



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



CONCENTRAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO) NA CIDADE DE CAMPINAS: ESTUDO OBSERVACIONAL E NUMÉRICO

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Vinícius Rozante (UNICAMP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: v178326@dac.unicamp.br

José Roberto Rozante (DOP/CPTEC/INPE, Orientador)
E-mail: roberto.rozante@cptec.inpe.br

Julho de 2017

“O sonho é a pior das cocaínas, porque é a mais natural de todas. ”

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

À Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) pelo fornecimento dos dados observados de concentrações de CO.

Ao programa institucional de bolsas de iniciação científica (PIBIC) do CNPq/INPE pelo apoio financeiro.

À Dra. Débora Souza Alvim pelas valiosas sugestões.

E em especial à minha família e colegas que sempre me apoiaram em minha jornada acadêmica.

RESUMO

Um estudo numérico abordando as variações anuais, sazonais e diárias da concentração do monóxido de carbono (CO) para a Região Metropolitana de São Paulo e Campinas é descrito. Foram selecionadas três estações coletoras de CO, posicionadas em regiões com intenso tráfego de veículos (Osasco, Congonhas e Campinas). Médias anuais, mensais e horárias foram calculadas a partir dos dados de concentração de CO observados e modelados. As previsões operacionais de monóxido de carbono (CO) do modelo BRAMS com prazos de 24h, 48h e 72h foram avaliadas utilizando dados observados fornecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Dentro da Região Metropolitana de São Paulo, Osasco, Congonhas e Campinas foram utilizadas para o estudo devido à importância econômica. O período analisado foi de maio de 2012 até dezembro de 2015. Os ciclos anuais, mensais e diurnos foram avaliados, e os resultados mostraram que ao longo dos anos a concentração de CO observados vem diminuindo, comportamento não verificado nas previsões do BRAMS. Verifica-se no ciclo sazonal que o modelo consegue captar a variabilidade mensal, indicando o máximo de concentração no mês de junho, concordando com as observações. Quanto ao ciclo diurno, todas as previsões conseguem representar satisfatoriamente, indicando os dois máximos de concentração verificado nas observações. Para todos os horários de previsões e nas três localidades, embora o modelo apresente tendências em subestimar os valores de concentrações de CO (aproximadamente 0.7 ppm para Osasco, 0.5 ppm para Congonhas e 0.5 ppm para Campinas), as correlações são superiores a 0.7 para os ciclos anuais, mensais e diários. Com base nesta primeira abordagem sobre a qualidade das previsões de CO pelo BRAMS, podemos constatar que o modelo tem potencial para ser utilizado como ferramenta para auxiliar a população e aos tomadores de decisões no que diz respeito a políticas públicas de qualidade do ar. Mais estudos com outras localidades e outros constituintes ainda são necessários para melhor entendimento do comportamento do modelo BRAMS.

Palavras-chave: Monóxido de Carbono. Ciclo diurno e sazonal. Poluição urbana, BRAMS.

ABSTRACT

A numerical study addressing how annual, seasonal and daily variations of carbon monoxide (CO) concentration for a Metropolitan Region of São Paulo and Campinas are described. Three CO collecting stations were selected, positioned in regions with intense vehicular traffic (Osasco, Congonhas and Campinas). Annual, monthly and hourly averages were calculated from observed and modeled CO concentration data. The BRAMS carbon monoxide (CO) operational forecasts with 24h, 48h and 72h deadlines were evaluated using observed data provided by Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Within the Metropolitan Region of São Paulo, Osasco, Congonhas and Campinas were used for the study due to the economic importance. The period analyzed was from May 2012 to December 2015. The annual, monthly and diurnal cycles were evaluated, and the results showed that over the years the observed concentration of CO has been decreasing, behavior not verified in the forecasts of BRAMS. It is verified in the seasonal cycle that the model manages to capture the monthly variability, indicating the maximum of concentration in the month of June, agreeing with the observations. As for the diurnal cycle, all predictions can represent satisfactorily, indicating the two maxima of concentration observed in the observations. For all forecast times and in the three localities, although the model tends to underestimate CO concentration values (approximately 0.7 ppm for Osasco, 0.5 ppm for Congonhas and 0.5 ppm for Campinas), correlations are higher than 0.7 for Annual, monthly and daily cycles. Based on this first approach on the quality of CO forecasts by BRAMS, we can see that the model has the potential to be used as a tool to assist the population and decision makers in public policies on air quality. Further studies with other localities and other constituents are still necessary to better understand the behavior of the BRAMS model.

Keywords: Carbon Monoxide. Diurnal and seasonal cycle . Urban pollution, BRAMS.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Localização das estações automáticas utilizadas no estudo.....	6
Figura 3.1 - Média anual da concentração de CO para as localidades de Campinas (a), Osasco (b), e Congonhas (c). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.....	10
Figura 3.2 - Média mensal da concentração de CO para as localidades de Campinas (a), Osasco (b), Congonhas (c). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.....	12
Figura 3.3 - Figura 3.3 - Ciclo diurno médio da concentração de CO para as localidades de Campinas (a), Osasco (b), Congonhas (c). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.....	13
Figura 3.4 - Ciclo diurno sazonal médio da concentração de CO para Campinas nas estações de verão (a), outono (b), inverno (c), primavera (d). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.....	14
Figura 3.5 - Ciclo diurno sazonal médio da concentração de CO para Osasco nas estações de verão (a), outono (b), inverno (c), primavera (d). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.....	15
Figura 3.6 - Ciclo diurno sazonal médio da concentração de CO para Congonhas nas estações de verão (a), outono (b), inverno (c), primavera (d). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.....	16
Figura 3.7 - Ciclo diurno médio semanal da concentração de CO para a localidade de Campinas para as previsões de 24(a), 48(b), 72(c) horas e observação (d).	18

Figura 3.8 - Ciclo diurno médio semanal da concentração de CO para a localidade de Osasco para as previsões de 24(a), 48(b), 72(c) horas e observação (d).
.....18

Figura 3.9 -Ciclo diurno médio semanal da concentração de CO para a localidade de Congonhas para as previsões de 24(a), 48(b), 72(c) horas e observação (d).
.....19

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 2.1 - Informações complementares sobre as estações.....	6
--	---

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
PPTV	Partes por Trilhão de Volume
PPM	Concentração em Parte Por Milhão
CO	Monóxido de carbono
OH	Radical hidroxila
CH ₄	Metano
O ₃	Ozônio
NO	Monóxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
H ₂ O	Água
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
CO ₂	Dióxido de Carbono
O ₂	Oxigênio
CH ₂ O	Formaldeído
BRAMS	Brazilian developments on the Atmospheric Modeling System
RAMS	Regional Atmospheric Modeling System

CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
LES	Large Eddy Simulations
CLP	Camada Limite Planetária
4DDA	Assimilação de Dados 4D
CATT	Coupled Aerosol and Tracer Transport
JULES	Joint UK Land Environment Simulator
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos

LISTA DE SÍMBOLOS

Σ	Sigma
[]	Concentração
M	Média de um determinado parâmetro
i	Intervalo do índice da série
ti	Tempo inicial
tf	Tempo final

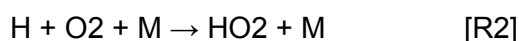
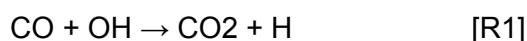
SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 METODOLOGIA.....	5
2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES COLETORAS	6
2.2 DADOS OBSERVADOS	7
2.3 DESCRIÇÃO DO MODELO BRAMS	8
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	11
3.1 EVOLUÇÃO ANUAL.....	11
3.2 CICLO SAZONAL	12
3.3 CICLO DIURNO.....	14
3.4 CICLO DIURNO SAZONAL	15
3.5 CICLO DIURNO SEMANAL.....	18
4 CONCLUSÕES	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25
APÊNDICE.....	29

1 INTRODUÇÃO

O monóxido de carbono (CO) é um dos gases que contribui para a má qualidade do ar em regiões industrializadas e com elevada frota veicular, como é o caso da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e Campinas. A qualidade do ar urbano tem causado sérios problemas às condições de vida das pessoas, das plantas e dos animais que vivem nas cidades e arredores. Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2015), cerca de 97% das concentrações de Monóxido de Carbono (CO) na RMSP são emitidas por veículos. Os processos de combustão incompleta, queima de biomassa e a oxidação de hidrocarbonetos são os principais mecanismos de formação do CO (FINLAYSON PITTS e PITTS, 2000).

O CO é produzido na atmosfera por reações químicas entre o radical hidroxila (OH) com metano (CH₄) e outros hidrocarbonetos, e também a partir de reações da classe dos hidrocarbonetos alcenos com ozônio (O₃), e de isopreno e terpenos com ambos OH e O₃ (WOSFY et al., 1972). A maior parte do CO é removida da atmosfera a partir de reações químicas com radical OH na troposfera, e também pela deposição na superfície (SEINFELD; PANDIS, 1998; KHALIL; RASMUSSEN, 1990). Na troposfera, o radical livre hidroxila (OH) oxida o monóxido de carbono (CO) de modo a formar radicais hidroperoxila (HO₂) (LEVY, 1971):



Tal como indicado por Crutzen e Zimmerman (1991), em um ambiente rico em NO_x (NO_x = NO + NO₂) como na atmosfera da RMSP onde a razão de mistura de NO >=10 pptv, reações seguintes R1 e R2 produzem ozônio. Caso contrário, as reações de ozônio com radical hidroperoxila destroem o ozônio. Entretanto qualquer reação em cadeia é um dissipador de CO, produzindo dióxido de carbono. A reação rápida R1 não depende da temperatura (DEMORE et al., 1994); que leva a um tempo de vida CO-global médio de dois meses na atmosfera atual, e é o dissipador de OH-radical mais significativo na troposfera (SZE, 1977; CRUTZEN e ZIMMERMAN, 1991; JACOBSON, 2006). Dentro da atmosfera, a principal fonte de CO é a oxidação do metano por OH, produzindo formaldeído (CH₂O) e, em seguida, o monóxido de

carbono. Esta reação de metano, em combinação com R1, consome a maior parte de radicais OH na troposfera. As concentrações troposféricas de CO e CH₄ tornam-se assim índices importantes da capacidade oxidante da troposfera, representado mais especificamente pelas concentrações de ozônio e o radical hidroxila.

O CO não absorve a radiação infravermelha terrestre com intensidade suficiente para ser considerado como um gás de efeito estufa. No entanto, as reações químicas que este gás têm com outros constituintes atmosféricos, tais como dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄), contribuem para a formação dos principais gases do efeito estufa (ISAKSEN; HOV, 1987). A interação bidirecional entre a química e o clima sobre CO é evidente. Especificamente, o balanço de CO na atmosfera afeta a destruição do metano e a produção de CO₂, ozônio e aerossóis de sulfato e, portanto, afeta o clima, enquanto as mudanças resultantes no clima modificam o balanço de CO-CH₄ e por sua vez, através dos seus efeitos sobre H₂O e a temperatura. A maior parte das emissões de CO na atmosfera é causada por atividades antropogênicas, como por exemplo, queima de combustíveis, sistema de aquecimento, usinas termelétricas, e queima de biomassa. No que diz respeito às fontes naturais podem ser: atividade vulcânica, descargas elétricas e emissão de gás natural.

A concentração do CO apresentou um aumento considerável desde a época da revolução industrial até a década de 1980. A partir de então, estudos mostraram uma diminuição em suas concentrações (ZANDER et al 1989; KHALIL; RASMUSSEN, 1994,1998, 2003), possivelmente devido à diminuição das emissões de automóveis como um resultado da utilização de catalisadores (BAKWIN et al., 1994). A diminuição da concentração global de CO poderia provocar um aumento do radical OH, e por sua vez aumentar a taxa de remoção de CH₄, e conseqüentemente alterar a capacidade oxidante da atmosfera (BRASSEUR et al., 1999; SZE, 1971; THOMPSON; CICERONE, 1986; CRUTZEN; ZIMMERMAN, 1991; WANG; PRINN, 1998). Kanakidou e Crutzen (1999) estimou que uma redução de 50% das emissões de CO causaria um aumento de cerca de 3.5% na concentração do radical OH na troposfera, e uma diminuição na concentração de CH₄.

Nos últimos 10 anos, devido aos avanços nos recursos computacionais, vários modelos numéricos dedicados à previsão ambiental, de tempo e clima dispõem de módulos para química atmosférica e física de aerossóis acoplada. O modelo *Brazilian*

developments on the Atmospheric Modeling System (BRAMS, Freitas et al., 2017) resulta de um projeto comum entre diversas instituições brasileiras, entre elas, o CPTEC/INPE, apoiado pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP). Ele é baseado na versão 6 do Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) (WALKO et al., 2000).

Neste sentido, este trabalho tem como propósito principal avaliar, de forma objetiva, o desempenho do modelo BRAMS em prever a variabilidade da concentração de CO para a RMSP (Osasco, Congonhas) e Campinas. Os resultados deste estudo visam, além de subsidiar melhorias no código do modelo, gerar/disponibilizar produtos de maior confiabilidade para a sociedade promovendo melhorias na gestão ambiental e na saúde pública das cidades em geral, em especial daquelas altamente urbanizadas.

2 METODOLOGIA

As avaliações das previsões do modelo BRAMS foram realizadas para duas (Osasco e Congonhas) localidades da RMSP e a cidade de Campinas. A escolha destas regiões deve-se principalmente à sua importância econômica, e também aos elevados índices de poluição proveniente da frota veicular e indústrias. Nestas regiões existem 27 estações automáticas de monitoramento da qualidade do ar, no entanto, serão analisadas as três estações com série temporal mais completa.

As previsões de CO do modelo operacional BRAMS, integrado de forma operacional, foram avaliadas durante o período de maio de 2012 até dezembro de 2015 utilizando as observações fornecidas pela CETESB. O modelo BRAMS foi executado com resolução horizontal de 25 km e 40 níveis verticais configurado sobre a América do Sul. O prazo de integração do modelo foi de 72 horas com saídas a cada 3 horas. Para o estudo, as primeiras 24 horas extraídas (03Z a 00Z com intervalos a cada 3 horas) foram denominadas de F24h, e analogamente F48h e F72h para o segundo e terceiro dia de integração. Foram extraídas as previsões em pontos de grades próximos à localização geográfica de um conjunto de estações de superfície onde se realiza a medição de CO de forma contínua em diversos municípios do Estado de São Paulo (Tabela 2.1). Os pontos extraídos das previsões do modelo foram comparados com as observações.

Os resultados observados e previstos serão apresentados em termos médias simples (Equação 1.1). A síntese dos dados coletados foi expressa em termos de ciclo anual, mensal, ciclo diurno, ciclo diurno semanal, e ciclo diurno sazonal.

$$M_{[]} = \sum_{i=ti[]}^{i=tf[]} \frac{[COi]}{tf} (1) \quad (1.1)$$

Onde:

M = média;

[] = anual, mensal e diário;

i = índice do intervalo;

ti[] = tempo inicial;

tf[] = tempo final.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES COLETORAS

A estação de Osasco (fig. 2.1a), está localizada na zona oeste da RMSP, em uma região com características mista (residencial, comercial e industrial), a uma distância de aproximadamente 20 metros da Avenida dos Autonomistas, e à 45 metros da Avenida Visconde de Nova Granada. Ambas com intenso tráfego tanto de veículos leves como pesados e, portanto, extremamente influenciada pela emissão veicular. Na zona sul da RMSP, em uma região tipicamente comercial e residencial, encontra-se instalada a estação de Congonhas (fig. 2.1b). Essa estação está localizada aproximadamente à 6 metros da Avenida dos Bandeirantes e 400 metros do Aeroporto de Congonhas, e, portanto, também fortemente afetada pelo tráfego intenso de veículos. Segundo a CETESB, Campinas (fig. 2.1c) é classificada como uma estação comercial e de micro-escala (concentrações abrangendo áreas de dimensão de poucos metros até 100 metros). A estação está localizada na Avenida Anchieta, 42 – Escola Estadual Carlos Gomes. Mais informações sobre as estações são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 2.1 - Informações complementares sobre as estações.

