição de ozônio associada à circulação de brisa marítima durante a tarde (figura 7b e c) deve ser responsável pelo transporte de áreas com menores concentrações a noroeste. Áreas com leve aumento de ozônio (0,5 ppb ou $1 \mu\text{g m}^{-3}$) foram simuladas em todo o domínio, em especial no sul (1 ppb ou $2 \mu\text{g m}^{-3}$), associadas ao transporte do excesso de ozônio da área do Parque Oratório pela circulação de brisa continental (figura 7a).

À noite, predomina também aumento de ozônio na área do parque, com mesma intensidade da observada durante o dia (fig 8b). No entanto, também foi simulado aumento de ozônio, de 0,5 a 1,5 ppb ($1 \text{ a } 3 \mu\text{g m}^{-3}$), em uma ampla faixa desde as imediações da área do Parque

Oratório, até o extremo sul do município, passando pelos municípios do ABC paulista, áreas centrais e da zona leste de São Paulo. Este aumento provavelmente está associado à ação da brisa continental (figuras 7a e d). 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 do ozônio, provavelmente em função da turbulência na circulação local gerada pela topografia.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, objetivou-se compreender as alterações na concentração de poluentes primários e de ozônio advindos da implementação de um parque urbano na RMSP. Na etapa de observação, os dados das estações da CETESB, no terminal Parque D. Pedro II (PQDP) e parque Ibirapuera, localizadas em áreas com características distintas de urbanização, foram comparadas pelos seus ciclos diurnos. A simulação de inclusão de parque urbano foi realizada com o modelo numérico WRF/Chem pela comparação entre duas simulações: uma com a emissão padrão de poluentes veiculares na RMSP (CTRL), e outra, onde foi simulada a construção de um parque urbano com a retirada das emissões veiculares na área considerada como a do Parque Oratório e substituição do uso do solo urbano por floresta tropical (SENS).

A estação PQDP apresenta concentração mais alta de todos os poluentes emitidos diretamente por veículos em comparação à estação Ibirapuera; no inverno, o NO e NO₂ são mais altos em 30 ppb e 6 ppb, respectivamente. No entanto, o oposto é verificado para o ozônio, que apresenta concentrações 10 ppb mais altas no parque Ibirapuera. Foram investigadas as séries temporais da estação PQDP antes e depois da mudança de localidade (denominadas PQDP1 e PQDP2, respectivamente). Na escala horária, PQDP2 apresentou concentrações de NO mais baixas em 20 ppb, e de CO em 1 ppm, enquanto que foi observado aumento de 7 ppb, ou aproximadamente 14 µgm⁻³, na concentração máxima de ozônio entre PQDP2 e PQDP1. Isto coloca a segunda localidade, PQDP2, em um patamar intermediário entre PQDP1 e Ibirapuera, tanto em distância e exposição às vias de tráfego quanto na concentração de poluentes primários e ozônio, sugerindo uma relação importante entre estas variáveis. Estudos prévios indicam que as maiores alterações na mancha urbana e uso do solo no município de São Paulo ocorreram em sua periferia nos últimos 10 anos (Silva e Fonseca, 2013), portanto, é provável que as alterações observadas nos períodos de

PQDP1 (1996-2004) para PQDP2 (2005-2011) não estejam associadas com o uso do solo, uma vez que esta estação está localizada na região central de São Paulo. Embora haja tendência de queda dos poluentes primários na RMSP, o aumento no ozônio observado entre PQDP1 e PQDP2 indica que a distância do ponto de monitoramento aos pontos de emissão constitui papel importante no perfil de exposição e concentração de poluentes.

Os resultados da comparação entre os experimentos CTRL e SENS indicaram redução da temperatura do ar em 0,5 °C e aumento da umidade relativa do ar em 9% na área considerada como a do Parque Oratório. Foi simulada também diminuição média de 0,16 ppm de CO e 5 ppb de NO. Para o ozônio, foi simulado aumento médio de 6 ppb, ou aproximadamente 12 $\mu\text{g m}^{-3}$ na área do parque, na simulação SENS em relação à CTRL. Considerou-se estes resultados coerentes com os dados observados nas estações PQDP1, PQDP2 e Ibirapuera (diminuição de NO, CO e aumento de ozônio) e considerando as diferentes distâncias das vias de tráfego representadas pelas diferentes estações da CETESB, conclui-se que o aumento de ozônio simulado no experimento SENS deva estar associado principalmente a este fator. No entanto, outros fatores devem também influenciar as concentrações de ozônio na área do Parque, tais como transporte de ozônio de outras regiões ou mesmo a influência de COVs biogênicos emitidos localmente, tais como o isopreno.

