

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas  
Departamento de Ciências Atmosféricas

BRUNA FERREIRA RAMIM

**Estudo dos picos noturnos de ozônio na Região  
Metropolitana de São Paulo.**

Trabalho de Conclusão de Curso  
Bacharelado em Meteorologia

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Dias de Freitas

São Paulo  
2018



# **Estudo dos picos noturnos de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG/USP) para a obtenção do título de Bacharel em Meteorologia.

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Dias de Freitas

São Paulo  
2018

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por estar sempre comigo.

Aos meus pais, Leonardo e Marluce, e à minha irmã, Bianca, que me apoiaram em todos os momentos e me deram todo incentivo e amor possíveis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Edmilson Dias de Freitas por todo suporte, atenção e serenidade.

Às minhas amigas Izabella e Janne, que estiveram comigo por toda esta jornada e proporcionaram memórias inesquecíveis.

Ao meu colega Daniel Schuch por toda ajuda e paciência.

Ao IAG/USP e seu corpo docente por todo suporte durante a graduação.

## RESUMO

Um estudo sobre os picos noturnos (máximos relativos na concentração de ozônio no período noturno) de ozônio em superfície foi feito para a região metropolitana de São Paulo, utilizando dados horários de concentração de ozônio de 11 estações automáticas da CETESB, para o período de 1996 a 2017. Foram encontrados 10809 casos de picos noturnos de ozônio, considerando-se todas as ocorrências de todas as estações. Os picos noturnos que ocorreram em três ou mais estações totalizaram 1162 casos. Primavera e verão foram as estações nas quais foram identificados mais casos de picos noturno de O<sub>3</sub>. Os horários de maior frequência de ocorrência dos picos foram às 3 horas e 4 horas locais. As concentrações de ozônio de maior frequência na ocorrência destes picos noturnos foram entre 25 e 50 µgm<sup>-3</sup>. Utilizando-se dados de reanálise, observou-se que existe, no campo médio de pressão ao nível do mar e vento, influência da Alta Subtropical do Atlântico Sul na circulação em grande escala da região estudada. Notou-se uma tendência de aumento no número de dias com picos noturnos de ozônio, baseada na análise da evolução dos valores médios diários de concentração dos picos noturnos identificados no período analisado (1996-2017) em três ou mais estações automáticas.

## ABSTRACT

A study about the nocturnal peaks (relative maximums in the concentration of ozone during the nocturnal period) of surface ozone was made for the Metropolitan Area of São Paulo using hourly ozone concentration data from 11 automatic stations from CETESB for the period from 1996 to 2017. There were 10809 cases of nocturnal ozone peaks, considering all occurrences of all automatic stations. The nocturnal peaks that occurred simultaneously in three or more stations totaled 1162 cases. Spring and summer were the seasons in which more cases of nocturnal O<sub>3</sub> peaks were identified. The most frequent hours of the nocturnal peaks were at 3 and 4 hours local time. The most frequent ozone concentrations in the occurrence of nocturnal peaks were between 25 and 50 µgm<sup>-3</sup>. Using data from the reanalysis, it was observed that, in the mean field of pressure at sea level and wind, there was influence of the South Atlantic Subtropical High in the large-scale circulation of the studied region. There was a trend towards an increase in the number of days with nocturnal peaks of ozone, based on the analysis of the evolution of mean peak concentrations of nocturnal peaks identified in the period analyzed (1996-2017) in three or more automatic stations..

# SUMÁRIO

<b>Introdução</b> .....	6
<b>Metodologia</b> .....	9
<b>Resultados</b> .....	11
<b>Conclusões</b> .....	29
<b>Referências</b> .....	30





## Introdução

O ozônio ( $O_3$ ) é um gás presente na estratosfera e troposfera da Terra. Os processos associados a produção e depleção do ozônio na estratosfera foram descritos pela primeira vez através do “Ciclo de Chapman” (Chapman, 1930); nestes níveis atmosféricos mais altos o  $O_3$  desempenha um papel fundamental para a existência da vida terrestre, filtrando boa parte da radiação na faixa do ultravioleta. Na troposfera, em excesso, o ozônio é considerado um poluente secundário, e é legislado tanto em âmbito nacional quanto estadual; naturalmente, o ozônio em superfície é essencial devido ao papel oxidante, sendo formador do radical hidroxila.

As concentrações de ozônio troposférico (em superfície) são determinadas pelas reações químicas na atmosfera, difusão turbulenta e deposição na superfície terrestre (Haagen-Smit et al., 1952; Seinfeld, 1989). O ozônio em superfície tem sua origem atrelada, em parte, ao transporte vertical estratosférico e, majoritariamente, às reações fotoquímicas que ocorrem com seus precursores: os óxidos de nitrogênio ( $NO_x = NO + NO_2$ ) e os compostos orgânicos voláteis (COV) (Davidson 1993; Wakamatsu et al. 1996).

Tipicamente, as concentrações de ozônio troposférico são altas durante o dia (máximo da radiação solar) e mínimas durante a noite, pois a destruição na superfície, em conjunto com a ineficiência de um transporte turbulento durante o período noturno, resulta em uma depleção do ozônio nos níveis mais baixos da camada limite planetária (Galbally, 1968; Kleinman et al., 1994; Zhang et al., 2004). Todavia, em vários estudos é possível observar a existência de um pico noturno relativo nas concentrações de ozônio na superfície. Esses máximos noturnos foram observados em planícies durante condições de tempo estável (Corsmeier et al., 1997; Strassburger e Kuttler, 1998), em vales (Löffler-Mang et al., 1997) e em topos de montanhas (Samson, 1978), entre outros (Reitebuch et al. 2000; Salmond and McKendry 2002; Eliasson et al. 2003; Sousa et al. 2011; Kulkarni et al. 2013, 2015, 2016).

Uma vez que não há produção de ozônio durante a noite (não há luz solar), os picos noturnos só poderiam ser explicados por processos de transporte verticais ou horizontais de escala regional, associados, por exemplo, com mecanismos como o jato de baixos níveis (Corsmeier et al., 1997; Banta et al., 1998) ou forçantes topográficas (Zhu et al., 2006). A principal explicação física para esses picos noturnos, sugerida por Y. Chung em 1977 (Chung, 1977), seria o transporte vertical de ozônio, dos níveis mais altos para os mais baixos ( $O_3$  geralmente possui um gradiente positivo da superfície para o topo da camada limite noturna (Geyer e Stutz, 2004; Stutz et al., 2004)); vários autores concordaram com esta explicação (Samson, 1978; Liu et al., 1990; Corsmeier et al., 1997; Strassburger e Kuttler, 1998), sendo que Corsmeier et al. em 1997 justificou (com foco especialmente no aumento da turbulência mecânica causado pelo jato de baixos níveis) a preferência pelos movimentos verticais à advecção horizontal, pois, na literatura, faltava correlação entre mudanças significantes na direção do vento e o máximo noturno de ozônio.

Na literatura mais recente, os picos noturnos de ozônio em superfície conectam-se aos processos de transporte horizontais, principalmente à mudança da direção do vento (Salmond e McKendry, 2002; Eliasson et al., 2003; Sousa et al., 2011). A advecção horizontal é um mecanismo plausível, pois o  $O_3$  pode ser transportado por longas distâncias, afetando regiões distantes de sua fonte (Li et al. 2002; Doherty et al. 2005; Fehsenfeld et al., 2006; Kulkarni et al., 2009, 2011).

A poluição do ar é a maior responsável por mortes prematuras e doenças nos dias atuais. Estima-se que cerca de 9 milhões de mortes prematuras em 2015 foram causadas por doenças atreladas à poluição (*The Lancet Commission on pollution and health*, 2018). Altas concentrações de  $O_3$  são prejudiciais tanto para humanos quanto para plantas (Finnan et al., 1997; Ghude et al., 2014). O aumento da exposição ao ozônio aumenta as taxas de mortalidade diária e doenças cardíacas (Karthik et al., 2017). Segundo Zivin e Neidell (2012), uma redução de 10 ppb do ozônio em superfície aumentaria a produtividade dos trabalhadores rurais da Califórnia (EUA) em 5%. Em alguns casos de picos noturnos de ozônio foram observadas concentrações maiores que a metade da

concentração máxima observada no dia anterior (Salmond and McKendry, 2002); assim, o estudo e entendimento dos picos noturnos de ozônio é essencial.

Um estudo sobre a sazonalidade dos picos noturnos de ozônio na região metropolitana de São Paulo (RMSP) foi feito por Freitas et al. (2012) utilizando séries temporais de dados da CETESB (Companhia Ambiental do estado de São Paulo) das concentrações horárias de ozônio, medidas em 12 estações da Região Metropolitana do Estado de São Paulo entre 1997 e 2006. Os picos noturnos de  $O_3$  ocorreram com maior frequência na primavera e verão, mas foram identificados no decorrer de todo o ano. Um modelo de mesoescala foi utilizado para identificar padrões atmosféricos relacionados com a ocorrência dos picos noturnos; os resultados do modelo mostraram que os picos noturnos podem ser predominantemente atribuídos ao transporte vertical de  $O_3$ , dos níveis mais altos da atmosfera para a superfície. Observou-se também transporte horizontal de ozônio troposférico de outras regiões e a atuação, em alguns casos, de uma alta pressão nos níveis baixos e médios.

Desta forma, este trabalho visa um estudo dos picos noturnos de  $O_3$  identificados no período de interesse (1996 a 2017) e a identificação de padrões atmosféricos de meso e/ou grande escala que estejam associados a esses máximos noturnos, através da elaboração de campos médios das variáveis meteorológicas que foram obtidos com dados de reanálise, buscando identificar a existência de padrões indicativos da ocorrência dos máximos relativos noturnos.

## Metodologia

Neste estudo, para a análise dos picos noturnos de O<sub>3</sub> foram utilizadas séries temporais de dados da Companhia Ambiental do estado de São Paulo (CETESB, 2018) das concentrações médias horárias de ozônio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) medidas em 11 estações automáticas da RMSP (Diadema (DIA), Ibirapuera (IBI), Mauá (MAU), Mooca (MOO), Nossa Senhora do Ó (NSO), Parque Dom Pedro II (PDP), Pinheiros (PIN), São Caetano do Sul (SCS), Santana (SAN), Santo Amaro (SAM) e Santo André-Capuava (SAD)) entre 1996 e 2017. A estação São Miguel Paulista (utilizada em Freitas et al., 2012) não foi escolhida pois seu funcionamento foi interrompido em 2007. A distribuição espacial das estações está disposta na figura 1 e as coordenadas geográficas das mesmas estão na tabela 1.

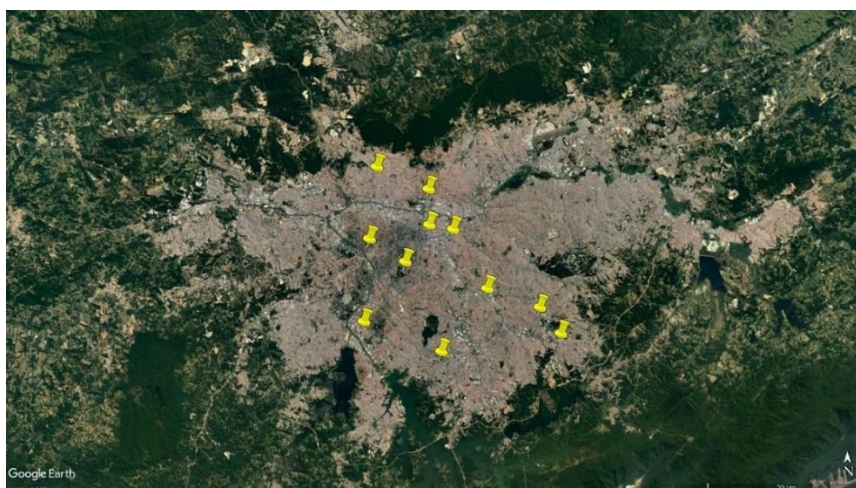


Figura 1: Localização das estações da CETESB utilizadas neste estudo (Via Google Earth).

Tabela 1: Coordenadas das estações.

Estação	Latitude	Longitude
Diadema	-23,5499	-46,6341
Ibirapuera	-23,5914	-46,6602
Mauá	-23,6678	-46,4635
Mooca	-23,5497	-46,5984
Nossa Senhora do Ó	-23,4796	-46,6916
Paque Dom Pedro II	-23,5448	-46,6276
Pinheiros	-23,5612	-46,7016
Santana	-23,5055	-46,6285
Santo Amaro	-23,6545	-46,7095
Santo André - Capuava	-23,6429	-46,4925
São Caetano do Sul	-23,6176	-46,5563

Os dias e horários nos quais foram identificados picos noturnos de ozônio foram obtidos com os dados horários de concentração de O<sub>3</sub> da CETESB, considerando-se que o horário para a ocorrência deveria ser entre 20 horas da noite e 6 horas da manhã seguinte, a concentração mínima deveria ser de 20 µgm<sup>-3</sup> e para ser considerado um pico noturno, deveria ser observada uma tendência de aumento três horas antes e uma tendência de diminuição três horas depois do suposto pico. Estes critérios de identificação foram baseados no trabalho de Freitas et al. (2012) e foram aplicados no conjunto de dados através de um programa em Fortran, sendo individualmente validados por uma inspeção visual com o software Grid Analysis and Display System (GrADS), disponível em (<http://opengrads.org/index.php>). Uma recorrente ausência de valores nos dados às seis horas da manhã foi observada e corresponde ao horário de auto calibração dos equipamentos de medição.

Dispondo dos dias e respectivos horários da ocorrência dos picos noturnos nas 11 estações no período analisado, foram feitos histogramas, utilizando o software RStudio, das concentrações e dos horários dos picos. Em seguida, separou-se os dias/horários nos quais houve registro de pico noturno em três ou mais das estações automáticas utilizadas neste trabalho. Isto foi feito para estudar os padrões atmosféricos de média e/ou grande escala, utilizando dados de pressão ao nível do mar e das componentes horizontais do vento (u e v), com frequência temporal de 6 horas. Estes dados são de reanálises do National Centers for Environmental Prediction (NCEP) disponibilizados em (<http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/gridded/data.ncep.reanalysis.html>) (Kalnay et al., 1996; Kistler et. al., 2001). Os dados estão disponíveis para o período de 1948 até o presente, nos vários níveis de pressão e estão dispostos em uma grade de 2,5° x 2,5° de latitude por longitude. Uma média das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos nas estações foi feita para que se pudesse analisar a evolução anual dos picos no período estudado.