Estação	Latitude Sul	Longitude Oeste	Altitude (m)
Osasco	23° 31' 35"	46° 47' 31"	740
Congonhas	23° 36' 29"	46° 39' 37"	760
Campinas	22°54'09"	47°03'25"	583

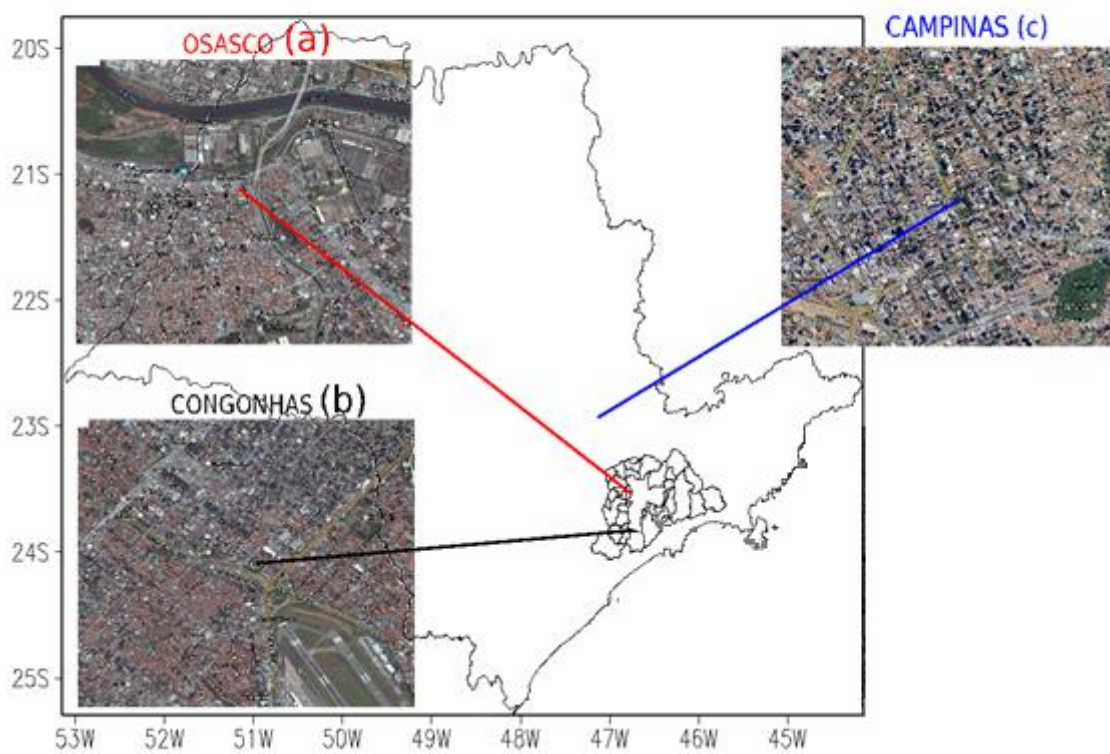


Figura 2.1 - Localização das estações automáticas utilizadas no estudo.

2.2 DADOS OBSERVADOS

O conjunto de dados considerado para o estudo foi em torno de 4 anos, iniciando em março de 2012 e finalizado em dezembro de 2015. A frequência das observações coletadas foi horária (médias a cada hora). As informações de concentrações de CO, em parte por milhão (ppm), utilizadas no estudo foram coletadas do banco de dados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) na área de Monitoramento da Qualidade do Ar (ar.cetesb.sp.gov.br/qualar/). A CETESB obtém as concentrações deste poluente através de uma rede automática de monitoramento, que está ligada a uma central de computadores através do sistema de telemetria. O registro das informações é realizado ininterruptamente, e os dados são processados com base na média estabelecida por padrões legais e são disponibilizados a cada hora. É válido ressaltar que para os horários de 5 horas da manhã (horário local) não existem medições para o CO. Isto ocorre devido à calibração automática do equipamento ajustada para este horário. O método utilizado para medir a

concentração de CO é o infravermelho não dispersivo. Tal método consiste na absorção de radiação pelo CO. A interação deste gás com a radiação incidente emite energia na região do infravermelho, então estas interações são detectadas eletronicamente, amplificadas e, conseqüentemente, quantificadas.

2.3 DESCRIÇÃO DO MODELO BRAMS

O modelo *Brazilian developments on the Atmospheric Modeling System* (BRAMS, Freitas et al., 2017) resulta de um projeto comum entre diversas instituições brasileiras, entre elas, o CPTEC/INPE, apoiado pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP). O modelo BRAMS é fundamentado na versão 6 do Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) (WALKO et al., 2000). RAMS é um modelo de previsão numérica multi-objetivo desenhado para simular circulações atmosféricas com escalas variando da escala hemisférica até simulações de grandes turbilhões (LES, em inglês Large Eddy Simulations) da Camada Limite Planetária (CLP) (Walko et al., 2000, www.atmet.com). O conjunto de equações usado é constituído das equações não-hidrostáticas quasi-Boussinesq descritas por Tripoli e Cotton (1982). O modelo é equipado com um esquema de aninhamento múltiplo que permite que as equações do modelo sejam solucionadas simultaneamente em qualquer número de grades computacionais com resoluções espaciais diferentes que interagem entre si. Também possui um complexo conjunto de módulos para simular processos como: transferência radiativa, troca de água, calor e momento entre a superfície e a atmosfera, transporte turbulento na camada limite planetária, e microfísica das nuvens. As condições iniciais podem ser definidas a partir de vários conjuntos de dados observacionais que podem ser combinados e processados com um pacote isentrópico e mesoescala de análise de dados (Tremback, 1990). Para as condições de contorno, os esquemas 4DDA permitem que os campos atmosféricos sejam aproximados aos dados de grande escala. Pacotes do BRAMS utilizados nesse sistema incluem uma versão ensemble do esquema de convecção profunda e rasa baseado no formalismo de fluxo de massa (Grell e Devenyi, 2002) e dados de inicialização da umidade do solo (Gevaerd e Freitas, 2006).

Diversas funcionalidades especializadas para a América do Sul foram inseridas ao RAMS para que o modelo pudesse ser aplicado aos trópicos e subtropicais, resultando no modelo BRAMS (FREITAS et al., 2009). Uma delas foi a inclusão da

parametrização de convecção rasa e profunda do tipo ensemble de Grell and Freitas (2014). O BRAMS foi totalmente acoplado ao modelo Coupled Aerosol and Tracer Transport (CATT), resultado dos trabalhos de Longo (1999). Hoje, o modelo é uma versão integrada que une o modelo CATT-BRAMS ao modelo de superfície JULES (MOREIRA et al., 2013; FREITAS et al., 2017). Em sua versão 5.2, lançada em março de 2016, conta-se com o estado da arte em processos de superfície e modelagem de tempo químico de forma 17 operacional no CPTEC/INPE para a produção de previsões de tempo e qualidade do ar. Maiores detalhes a respeito do modelo podem ser encontrados em Freitas et al. (2009), Longo et al. (2013), Moreira et al. (2013), Freitas et al. (2017).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 EVOLUÇÃO ANUAL

Os resultados obtidos em termos anuais para a localidade de Campinas, Osasco e Congonhas, são apresentados na figura 3.1. Estes resultados foram obtidos através da média entre todas as concentrações horárias de CO para cada ano. Através desta figura podemos notar, de forma geral, uma queda nas concentrações do CO para as três localidades analisadas, no que diz respeito aos dados observados. As reduções da concentração de CO ao longo dos anos, constatadas neste estudo, também foram observadas em outros trabalhos (ZANDER et al. 1989;. KHALIL; RASMUSSEN, 1994; NOVELLI et al., 1994,1998, 2003). Este comportamento provavelmente está ocorrendo devido à redução das emissões dos automóveis e outras fontes industriais, decorrente de atualizações tecnológicas das emissões da frota, um tanto contrariado pelo aumento do consumo de combustível.

Os padrões obtidos nas observações não são verificados para as previsões do modelo BRAMS em nenhum dos 3 horários avaliados. Em todas as localidades analisadas, as previsões do modelo indicam uma tendência em subestimar a concentração do CO para todos os horários de previsão. Nota-se ainda que as previsões de 24 horas apresentam performance ligeiramente superiores aos demais horários. Observa-se também que as previsões de 24, 48 e 72 horas se mantêm praticamente constante entre os anos de 2012 e 2014 (devido às emissões urbanas do modelo não sofrem alterações ao longo dos anos), no entanto ocorre um leve aumento após o ano de 2014. Este aumento pode estar relacionado ao transporte atmosférico de emissões de queimadas de regiões vizinhas.

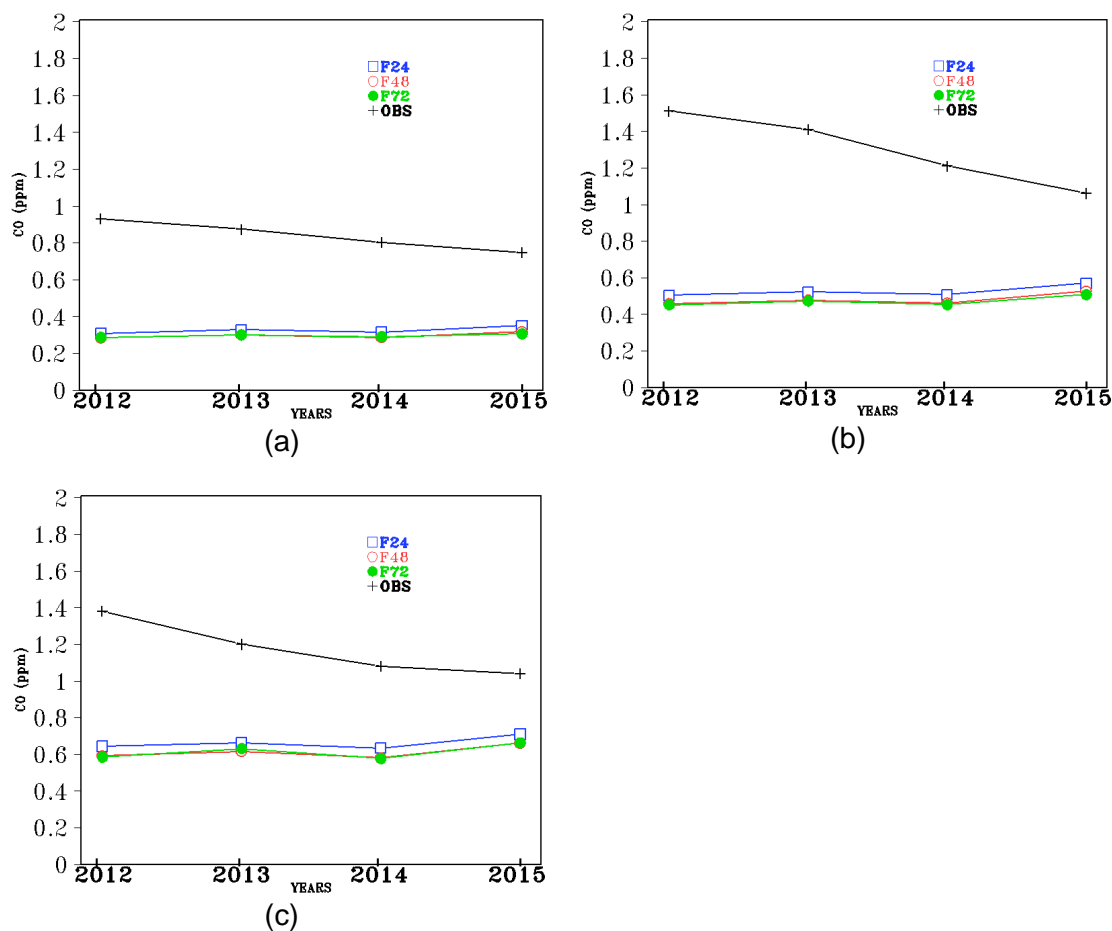


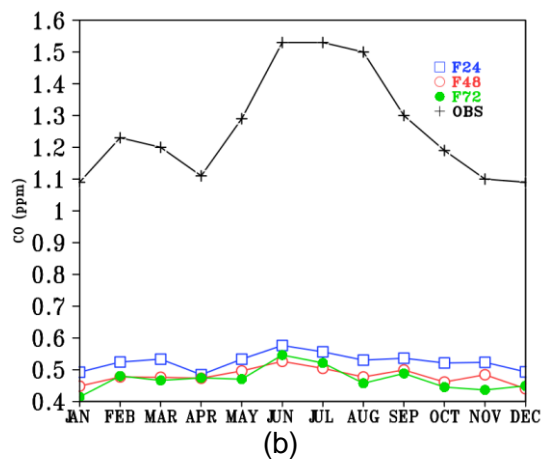
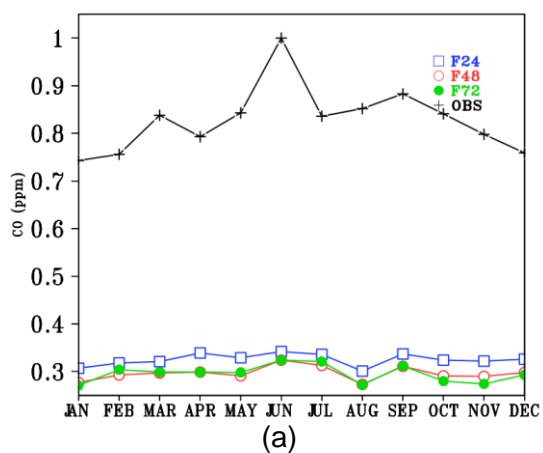
Figura 3.1 - Média anual da concentração de CO para as localidades de Campinas (a), Osasco (b), e Congonhas (c). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.

3.2 CICLO SAZONAL

A figura 3.2 apresenta a média mensal das concentrações horárias de CO para as três localidades estudadas. Através dos dados medidos observa-se claramente a caracterização de um ciclo sazonal da concentração de CO bem definido. Este ciclo é satisfatoriamente bem representado pelo modelo, indicando um máximo de concentrações em junho e um segundo máximo entre fevereiro e março. Entretanto, nota-se subestimativa por parte do modelo, o que é esperado, uma vez que o espaçamento horizontal do modelo não é fino o suficiente para representar todos os processos de pequena escala que podem estar associados aos padrões observados em uma única estação. Os máximos e os mínimos de concentrações estão associados

principalmente com as reações químicas que ocorrem na troposfera, juntamente com as condições atmosféricas atuantes. No que diz respeito às reações químicas temos que o ciclo sazonal do CO é fortemente modulado pelo ciclo sazonal do radical hidroxila (OH) presentes na troposfera, na qual, segundo Logan et al. (1981), para o hemisfério sul, foi verificado máximos (mínimos) de concentração da hidroxila no verão (no inverno), que correspondem aos mínimos (máximo) da concentração de CO. No que se refere às condições atmosféricas, o comportamento da temperatura também contribui para a modulação do ciclo sazonal do CO. Para a região de estudo, nos meses de junho/julho (dezembro/janeiro), são observados os menores (maiores) valores de temperatura (não apresentados). Nesta situação, a atmosfera torna-se mais favorável às condições de estabilidade (instabilidade).

Assim como observado no ciclo anual, nas localidades estudadas de maneira geral, as previsões do modelo indicam uma tendência em subestimar a concentração do CO para os horários analisados. Nota-se ainda que as previsões de 24 horas apresentam performance ligeiramente superiores aos demais horários, como constatado anteriormente.



