



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 2016

“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

Este trabalho aborda as variações anuais, sazonais e diárias da concentração do monóxido de carbono (CO) para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e Campinas. Foram selecionadas três estações coletoras de CO posicionadas em regiões com intenso tráfego de veículos (Osasco, Congonhas e Campinas), e uma localizada dentro de um parque estadual (Parque do Ibirapuera). Os resultados foram obtidos a partir de um conjunto de dados de 16 anos fornecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), durante o período de 2000 a 2015. Médias anuais, mensais e horárias foram calculadas a partir dos dados de concentração de CO. A análise dos dados mostrou uma queda nos níveis de concentração de CO ao longo dos anos para as quatro localidades estudadas. As reduções encontradas para Congonhas, Ibirapuera, Osasco e Campinas comparando o primeiro ano do estudo 2000 e o último 2015, foram de aproximadamente 63.4%, 54.8%, 55.3%, 47.7% respectivamente. Essa queda é atribuída principalmente às políticas de redução na emissão de poluentes por veículos, empregando novas tecnologias e energia renovável. Em termos mensais, os maiores valores de concentração média foram observados nos meses de junho/julho para Osasco (2.20 ppm), Congonhas (2.04 ppm), Ibirapuera (1.04 ppm) e Campinas (1.33 ppm). Verificou-se também um ciclo sazonal bem definido, sendo que os máximos valores de concentrações foram observados nos meses inverno, enquanto que os mínimos nos meses de verão. Esse comportamento sazonal é modulado basicamente por processos químicos e condições atmosféricas. A análise dos dados horários indicou a presença de dois picos de máxima concentração de CO ao longo do dia, sendo que o primeiro ocorre no período da manhã e o segundo no início da noite. Os períodos de ocorrência dos máximos coincidem com os horários em que a maior quantidade da frota veicular está circulando por estas cidades. Os maiores valores de concentração, verificados nos meses de inverno, para Osasco ocorrem às 8 e 20 horas local (3.24 ppm), Congonhas às 19 horas (2.77 ppm), Ibirapuera às 24 horas (1.47 ppm) e Campinas às 20 horas (2.41 ppm). Durante os finais de semana, as primeiras quatro horas do dia, apresentam os valores mais elevados de concentração de CO. Este comportamento está associado às emissões do período noturno dos dias anteriores (sexta e sábado).

Palavras-chave: Monóxido de Carbono. ciclo diurno e sazonal. poluição urbana.

ABSTRACT

This work addresses yearly, seasonal and daily concentration of carbon monoxide (CO) variation of São Paulo metropolitan area (RMSP) and Campinas. Three CO collecting stations sited in areas with intense traffic of vehicles (Osasco, Congonhas and Campinas), and one located within a state park (Parque do Ibirapuera) were selected. The results were obtained from a 16-year dataset provided by the São Paulo State Environmental Agency (CETESB) from 2000 to 2015. Hourly, monthly and yearly averages were computed from this dataset. The data analysis showed a drop in CO concentration levels along the years for the four sites. The decrease for Congonhas, Ibirapuera, Osasco and Campinas, comparing the first year (2000) to the last (2015), were approximately 63.4%, 54.8%, 55.3%, 47.7% respectively. This decay is attributed mainly to policies of reducing the emission of pollutants by vehicles, employing new technologies and renewable energy. In monthly terms, the highest mean concentration values were observed in June/July, 2.20 ppm in Osasco, 2.04 ppm in Congonhas, 1.04 ppm in Ibirapuera and 1.33 ppm in Campinas. There was also a well defined seasonal cycle, in which the maximum concentration values were observed in winter months and the minimum in summer months. This seasonal behavior is essentially influenced by chemical and atmospheric conditions. The hourly data analysis indicated the presence of two CO concentration peaks throughout the day, the first occurring in the morning and the second in the beginning of the night. The occurrence of the peaks match the times in which the greatest amount of vehicle fleet is circulating in these cities. The highest concentration values measured in winter months occur at 8 and 20 hours (local) in Osasco (3.24 ppm), at 19 hours in Congonhas (2.77 ppm), at 24 hours in Ibirapuera (1.47 ppm) and at 20 hours in Campinas (2.41 ppm). During weekends, the first four hours of the day report the highest values of CO concentration. This behavior is associated with emissions in the night of previous days (Friday and Saturday).