## Resultados

A figura 2 mostra as concentrações médias de ozônio no período estudado em cada hora do dia, para cada uma das estações analisadas. É possível identificar um ciclo diurno, com as concentrações mais altas no começo da tarde (depois da máxima insolação) e as concentrações mínimas nos períodos sem luz solar.

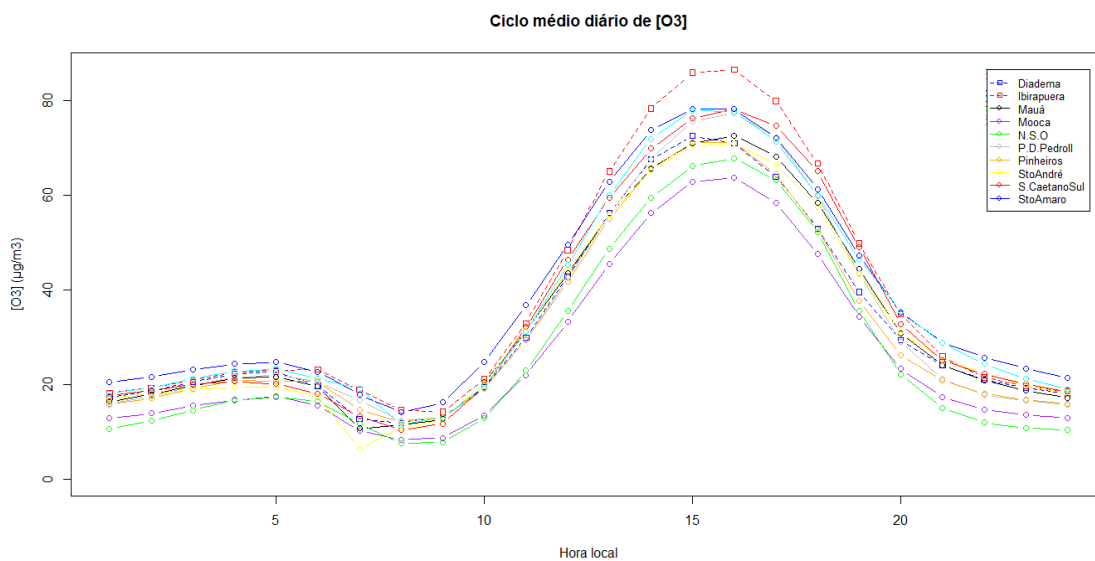


Figura 2: Ciclo diurno médio das concentrações de ozônio no período de 1996 a 2017.

A figura 3 apresenta as médias mensais das concentrações de ozônio no período estudado. Pode-se notar que há diferenças nos inícios das medições das estações, sendo que nem todas possuem dados desde 1996. Nota-se, também, a falta de dados em alguns períodos, como de 2010 a 2012 na estação Santo Amaro.

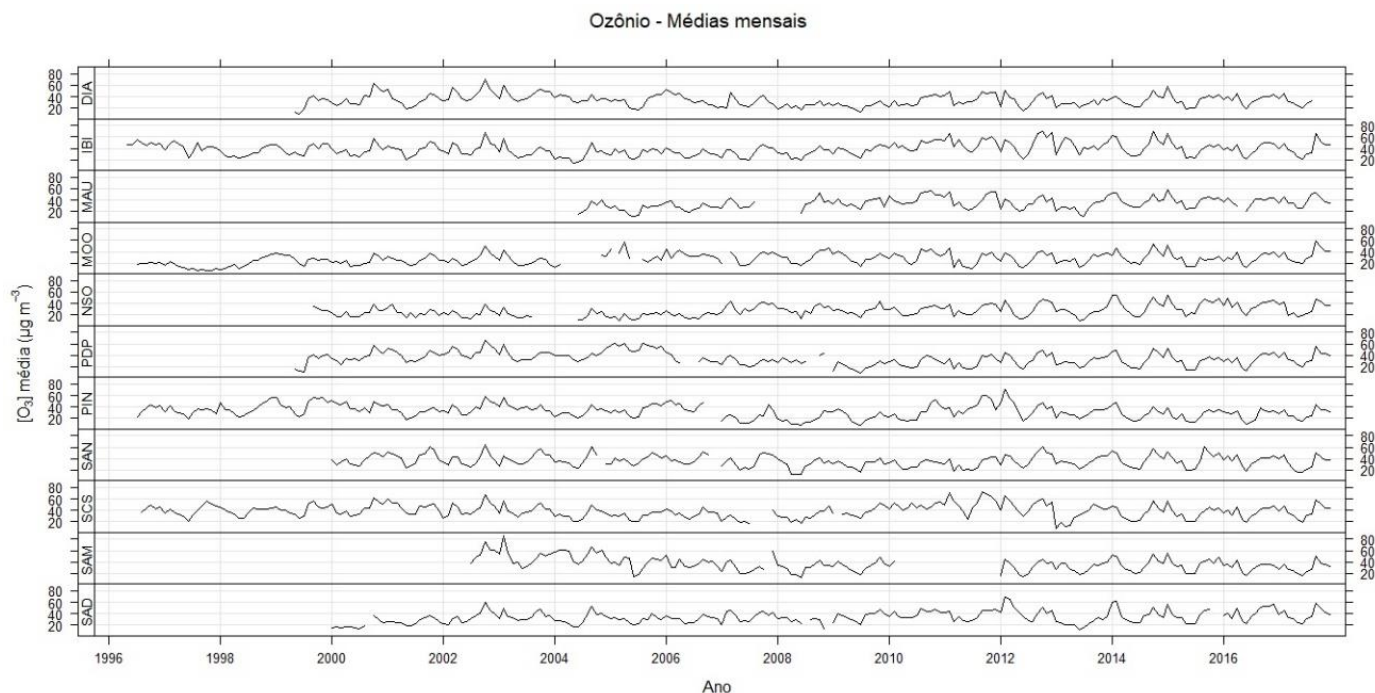


Figura 3: Visualização das médias mensais da série de dados de concentração de  $O_3$  obtidos da rede da CETESB para as estações automáticas da RMSP: Diadema (DIA), Ibirapuera (IBI), Mauá (MAU), Mooca (MOO), Nossa Senhora do Ó (NSO), Parque Dom Pedro II (PDP), Pinheiros (PIN), São Caetano do Sul (SCS), Santana (SAN), Santo Amaro (SAM) e Santo André-Capuava (SAD).

A figura 4 exemplifica uma ocorrência de pico noturno identificada pelo script com as condições estabelecidas e discutidas anteriormente.

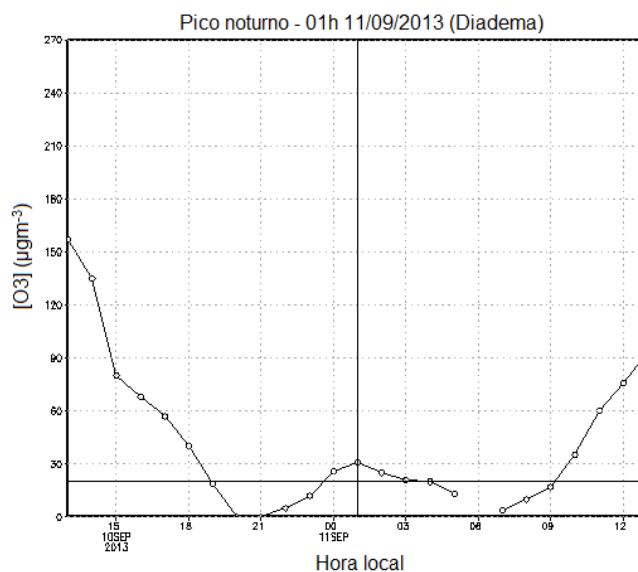


Figura 4: Visualização do pico noturno, no dia 11 de setembro de 2013 às 01h local, identificado pelo script utilizado.

A figura 5 mostra as médias mensais da concentração de ozônio nos picos noturnos encontrados, que totalizaram 10809 casos. Desconsiderando-se os períodos com ausência de dados (figura 3), observa-se, de maneira geral, que os máximos noturnos puderam ser encontrados em todas as onze estações no decorrer de todo o ano, concordando com Freitas et al. (2012).

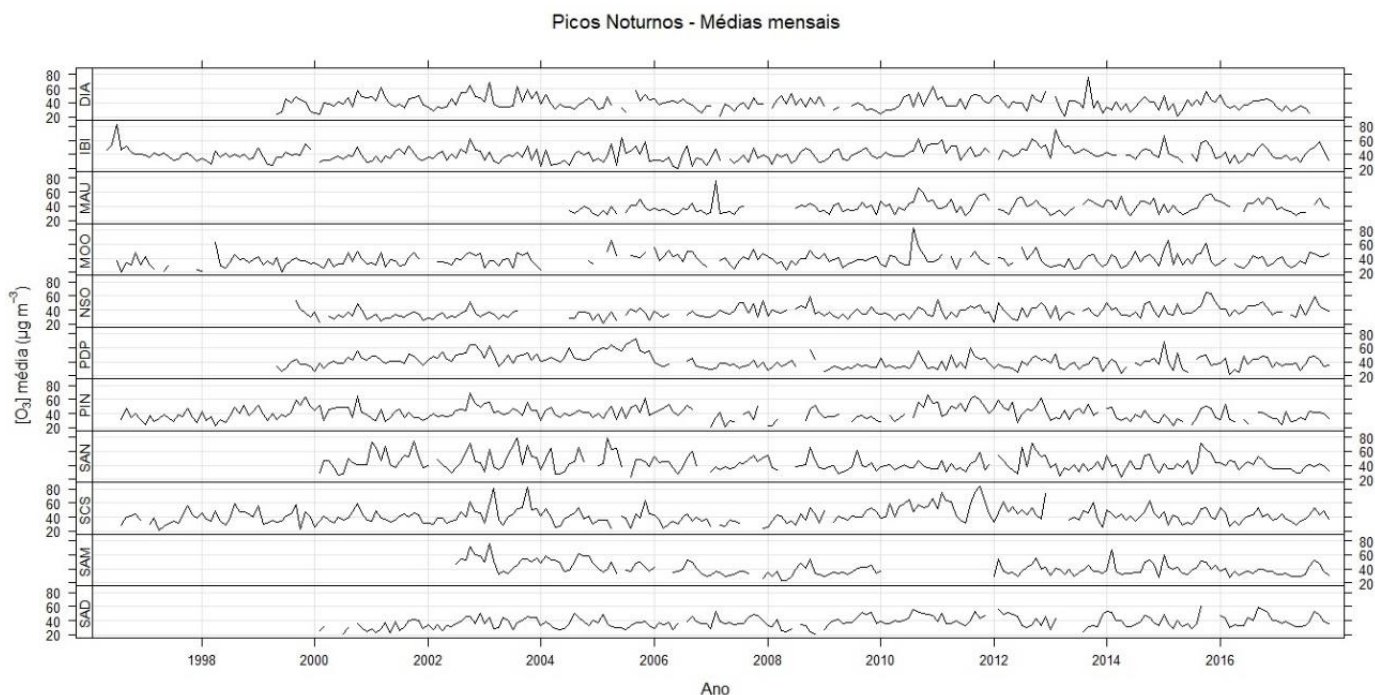


Figura 5: Visualização das médias mensais de concentração de  $O_3$  dos picos noturnos encontrados nas estações automáticas da CETESB na RMSP: Diadema (DIA), Ibirapuera (IBI), Mauá (MAU), Mooca (MOO), Nossa Senhora do Ó (NSO), Parque Dom Pedro II (PDP), Pinheiros (PIN), São Caetano do Sul (SCS), Santana (SAN), Santo Amaro (SAM) e Santo André-Capuava (SAD).

A figura 6, a seguir, apresenta os histogramas dos horários dos picos noturnos de ozônio encontrados: (a) para todos os casos (10809 ocorrências) e (b) para os casos onde houve pico noturno em três ou mais estações (1162 ocorrências). Observa-se que a maioria dos picos ocorre às 3 ou 4 da manhã; picos às 1, 2 e 5 da manhã também são, relativamente, frequentes, concordando com os resultados de Samson (1978). Nota-se ainda que alguns picos podem ser observados entre as 20h e meia-noite. O comportamento observado nos casos totais dos picos é expresso também nos casos dos picos que ocorrem em 3 ou mais estações.



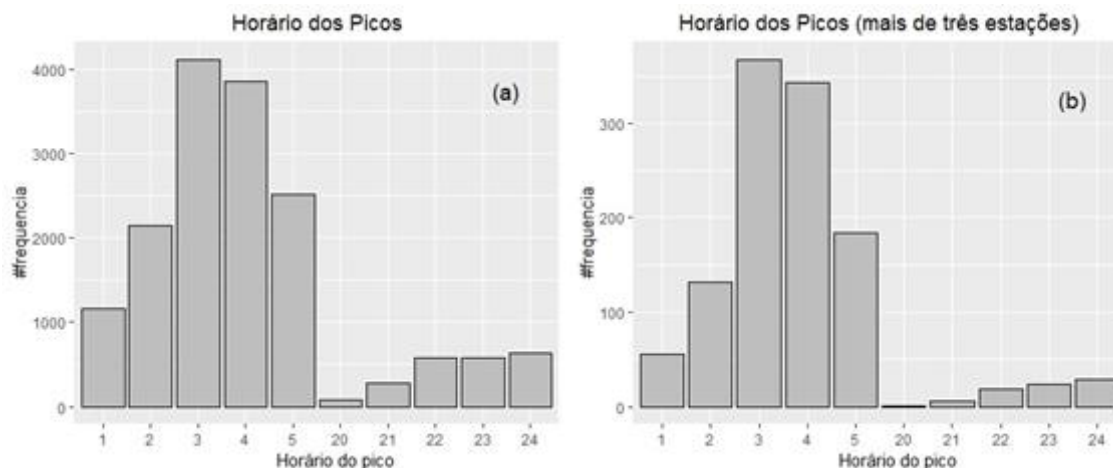


Figura 6: Distribuição dos horários de ocorrência dos picos noturnos de O<sub>3</sub>: (a) Considerando todos os casos encontrados de picos noturnos. (b) Considerando somente aqueles nos quais há picos noturnos em três ou mais estações.