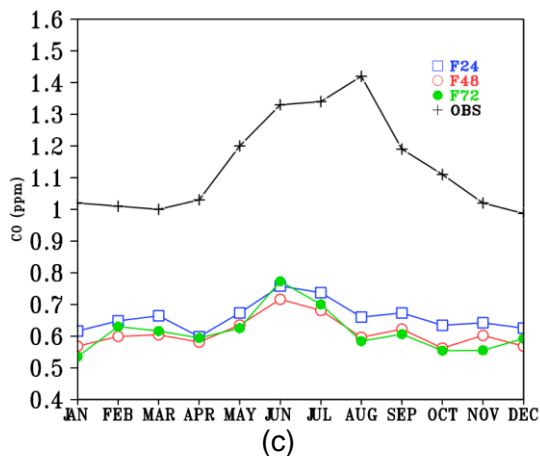


Figura 3.2 - Média mensal da concentração de CO para as localidades de Campinas (a), Osasco (b), Congonhas (c). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.

3.3 CICLO DIURNO

A figura 3.3 apresenta o ciclo diurno médio da concentração de CO para as três localidades estudadas. Essas informações foram obtidas calculando a média para cada horário local, sendo considerado todos os dias do período estudado. É possível notar, com clareza, que o modelo coincide satisfatoriamente com as observações, apesar da subestimativa. No que diz respeito ao ciclo diurno médio das concentrações de CO para a estação de Campinas (Fig. 3.3a), verifica-se um máximo às 9h e um máximo secundário não muito bem definido entre 18h e 21h. Em Osasco (Fig. 3.3b), nota-se um máximo às 9h e um máximo secundário às 21h, enquanto que em Congonhas (Fig. 3.3c), o máximo ocorre às 18h e o máximo secundário às 9h. Uma explicação plausível para este comportamento está no fato de que nestes horários, a grande maioria da frota de veículos automotores está sendo utilizado pela população para ir e vir do trabalho. Correlações (não apresentadas) entre as previsões do modelo e as observações superiores a 0.75, 0.85 e 0.85 foram encontradas para a estação de Osasco, Congonhas e Campinas, respectivamente. As subestimativas do ciclo diurno médio para Osasco, Congonhas e Campinas são da ordem de 0.7 ppm, 0.5 ppm e 0.5 ppm, respectivamente. As previsões do modelo não diferem muito entre si, sendo que as de 24 horas são as que mais se aproxima das observações.

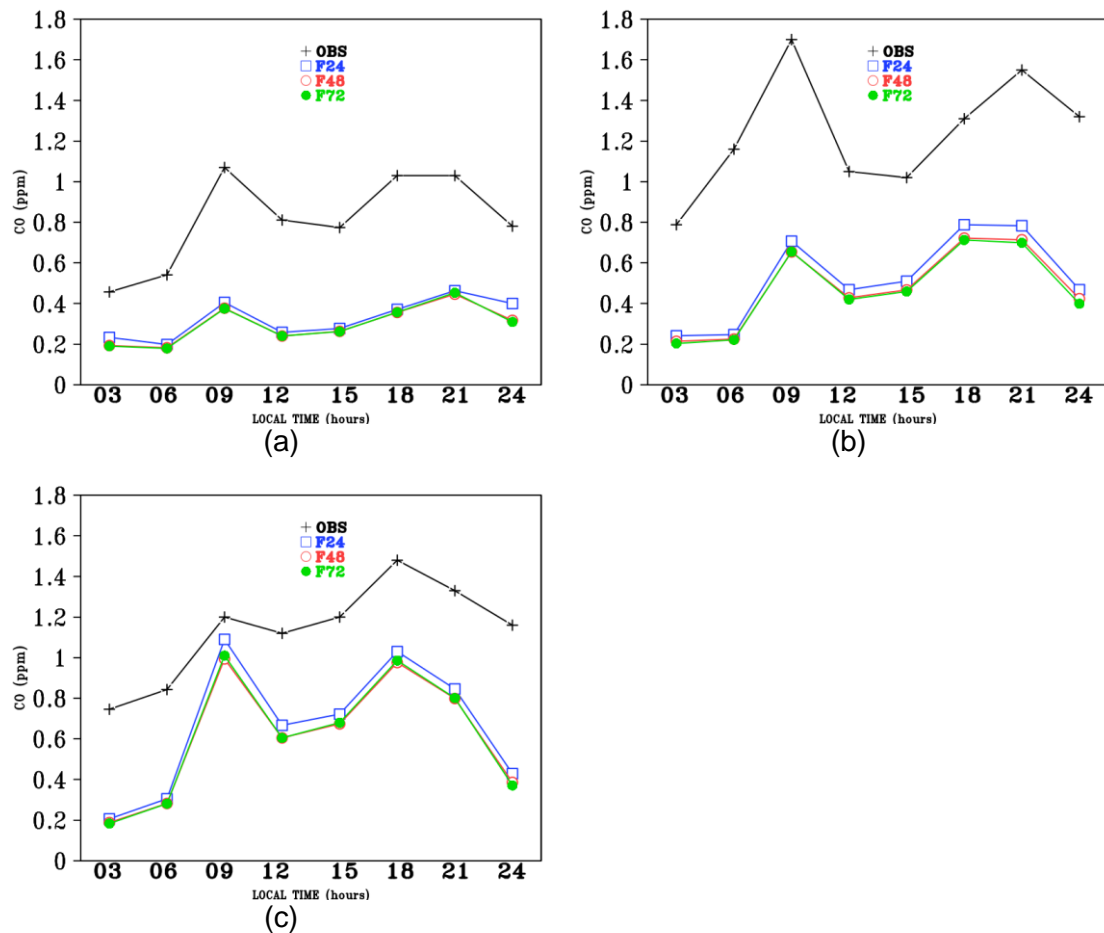


Figura 3.3 - Ciclo diurno médio da concentração de CO para as localidades de Campinas (a), Osasco (b), Congonhas (c). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.

3.4 CICLO DIURNO SAZONAL

As figuras 3.4, 3.5 e 3.6 mostram o ciclo diurno médio para as três localidades separadas por estações do ano. Observa-se que, além de um ciclo sazonal bem definido, é possível constatar que o modelo, apesar da subestimativa, coincide satisfatoriamente com as observações. É notável que o modelo capta maiores (menores) concentrações do gás no inverno (verão). Este resultado concorda com o esperado, sendo que as diferenças mais significativas entre as estações do ano ocorreram durante o período da noite/madrugada (exceto em Campinas que ocorre apenas no período noite).

Para a localidade de Campinas (fig. 3.4) observa-se, para as quatro estações do ano, no início do dia a previsão de 24 horas possui uma menor subestimativa na concentração em relação aos outros dois horários, entretanto esse perfil muda após às 9 horas, quando ocorre uma coincidência entre as previsões. Para Osasco (fig. 3.5), o modelo capta maiores índices de concentração do gás na atmosfera do que as demais localidades. Para Congonhas (fig. 3.6), pode-se observar uma certa anomalia na transição entre 9Z e 12Z nas quatro estações. Diferentemente de Campinas e Osasco, nesta localidade ocorre uma aproximação entre as previsões e as observações, mostrando uma boa concordância entre o observado e o modelo.

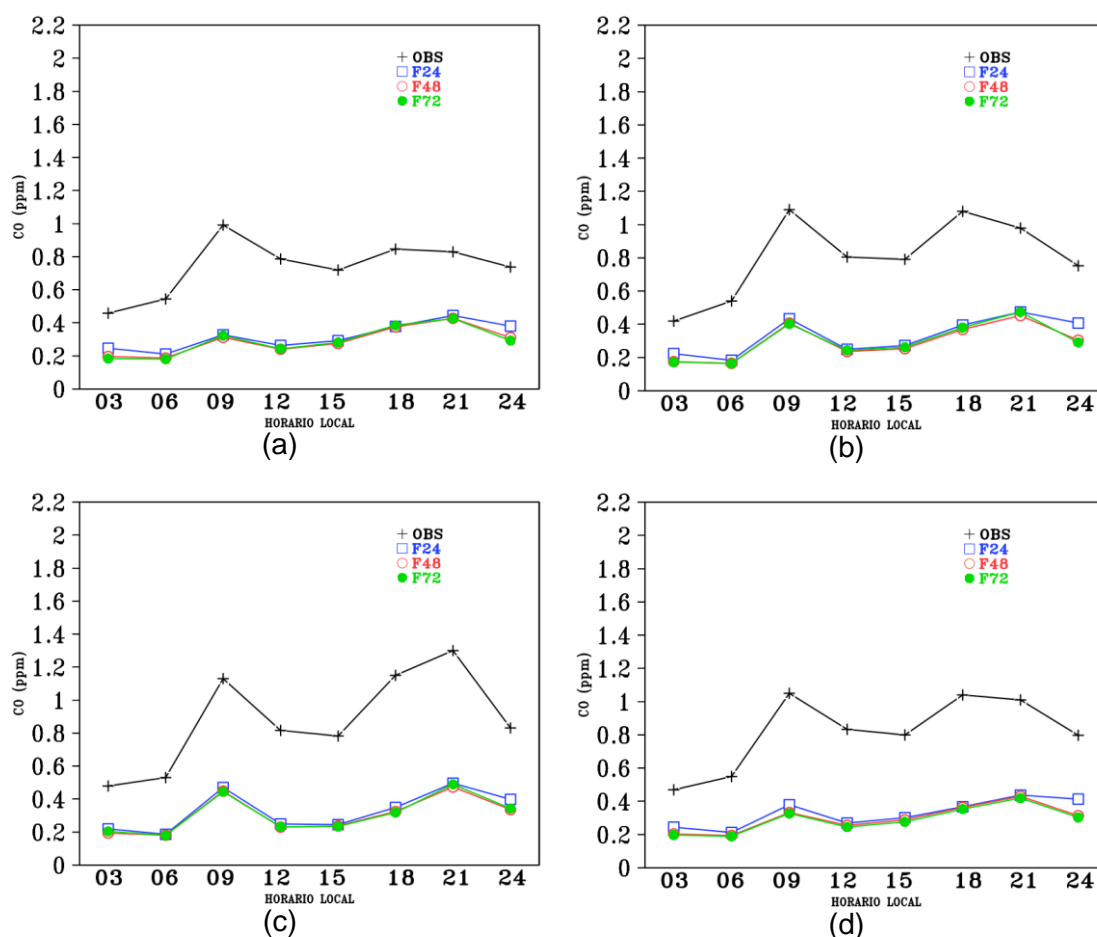


Figura 3.4 - Ciclo diurno sazonal médio da concentração de CO para Campinas nas estações de verão (a), outono (b), inverno (c), primavera (d). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.

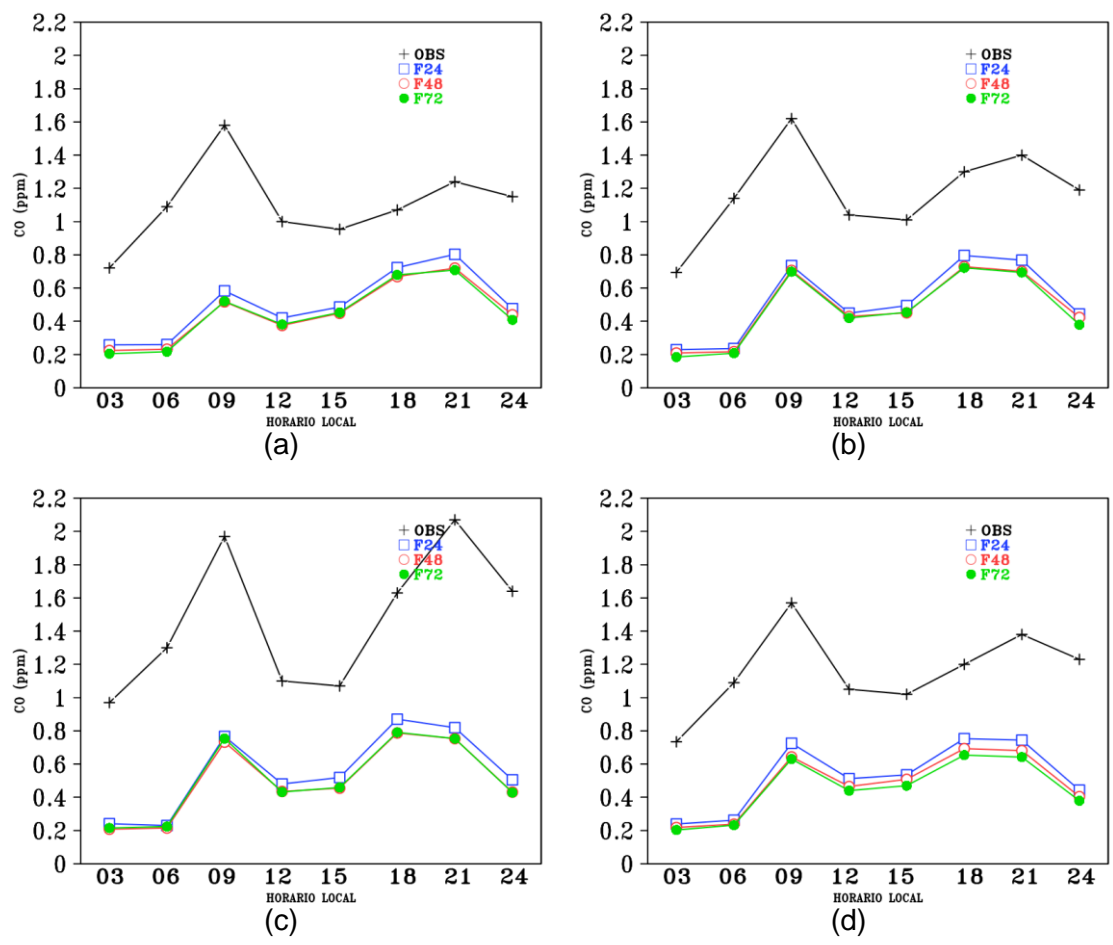
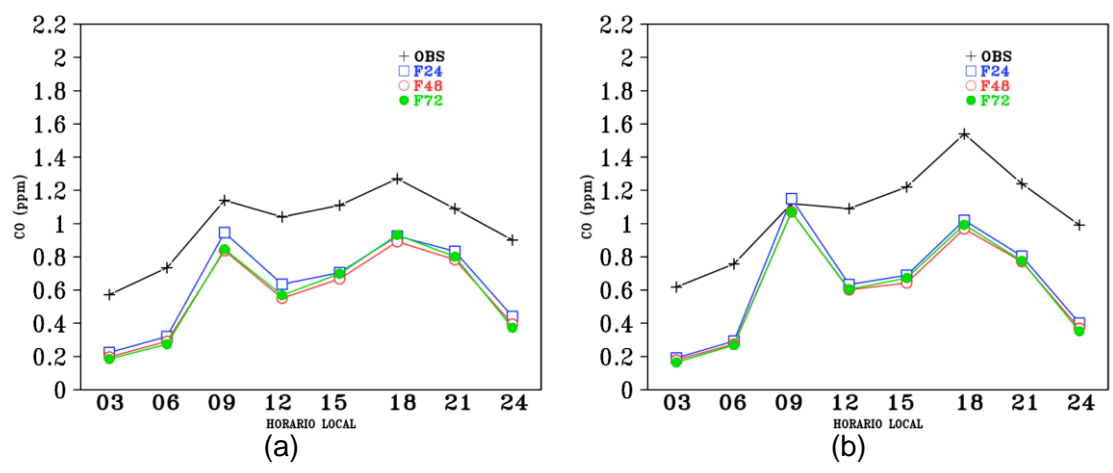


Figura 3.5 - Ciclo diurno sazonal médio da concentração de CO para Osasco nas estações de verão (a), outono (b), inverno (c), primavera (d). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.