Keywords: Carbon Monoxide . diurnal and seasonal cycle . urban pollution

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Localização das estações automáticas utilizadas no estudo.....	6
Figura 3.1 - Evolução temporal da média anual para Campinas, Osasco, Congonhas e Parque do Ibirapuera.....	10
Figura 3.2 - Evolução temporal da média mensal para Campinas, Osasco, Congonhas e Parque do Ibirapuera.....	11
Figura 3.3 - Evolução temporal da média diária da concentração de CO para Campinas, Osasco, Congonhas e Parque do Ibirapuera	13
Figura 3.4 - Ciclo diurno médio para Campinas (a), Osasco (b), Congonhas (c) e Parque do Ibirapuera (d), separados por estações do ano (verão, outono, inverno e primavera)	15
Figura 3.5 - Ciclo diurno médio para Campinas (a), Osasco (b), Congonhas (c) e Parque do Ibirapuera (d), separados por dias da semana (domingo, segunda, terça, quarta, quinta, sexta, sábado e domingo)	18

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Informações complementares sobre as estações.....	6

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
SID	Serviço de Informação e Documentação
SPG	Serviço de Pós-Graduação
TDI	Teses e Dissertações Internas
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PROMOT	Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares
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
CH ₂ O	Formaldeído
H ₂ O	Água
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
CO ₂	Dióxido de Carbono
O ₂	Oxigênio

LISTA DE SÍMBOLOS

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

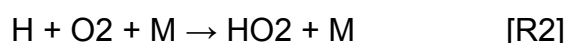
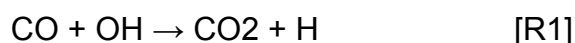
SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 METODOLOGIA.....	5
2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES COLETORAS.....	5
2.2 DADOS OBSERVADOS	6
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	9
3.1 EVOLUÇÃO ANUAL.....	9
3.2 CICLO SAZONAL.....	10
3.3 CICLO DIURNO.....	12
3.3 CICLO DIURNO SAZONAL.....	13
3.3 CICLO DIURNO SEMANAL.....	15
4 CONCLUSÕES.....	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23

1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica nas regiões urbanas tem aumentado devido a crescente frota veicular e à atividade industrial. 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. A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) possui cerca de 21 milhões de habitantes, formada por 39 municípios, inclusive a capital com 11 milhões de habitantes, é a sexta maior aglomeração urbana mundial (IBGE, 2015). 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. A Região Metropolitana de Campinas, constituída por 20 municípios, incluindo a cidade de Campinas com 1 milhão de habitantes (IBGE, 2015).

O CO é um gás incolor, sem cheiro ou sabor, inflamável e perigoso devido à sua grande toxicidade e por ser um asfixiante químico. 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 hidropoxila 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; WALLACE e HOBBS, 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 são causadas por atividades antropogênicas, como por exemplo, queima de combustíveis, sistema de aquecimento, usinas termoelétricas, 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.

O CO, em concentrações significativas, além de influenciar a atmosfera global como um todo, também pode ser considerado um poluente altamente tóxico ao ser humano. Este gás pode causar intoxicação aguda, podendo deixar sequelas ou até levar a morte por asfixia (FERNANDES et al., 1993). Em estudos relacionando as interações do CO com as hemoglobinas, foram observadas afinidades entre este poluente de 240 vezes maior do que o oxigênio (O₂) possui com esta proteína, formando assim a carboxiemoglobina no lugar da oxiemoglobina (CANÇADO et al., 2006). Com isso, a hemoglobina não consegue liberar o O₂ para os tecidos, dificultando a oxigenação e ocasionando a morte por asfixia. Medeiros e Gouveia (2005) mostraram, estatisticamente, que a exposição materna à poluição do ar no primeiro trimestre de gestação pode contribuir para o menor ganho de peso do feto, e que embora exista dificuldade em isolar o efeito de cada poluente devido à alta correlação existente entre eles, a exposição ao CO é a mais relevante no que concerne o peso do recém-nascido. Devido a este e outros fatores, é de extrema importância o monitoramento e prevenção deste gás.