A figura 7 mostra os histogramas das concentrações de ozônio nos picos noturnos encontrados: (a) para todos os 10809 casos e (b) para os 1162 casos onde ocorreram picos noturnos em três ou mais estações. É possível notar que a concentração da maioria dos picos noturnos de ozônio é entre 25 e 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Percebe-se ainda que, apesar de poucos, existem picos noturnos com, relativamente, altas concentrações (>100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). O comportamento descrito nos casos totais dos picos noturnos é observado também nos casos dos picos que ocorreram em 3 ou mais estações.

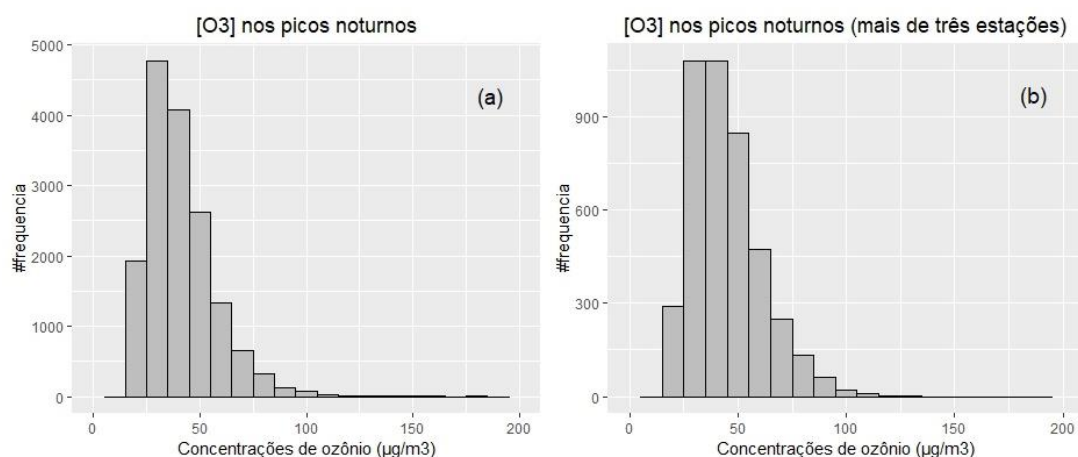


Figura 7: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> nos picos noturnos: (a) Considerando todos os casos encontrados de picos noturnos. (b) Considerando somente aqueles nos quais há picos noturnos em três ou mais estações.

Os resultados obtidos com os dados de reanálise para os dias/horários com picos noturnos de ozônio identificados em três ou mais estações estão dispostos nas figuras 8 e 9. Nota-se que na região estudada, o campo médio de pressão ao nível do mar indica que há influência da Alta Subtropical do Atlântico Sul (ASAS), cuja localização do centro médio da alta pressão (1022 hPa) foi, aproximadamente, 30°S e 7°W; estes valores de pressão e localização médios estão de acordo com a literatura (Hastenrath,1985). Observa-se que o regime médio dos ventos é de leste, possivelmente influenciados pela brisa marítima e também pela atuação da ASAS, que também induz um padrão de subsidência nas regiões onde é atuante. É necessário ressaltar que a grade da reanálise utilizada não representa da melhor forma a região estudada; todavia, representa bem fenômenos de grande escala, como as altas pressões semipermanentes. A RMSP não é em si representada por um ponto de grade da reanálise, mas há dois pontos relativamente próximos, como pode ser notado na figura 8.

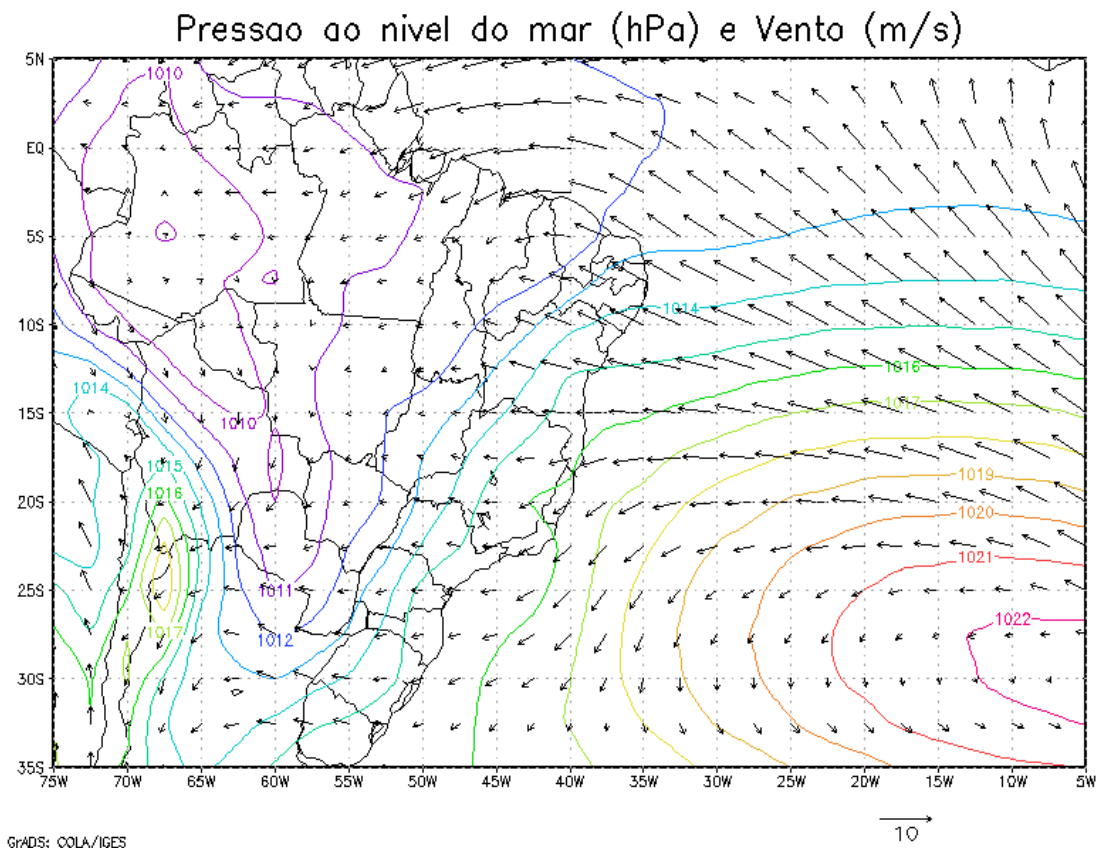


Figura 8: Campos médios de pressão ao nível do mar e vento, obtidos dos dados de reanálise.

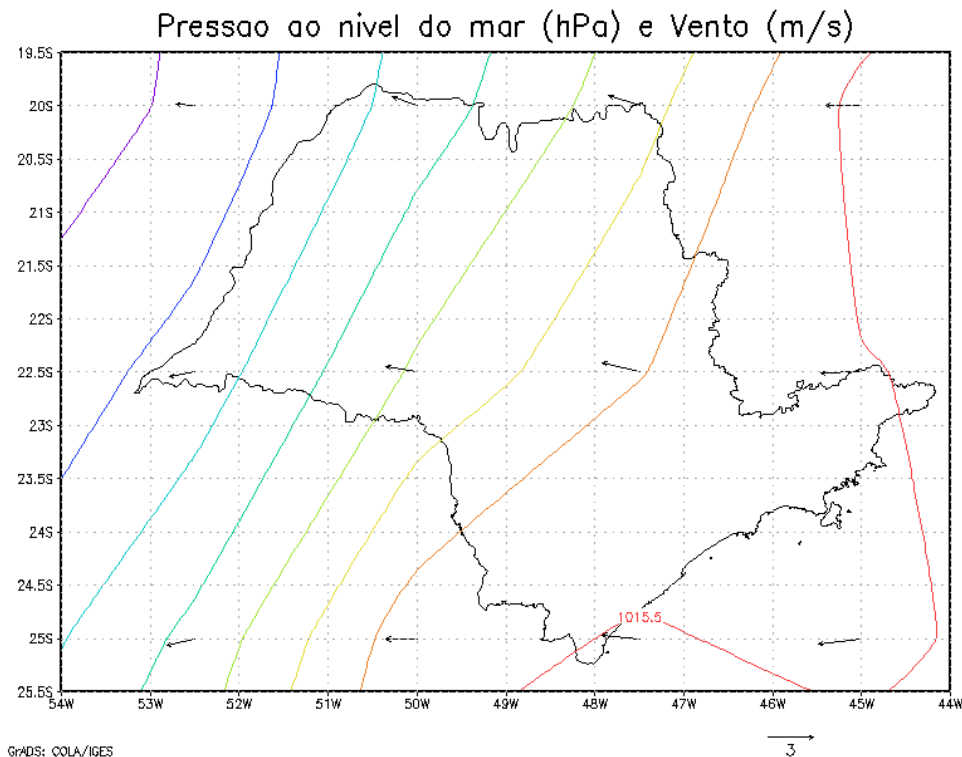


Figura 9: Campos médios de pressão ao nível do mar e vento, obtidos dos dados de reanálise; destaque para o estado de São Paulo.

As figuras de 10 a 31 apresentam a distribuição anual das concentrações médias dos picos noturnos de ozônio encontrados que aconteceram em três ou mais estações. Pode-se perceber que no ano de 2003 (figura 17), em dois dias foram observados picos noturnos de ozônio com concentrações relativamente altas (cerca de  $120 \mu\text{g m}^{-3}$ ). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que o limite para as concentrações médias horárias de ozônio é  $160 \mu\text{g m}^{-3}$  (CONAMA, 1990). No estado de São Paulo os limites são determinados pela CETESB, sendo  $140 \mu\text{g m}^{-3}$  para a média móvel de 8-horas (ALESP, 2013).

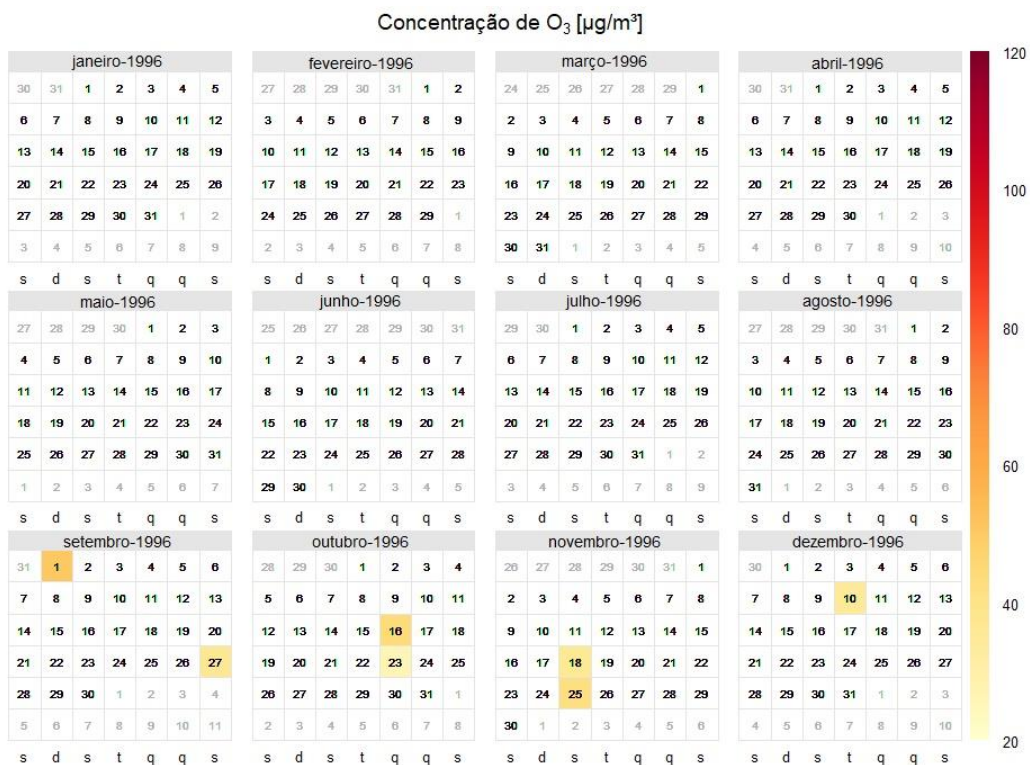


Figura 10: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 1996.

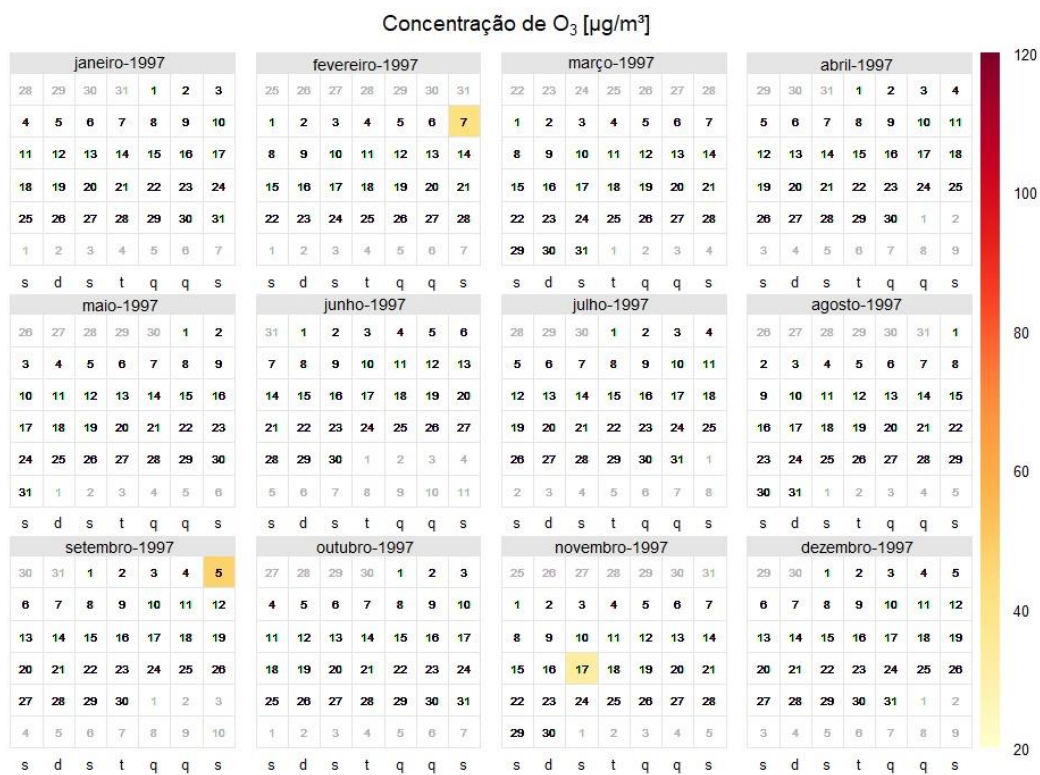


Figura 11: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 1997.