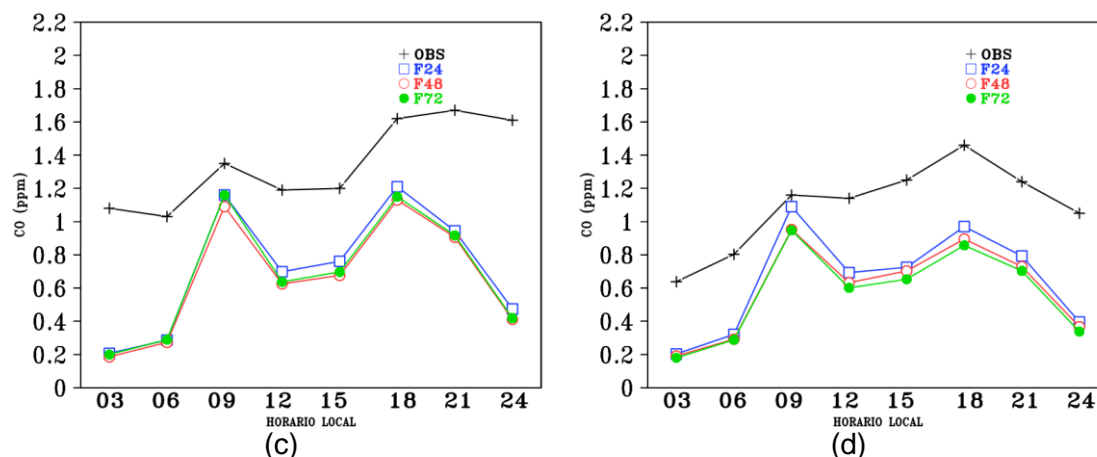


Figura 3.6 - Ciclo diurno sazonal médio da concentração de CO para Congonhas nas estações de verão (a), outono (b), inverno (c), primavera (d). Observações em preto, e previsões de 24, 48 e 72 horas em azul, vermelho e verde, respectivamente.

3.5 CICLO DIURNO SEMANAL

Os resultados a seguir mostram o ciclo diurno médio do CO, considerando todo o período estudado, separado por dia da semana. Como as concentrações entre os dias de segunda e quinta-feira são bastante semelhantes, a média entre esses quatro dias foram calculadas e apresentadas para facilitar a visualização na figura. As observações (fig. 3.7d) mostram uma certa variabilidade entre dias de segunda/quinta (média), sexta, sábado e domingo para as três localidades analisadas.

De forma geral, os finais de semana apresentam maiores valores de concentrações de CO nas primeiras quatro horas do ciclo (resultados semelhantes aos de Comrie e Diem, 1999). Este fato deve-se às altas emissões ocorridas no final da noite dos dias anteriores (sexta e sábado). No restante do ciclo os menores valores de concentrações são atribuídos aos dias de domingo, e os maiores na sexta feira. Nos sábados verificou-se um comportamento anômalo entre os horários das 12 e 14 horas. Neste intervalo, geralmente verifica-se uma redução na concentração (devido ao aumento da turbulência na camada limite), no entanto este fato não é constatado. Isto ocorre em virtude de um aumento da frota veicular associado ao retorno do trabalho, uma vez que o expediente aos sábados termina às 12 horas. Os resultados numéricos mostram que o modelo não é capaz de prever a variabilidade constatada através das observações em nenhuma das localidades e em nenhum horário de previsão. Este

comportamento já era esperado uma vez que o modelo não possui informações no que diz respeito à variabilidade da frota veicular destas localidades ao longo da semana. Este tipo de informação inserida ao modelo poderia vir a melhorar significativamente os resultados das previsões.

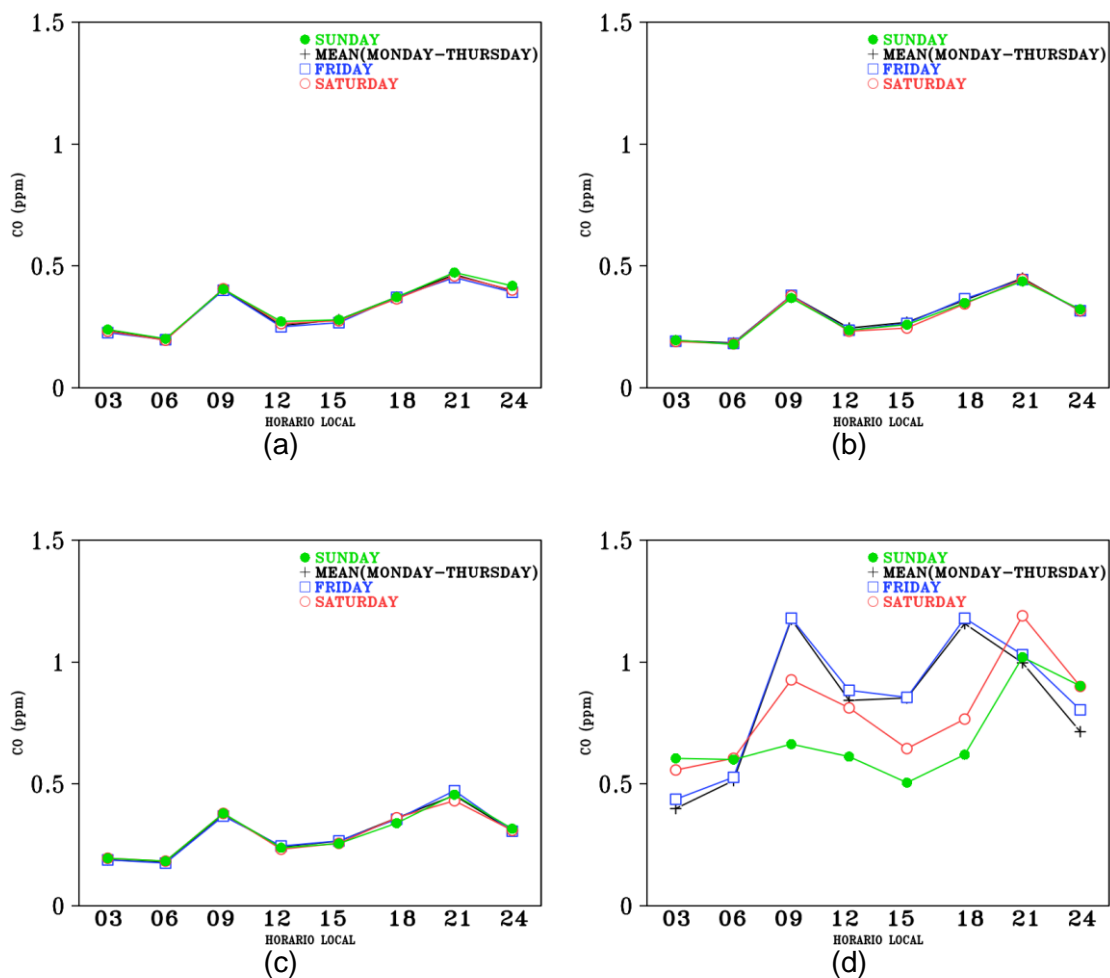


Figura 3.7 - Ciclo diurno médio semanal da concentração de CO para a localidade de Campinas para as previsões de 24(a), 48(b), 72(c) horas e observação (d).

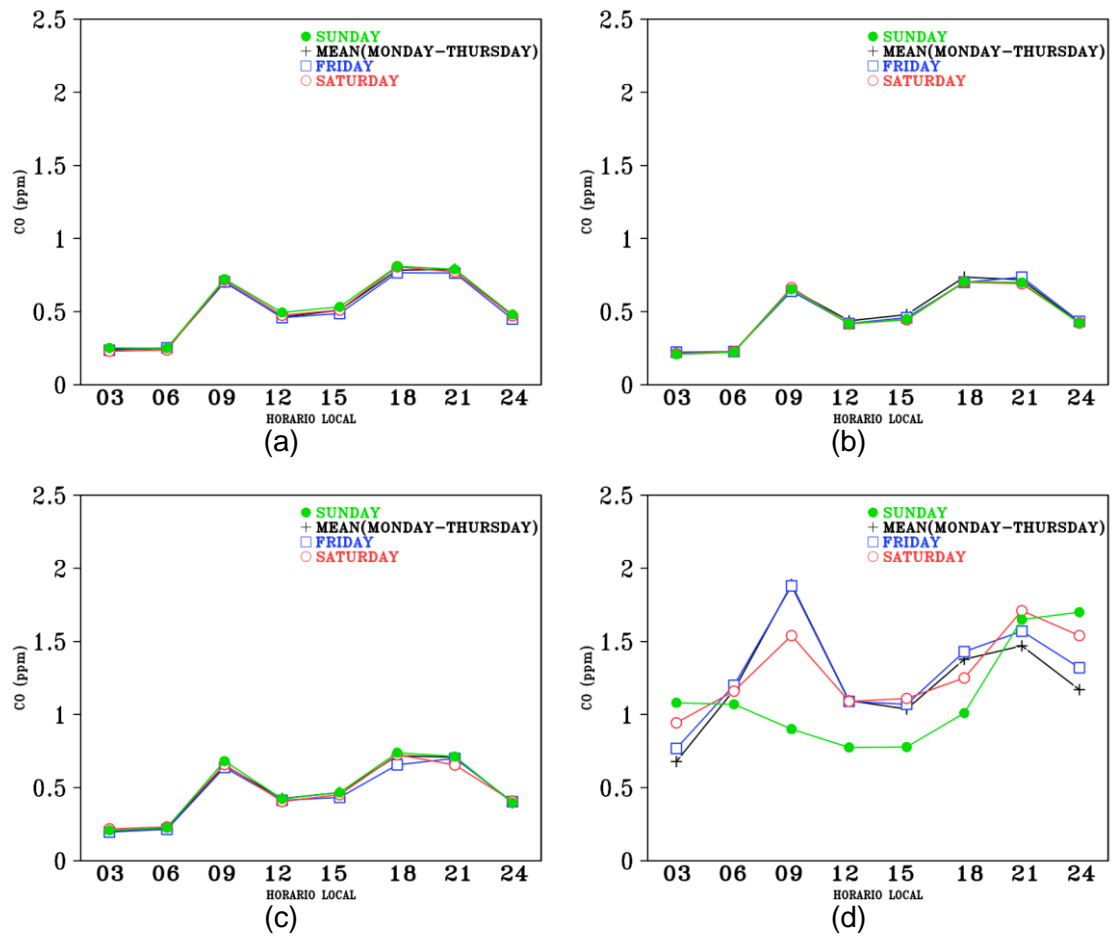


Figura 3.8 -Ciclo diurno médio semanal da concentração de CO para a localidade de Osasco para as previsões de 24(a), 48(b), 72(c) horas e observação (d).

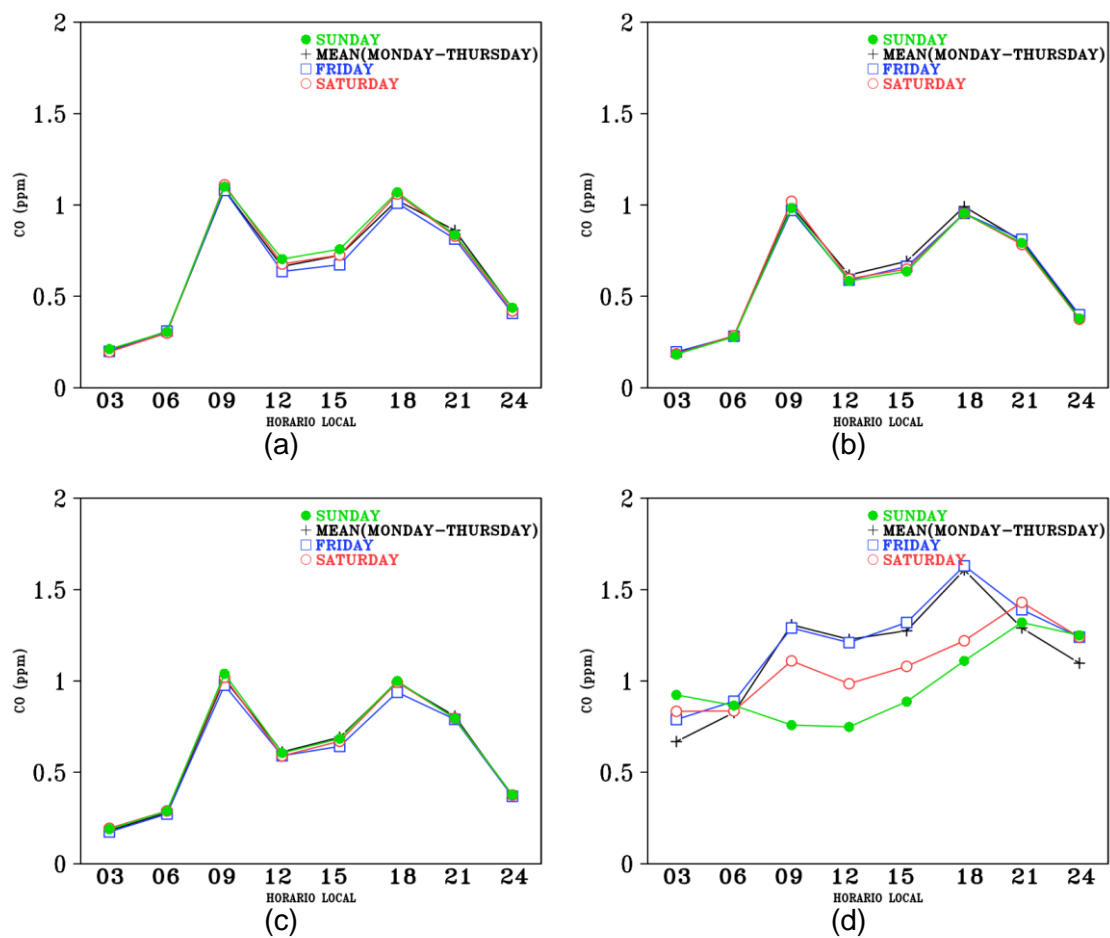


Figura 3.9 -Ciclo diurno médio semanal da concentração de CO para a localidade de Congonhas para as previsões de 24(a), 48(b), 72(c) horas e observação (d).

4 CONCLUSÕES

O comportamento das variações anuais, sazonais e diárias da concentração CO previsto pelo modelo operacional BRAMS, com prazos de previsão de 24h, 48h e 72h, foram avaliadas para pontos de grade próximos às estações de medição de poluentes da CETESB nas cidades de Campinas, Osasco e Congonhas. Com base nos resultados encontrados pode-se concluir que, em termos gerais, o modelo tende a subestimar os valores da concentração de CO, no entanto, consegue captar satisfatoriamente as características dos ciclos mensais e diários e, além disso, as previsões de 24, 48 e 72 horas são bastante semelhantes entre si, porém as previsões de 24 horas se mostram ligeiramente superiores.

Em termos anuais, as observações indicam uma queda da concentração do CO para todas as localidades estudadas (devido à redução das emissões dos automóveis e outras fontes industriais), porém o modelo não consegue captar este padrão, demonstrando um comportamento constante. Tal fato decorre das emissões urbanas do modelo não sofrerem alterações ao longo dos anos. Entre os anos de 2014 e 2015, as previsões indicam um ligeiro aumento nas concentrações do gás. Este aumento pode estar relacionado ao transporte atmosférico de emissões de queimadas proveniente das regiões vizinhas.