Na RMSP as fontes móveis e fixas foram responsáveis pela emissão para a atmosfera de aproximadamente 165 mil toneladas/ano de CO, desses totais, os veículos são responsáveis por 97% das emissões deste poluente. Observa-se que os veículos leves são as principais fontes de emissão de monóxido de carbono, sendo os automóveis a gasolina os maiores emissores de CO (44%). Apesar do tamanho da frota de veículos a gasolina ser menor do que o da frota de veículos flex, as emissões deste primeiro segmento são maiores em função da maior idade média dos veículos a gasolina. O segmento das motocicletas, mesmo tendo frota menor, também tem participação significativa na emissão de CO em função de seus fatores de emissão serem historicamente maiores (CETESB, 2015).

Desde 2008, não ocorre ultrapassagem do padrão de qualidade do ar de 8 horas para o monóxido de carbono (9 ppm) em nenhuma das estações da RMSP. As concentrações atuais, apesar do aumento da frota, são bem menores que as observadas na década de 90, principalmente devido à redução das emissões dos veículos leves novos, em atendimento aos limites cada vez mais rígidos do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) e do Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT), associada à renovação da frota existente. Esta queda, que foi mais acentuada na década de 1990, nos últimos anos se deu de maneira mais lenta e os níveis tendem a se aproximar da estabilidade (CETESB, 2015).

Este artigo estuda a variabilidade da concentração do CO monitorado em três localidades na RMSP (Osasco, Congonhas e Ibirapuera) e em Campinas levando em conta sua variação temporal em termos de ciclo anual, mensal, e diurno. Os resultados deste trabalho podem contribuir para a definição de políticas públicas para promover melhorias na gestão ambiental e na saúde pública das cidades em geral.

2 METODOLOGIA

O estudo da variabilidade do CO foi realizado para a RMSP e a cidade de Campinas. A escolha destas regiões deve-se principalmente a sua importância econômica, e também aos elevados índices de poluição proveniente da frota veicular e indústrias. Nesta região existem 27 estações automáticas de monitoramento da qualidade do ar, no entanto, serão analisadas as quatro estações com série temporal mais completa. Dentre essas estações, três (Osasco, Congonhas e Campinas) estão instaladas próximas à regiões com intenso tráfego de veículos, enquanto que a terceira (Ibirapuera) encontra-se instalada no interior de um parque estadual.

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. Também localizada na zona sul da RMSP, e a aproximadamente 3000 metros da estação de Congonhas, encontra-se instalada a estação de Ibirapuera (Fig. 2.1c). Essa estação está posicionada em uma região de área verde circundada por áreas urbanizadas onde as características predominantes são residenciais e, portanto, afastada em aproximadamente 500 metros da Avenida República do Líbano e 750 metros da avenida Ibirapuera. 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
Ibirapuera	23° 34' 55"	46° 39' 25"	750
Campinas	22°54'09"	47°03'25"	583