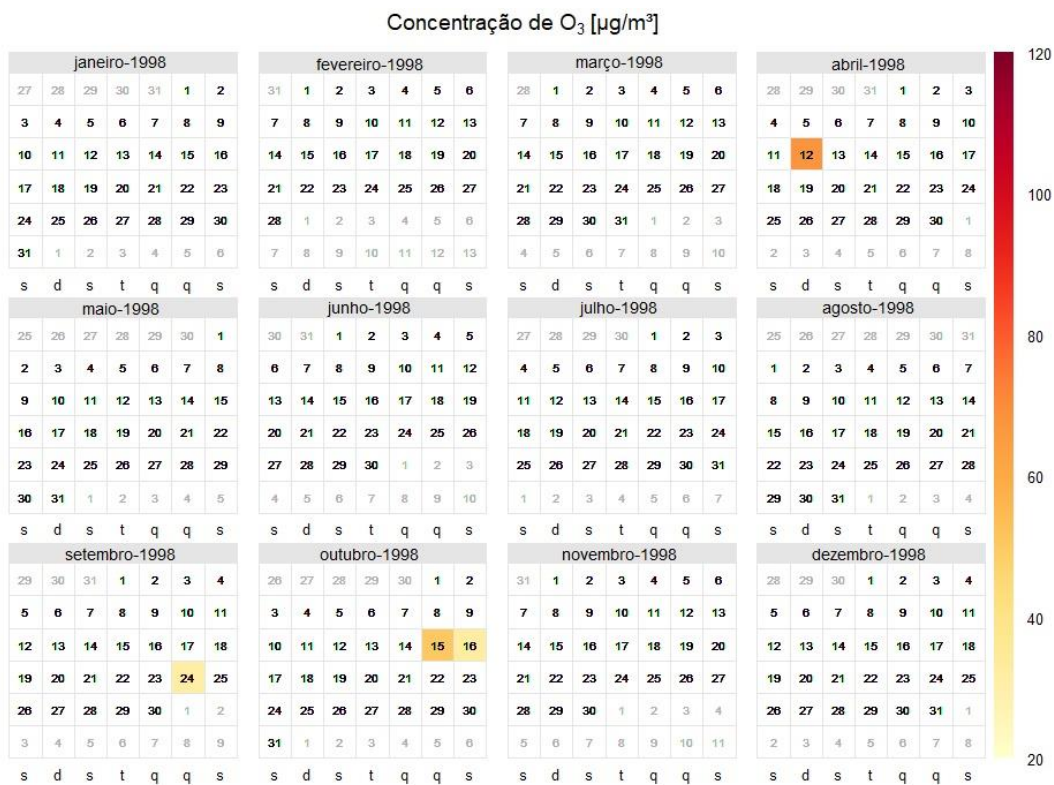


Figura 12: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 1998.

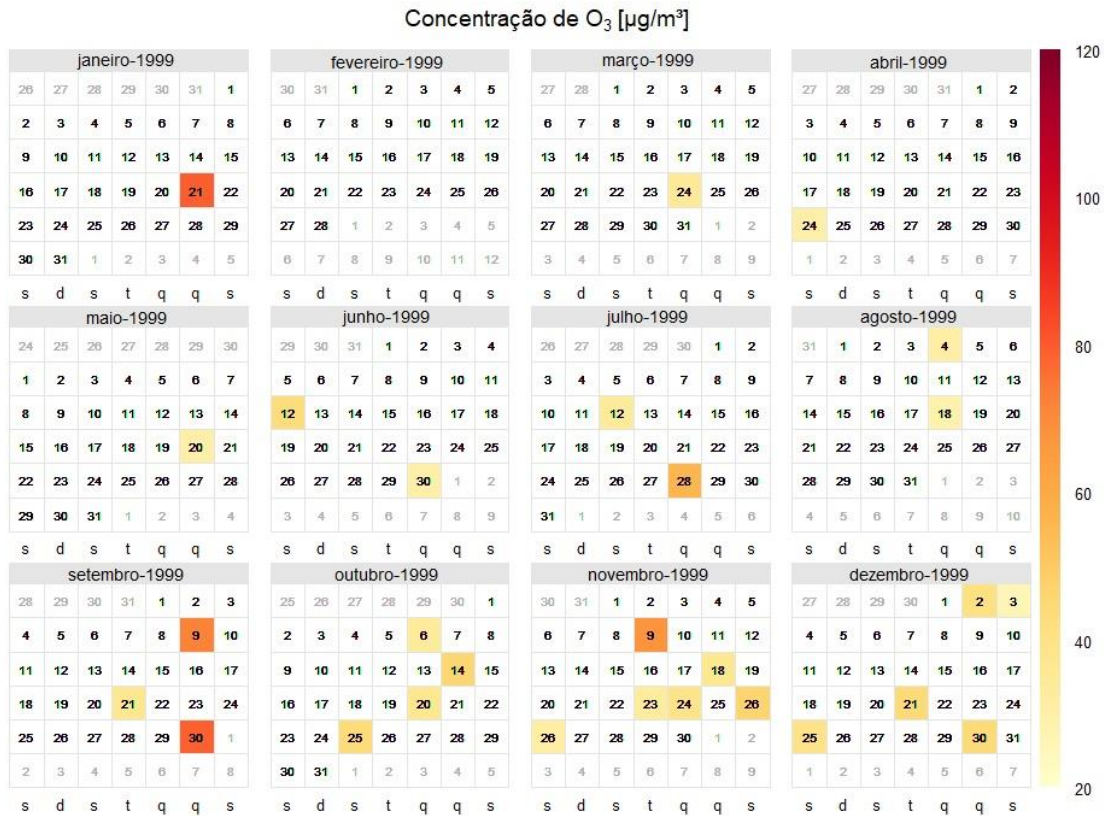


Figura 13: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 1999.

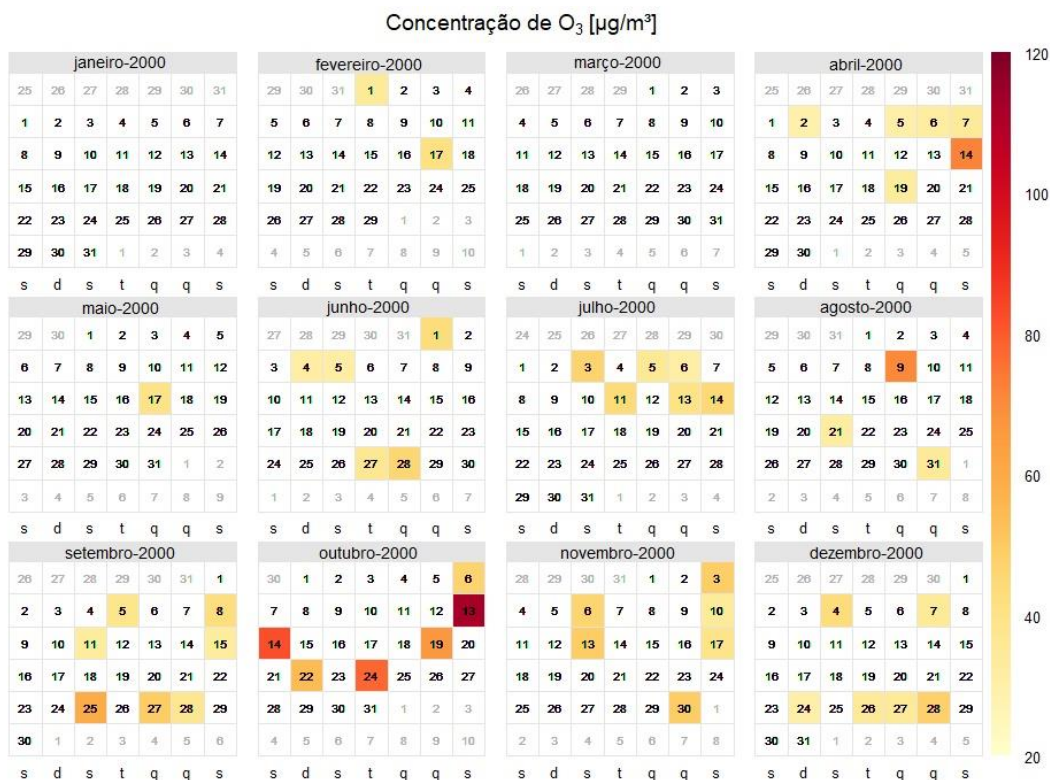


Figura 14: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2000.

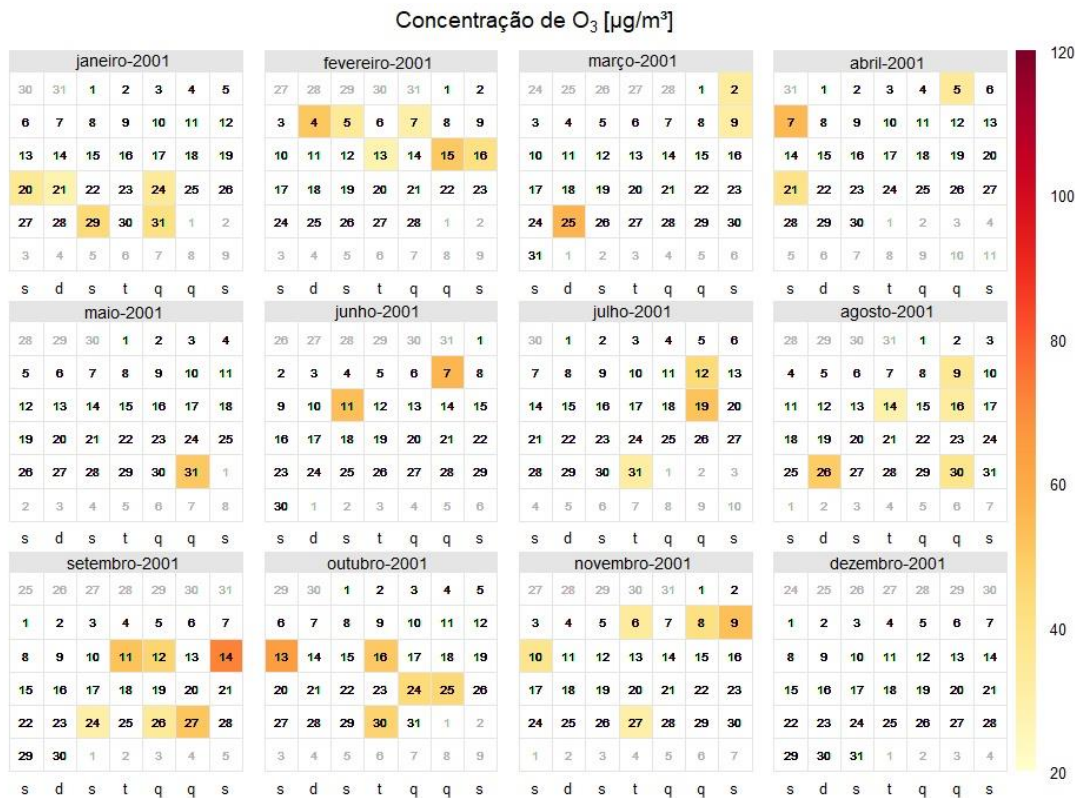


Figura 15: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2001.

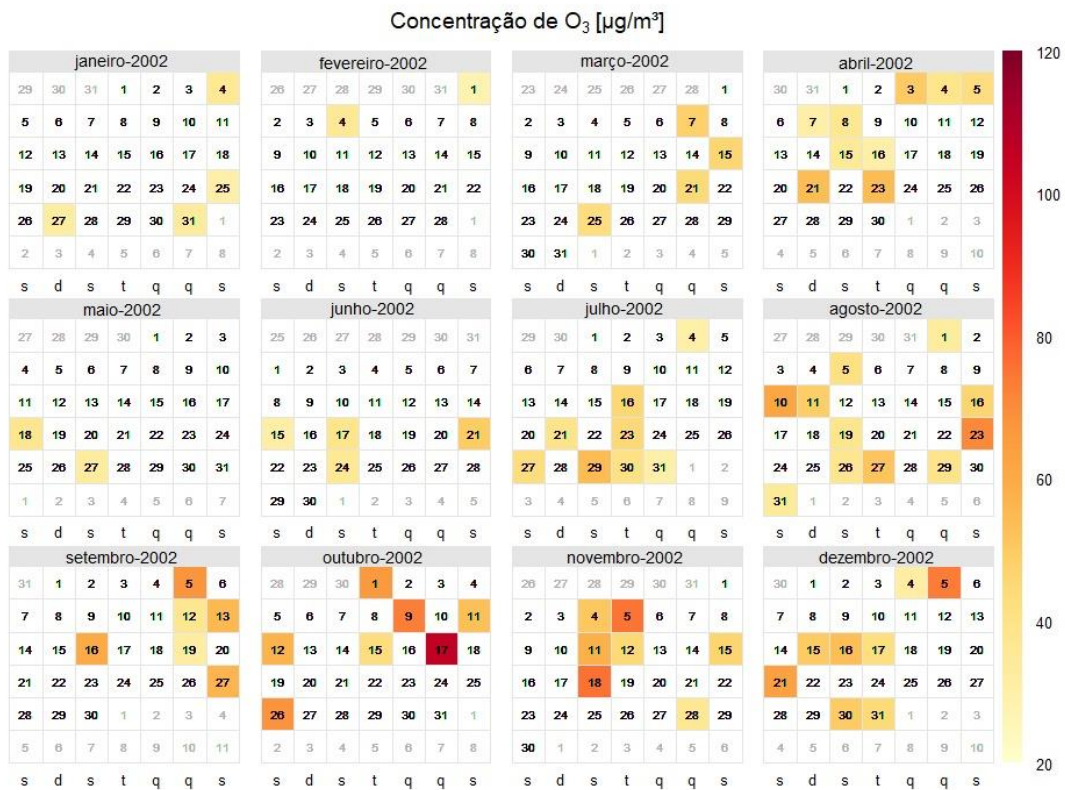


Figura 16: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2002.