De acordo com as observações, em termos de variações sazonais, pode-se constatar que os máximos valores de concentrações de CO ocorreram nos meses de junho e julho (inverno), enquanto que os mínimos em dezembro e janeiro (verão) (tal comportamento deve-se principalmente à fatores meteorológicos e químicos). Este ciclo é representado satisfatoriamente pelo modelo em todas localidades e horas de previsão, porém com características de subestimativas.

De forma geral, segundo as observações, o ciclo diurno da concentração do CO apresenta dois picos, sendo que o primeiro ocorre no período da manhã e o segundo no final da tarde e início da noite. Esses valores máximos de concentração ocorrem devido ao intenso tráfego de veículos automotores para estes horários. Outro fator importante que também contribui para o aumento da concentração é a baixa eficiência (baixa turbulência) da camada limite planetária em dispersar o CO nestes dois períodos. Os resultados numéricos mostram que o BRAMS consegue prever

satisfatoriamente o comportamento do ciclo diurno, indicando certamente os horários em que ocorrem os máximos de concentração do gás, no entanto, as magnitudes das concentrações previstas são inferiores às medidas pelas estações coletoras da CETESB.

A análise do ciclo diurno observado, em termos de dias da semana, mostra claramente o impacto da frota veicular na variação diurna da concentração do CO. Nos dias úteis verifica-se um comportamento similar nos níveis de concentração de CO, exceto para os horários após as 20 horas. Para estes horários, na maioria das localidades, sexta-feira é o dia da semana que apresenta as maiores concentrações. Este comportamento está diretamente associado ao dia da semana que apresenta o maior índice de congestionamento segundo a companhia de engenharia de tráfego. Nos dias de domingo, os picos máximos ocorreram no período noturno em virtude do retorno dos finais de semana da frota veicular. Para as primeiras horas do dia (entre 1 e 4 horas), os finais de semana apresentam valores mais elevados de concentração de CO devido à contribuição das emissões do dia anterior. No que diz respeito ao modelo BRAMS, verificou-se que o modelo não é capaz de prever a variabilidade constatada através das observações em nenhuma das localidades e em nenhum horário de previsão. Este comportamento já era esperado uma vez que o modelo não possui informações no que diz respeito à variabilidade da frota veicular destas localidades ao longo da semana. Este tipo de informação inserida ao modelo poderia vir a melhorar significativamente os resultados das previsões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BADR, O., AND S. D. PROBERT (1994). Carbon monoxide concentration in the Earth's atmosphere, *Appl. Energy*, 49, 99–143.
- BAKWIN, P.S., P.P. TANS, AND O.C NOVELLI, 1994. Carbon monoxide budget in the Northern Hemisphere. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 433-436
- BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDAL, G.S. Atmospheric chemistry and global change. Oxford, UK: Oxford University Press, 1999. p. 654.
- CANÇADO JE, BRAGA A, PEREIRA LA, ARBEX MA, SALDIVA PH, SANTOS UP. Clinical repercussions of exposure to atmospheric pollution. *J Bras Pneumol*. 2006;32(Supl 2):S5-S11
- CHAN, T. W., MELOCHE, E., KUBSH, J., & BREZNY, R (2014). Black carbon emissions in gasoline exhaust and a reduction alternative with a gasoline particulate filter. *Environmental Science and Technology* , 48 , 6027-6034
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Operação inverno – 2014 Qualidade do ar, 2015.
- COMRIE, A.C., DIEM, J.E., 1999. Climatology and forecast modelling of ambient carbon monoxide in phoenix. *Atmospheric Environment* 33, 5023–5036
- COTTON, W. R., STEPHENS, M. A., NEHRKORN, T., TRIPOLI, G. J., 1982: The Colorado State University three-dimensional cloud/mesoscale model - 1982. Part II: An ice phase parameterization. *J. de Rech. Atmos.*, 16, 295-320.
- CRUTZEN, P. J., AND P. H. ZIMMERMANN. The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus*, 43AB, 136-151, 1991
- DEMORE, W.B., S.P. SANDER, D. M. GOLDEN, R. F. HAMPSON, M. J. KURYLO, C. J. HOWARD, A. R. RAVISHANKARA, C. E. KOLB AND M. J. MOLINA. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation Number 11, JPL Publication, Report No. 94-26, 1994
- FINLAYSON-PITTS BJ, PITTS JN JR (2000) Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere—Theory, Experiments, and Applications (Academic, San Diego), p 969.
- FERNANDES A, COELHO H, CONCEIÇÃO I, MENDONÇA A DE, ALVES M. Intoxicação com monóxido de carbono. *Acta Med Port*. 1993;6:331–333. Disponível em: <file:///C:/Users/D%C3%A9bora Murta/Desktop/caso de estudo CO.pdf.>
- FREITAS, S. R. et al. The Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (CATTBRAMS) – Part 1: Model description and evaluation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 9, n. 8, p. 2843–2861, 2009.
- FREITAS, S.R., PANETTA, J., LONGO, K.M., RODRIGUES, L.F., MOREIRA, D.S., ROSARIO, N.E., SILVA DIAS, P.L., SILVA DIAS, M.A.F., SOUZA, E.P., FREITAS,

E.D., LONGO, M., FRASSONI, A., FAZENDA, A.L., SSANTOS E SILVA, C.M., PAVANI, C.A.B., EIRAS, D., FRANÇA, D.A., MASSARU, D., SILVA, F.B., CAVALCANTE, F., PEREIRA, G., CAMPONOGARA, G., FERRADA, G.A., CAMPOS VELHO, H.F., MENEZES, I., FREIRE, J.L., ALONSO, M.F., GACITA, M.S., ZARZUR, M., FONSECA, R.M., LIMA, R.S., SIQUEIRA, R.A., BRAZ, R., TOMITA, S., OLIVEIRA, V., MARTINS, L.D., 2017. The Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (BRAMS 5.2): an integrated environmental model tuned for tropical areas. *Geosci. Model Dev.* 189e222. <http://dx.doi.org/10.5194/gmd-10-189-2017>.

GEVAERD, R.; FREITAS, S. R.; LONGO, M.; MOREIRA, D. S.; SILVA DIAS, M. A. F.; SILVA DIAS, P. L. Estimativa operacional da umidade do solo para iniciação de modelos de previsão numérica da atmosfera. Parte II: Impacto da umidade do solo e da parametrização de cumulus na simulação de uma linha seca. *Rev. Bras. Meteo.* 2006.

GRELL, G. A.; DÉVÉNYI, D.A new approach to parameterizing convection using ensemble and data assimilation techniques. *Geophysical Research Letters*.v.29, p.1693, 2002.

GRELL, G. A.; FREITAS, S. R. A scale and aerosol aware stochastic convective parameterization for weather and air quality modeling. *Atmospheric Chemistry Physics*, 14, 5233-5250, 2014.

HOLLOWAY, TRACEY, HIRAM LEVY, AND PRASAD KASIBHATLA. "Global distribution of carbon monoxide." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105.D10 (2000): 12123-12147.

IBGE. Censo Demográfico 2010, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011.

ISAKSEN, I., AND HOV, O.:1987. Calculation of trends in the tropospheric concentration of O₃, OH, CO, CH₄ and NO_x, *Tellus* 39B, 271-285.

KANAKIDOU, M. e CRUTZEN, P.J. The photochemical source of carbon monoxide: Importance, uncertainties and feedbacks. *Chemosphere: Global Change Science*, v.1, p. 91-109, 1999.

KHALIL, M. A. K., AND RASMUSSEN, R. A., 1990. The global cycle of carbon-monoxide: Trends and mass balance. *Chemosphere*, 20 (1–2): 227–242.

KHALIL, M. A. K., AND R. A. RASMUSSEN. "Global decrease in atmospheric carbon monoxide concentration." (1994): 639-641.

KHALIL, M., RASMUSSEN, R., SHEARER, M., DALLUGE, R., REN, L., DUAN, C., 1998. Factors affecting methane emissions from rice fields. *J. Geophys. Res.* 103, 25219 – 25231.

KHALIL, M. A. K., RASMUSSEN, R. A., CULBERTSON, J. A., PRINS, J. M., GRIMSRUD, E. P., AND SHEARER, M. J.: Atmospheric perfluorocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4358–4361, 2003.

LEVY, H., II. Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141-143, 1971.

LOGAN, J A., M. J. PRATHER, S. C. WOSFY, AND M B. MCELROY, 1981. Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys Res*, 86, 7210-7254.

LONGO, K. M. et al. Correlation between smoke and tropospheric ozone concentration in Cuiabá during SCAR-B. *J. Geophys. Res.* 104 (D10), 12113–12129 (1999).

LONGO, K. M. et al. The Chemistry CATT-BRAMS model (CCATT-BRAMS 4.5): a regional atmospheric model system for integrated air quality and weather forecasting and research. *Geoscientific Model Development*, v. 6, n. 5, p. 1389–1405, 9 set. 2013.

MANNING, M. R., LOWE, D. C., MOSS, R. C., BODEKER, G.E., & ALLAN, W. (2005). Short-term variations in the oxidizing power of the atmosphere. *Nature*, 436(7053), 1001-1004.

MEDEIROS, ANDRÉA AND GOUVEIA, NELSON. Relationship between low birthweight and air pollution in the city of Sao Paulo, Brazil. *Rev. Saúde Pública* [online]. 2005, vol.39, n.6, pp. 965-972. ISSN 1518-8787.

MOREIRA, D.S., FREITAS, S.R., BONATTI, J.P., MERCADO, L.M., ROSÁRIO, N.M.É., LONGO, K.M., MILLER, J.B., GLOOR, M., GATTI, L.V., 2013. Coupling between the JULES land-surface scheme and the CCATT-BRAMS atmospheric chemistry model (JULES–CCATT-BRAMS1.0): applications to numerical weather forecasting and the CO₂ budget in South America. *Geosci. Model Dev.* 6, 453–494.

NOVELLI, P. C., K. A. MASARIE, P. P. TANS, AND P. M. LANG (1994). Recent changes in atmospheric carbon monoxide, *Science*, 263, 1587–1590.

NOVELLI, P.C., K. A. MASARIE, AND P. M. LANG (1998). Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere, *J. Geophys. Res.*, 103(D15), 19015–19033, doi:10.1029/98JD01366.

NOVELLI, P. C., K. A. MASARIE, AND P. M. LANG (1998), Distributions and recent changes in carbon monoxide in the lower troposphere, *J. Geophys. Res.*, 103, 19,015–19,033.

NOVELLI, P.C., P. M. LANG, K. A. MASARIE, D. F. HURST, R. MYERS, AND J. W. ELKINS (1999). Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget, *J. Geophys. Res.*, 104, 30,427–30,444.

NOVELLI, P. C., MASARIE, K. A., LANG, P. M., HALL, B. D., MYERS, R. C., AND ELKINS, J.W.: Re-analysis of tropospheric CO trends: Effects of the 1997–1998 wild fires, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108, 4464, doi:10.1029/2002JD003031, 2003.

SEILER, W., AND J. FISHMAN (1981). The distribution of carbon-monoxide and ozone in the free troposphere, *J. Geophys. Res.*, 86(NC8), 7255–7265, doi:10.1029/JC086iC08p07255.

SEILER, W., GIEHL, H., BRUNKE, E. -G. & HALLIDAY, E. The seasonality of CO abundance in the Southern Hemisphere. *Tellus*, 36B (1984) 219-31.

SEINFELD J. H. & PANDIS S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1326 pp.

SHEEL, V., L. K. SAHU, M. KAJINO, M. DEUSHI, O. STEIN, AND P. NEDELEC (2014). Seasonal and interannual variability of carbon monoxide based on MOZAIC observations, MACC reanalysis, and model simulations over an urban site in India, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 9123–9141, doi:10.1002/2013JD021425.

SZE, N. D.. Anthropogenic CO emissions: Implications for the atmospheric CO-OH-CH₄ cycle, *Science*, 195, 673-675, 1977.

THOMPSON, A. M., AND R. J. CICERONE. Atmospheric CH₄, CO and OH from 1860 to 1985, *Nature*, 321, 148-150, 1986.

TREMBACK, C. J., 1990: Numerical simulation of a mesoscale convective complex: model development and numerical results. Ph.D. dissertation, Atmos. Sci. Paper No. 465, Department of Atmospheric Science, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523, 247 pp.

TRIPOLI, G. J., COTTON, W. R., 1982: The Colorado State University three-dimensional cloud/mesoscale model- 1982. Part I: General theoretical framework and sensitivity experiments. *J. de Rech. Atmos.*, 16, 185-220.

WANG, C., R. G. PRINN AND A. SOKOLOV. A global interactive chemistry and climate model: Formulation and testing, *J. Geophys. Res.*, 103, 3399-3417, 1998.

WALKO R., BAND L., BARON J., KITTEL F., LAMMERS R., LEE T., OJIMA D., PIELKE R., TAYLOR C., TAGUE C., TREMBACK C., VIDALE P. Coupled Atmosphere-Biophysics-Hydrology Models for Environmental Modeling. *J Appl Meteorol* 39: (6) 931-944, 2000.

WOSFY, S. C., MCCONNELL, J. C. & MCELROY, M. B. 1972. Atmospheric CH₄, CO and CO₂. *J. Geophys. Res.* 77, 4477-4493.

ZANDER, E., P. DEMOULIN, D. H. EHHALT, U. SCHMIDT, AND C. P. RINSLAND (1989). Secular increase of the total vertical column abundance of carbon monoxide above central Europe since 1950, *J. Geophys. Res.*, 94(D8), 11021–11028, doi:10.1029/JD094iD08p11021.

APÊNDICE

Type of the Paper (Article)

Variations of carbon monoxide concentrations in the Megacity of São Paulo from 2000 to 2015 in Different Time Scales

* José Roberto Rozante ¹, Vinícius Rozante ², Débora S. Alvim ¹, Antônio Manzi¹, Júlio Barboza Chiquetto³, Monica Siqueira D'Amelio⁴, Demerval Soares Moreira⁵

¹ Center for Weather Forecasting and Climate Studies (CPTEC), and Earth System Science Center (CCST), National Institute for Space Research (INPE), Cachoeira Paulista, SP, Brazil ;
deborasalvim@gmail.com; antonio.manzi@inpe.br

² School of Chemical Engineering (FEQ), State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brazil; vrozante@gmail.com

³ Department of Geography, University of Sao Paulo (USP), São Paulo, SP, Brazil; julio22@gmail.com

⁴ Research Group on Environment and Sustainability (GPMAS), University of São Francisco (USF), Itatiba, SP, Brazil; moni.felippe@gmail.com

⁵ São Paulo State University (UNESP), School of Sciences, Bauru, SP, Brazil; demervalism@gmail.com

* Correspondence: roberto.rozante@inpe.br; Tel.: +55-12-3208-7958

Academic Editor: name

Received: date; Accepted: date; Published: date

Abstract: Air pollution is an important public health issue. High levels of carbon monoxide in the atmosphere are hazardous to human health. Studies regarding the concentration of this and other gases in the atmosphere allow political actions to manage and reduce the emission of pollutants. In this context, this paper studied the annual, seasonal and daily variations of carbon monoxide (CO) concentration for the Metropolitan Region of São Paulo (MRSP). We studied three sites in the MRSP, chosen due to the longer time series and the localities. Two of them are located in areas under the influence of heavy vehicle traffic (Osasco and Congonhas) and the third one in a city park (Ibirapuera Park). The results showed high influence of gasoline vehicles on CO emission. In the annual scale, instead of following the increasing number of vehicles, CO emission and concentration decreased due to improvements in emission technology. CO emission showed a seasonal, weekly and diurnal cycle. The highest values of mean concentration were observed in June/July for Osasco (2.20 ppm), Congonhas (2.04 ppm) and Ibirapuera (1.04 ppm), during the morning, due to weak dispersion of the polluting gases.