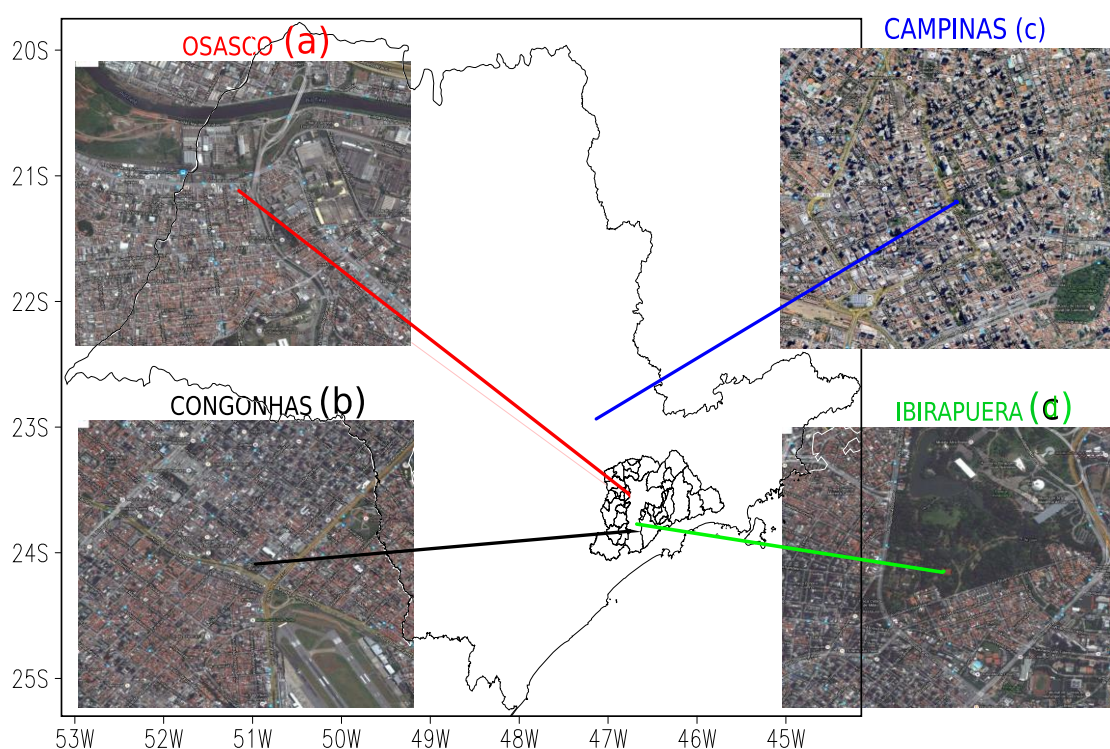


Figura 2.1 - Localização das estações automáticas utilizadas no estudo.

2.2 DADOS OBSERVADOS

O conjunto de dados considerado para o estudo foi em torno de 16 anos, iniciando em janeiro de 2000 e finalizado em agosto 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 interruptamente, 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.

Os resultados 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.

$$M_{i|} = \sum_{i=ti}^{i=tf} \frac{CO_i}{tf} \quad (1.1)$$

Onde:

M = média;

[] = anual, mensal e diário;

i = índice do intervalo;

ti[] = tempo inicial;

tf[] = tempo final.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 EVOLUÇÃO ANUAL

Os resultados obtidos em termos anuais para as localidades de Campinas, Osasco, Congonhas e Parque do Ibirapuera 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 observar, de forma geral, uma queda nas concentrações do CO para as quatro localidades estudadas. Osasco e Congonhas foram as localidades que apresentaram uma queda mais pronunciada, principalmente nos primeiros cinco anos. Já para Campinas e Ibirapuera essa queda foi mais suave. 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. Em termos percentuais, a redução da concentração foi em torno de 63,4% para Congonhas; 55,3% Osasco; 47,7% Campinas e 54,8% Ibirapuera. Quanto à magnitude da concentração, Osasco e Congonhas apresentaram os valores mais elevados, seguidos por Campinas e Ibirapuera. A localidade de Ibirapuera apresentou os menores valores em concentração ao longo de todos os anos, e também apresentou a menor variação (exceto para o último ano). Este comportamento deve-se ao fato da estação coletora estar instalada no meio de um parque, sendo que a maior parte da concentração registrada ser devido aos processos advectivos.