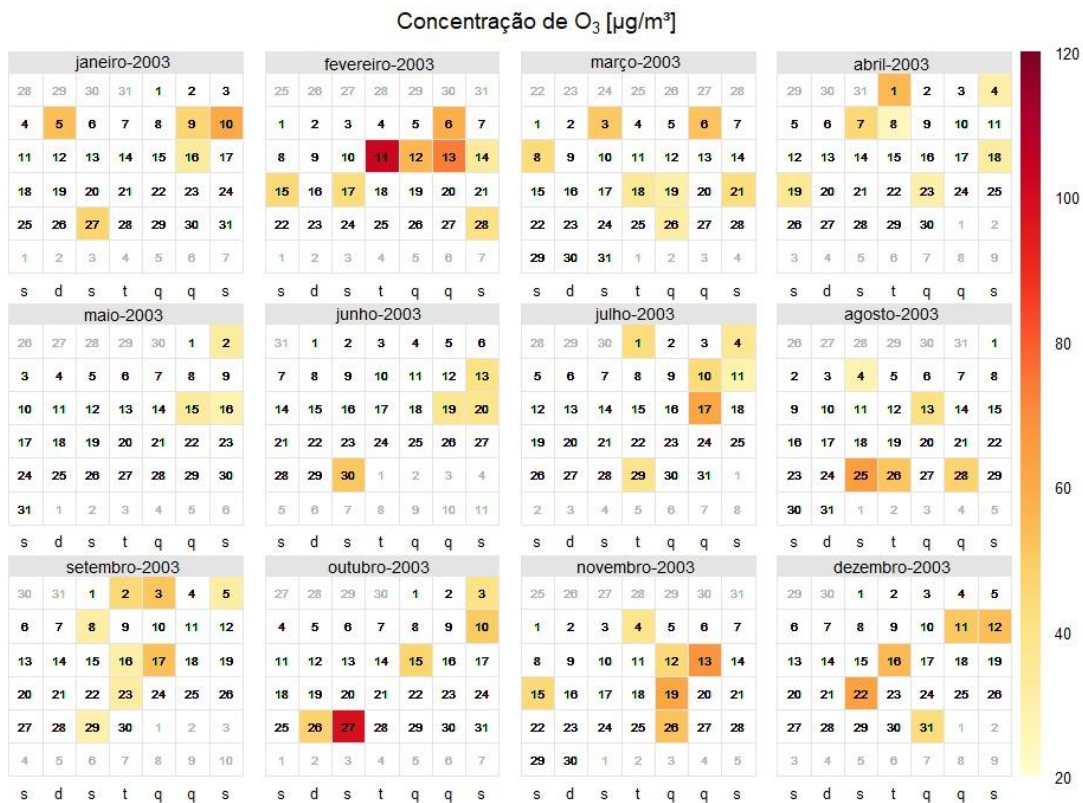


Figura 17: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2003.

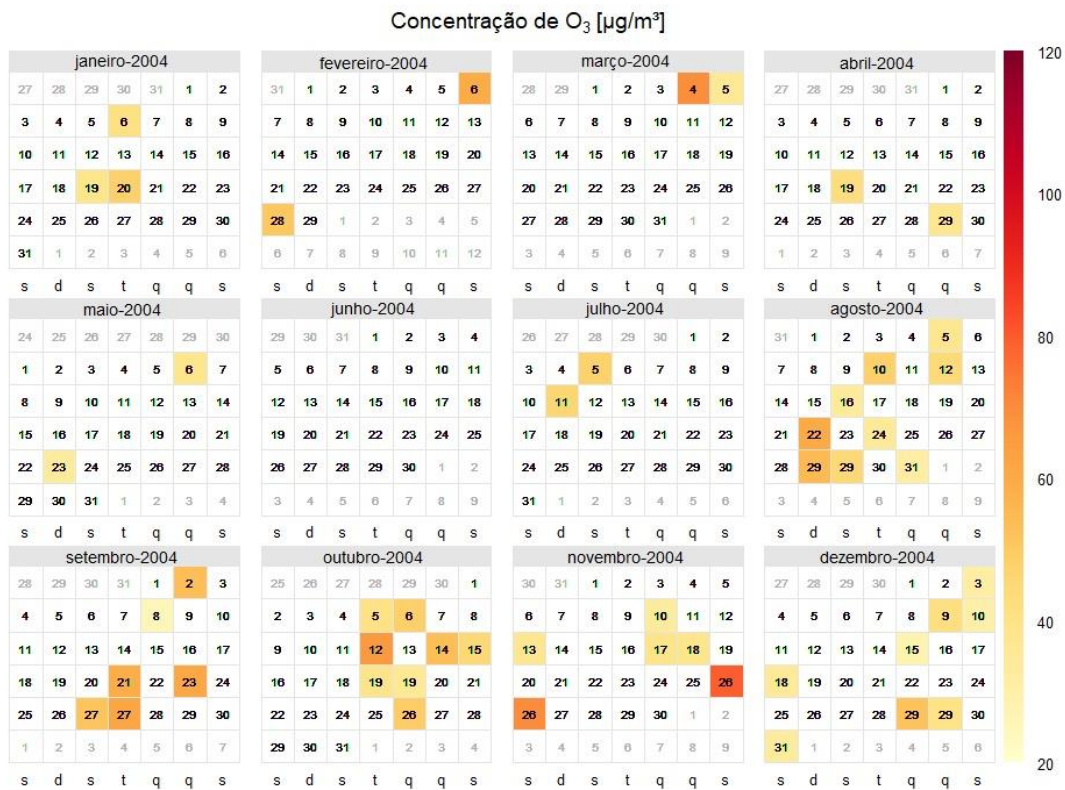


Figura 18: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2004.

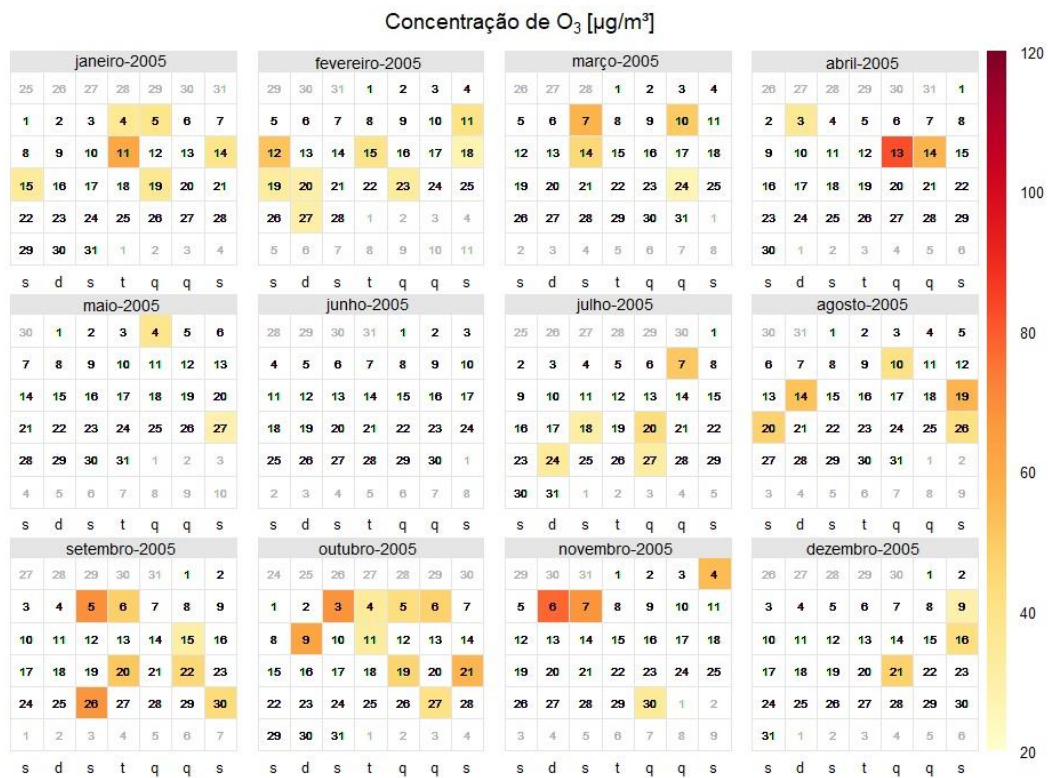


Figura 19: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2005.



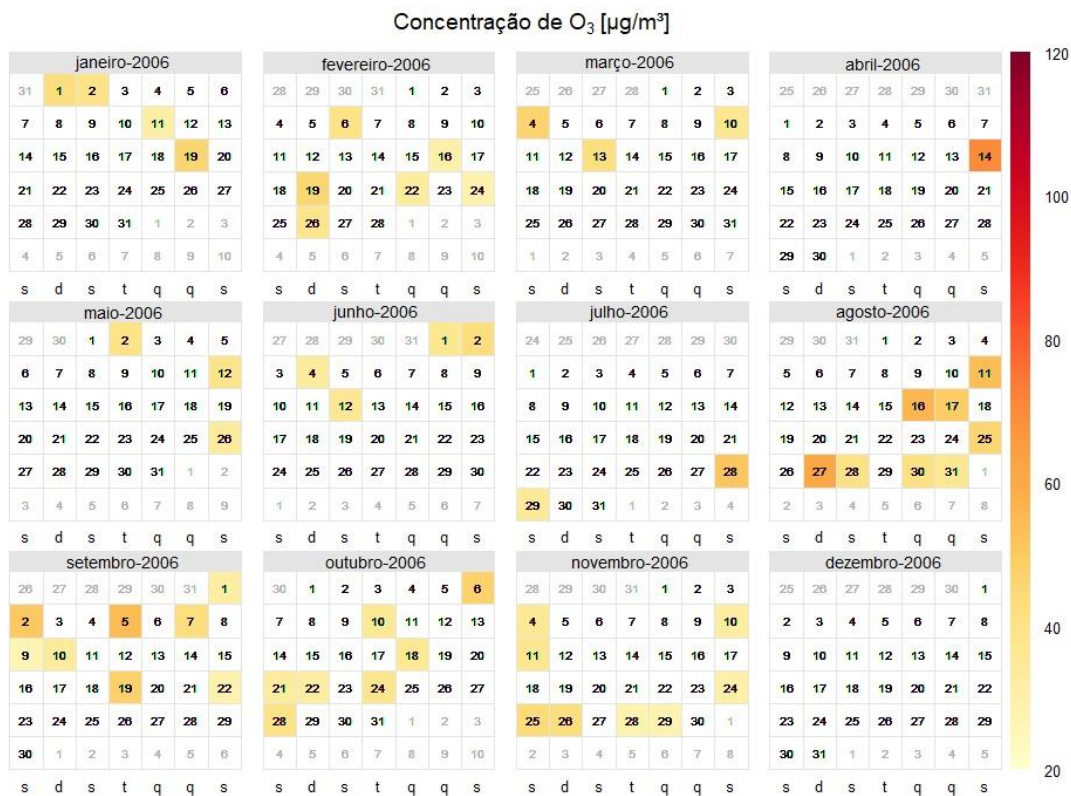


Figura 20: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2006.

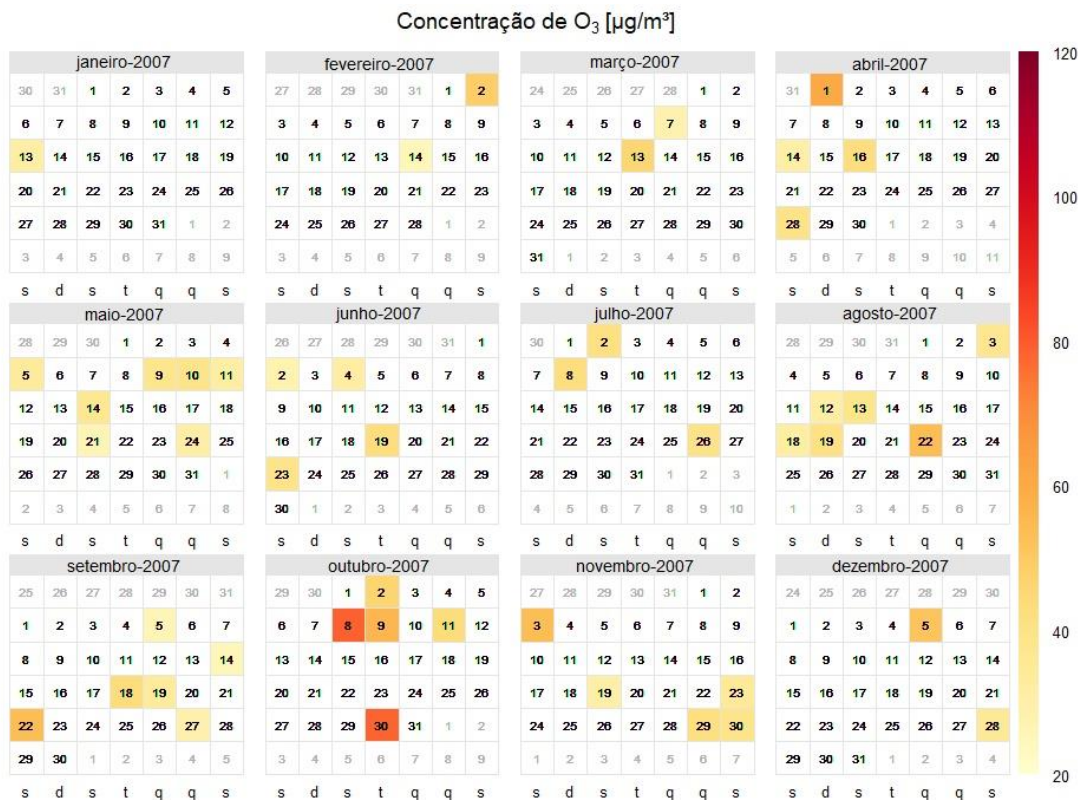


Figura 21: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2007.