Keywords: Carbon monoxide, diurnal cycle, seasonal cycle, urban pollution, pollution trends

1. Introduction

Urban atmospheric pollution has increased due to an increment in automobiles and industrial emissions, which worsen air quality and promote hazardous conditions for people, plants and animal life. The Metropolitan Region of São Paulo (MRSP), with 21 million of habitants and 39 cities, including the capital São Paulo with 11 million of habitants, is the sixth

largest human conglomeration in the world (IBGE, 2015). According to the Environmental Agency of the State of São Paulo (CETESB, 2015), about 97% of Carbon Monoxide (CO) concentrations are originated by vehicle emissions.

CO is a colorless, tasteless and odorless gas, flammable and dangerous to human health due to its toxicity and for promoting chemical asphyxiation. The main CO sources are combustion processes related to energy, warming, vehicle transport, biomass burning and the oxidation of methane and volatile organic compounds (VOCs) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). CO is produced by chemical reactions in the atmosphere between the hydroxyl radical (OH) and methane (CH₄) and other hydrocarbons, besides reactions between alkenes and ozone (O₃), and reactions from isoprene and terpenes with OH and O₃ (Wofsy et al., 1972). The major sink of CO is its reaction with OH, while dry deposition and stratospheric flux are considered minor sinks (Seinfeld and Pandis, 1998; Horowitz et al., 2004, Weinstock, 1969; Bakwin et al., 1994). At the troposphere, the hydroxyl free radical (OH) oxidizes carbon monoxide (CO) producing hydroperoxide radicals (HO₂) (Levy, 1971):



According to Crutzen and Zimmerman (1991), excess NO_x (NO_x = NO + NO₂), as in the Megacity of São Paulo atmosphere with a NO mixing ratio higher than 10 pptv, promote O₃ production following reactions R1 and R2. Otherwise, O₃ is destroyed by hydroperoxyl radical. However, any chain reaction dissipates CO, producing carbon dioxide. R1 is a fast reaction, independent of temperature (DeMore et al., 1994). It implies a CO global lifetime of two months and is the most significant OH sink in the troposphere (Sze, 1977, Crutzen and Zimmerman, 1991, Jacobson, 2006, Wallace and Hobbs, 2006). In the atmosphere, the main CO source is the methane oxidation by OH, which produces formaldehyde (CH₂O) and then carbon monoxide. This reaction, together with the R1 reaction, consume most of the OH in the troposphere. For this reason, CO and CH₄ tropospheric concentrations are very important indicators of the tropospheric oxidizing capacity, represented specifically by ozone and hydroxyl radical concentrations. CO is not considered a greenhouse gas because it does not have the capacity to absorb infrared radiation. The atmospheric CO balance shows the destruction of methane and the production of CO₂, O₃ and sulfate aerosols, which might affect the climate. These reactions modify the balance CO-CH₄, affecting water and temperature (Isaksen and Hov, 1987). The bi-directional interaction between chemistry and the climate over CO is evident. The main CO sources are anthropogenic, such as fuel burning, heat systems, thermoelectric plants and biomass burning. Its natural sources are volcanic activity, electrical discharge and natural gas emissions. From the industrial revolution to 1980 decade, global CO concentration presented a marked increase; however, since 1980, this concentration has decreased (Zander et al., 1989; Khalil and Rasmussen, 1994), probably due the use of catalytic converters in cars (Bakwin et al., 1994). Studies suggest that a decrease on global CO concentration would increase the OH radical, and consequently, the sink rate of CH₄. This would modify the oxidizing capacity of the troposphere (Brasseur et al., 1999, Sze, 1977; Thompson and Cicerone, 1986; Crutzen and Zimmerman, 1991; Wang and Prinn, 1998). As a policy measure to reduce the atmospheric loading of CH₄, a 50 % reduction in the industrial emissions to 250 Tg-CO yr⁻¹ would cause an increase by about 3.5% in OH concentrations leading to enhanced photochemical loss of CH₄. The photochemical production of CO, although quite uncertain, may account for 40–50% of the total CO source. According to three-dimensional

global model calculations, CH₄ oxidation produces 700 Tg-CO yr⁻¹. Photochemical production of CO from the oxidation of naturally emitted NMHC is calculated to be equal to about 450 Tg-CO yr⁻¹, close to one third of the total photochemical source of CO. Anthropogenic NMHC oxidation forms 110 Tg-CO yr⁻¹ (Kanakidou and Crutzen, 1999).

High CO concentration is considered very toxic to humans because it can cause acute intoxication, leaving sequels or promote death by asphyxiation. The interaction of hemoglobin with CO is 240 times greater than with oxygen (O₂), so, carboxyhemoglobin is formed instead of oxyhemoglobin (Cançado et al., 2006). When the atmosphere is rich in CO, O₂ has difficulty to reach the tissue, causing death by suffocation. Medeiros and Gouveia (2005) demonstrated statistically that maternal exposure to air pollution in the first trimester of gestation may contribute to lower fetal weight gain. Although it is difficult to isolate the influence of each pollutant, it was possible to show the greater influence of CO on newborn weight. Due to these and other factors, the monitoring and prevention of this gas is extremely important.

In the MRSP, mobile and stationary sources were responsible for the emission of about 165 thousand tons year⁻¹ of CO to the atmosphere, but 97% from this total are emitted by vehicles. Light-duty vehicles are the main CO source, from which gasoline vehicles respond for 44% of emissions. Even though there are less gasoline vehicles than flex ones, gasoline vehicles emit more CO because they are older. The motorcycles are significant sources due to their more polluting engine (CETESB, 2015) and increasing number in the MRSP.

Since 2008, the air quality standard of 8 hours for carbon monoxide (9 ppm) has not been exceeded in any of the stations of the Megacity of São Paulo. Current concentrations, despite the increase of personal vehicles, are lower than those observed in the 1990s. This fact is mainly due to the decrease in new light-duty vehicles emissions, in compliance with the increasingly strict limits of the Air Pollution Control Program for Light-Duty Vehicles (PROCONVE, original acronym) and the Program for the Control of Air Pollution by Motorcycles and Similar Vehicles (PROMOT, original acronym), associated with the renewal of existing vehicles. The decrease in emissions was more intense in the 1990's. Lately it has been less intense and tends to stabilize (CETESB, 2015).

This paper addresses the temporal variability of CO concentrations monitored in three sites located in the in the Megacity of São Paulo (Osasco, Congonhas and Ibirapuera), considering its time series in terms of the annual, monthly, weekly and diurnal cycle. The results of this work can contribute to the definition of public policies to promote improvements in environmental management and public health in cities in general.

2. Data and Method

The MRSP was chosen due to its economic importance, as well as the high vehicular and industrial pollution rates. There are 27 automatic air quality-monitoring stations, and we analyzed the three stations with the most complete time series. Two (Osasco and Congonhas) are located close to the regions with intense vehicle traffic, while the third (Ibirapuera) is inside a city park.

2.1 Characterization of monitoring stations

Osasco station (Figure 1a) is in the western portion of the MRSP, in a residential, commercial and industrial area. This station is located approximately 20 meters from Autonomistas Avenue, and 45 meters from Visconde de Nova Granada Avenue. Both avenues

have intense traffic of light and heavy-duty vehicles. So, this station is directly influenced by vehicular emissions.

Congonhas station is located in the south of MRSP, in a commercial and residential area (Figure 1b). This station is approximately 6 meters from Avenida dos Bandeirantes and 400 meters from Congonhas National Airport. It is also strongly affected by heavy-duty vehicle traffic.

Also located in the south of the MRSP, and approximately 3000 meters from the Congonhas station, Ibirapuera station is located (Figure 1c) in a city park surrounded by urbanized areas where the predominant characteristics are residential. This station is approximately 500 meters from the Republica do Líbano Avenue and 750 meters from Ibirapuera Avenue, so it is not directly influenced by these sources. More information can be found in Table 1.

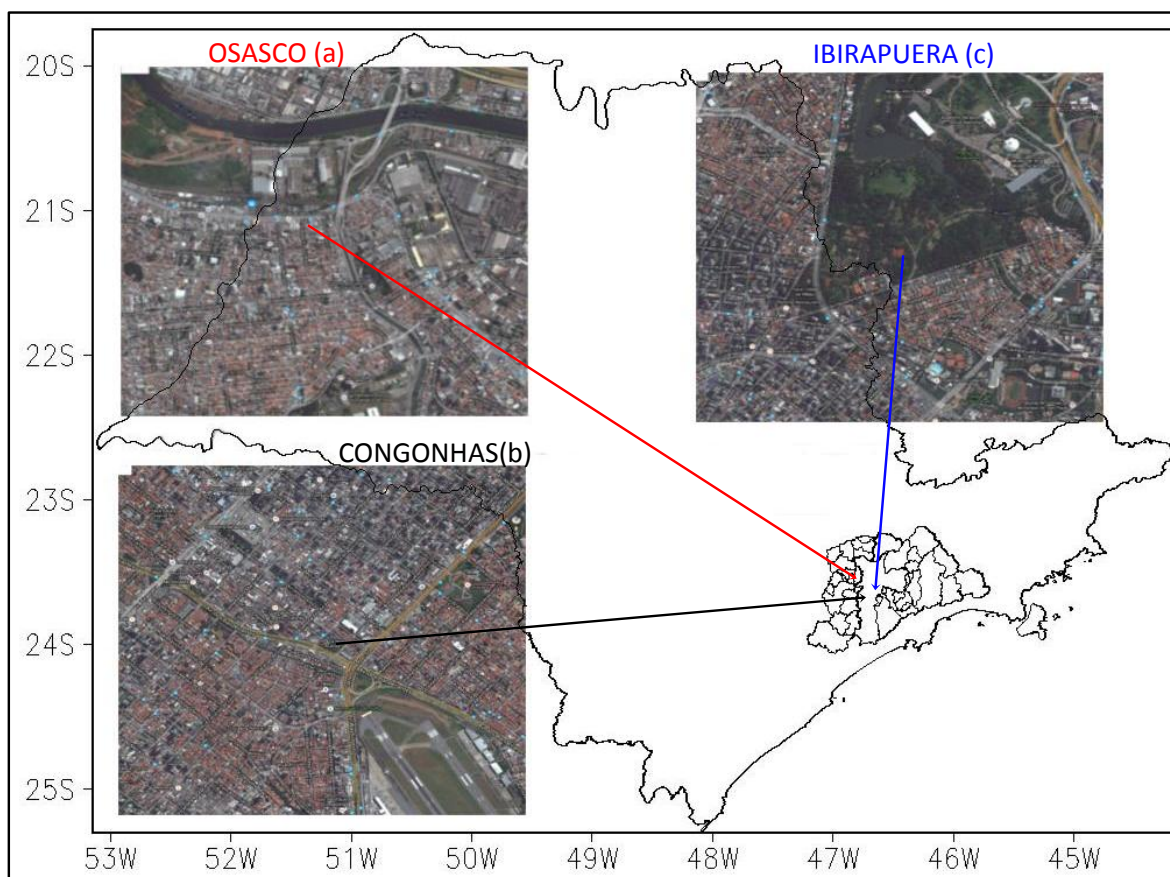


Figure 1. Location of the automatic air quality monitoring stations of this study.

Table 1. Additional information about the stations.

Station	Latitude (South)	Longitude (West)	Altitude (m)
---------	------------------	------------------	--------------

Osasco	23° 31' 35"	46° 47' 31"	740
Congonhas	23° 36' 29"	46° 39' 37"	760
Ibirapuera	23° 34' 55"	46° 39' 25"	750

2.2 Data

In this study, 16 years of air quality data were used, from January 2000 to December 2015. The samples were averages of hourly frequency. Information on CO concentrations, in part per million (ppm), was obtained from the database of the São Paulo State Environmental Agency (CETESB), in the Air Quality Monitoring department (ar.cetesb.sp. Gov.br/qualar/). CETESB obtains the concentrations of this pollutant using an automatic monitoring network connected to a central computer through the telemetry system. Information, recorded on an uninterrupted basis, is processed based on the average established by legal standards and are made available every hour. At 5 o'clock in the morning (local time) there is an automatic calibration of the equipment, so there are no measurements for CO at this hour.

The method used to measure CO concentration is the non-dispersive infrared. It consists of the absorption of radiation by CO. The interaction of this gas with the incident radiation emits energy in the infrared region, so these interactions are detected electronically, amplified and, consequently, quantified.

The results are in simple average terms according to Equation (1). The analysis of the collected data was performed in terms of annual, monthly, weekly and diurnal cycles.

$$M = \frac{i=tf}{i=ti} \frac{[CO]_i}{tf} \quad (1)$$

Where:

M = average;

[CO] = annual, monthly, weekly and diurnal CO concentration;

i = range index;

ti = initial time;

tf = final time.

3. Results and Discussions

3.1 Annual evolution and seasonal, diurnal cycle

The annual time series for Osasco, Congonhas and Ibirapuera Park stations, Figure 2a, were obtained by averaging all CO concentrations for each year. In general, a decrease in CO concentrations is perceived for the three studied localities. Osasco and Congonhas presented marked decreases, mainly in the first five years. For Ibirapuera, the decrease is smoother. The reductions in CO concentration over the years we also observed in other locations such as in Pt Barrow, Alaska; Cape Meares, Oregon; Cape Kumukahi and Mauna Loa Observatory, Hawaii; Cape Matatula, Samoa; Cape Grim, Tasmania; Palmer Station and South Pole, Antarctica (Khalil and Rasmussen, 1994). This decrease is now found largely confined to the Northern

Hemisphere, where dramatic reductions in fossil fuel emissions have reportedly occurred. In contrast, no significant trend is determined in the Southern Hemisphere between 1991 and 2001. Globally averaged CO exhibits large interannual variability, primarily reflecting year to year changes in emissions from biomass burning (Novelli et al., 2003). This behavior may be explained by the reduction of emissions from cars (and industrial sources) due to technological upgrades of vehicle emissions, since the number of vehicles in this region has grown considerably during these years (exemplified in appendix A1). The rate of decrease in CO concentration from 2000 to 2015 was about 63.7% for Congonhas; 56.5% Osasco; and 59.5% for Ibirapuera. Osasco and Congonhas stations had higher CO concentration because they are located close to very busy avenues, under daily direct influence of emissions from thousands of vehicles. Ibirapuera station had the lowest values in concentration over the years and also showed the lowest variation (except for the last year) because it is located in the middle of a park, and the majority of the concentrations measured are probably associated to advective processes which transport CO from adjacent neighborhoods. In the average for all 16 years, in percentage terms, Osasco presented the high CO concentration: 56% higher than Ibirapuera and 3% higher than of Congonhas.

Figure 2b shows the monthly average of CO concentrations for the three localities studied and the monthly cumulative precipitation. A well-defined seasonal cycle of CO concentration, also verified in many other studies, is clearly observed (Seiler and Fishman, 1981; Seiler et al., 1984; Badr and Probert, 1994). This cycle presents maximum CO concentrations during June, July and August, associated with the lowest precipitation ratios. The lowest CO concentrations occur in November, December, January and February. High precipitation contributes to remove CO from the atmosphere through wet scavenging and convective processes. This pattern is mainly associated with chemical reactions occurring in the troposphere, together with active meteorological conditions. In this context, the seasonal CO cycle is strongly modulated by the seasonal cycle of the hydroxyl (OH) radical present in the troposphere.

According to Logan et al. (1981), hydroxyl concentration maximums were observed in the austral summer, which correspond to minimum CO concentration. Background OH is high in summer and low in winter, as a consequence of the solar radiation variation. The presence of OH radicals in the troposphere contribute to the removal of CO and other polluting gases. OH levels are much higher in the boundary layer than in the upper troposphere, and higher in summer than in winter. Thus, CO lifetime is shorter in the boundary layer during the summer than in the winter. These results corroborate with the results obtained in this study. The precipitation and temperature behavior also contribute to the modulation of the CO seasonal cycle.