A brisa marítima e a radiação solar se mostraram determinantes para a distribuição espaço-temporal de ozônio nas simulações realizadas, em especial nas imediações do parque. A disponibilidade de radiação solar, aliada à abundância dos poluentes precursores, produziu no cenário CTRL concentrações de ozônio mais altas durante o dia no entorno do Parque em comparação à simulação SENS. No entanto, durante a noite, um aumento de ozônio foi simulado no centro-sul do município de São Paulo, na medida em que o ar com mais ozônio, na simulação SENS, era transportado de dentro do parque para o sul, pela brisa continental. A componente de sudeste da brisa marítima, ao final da tarde, transporta o ar com mais ozônio da área do parque até a região de relevo acidentado da Serra da Cantareira. Nas simulações, observaram-se nesta região diversas áreas com menor e maior concentração de ozônio devido provavelmente à circulação turbulenta local induzida pelas encostas da serra. Desta forma, a consideração da visão sistêmica de problemas ambientais, como o analisado neste estudo, é prioritária para o ordenamento do território e definição de políticas públicas voltadas à melhoria das condições de vida e saúde da população.

No cenário de SENS, foram simuladas melhorias ambientais como a atenuação da ilha de calor urbana, aumento dos valores médios da umidade relativa do ar e diminuição dos poluentes primários. No entanto, as maiores concentrações e aumento de ozônio observado em parques urbanos devem ser cuidadosamente considerados pelas autoridades, especialmente em períodos com maior insolação. Acreditamos que a elaboração de estratégias de comunicação pública em relação aos riscos representados pelo ozônio nestes locais deva ser realizada, de forma a informar sem desencorajar o uso de espaços públicos pela população nas metrópoles carentes de áreas verdes e de lazer. É imperativo que os gestores passem a pensar em uma melhor ordenação do uso e ocupação do solo, em diversas esferas de governo (municipal, estadual, etc.), buscando uma cidade economicamente mais descentralizada, com menores necessidades de deslocamentos diários, maiores investimentos em transporte público, energias mais limpas e transporte não-motorizado.

AGRADECIMENTOS: os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (Nº de processo 2012/12216-5) na realização deste trabalho.

Referências bibliográficas

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

ANDRADE, Maria de Fatima et al. Air quality forecasting system for Southeastern Brazil. *Frontiers in Environmental Science*, v. 3, p. 9, 2015.

ARAIN, M. A. et al. The use of wind fields in a land use regression model to predict air pollution concentrations for health exposure studies. *Atmospheric Environment*, v. 41, n. 16, p. 3453-3464, 2007.

AZEVEDO, T. R. O ritmo da atividade urbana e a concentração de ozônio na camada mistura na Região Metropolitana de São Paulo. In: X SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA FÍSICA APLICADA. TEMAS E DEBATES DA GEOGRAFIA FÍSICA NA CONTEMPORANEIDADE. Rio de Janeiro: UFRJ, 2003. v. 1. Disponível em <<http://www.cibergeo.org/XSBGFA/eixo3/3.4/041/041.htm>>. Acesso em: 19 out. 2016.

BEIG, G. et al. 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.

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

CARFAN, A. C. 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/>>.

CARVALHO, V. S. B. et al. Air quality status and trends over the metropolitan area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. *Environmental Science & Policy*, N^o47, p. 68-79, 2015.

CETESB, Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2011, Divisão de Análise de dados, São Paulo, 2012.

_____, Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2013, Divisão de Análise de dados, São Paulo, 2014.

_____, Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2014, Divisão de Análise de dados, São Paulo, 2015.

_____, Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2015, Divisão de Análise de dados, São Paulo, 2016.

CHEUNG, I. Extreme heat, ground level ozone concentration, and the urban heat island effect in Washington DC metropolitan area. In: Proceedings for the North America Urban Heat Island Summit sponsored by the Toronto Atmospheric Fund and the U.S. Environmental Protection Agency, Toronto, Canadá, 2002.