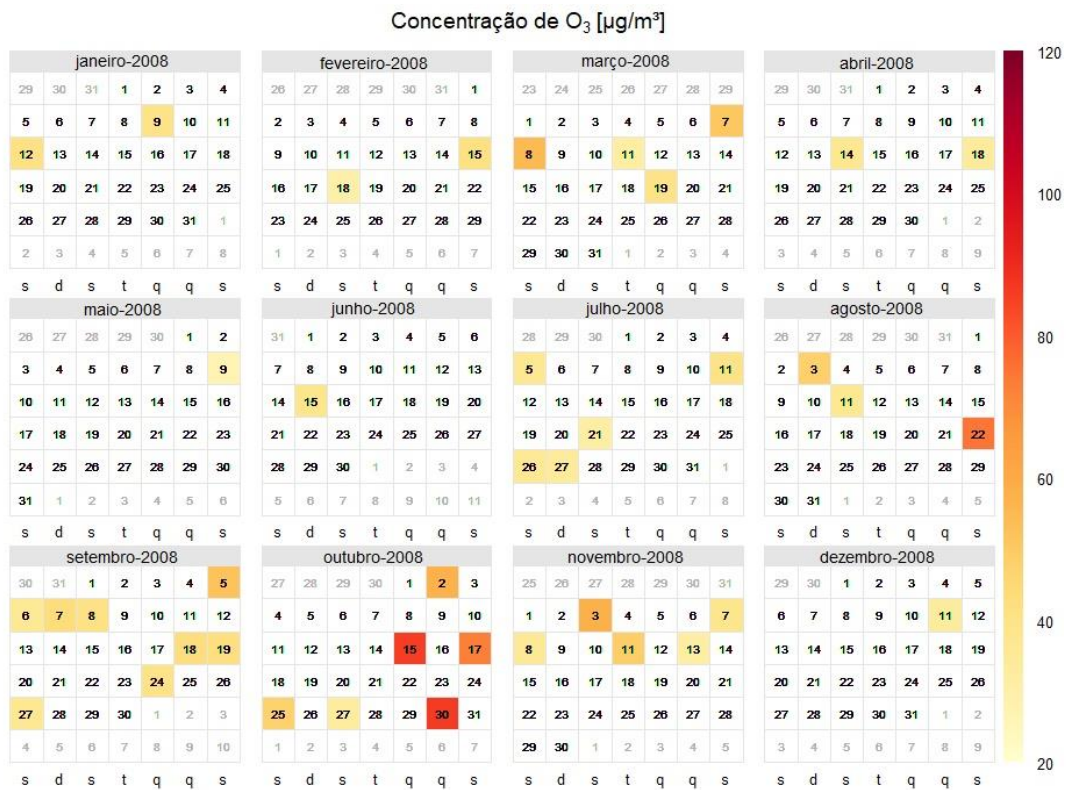


Figura 22: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2008.

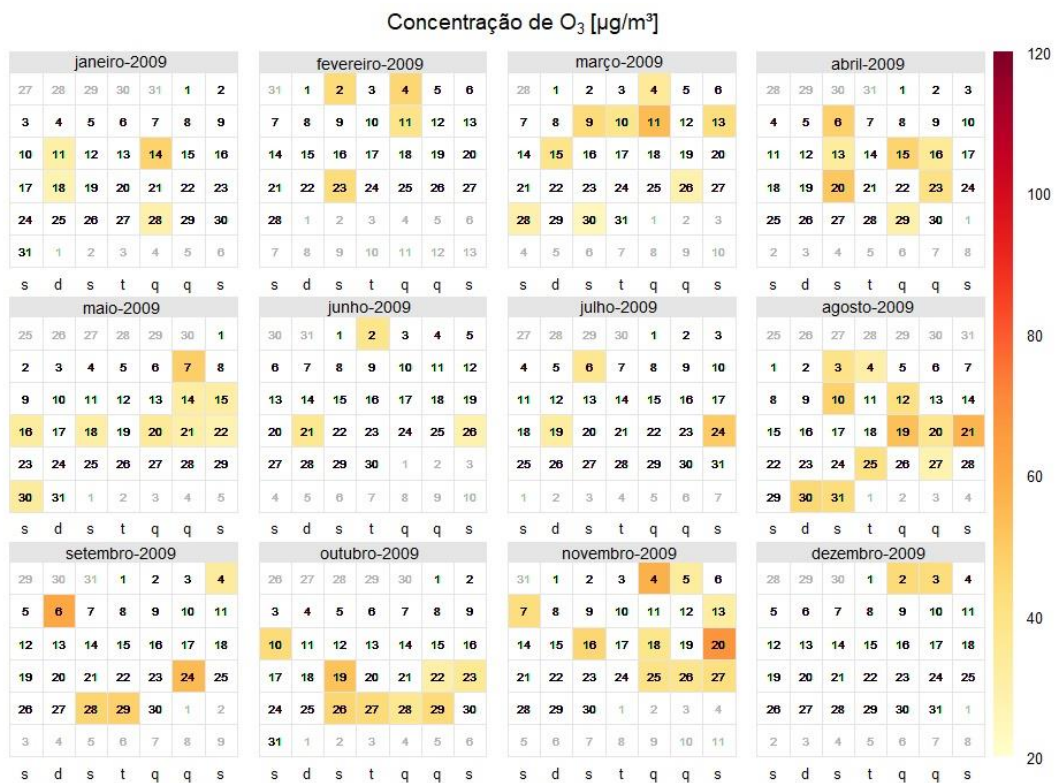


Figura 23: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2009.

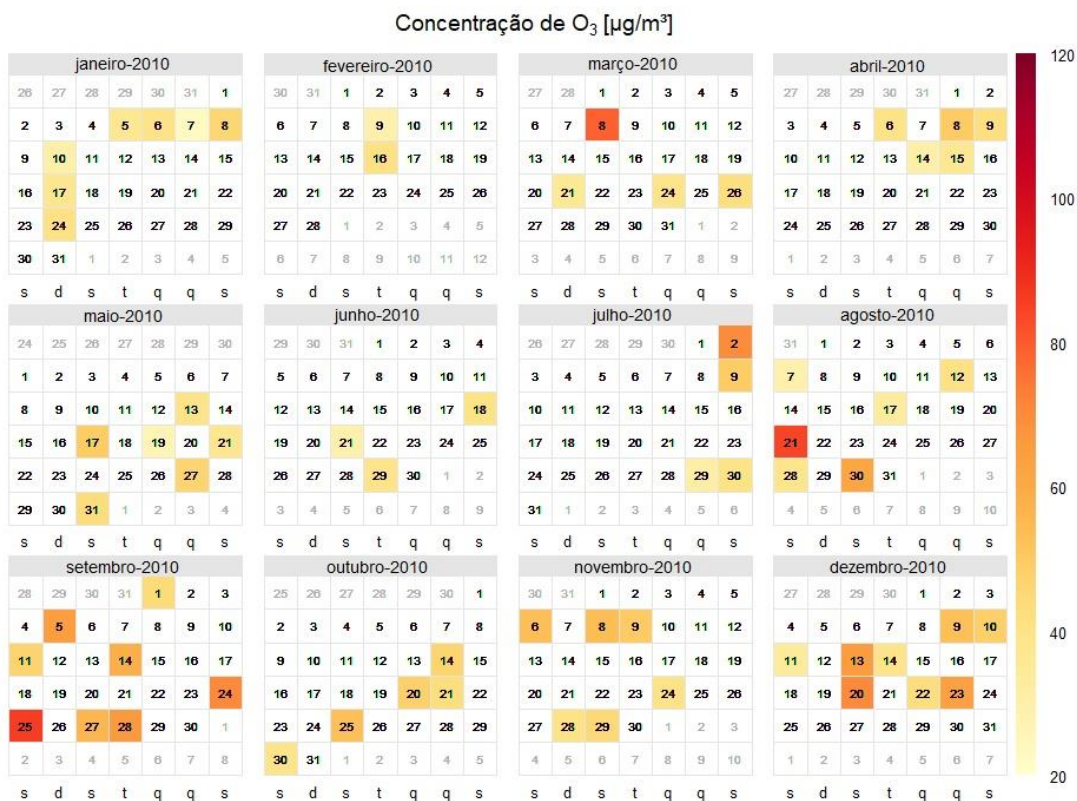


Figura 24: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2010.

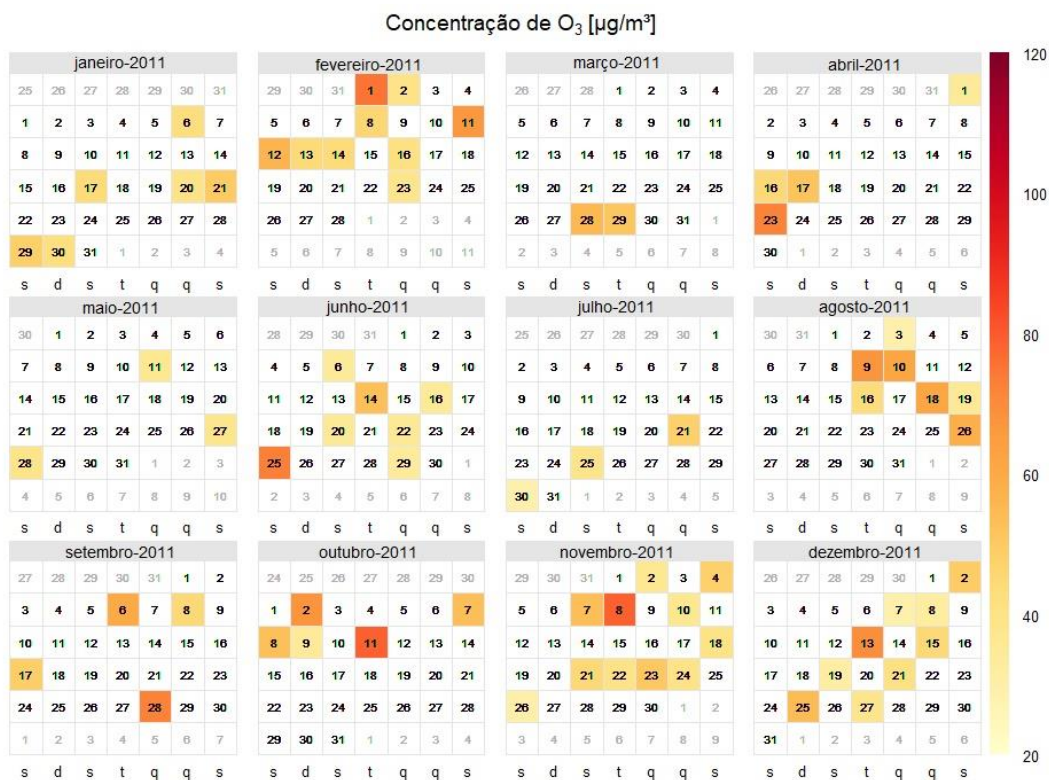


Figura 25: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2011.

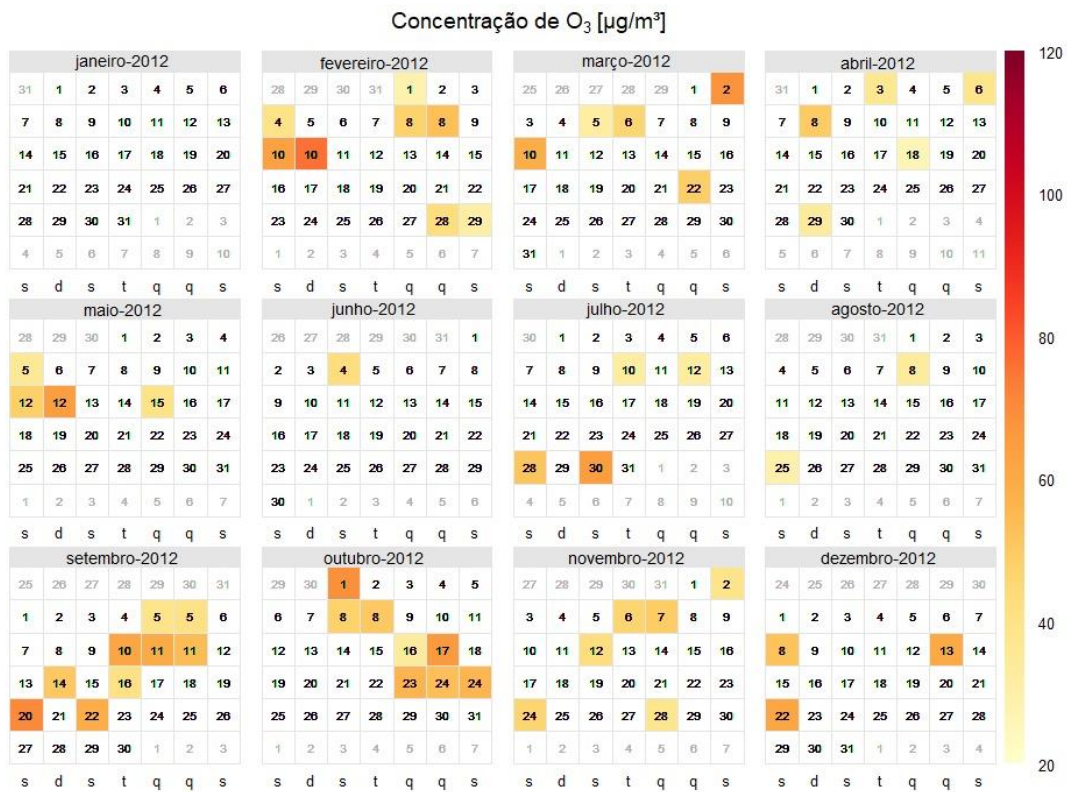


Figura 26: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2012.