Concerning the temperature, the months of June/July in the Megacity of São Paulo present generally lower values, when the concentrations of pollutants are higher (except for ozone). In this situation, the atmosphere becomes more favorable for conditions of stability. Critical episodes of air pollution occur during the dry period (except for ozone episodes), under the influence of the subtropical atlantic anticyclone (a high-pressure system) which prevents the cold fronts from reaching the MRSP, limiting their influence to south of the state of Sao Paulo. These synoptic circumstances influence the meteorological conditions in this region, causing a decrease in wind speed (which are usually less than $1,5 \text{ m s}^{-1}$) and many hours of calm winds (wind speed on surface less than $0,5 \text{ m s}^{-1}$), as seen in Figure 3. Clear sky conditions prevail, together with great atmospheric stability and the formation of thermal inversion layers very close to the surface (below 200 m). These conditions are unfavorable for the dispersion of the pollutants emitted in the Megacity of São Paulo. Normally, this situation of atmospheric

stagnation is disturbed by the arrival of a new air mass in the region associated with a frontal system, increasing ventilation, instability and, in many cases, causing precipitation. Another peculiarity is that the relative humidity in the dry period reaches values of 15%. During the studied period, August and September presented days of low relative humidity, below 30%, which also presented calm, weak winds and thermal inversion layers at low levels, mainly in winter. This causes great respiratory discomfort to the population (CETESB, 2015). This stability inhibits the dispersion of CO, and consequently increases its concentration.

Emission ratios are higher in summer (especially for hydrocarbons) due to evaporation, and higher in winter (especially CO and HC) due to the incomplete burning of fossil fuels and biofuels from vehicle exhaust. The emission of thermal NO_x decreases in lower ambient temperature. All these facts show the influence of meteorological conditions on emissions, and, therefore, the necessity of greater attention from public managers and policymakers to these issues during the winter months.

Figure 2c shows the average diurnal cycle of CO concentration for the three studied sites. The values represent the average for each hour (except at 05 local time) of every day during the studied period. There are two peaks of concentration for Osasco and Congonhas: the first at 8 and 9 hours and the second at 19 and 20 hours for Osasco (2.76 and 2.36 ppm) and Congonhas (1.79 and 2.46 ppm). It is associated to the rush hour when people commute (see Figure 2c). Other studies, such as McCormick and Xintaras (1962) and Comrie and Diem (1999) found these same patterns for the CO daily cycle, as did Chiquetto et al., (2016) for downtown Sao Paulo. In Ibirapuera Park station, the peaks occur at 9 and 24 hours (0.91 and 1.00 ppm). This station presents the lowest values of concentration and lowest variability. Because the station is inside a park, there is no direct influence from vehicular emission. The CO measured in this station is probably associated to the advection of emission from roads in adjacent regions (see Figure 1).

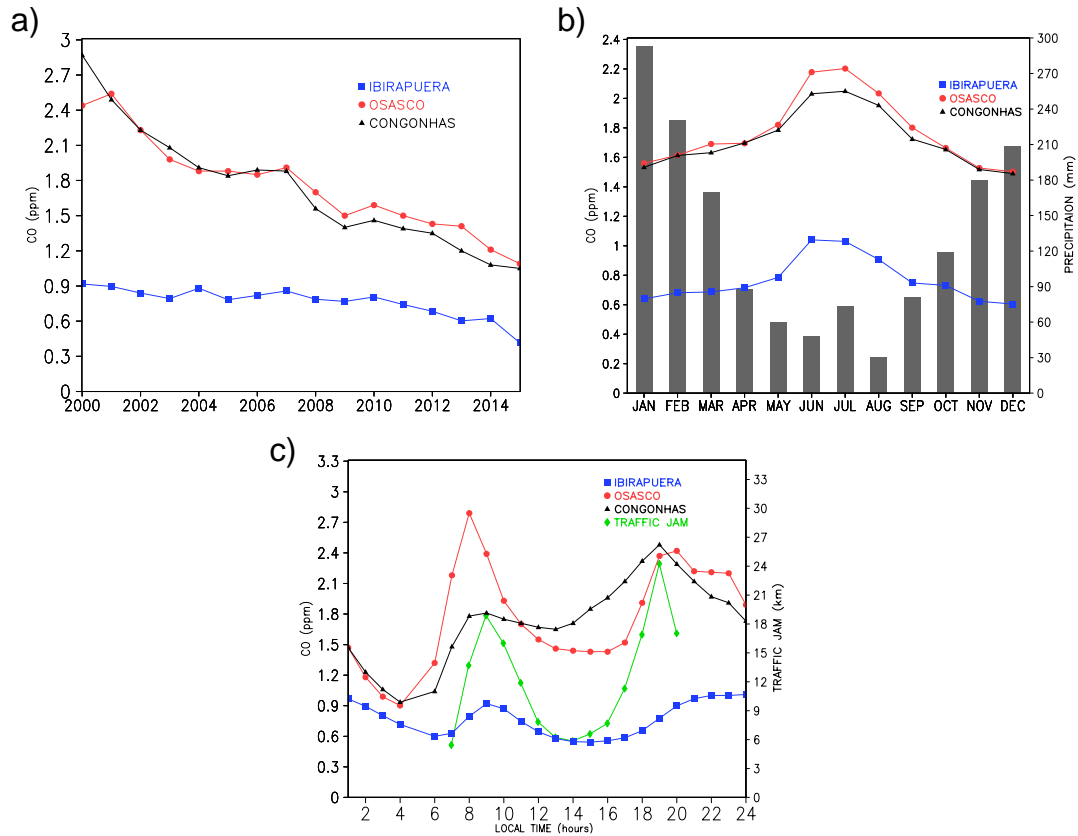


Figure 2. (a) CO concentration time series for annual mean (ppm), (b) monthly CO and cumulative precipitation average and (c) hourly CO averages for monitoring stations Osasco, Congonhas and Ibirapuera Park, and traffic length (km) in São Paulo city measured by the local Traffic Engineering Company - CET (km), for the same period of the CO measurements (2000 to 2015)

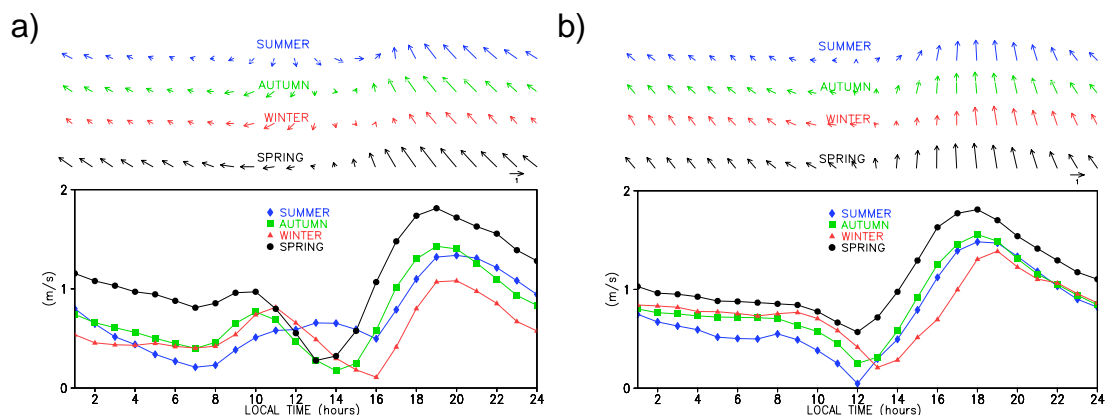


Figure 3. Wind speed (m s^{-1}) at air quality monitoring station (a) Osasco and (b) Ibirapuera CETESB station, from 2000 to 2015 (where the monitoring sites of CO are located).

During the Olympic Games in Atlanta, USA, series of measurements were implemented in order to reduce urban pollution. During the three weeks of the games, traffic decreased by around 22%. There was a reduction in the daily peak levels of O₃ (28%), NO₂ (7%), CO (19%) and MP₁₀ (16%) compared to the three weeks before and after the games. In that period, there was a 40% reduction in asthma consultations in children and a decline of 11-19% in asthma care at all ages in emergency services in the city (Friedman et al., 2001). At the Beijing Olympics, there was a decrease in MP_{2.5} from 78.8 µg m⁻³ to 46.7 µg m⁻³, and in O₃ concentrations, from 65.8 ppb to 61 ppb and a decrease of 41.6% in asthma treatment in emergency services (Li et al., 2010).

In Munich, Germany, 2,860 children were monitored from their birth up to 4 years of age, and another 3,061, up to 6 years of age, to study the pollution influence on their health. The authors categorized the distance of children's houses to major traffic routes in: less than 50 m, 50-250 m, 250-1,000 m, and > 1,000 m. The study showed significant inverse associations between the distance from the house to the traffic routes. Among those who lived less than 50 m from high traffic routes, the highest ORs for asthma (OR = 1.6, 95% CI: 1.03-2.37), hay fever (OR = 1.6; (95% CI: 1.1-2.3), and allergic sensitization to pollen (OR = 1.4; 95% CI: 1.2-1.6) (Morgenstern et al., 2008) were found.

A Swedish study between 1991 and 2002, in which 2,725 nonsmokers aged 18-60 years were evaluated, showed that those who lived in more polluted areas had a greater risk of developing asthma (about 30% for each increase of 1 µg m⁻³ in MP₁₀ concentration emitted by the traffic) (Künzli et al., 2009). As observed in Figure 2, Ibirapuera station, 500 and 750 meters far from the vehicular traffic routes, has average CO concentrations 56% lower than the Osasco stations, approximately 20 and 45 meters far from main routes, 53% lower than Congonhas, that is located approximately 6 meters from Avenida dos Bandeirantes and 400 meters from Congonhas National Airport. This data emphasizes the importance of monitoring air quality in large urban centers as São Paulo, for decision-making in terms of housing construction and exposure profile of the population in their workplaces and regions where they live. It is important to point out that, in the Megacity of São Paulo studied stations with higher concentrations of pollutants (CO, NO_x, SO₂, PM_{2.5}), ozone concentrations are lower, and the reverse occurs for stations with higher concentrations of O₃ (CETESB, 2015, Chiquetto and Silva, 2010). Considering all 20 air quality monitoring stations in the MRSP, Ibirapuera station has the second highest ozone concentration. As O₃ is a secondary pollutant, the highest ozone concentrations are observed downwind from its precursors (VOC, CO and NO_x) emission sources, sometimes many miles downwind. The most important ozone precursors source in the MRSP are vehicles. In urban and suburban areas, anthropogenic VOC emissions prevail and, in conjunction with anthropogenic NO_x emissions, lead to peak concentrations of ozone observed in urban areas and regions downwind of major cities (Finlayson- Pitts and Pitts 2000, Seinfeld and Pandis 1998, Chameides et al. 1992). Considering the 15 stations that measure CO in the MRSP, Osasco and Congonhas have the fifth and sixth largest CO concentrations, respectively, and the Ibirapuera station, the ninth.

In a prospective study in 12 communities in California with different ozone levels, 3,535 schoolchildren with no previous history of asthma were monitored for 5 years. During the monitoring, 265 children developed asthma. In communities with high ozone concentrations, children who played three or more sports had 3.3 times more risk to develop asthma (95% CI: 1.9-5.8) compared to those who did not play sports. In areas with low concentrations of O₃, the amount of sports practiced did not prove to be a risk factor for the development of asthma. The same behavior was observed for the exposure time in the external environment, which was

shown to be a risk factor directly associated with the development of asthma in areas with higher concentration of O_3 (McConnell et al., 2002).

Figure 4 shows the average diurnal cycle for the three sites separated by season. In Osasco (Figure 4a), the highest concentrations were observed during winter at all hours of the diurnal cycle, and the lowest, in summer. During the night and early morning, the differences between the other seasons were more significant. The peak of CO concentration occurs in the morning (8 hours) during autumn, spring and summer, whereas in winter, its magnitude is similar to that of the nocturnal peak (20 hours) (both around 3.2 ppm). Congonhas (Figure 4b) shows higher concentrations in winter during almost the whole cycle, except for the hours between 12 and 17 local time. The differences are most significant during the night and early morning hours. It indicates two peak concentrations, the first occurring at 8 hours and the second (with higher values) at 19 hours. For Ibirapuera (Figure 4c) the concentrations referring to summer and spring present similar patterns, but with small differences in magnitude (about 7% during night/early morning and 4% during the day). The most relevant differences occurred in winter, when the concentration is higher during most hours of the day, except between 13 and 17 hours (period in which all seasons have similar values). In general, the highest concentrations occurred during winter, and the lowest in summer, with the most significant differences between the seasons occurring during the night and early morning.

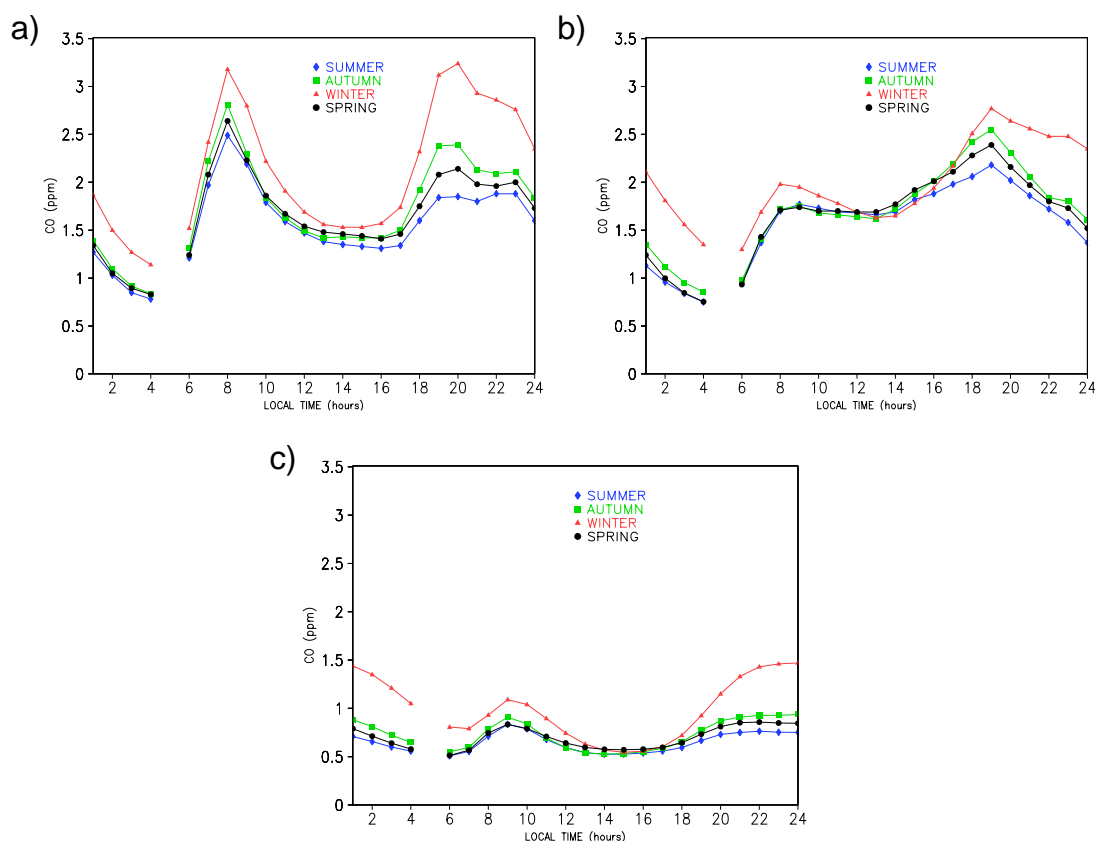


Figure 4. Average diurnal cycle for Osasco (a), Congonhas (b) and Ibirapuera Park (c), separated by seasons (summer, autumn, winter and spring).