CHIQUETTO, J. B. A distribuição espacial da concentração de ozônio troposférico associada ao uso do solo na Região Metropolitana de São Paulo. 2016 Tese (Doutorado em Geografia Física) - Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/8/8135/tde-22112016-122638/pt-br.php>>

CHIQUETTO, J. B.; SILVA, M. E. S. Sao Paulo's "Surface Ozone Layer" and the Atmosphere.1. ed. Saarbrücken: VDM - Verlag Dr. Müller, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB): <www.cetesb.sp.gov.br>, acesso em: 15 jun. 2015

COOPER, Owen R. et al. Long-term ozone trends at rural ozone monitoring sites across the United States, 1990–2010. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 117, n. D22, 2012.

FREITAS, E. D. Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes. 2003 Tese (Doutorado em Meteorologia), Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GRELL, G. A. et al. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmospheric Environment*, n^o. 39 (37), p. 6957-6975, 2005.

HAN, S., et al. Analysis of the Relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, n^o. 11, p. 128-139, 2011.

CLIMANÁLISE, Boletins mensais do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC/INPE); v. 11, no. 01, janeiro de 2014. Disponível em: <<http://climanalise.cptec.inpe.br/~rclimanl/boletim/index0114.shtml>> Acesso em 15 mar. 2016.

JIANG, Xiaoyan et al. Predicted impacts of climate and land use change on surface ozone in the Houston, Texas, area. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 113, n. D20, 2008.

KOHLER, M. C. M. et al. Áreas verdes no Município de São Paulo: análises, tendências e perspectivas. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 27. ABES, 2000. p. 1-21 [t. XV].

LEVY, I., et al. Elucidating multipollutant exposure across a complex metropolitan area by systematic deployment of a mobile laboratory. *Atmospheric Chemistry and Physics*, n.º. 14 (14), p. 7173-7193, 2014.

LOMBARDO, M. A. Ilha de Calor nas Metr6poles - o exemplo de São Paulo. São Paulo, Ed. HUCITEC, 1985.

MARTINS, M.H.R.B. et al., Evolution of air quality in the São Paulo metropolitan area and its relation with public policies, *J. Environment and Pollution*, Vol 22, No 4, p. 430-440, 2004.

MASSAMBANI, Oswaldo; ANDRADE, Fatima. Seasonal behavior of tropospheric ozone in the São Paulo (Brazil) Metropolitan Area. *Atmospheric Environment*, v. 28, n. 19, p. 3165-3169, 1994.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS), Monitoring Ambient Air Quality for Health Impact Assessment. WHO Regional Publications, European Series, Copenhagen, Denmark, 1999; particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Druckpartner Moser, Alemanha, 2006.

OKE, T.R., *Boundary Layer Climates*, 2nd edition. Methuen. Nova York, 1987.

ORLANDO, J. P. et al. Ozone precursors for the São Paulo metropolitan area. *Science of the total environment*, v. 408, n. 7, p. 1612-1620, 2010.

PIÉROLA, Luís Gregório; SANTOS DE ALMEIDA, Paulo. 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.. *Direito da Cidade*, v. 8, n. 1, 2016.

QUALIDADE DO AR (QUALAR), Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, disponível em <http://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/home.do>. Acesso em: 05 jan. 2015

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_ector/index.php?p=1386>. Acesso em: 05 mai. 2016.

SILVA, Gerardo; FONSECA, Maria de Lourdes. São Paulo, city-region: constitution and development dynamics of the São Paulo macrometropolis. *International Journal of Urban Sustainable Development*, v. 5, n. 1, p. 65-76, 2013.

SILVA, L. O. Subsídios para Formulação de uma Política para Áreas Verdes no Município de São Paulo. In: Prefeitura do Município de São Paulo - Secretaria do Verde e do Meio Ambiente. *A Questão Ambiental Urbana - Cidade de São Paulo*. São Paulo: SVMA, pp. 425-449, 1993.

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. 2009. Tese (Doutorado em Meteorologia), Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/14/14133/tde-23012010-102058/pt-br.php>>.

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.

WANG, Y. et al. Tropospheric ozone trend over Beijing from 2002–2010: ozonesonde measurements and modeling analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 12, n. 18, p. 8389-8399, 2012.

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.