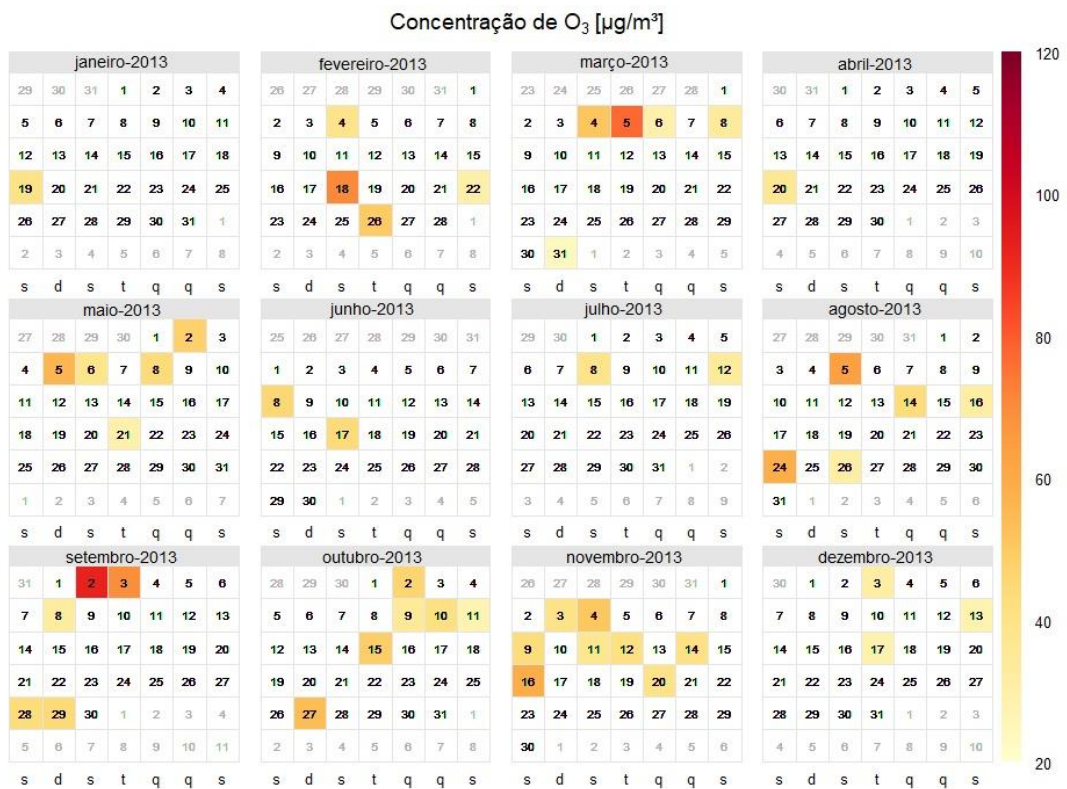


Figura 27: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2013.

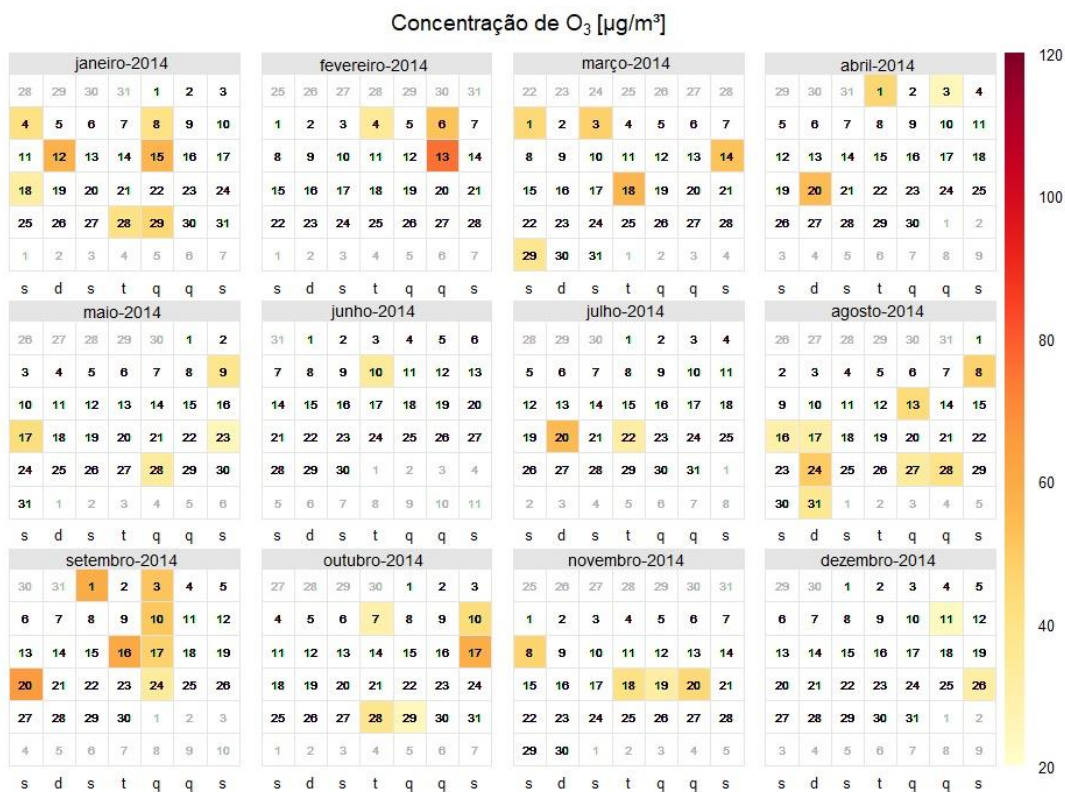


Figura 28: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2014.

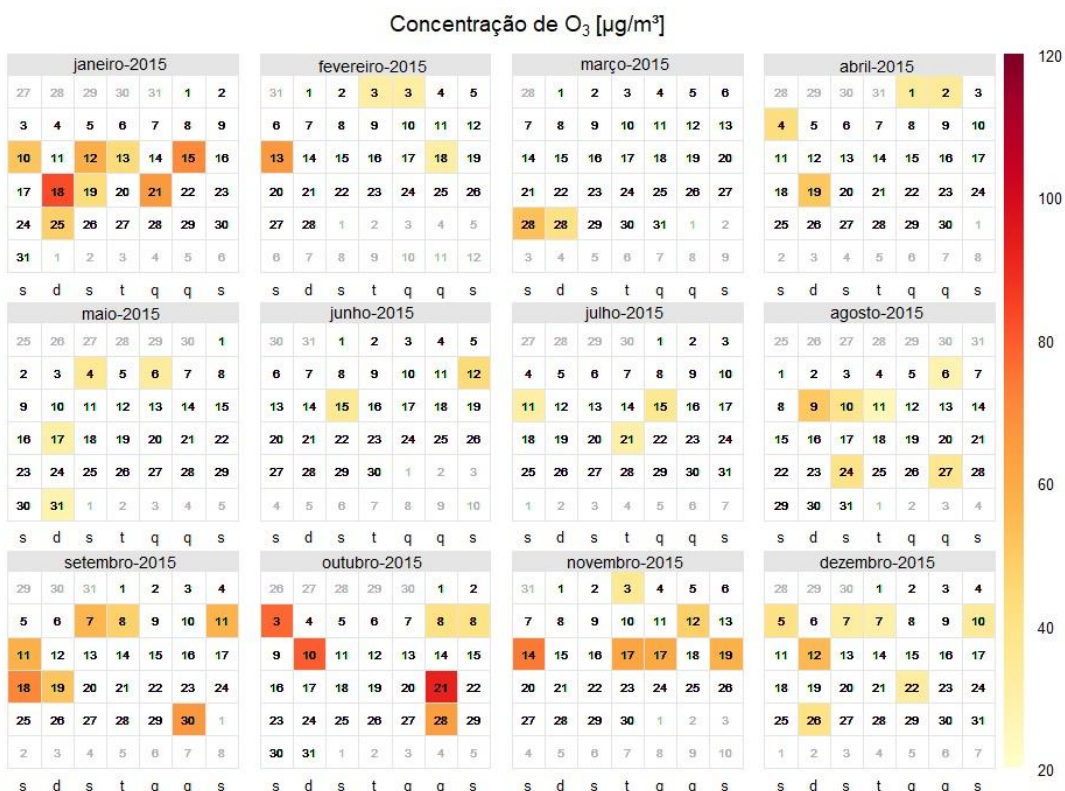


Figura 29: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2015.

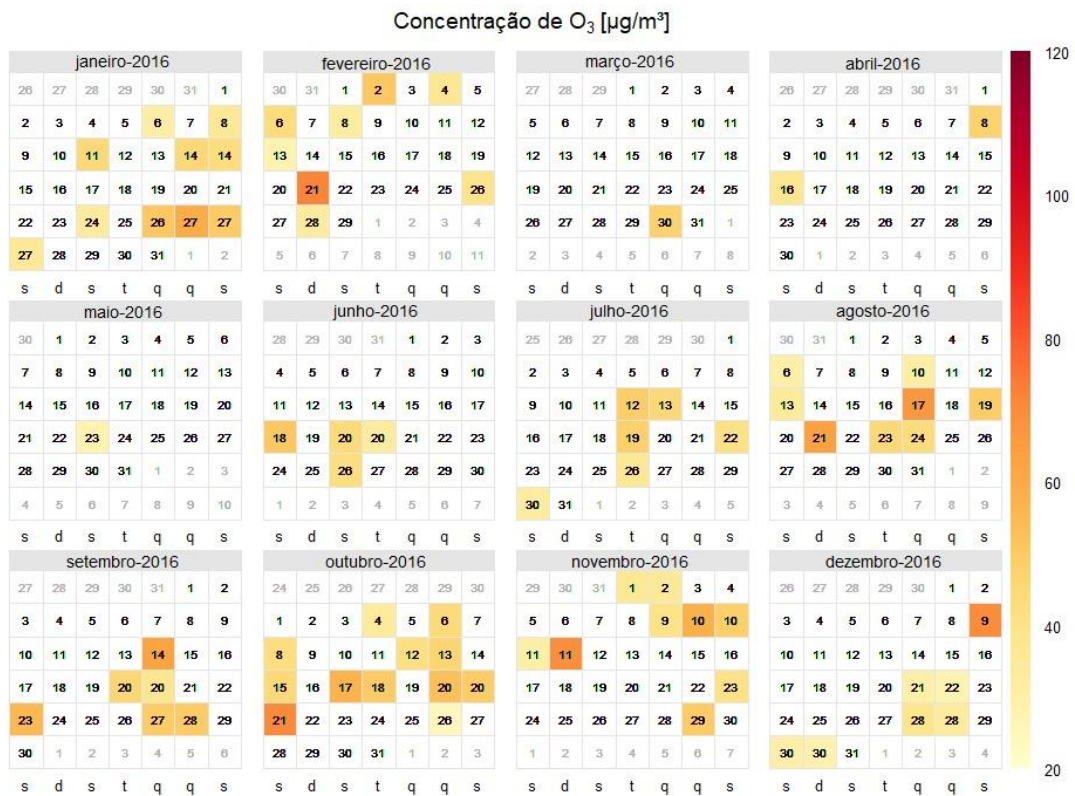


Figura 30: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2016.

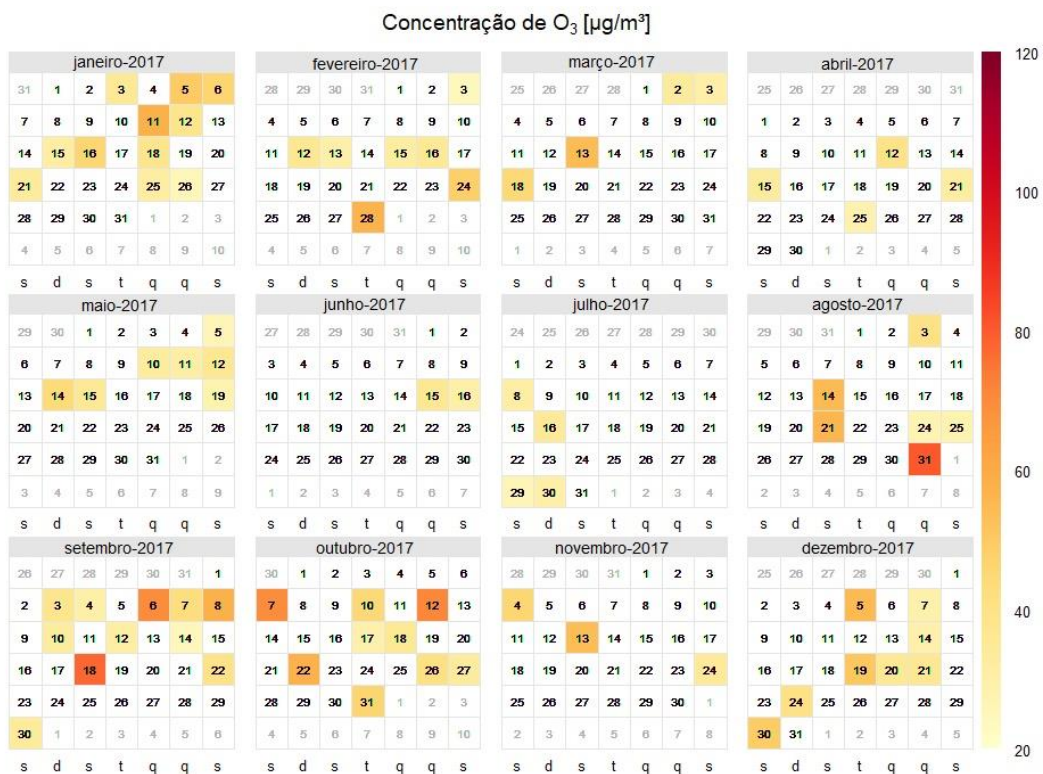


Figura 31: Distribuição das concentrações de O<sub>3</sub> dos picos noturnos encontrados (considerando-se a média dos que ocorreram em três ou mais estações) para o ano de 2017.

A figura 32 apresenta a evolução da quantidade de dias com picos noturnos de ozônio identificados no período analisado e a figura 33 mostra a distribuição dos dias com picos noturnos identificados, conforme as estações do ano. A divisão em dois períodos (o primeiro (a) sendo de 1996 a 2017 e o segundo (b) de 2000 a 2017) foi feita para que se pudesse levar em conta o fato de que, antes de 2000, apenas algumas das estações utilizadas mediam as concentrações de O<sub>3</sub>. Nota-se em 32 (a) e 32 (b) uma tendência geral de aumento anual no número de dias nos quais há pico noturno de ozônio. Em 33 (a) e 33 (b) é possível perceber que primavera e verão foram as estações com mais dias com picos noturnos de concentração de O<sub>3</sub> identificados, concordando com a literatura.