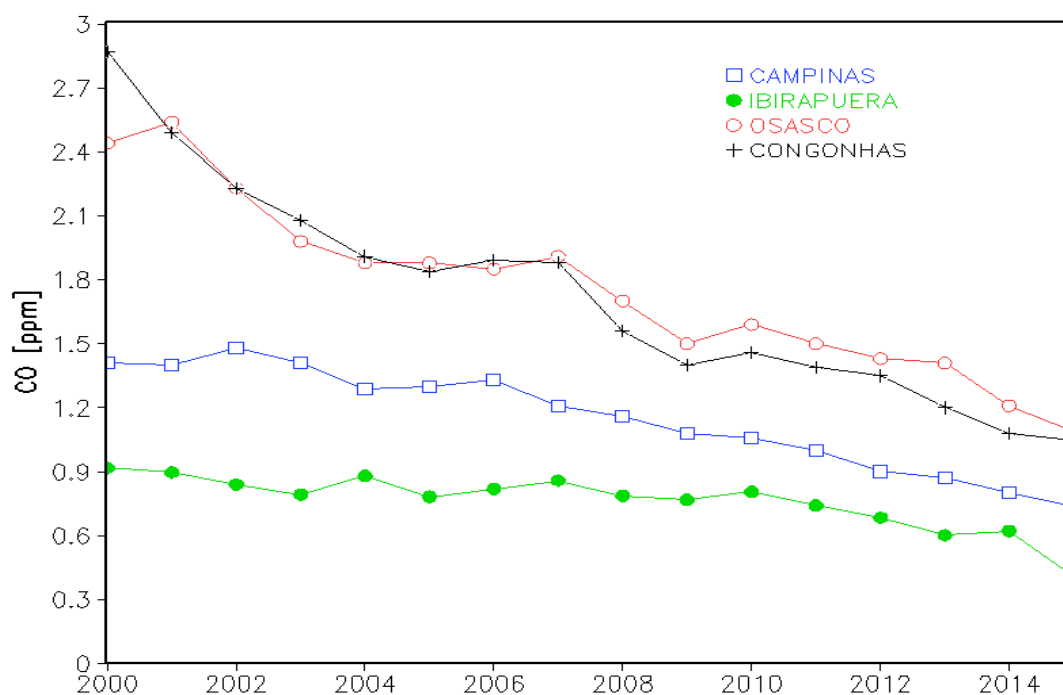


Figura 3.1 - Evolução temporal da média anual para Campinas, Osasco, Congonhas e Parque do Ibirapuera.

3.2 CICLO SAZONAL

A figura 3.2 apresenta a média mensal das concentrações horárias de CO para as quatro localidades estudadas. Observa-se claramente a caracterização de um ciclo sazonal da concentração de CO bem definido, também verificado em muitos outros estudos (SEILER; FISHMAN, 1981; SEILER et al., 1984; BADR; PROBERT, 1994; SHEEL et al. 2014). Este ciclo apresenta valores máximos de concentração do gás nos meses de junho (Campinas e Ibirapuera) e julho (Osasco e Congonhas), enquanto que os mínimos estão associados aos meses de dezembro e janeiro. Este padrão de comportamento está associado 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. 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, ou seja, a presença dos radicais

OH presentes na troposfera atuam como remoção do CO e outros gases poluentes. Estes resultados se mostram coerentes com os que foram obtidos neste estudo. 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). Esta estabilidade (instabilidade) inibe (favorece) a dispersão do CO, e conseqüentemente aumenta (reduz) sua concentração. Outro aspecto relevante, também a ser considerado, é o fato que em baixas temperaturas veículos movidos à gasolina provocam uma maior emissão de poluentes (CHAN et al., 2014). Neste sentido deve-se reforçar a atenção dos gestores públicos no que diz respeito às emissões durante os meses de inverno.