Concerning the weekly cycle, Osasco station (Figure 6a) also presented the highest CO concentrations among the analyzed stations. All stations presented similar CO concentrations for weekdays between 6 and 19 hours, except on Friday, due to the greater number of vehicles in the MRSP, which promoted higher concentrations at some hours of the day (see Figure 5). After 20 hours, Friday had higher concentrations comparing to the rest of the week (on average, 20% higher compared to other days of the week between 20 and 24 hours). On Saturdays, there is a decrease in the morning peak, and a displacement of the maximum nocturnal peak. Moreover, between 12 and 15 hours, the concentrations are highest than all other days, associated to an increase in traffic (Figure 5). On Sundays, the highest concentrations occur in the first hours of the day (between 1 and 4 hours), when they are higher than on weekdays, but at other times the concentrations are lower.

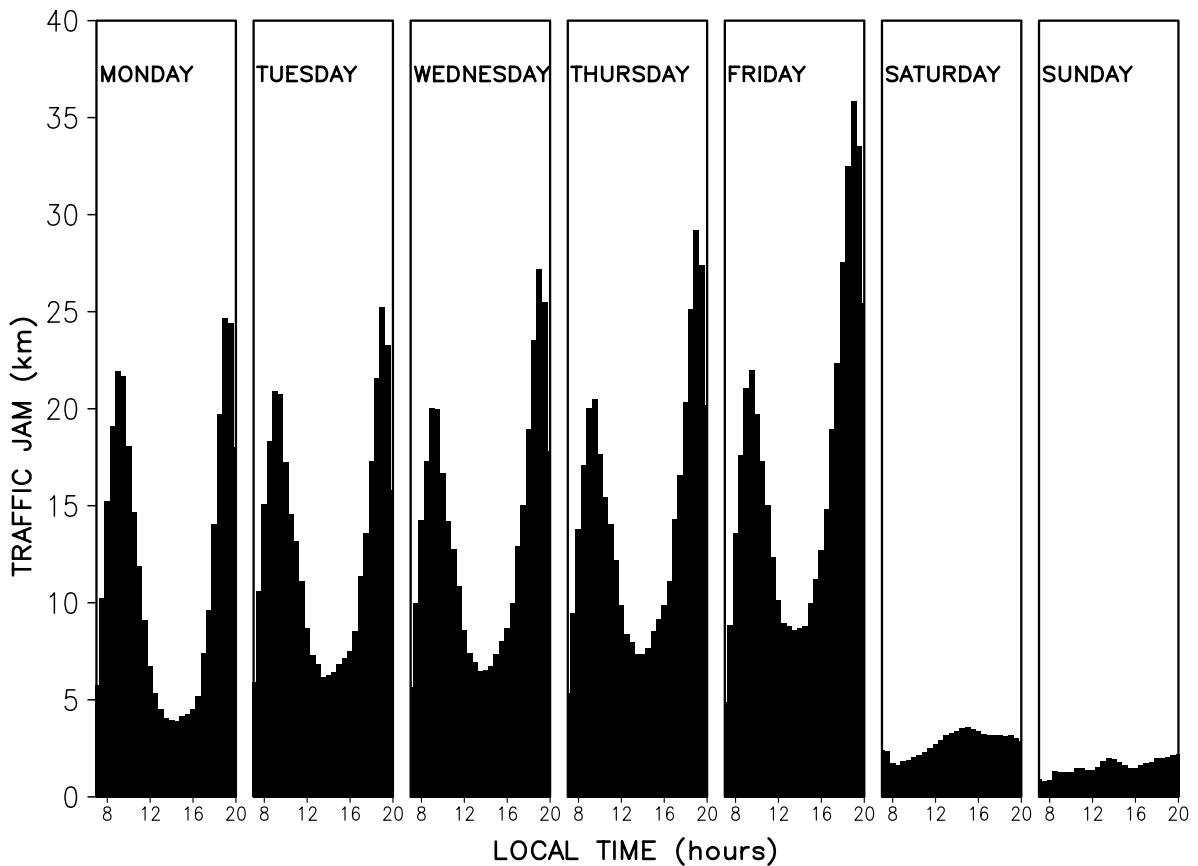


Figure 5. Average hourly traffic jam distribution (km) in São Paulo city measured by CET during weekdays and weekends for the CO sampled regions.

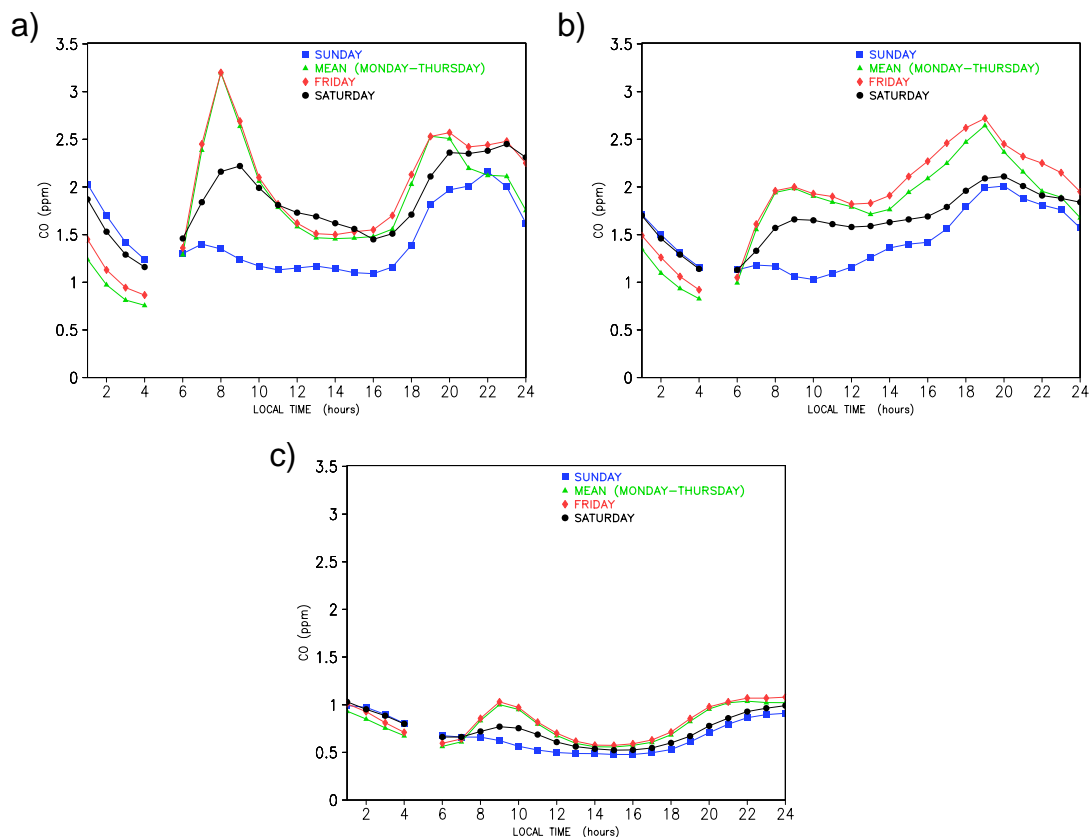


Figure 6. Average diurnal cycle for Osasco (a), Congonhas (b) and Ibirapuera Park (c), separated by day of the week.

In Congonhas station (Figure 6b), a similar behavior occurs in the diurnal cycle during weekdays, with the peaks of maximum concentration occurring at 9 and 19 hours. Among the weekdays, especially after 12 hours, the lowest values of concentration were measured on Mondays, while the highest, on Friday. In the first six hours of the day, there are similar concentrations on Saturday and Sunday, and higher than the rest of the weekdays. After 7 AM, the behavior changes, i.e., CO concentrations are higher for weekdays and lower on weekends, with lower values attributed to Sundays due to the lesser number of vehicles circulating in the city.

For Ibirapuera Park (Figure 6c), the weekdays presented similar magnitude and behavior in the diurnal cycle. On weekends, there is a slight decrease in CO concentration, especially during rush hours, with the lowest concentrations on Sunday. In general, weekends present higher values of CO concentrations in the first four hours of the day (results similar to those of Comrie and Diem, 1999). This fact is due to the high emissions at the end of the night of the previous days (Friday and Saturday). In the other hours of the cycle, the lowest concentrations are on Sundays, and the highest on Friday due to higher vehicular emission. On Saturday, except for Ibirapuera Park, there was an anomalous behavior between the hours of 12 and 14 hours. During these hours, there is usually a sharp decrease in concentrations (due to increased turbulence in the boundary layer during the afternoon); however, this decrease is not observed in Congonhas station, and in Osasco station, the decrease is less pronounced compared to

weekdays. This is due to an increase in the vehicles traveling which is shown in Figure 5. In Congonhas station, this might be related to the busy airport located nearby this monitoring point, which increases local traffic due to the relatively constant flow of passengers over time.

4. Conclusions

The behavior of the annual, seasonal, weekly and daily variations of CO concentration in the Megacity of São Paulo were prospectively studied. Based on the results, we concluded that in terms of annual variations, CO concentrations decreased in all studied sites, in 0.114, 0.086 and 0.034 ppm per year⁻¹ for Congonhas, Osasco and Ibirapuera, respectively. This trend in the reduction of CO over the years is attributed mainly to the decrease in vehicle emissions due to new technologies and the implementation of environmental laws which demand that the car manufacturers comply with the standards of emission enforced by public agencies, since the vehicle fleet has increased every year. Similar results were also observed in other studies for other locations (Khalil and Rasmussen, 1994; Novelli et al., 1998, 2003). Among the localities analyzed in this study, Osasco and Congonhas presented the highest levels of CO concentration, however, also indicated the greatest decreases. The high concentration of this pollutant for these two stations is due their location, close to avenues with intense vehicular traffic. Ibirapuera station, because it is located inside a park and more distant from the roads, presented the lowest values of concentrations when compared to the other stations (around 55% considering the average among 16 years).

In terms of seasonal variations, the maximum values of CO concentrations occurred in June and July (winter), while the lowest, in December and January (summer). This behavior is mainly due to meteorological and chemical factors. In terms of weather, the months of December and January (summer) are characterized by high temperature and precipitation ratios that provide unstable atmospheric conditions, promoting the dispersion or removal of CO. In this case, the dispersion is mainly due to the convective and turbulent processes in the boundary layer, while the removal, to the high rainfall ratio. In June and July (winter), higher atmospheric pressure and lower temperatures are associated to more stable atmospheric conditions and less rainfall. A lower planetary boundary layer reduces the convective and turbulent processes, and together with low rainfall rates, hinders CO dispersion. Considering the chemical factors, the reactions of CO oxidation by the hydroxyl radical (OH) play an important role. In the troposphere, the hydroxyl radical concentration (for the southern hemisphere) presents a reversed seasonal cycle when compared to the CO cycle (Logan et al., 1981), i.e., hydroxyl concentration maximums correspond to the CO concentration minimum (Manning et al., 2005). This suggests that the chemical reactions between these compounds also contribute to the modulation of the CO seasonal variation.

In general, the diurnal cycle of CO concentration presents two peaks, in the morning (between 8 and 9 hours) and in the early evening (between 19 and 20 hours). These maximum concentration values occur due to the heavy traffic of motor vehicles at these hours. Another important factor is the low efficiency (low turbulence) of the planetary boundary layer in dispersing the CO in these two periods of the day. The diurnal cycle analysis, analysed by each day of the week, clearly shows the impact of the vehicular traffic on the diurnal variation of CO concentration. On weekdays, a similar behavior is observed in the CO concentration levels, except after 20 hours. For these times, in most locations, Friday presents the highest CO concentrations. This feature is directly associated with highest traffic congestion according to the traffic engineering company. On Sundays, peaks occurred at night because of the return of

vehicular traffic at the end of the weekend. For the first hours of the day (between 1 and 4 hours), weekends present higher values of CO concentration due to the contribution of the previous day's emissions and greater atmospheric stability during the nighttime. The diurnal cycle of CO concentration, analyzed for each season of the year, shows that the amount of CO in the atmosphere is higher during the winter months, followed by autumn and spring, with the lowest concentration observed during summer months

Supplementary Materials: Figure S1: Evolution of vehicle fleet in São Paulo city. Source: São Paulo State Traffic Department (Detran-SP).

Acknowledgments: The authors express their gratitude for Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ (National Counsel of Technological and Scientific Development) (No. RN-017/2006) for providing the fellowship for Vinicius Rozante and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal no Nível Superior – CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Level Personnel) (No. 88887.115872/2015-01) for providing the postdoc fellowship for Débora Souza Alvim.

We are grateful for CETESB for providing us with the monoxide carbon data and the Companhia de Engenharia de Tráfego – CET (Traffic Engineering Company) for providing us with the traffic data.

Author Contributions: José Roberto Rozante, Vinicius Rozante, Débora Souza Alvim defined the location of the data sites and downloaded; José Roberto Rozante, Vinicius Rozante, Débora Souza Alvim, Júlio Barbosa Chiquetto, Antônio Manzi, Monica Siqueira D'Amelio and Demerval Soares Moreira contributed to the interpretation of the data analysis. José Roberto Rozante, Vinicius Rozante, Débora Souza Alvim, Júlio Barbosa Chiquetto, Antônio Manzi, Monica Siqueira D'Amelio wrote the paper; Vinicius Rozante, Júlio Barbosa Chiquetto, Antônio Manzi, Monica Siqueira D'Amelio contributed to the design of the study and revised the paper.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

References must be numbered in order of appearance in the text (including citations in tables and legends) and listed individually at the end of the manuscript. We recommend preparing the references with a bibliography software package, such as EndNote, ReferenceManager or Zotero to avoid typing mistakes and duplicated references.

Citations and References in Supplementary files are permitted provided that they also appear in the reference list here.

In the text, reference numbers should be placed in square brackets [], and placed before the punctuation; for example [1], [1–3] or [1,3]. For embedded citations in the text with pagination, use both parentheses and brackets to indicate the reference number and page numbers; for example [5] (p. 10), or [6] (pp. 101–105).

1. Author 1, A.B.; Author 2, C.D. Title of the article. *Abbreviated Journal Name* **Year**, *Volume*, page range, DOI or other identifier. Available online: URL (accessed on Day Month Year).
2. Author 1, A.; Author 2, B. Title of the chapter. In *Book Title*, 2nd ed.; Editor 1, A., Editor 2, B., Eds.; Publisher: Publisher Location, Country, 2007; Volume 3, pp. 154–196.
3. Author 1, A.; Author 2, B. *Book Title*, 3rd ed.; Publisher: Publisher Location, Country, 2008; pp. 154–196.
4. Author 1, A.B.; Author 2, C. Title of Unpublished Work. *Abbreviated Journal Name stage of publication* (under review; accepted; in press).
5. Author 1, A.B. (University, City, State, Country); Author 2, C. (Institute, City, State, Country). Personal communication, 2012.
6. Author 1, A.B.; Author 2, C.D.; Author 3, E.F. Title of Presentation. In Title of the Collected Work (if available), Proceedings of the Name of the Conference, Location of Conference, Country, Date of Conference; Editor 1, Editor 2, Eds. (if available); Publisher: City, Country, Year (if available); Abstract Number (optional), Pagination (optional).
7. Author 1, A.B. Title of Thesis. Level of Thesis, Degree-Granting University, Location of University, Date of Completion.
8. Title of Site. Available online: URL (accessed on Day Month Year).



© 2017 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).