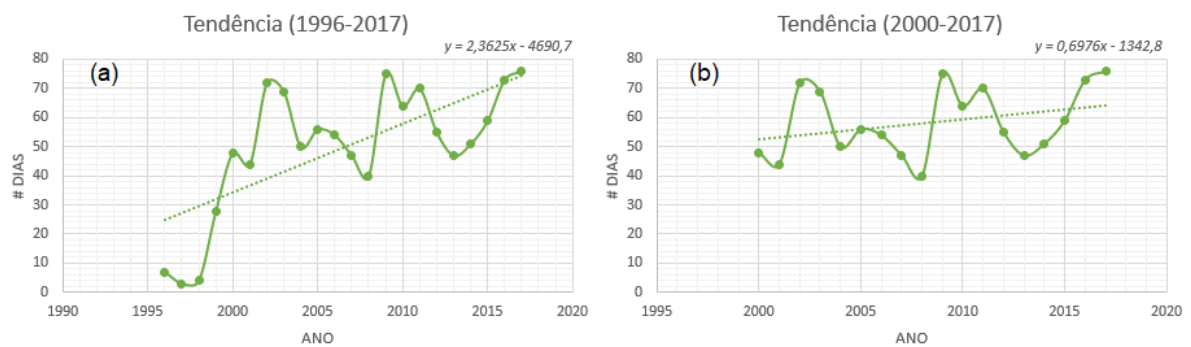


Figura 32: Evolução anual dos dias com identificação de picos noturnos de ozônio: (a) Considerando todo o período de 1996 a 2017. (b) Considerando somente o período de 2000 a 2017.

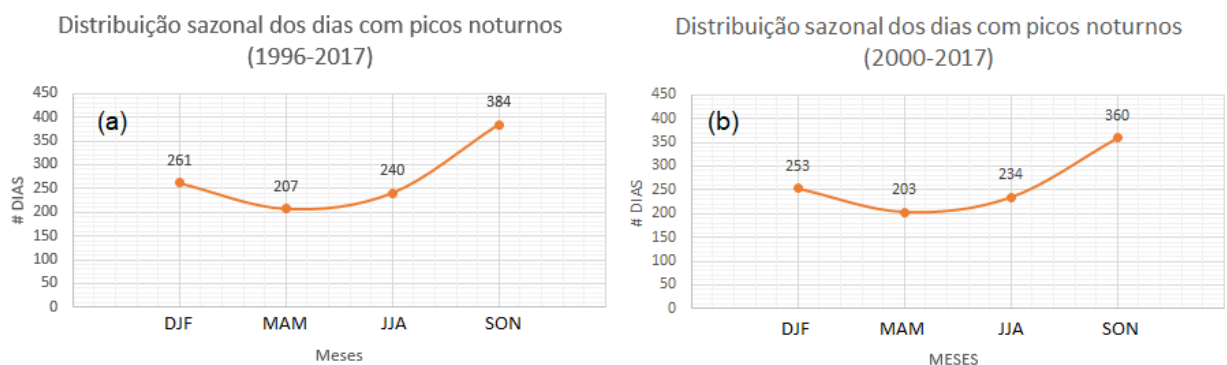


Figura 33: Distribuição sazonal dos dias com picos noturnos no período estudado: (a) Considerando todo o período de 1996 a 2017. (b) Considerando somente o período de 2000 a 2017.

## Conclusões

Foram encontradas 10809 ocorrências de picos noturnos de ozônio, considerando-se todos os casos de todas as estações automáticas utilizadas.

Os picos noturnos de ozônio que ocorreram em três ou mais estações totalizaram 1162 casos.

Os horários de maior frequência dos picos noturnos de ozônio foram às três e quatro horas (locais) da manhã.

As concentrações de ozônio dos picos noturnos mais frequentes foram entre 25 e 50  $\mu\text{gm}^{-3}$ .

Em grande escala, foi identificada a ação da ASAS na circulação em grande escala do local estudado.

Uma tendência de aumento no número de dias com picos noturnos de ozônio foi notada, com base na evolução dos máximos médios de concentração dos picos noturnos identificados no período analisado (1996-2017) em três ou mais estações automáticas. Primavera e verão foram as estações nas quais foram identificados mais casos de picos noturno de  $\text{O}_3$ .



## Referências

Assembleia Legislativa do estado de São Paulo (ALESP), Decreto nº 59.113, de 23/04/2013. <http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59113-23.04.2013.html>

Banta RM, Senff CJ, White AB, Trainer M, McNider RT, Valente RJ, Mayor SD, Alvarez RJ, Hardesty RM, Parrish D, Fehsenfeld FC (1998) Daytime buildup and nighttime transport of urban ozone in the boundary layer during a stagnation episode. *Journal of Geophysical Research* 103, (D17):22519–22544. DOI: 10.1029/98JD01020

CETESB. (2018). Rede automática de estações, disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/ar/qualar/>

Chapman S (1930) A theory of upper atmosphere ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 103–125.

Link: <https://www.rmets.org/sites/default/files/chapman-memoirs.pdf>

Chung YS (1977) Ground-level ozone and regional transport of air pollutants. *Journal of Applied Meteorology* 16 (11):1127–1136.

DOI: <http://www.jstor.org/stable/26178216>

CONAMA. Resolução CONAMA nº 3, v. 1, n. 3, p. 5937-15939, 1990

Corsmeier U, Kalthoff N, Kolle O, Kotzian M, Fiedler F (1997) Ozone concentration jump in the stable nocturnal boundary layer during a LLJ-event. *Atmospheric Environment* 31 (13):1977-1989.

DOI: 10.1016/S1352-2310(96)00358-5

Davidson A (1993) Update on Ozone Trends in California's South Coast Air Basin. *Air & Waste*. 43:2, 226-240.

DOI: 10.1080/1073161X.1993.10467130

Doherty RM, Stevenson DS, Collins WJ, Sanderson MG (2005) Influence of convective transport on tropospheric O<sub>3</sub> and its precursors in a chemistry–climate model. *Atmos Chem Phys* 5:3205–3218.

DOI: 10.5194/acp-5-3205-2005

Eliasson I, Thorsson S, Andersson-Sköld Y (2003) Summer nocturnal ozone maxima in Göteborg, Sweden. *Atmospheric Environment* 37 (19):2615-2627. DOI:10.1016/S1352-2310(03)00205-X

Fehsenfeld FC, Ancellet G, Bates TS, Goldstein AH, Hardesty RM, Honrath R, Law KS, Lewis AC, Leitch R, McKeen S, Meagher J, Parrish DD, Pszenny AAP, Russell PB, Schlager H, Seinfeld J, Talbot R, Zbinden R (2006) International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation (ICARTT): North America to Europe—Overview of the 2004 summer field study. *Journal of Geophysical Research* 111 (D23)

DOI: 10.1029/2006JD007829

Finnan JM, Burke JI, Jones MB (1997) An evaluation of indices that describe the impact of ozone on the yield of spring wheat (*Triticum aestivum* L.). *Atmospheric Environment* 31 (17):2685–2693

DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00105-2

Freitas, E. D.; Mazzoli, C. R.; Martins, L. D.; Martins, J. A.; Carvalho, V. S. B.; Balbino, H. T.; Andrade, M. F. Nocturnal ozone peaks and urban circulation patterns over the Metropolitan Area of Sao Paulo - Brazil. In: 8th International Conference on Air Quality Science and Application, 2012, Athens, Greece. Proceedings of the 8th International Conference on Air Quality Science and Application. Hatfield, UK: University of Hertfordshire, 2012.

Galbally IE (1968) Some Measurements of Ozone Variation and Destruction in the Atmospheric Surface Layer, *Nature* 218, 456-457.

DOI:10.1038/218456a0

Geyer A, Stutz J (2004) Vertical profiles of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, O<sub>3</sub>, and NO<sub>x</sub> in the nocturnal boundary layer: 2. Model studies on the altitude dependence of composition and chemistry. *Journal of Geophysics Research* 109 (D12).

DOI:10.1029/2003JD004211

Ghude SD, Jena C, Chate DM, Beig G, Pfister GG, Kumar R, Ramanathan V (2014) Reductions in India's crop yield due to ozone. *Geophysics Research Letters* 41 (15):5685–5691

DOI: 10.1002/2014GL060930

Haagen-Smit AJ, Bradley CE, Fox MM (1952) Formation of Ozone in the Photochemical Oxidation of Organic Substances. *Ind. Eng. Chem.* 45 (9): 2086-2089.  
DOI: 10.1021/ie50525a044

Kalnay E, Kanamitsu M, Kistler R, Collins W, Deaven D, Gandin L, Iredell M, Saha S, White G, Woollen J, Zhu Y, Chelliah M, Ebisuzaki W, Higgins W, Janowiak J, Mo KC, Ropelewski C, Wang J, Leetmaa A, Reynolds R, Jenne R, Joseph D (1996) The NCEP/NCAR 40 – year reanalysis Project. *Bulletin of the American Meteorological Society*, vol. 77, No.3, pp.437-471.

Karthik LB, Sujith B, Rizwan AS, Sehgal M (2017) Characteristics of the Ozone Pollution and its Health Effects in India. *International Journal of Medicine and Public Health*, 7(1), 56–60.  
<https://doi.org/10.5530/ijmedph.2017.1.10>

Hastenrath S (1985) *Climate and Circulation of the Tropics*. D. Reidel Publish. Co., 455 pp.

Kistler R, Kalnay E, Collins W, Saha S, White G, Woollen J, Chelliah M, Ebisuzaki W, Kanamitsu M, Kousky V, van den Dool H, Jenne R, Fiorino M (2001) The NCEP-NCAR 50 – year reanalysis: monthly means CD-ROM and documentation. *Bulletin of the American Meteorological Society*, vol.82, No. 2, pp. 247-267.

Kleinman L, Lee Y, Springston SR, Nunnermacker L, Zhou X, Brown R, Hallock K, Klotz P, Leahy P, Lee JH, Newman L (1994) Ozone formation at a rural site in the southeastern United States. *Journal of Geophysical Research* 99, 3469–3482.  
DOI: 10.1029/93JD02991

Kulkarni PS, Jain SL, Ghude SD, Arya BC, Dubey PK, Shah Nawaz (2009) On some aspects of tropospheric ozone variability over the Indo-Gangetic (IG) basin, India. *Int J Remote Sens* 30 (15–16):4111–4122  
DOI: 10.1080/01431160902824993

Kulkarni PS, Bortoli D, Salgado R, Antón M, Costa MJ, Silva AM (2011) Tropospheric ozone variability over the Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment* 45 (1):174–182  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.09.029

Kulkarni PS, Bortoli D, Silva AM (2013) Nocturnal surface ozone enhancement and trend over urban and suburban sites in Portugal. *Atmospheric Environment* 71 (251-259).  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.01.051

Kulkarni PS, Bortoli D, Silva AM, Reeves C (2015) Enhancements in nocturnal surface ozone at urban sites in the United Kingdom. *Environ Sci Pol Res* (22):20295-20305.  
DOI:10.1007/s11356-015-5259-z

Kulkarni PS, Dasari HP, Sharma A, Bortoli D, Salgado R, Silva AM (2016) Nocturnal surface ozone enhancement over Portugal during winter: Influence of different atmospheric conditions. *Atmospheric Environment* (109-120).  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.09.056

Landrigan PJ, Fuller R, Acosta NJR, et al.. The lancet commission on pollution and health. *Lancet*. 2018;391:462–512.  
DOI: 10.1016/S0140-6736(17)32345-0

Li Q, Jacob DJ, Bey I, Palmer PI, Duncan BN, Field B, Martin RV, Fiore A, Yantosca RM, Parrish DD, Simmonds PG, Oltmans SJ (2002) Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in Europe and North America. *Journal of Geophysical Research* 107 (D13)  
DOI: 10.1029/2001JD001422

Liu CM, Liu S, Shen SH (1990) A study of Taipei ozone problem. *Atmospheric Environment* 24 (6):1461–1472.  
DOI: 10.1016/0960-1686(90)90055-R

Löffler-Mang M, Kossmann M, Vogtlin R, Fiedler F (1997) Valley wind systems and their influence on nocturnal ozone concentrations. *Beitr Physik Atmos* 70:1-14  
DOI: 0005-8173/97/01 0001-14

Reitebuch O, Strassburger A, Emeis S, Kuttler W (2000) Nocturnal secondary ozone concentration maxima analysed by sodar observations and surface measurements. *Atmospheric Environment* 34 (25):4315-4329.

Salmond JA, McKendry IG (2002) Secondary ozone maxima in a very stable nocturnal boundary layer: observations from the Lower Fraser Valley, BC. *Atmospheric Environment* 36 (38):5771-5782.

Samson PJ (1978) Nocturnal ozone maxima. *Atmospheric Environment* 12 (4):951–955.  
DOI: 10.1016/0004-6981(78)90035-5

Seinfeld JH (1989) Urban air pollution: state of the science. *Science* 243 (4892):745-752  
DOI: 10.1126/science.243.4892.745

Sousa SIV, Alvim-Ferraz MCM, Martins FG (2011) Identification and origin of nocturnal ozone maxima at urban and rural areas of Northern Portugal - Influence of horizontal transport. *Atmospheric Environment* 45 (4):942–956.  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.11.008

Strassburger A, Kuttler W (1998) Diurnal courses of ozone in an inner urban park. *Meteorologische Zeitschrift N.F.* 7,15–18.  
DOI: 0941-2948/98/0007-0015

Stutz J, Alicke B, Ackermann R, Geyer A, White A, Williams E (2004) Vertical profiles of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, O<sub>3</sub>, and NO<sub>x</sub> in the nocturnal boundary layer:1. Observations during the Texas Air Quality Study. *Journal of Geophysical Research* 109 (D12).

Wakamatsu S, Toshimasa O, Itsushi U (1996) Recent trends in precursor concentrations and oxidant distributions in the Tokyo and Osaka areas. *Atmospheric Environment* 30 (5):715-721.  
DOI: 10.1016/1352-2310(95)00274-X

Zhang R, Lei W, Tie X, Hess P (2004) Industrial emissions cause extreme urban ozone diurnal variability. *PNAS* 101 (17):6346–6350  
DOI: 10.1073/pnas.0401484101

Zhu T, Lin W, Song Y, Cai X, Zou H, Kang L, Zhou L, Akimoto H (2006) Downward transport of ozone-rich air near Mt. Everest. *Geophysical Research Letters* 33(23)  
DOI: 10.1029/2006GL027726

Zivin JG, Neidell M (2012) The impact of pollution on worker productivity. *Am Econ Rev*; 102: 3652–73.