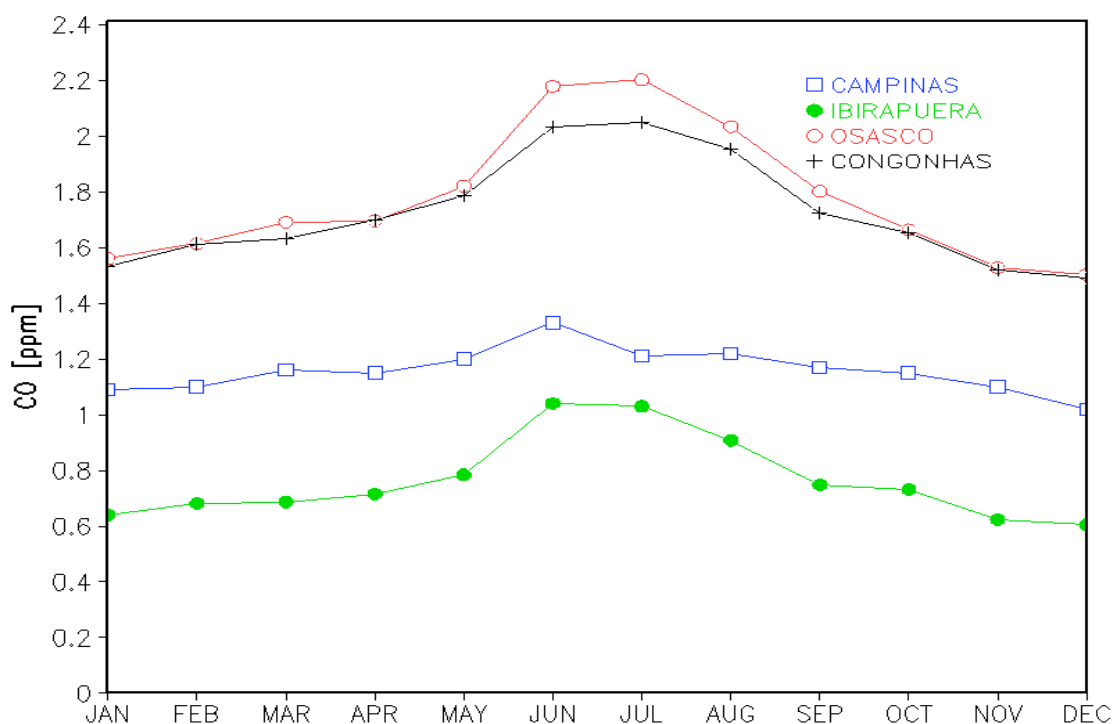


Figura 3.2 - Evolução temporal da média mensal para Campinas, Osasco, Congonhas e Parque do Ibirapuera.

3.3 CICLO DIURNO

A figura 3.3 apresenta o ciclo diurno médio da concentração de CO para as quatro localidades estudadas. Essas informações foram obtidas calculando a média para cada horário (exceto o horário das 05 local), sendo considerado todos os dias do período estudado. Em geral, pode-se notar que ocorrem dois picos de concentração; sendo o primeiro compreendido entre 8-9 horas e o segundo entre 18-20 horas. 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. Outros estudos, tais como, Comrie e Diem (1999); McCormick e Xintaras (1962); Wang e Shaw (1969) encontraram esses mesmos padrões para o ciclo diurno do CO. Campinas indica as menores concentrações, dentre todas as localidades, durante as primeiras quatro horas do dia. Os picos de máxima concentração ocorrem as 9 e 19 horas, com valores em torno de 1.5 e 1.8 ppm, respectivamente. Congonhas tem um comportamento semelhante ao verificado em Campinas, porém com concentrações significativamente mais elevadas, sendo as magnitudes dos picos de aproximadamente 1.8 e 2.4 ppm. Osasco, diferentemente das outras localidades, apresenta o maior valor de máxima concentração às 8 horas (aproximadamente 2.8 ppm), e o segundo valor máxima de concentração às 20 horas (aproximadamente 2.4 ppm). A localidade de Ibirapuera apresenta um comportamento bastante suave durante todo o ciclo diurno, sendo que na maioria dele (exceto nas primeiras 6 horas do dia) possui os menores valores de concentrações de CO. Por estar localizada em um parque, esta localidade não está sendo totalmente influenciada diretamente pela emissão dos veículos, mas sim pela contribuição advectiva do CO de regiões adjacentes, conseqüentemente o seu ciclo diurno de concentração é inferior e mais suave.

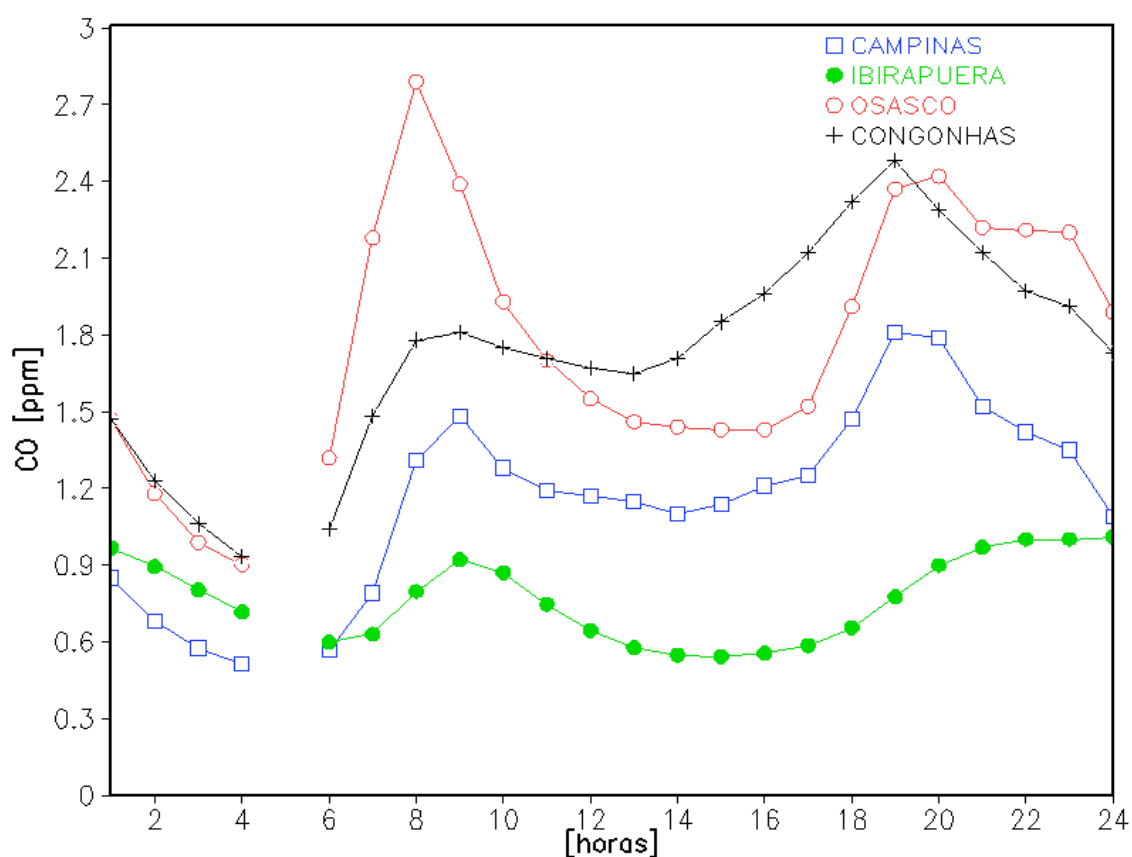


Figura 3.3 - Evolução temporal da média diária da concentração de CO para Campinas, Osasco, Congonhas e Parque do Ibirapuera.

3.4 CICLO DIURNO SAZONAL

A figura 3.4 mostra o ciclo diurno médio para as quatro localidades separadas por estações do ano. Em Campinas (fig. 3.4a), todas as estações do ano apresenta um ciclo bastante semelhante nas primeiras 16 horas do dia, indicando um pico máximo de concentração (aprox. 1.5 ppm) às 9 horas. As maiores diferenças foram observadas entre os horários de 18 e 22 horas locais. Nestes intervalos de horas foi observado um segundo pico, sendo às 20 horas para o inverno e às 19 horas para as outras estações do ano. As maiores concentrações foram observadas nos meses de inverno (pico máximo de aprox. 2.5 ppm), enquanto que as menores no verão (pico máximo de aprox. 1.3 ppm). Na localidade de Osasco (fig. 3.4b), as maiores (menores) concentrações foram observadas durante o inverno (verão) em todos os

horários do ciclo diurno. Durante a noite/madrugada as diferenças entre as outras estações do ano foram mais significativas. Observa-se que o pico máximo de concentração de CO ocorre no período da manhã (8 horas) para meses do outono, primavera e verão, enquanto que no inverno as magnitudes dos picos que ocorrem de manhã e de noite são próximas (em torno de 3.2 ppm). Congonhas (fig. 3.4c) apresenta maiores concentrações para o período de inverno durante quase todo o ciclo, exceto para os horários entre 12 e 17 hora local. As diferenças são mais significativas durante o período da noite e madrugada. Indica dois picos de concentrações, sendo que o primeiro ocorre às 8 horas e o segundo (com valores mais elevados) às 19 horas. Para a localidade de Ibirapuera (fig. 3.4d) percebe-se que as concentrações referentes ao outono, inverno e primavera apresentam padrões semelhantes entre si, porém com pequenas diferenças quanto a magnitude (principalmente durante noite/madrugada). As diferenças mais relevantes são verificadas para a época do inverno, onde a concentração é relativamente maior em quase todo o ciclo, exceto entre os horários de 13 e 17 horas locais (período em que todas as estações do ano apresentam valores semelhantes). De forma geral, as maiores (menores) concentrações foram observadas no período do inverno (verão), 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).

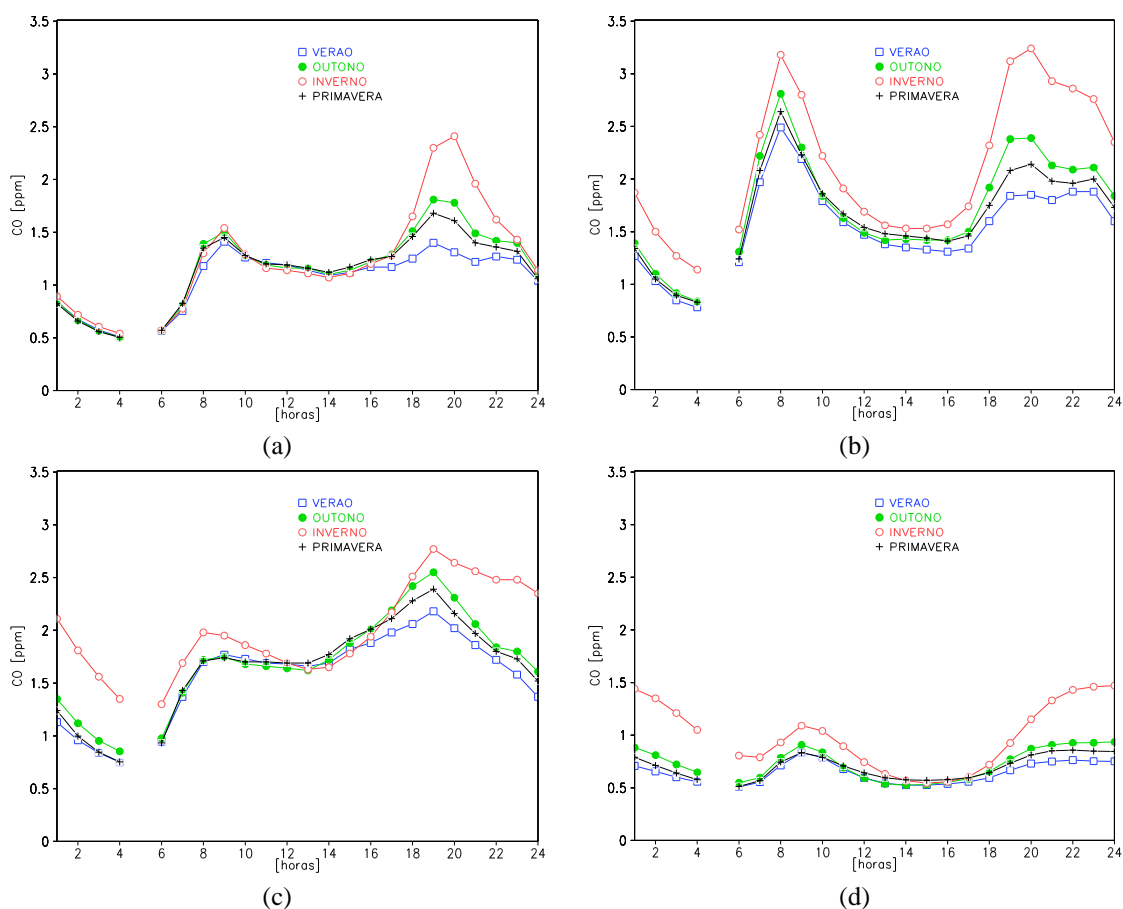


Figura 3.4 - Ciclo diurno médio para Campinas (a), Osasco (b), Congonhas (c) e Parque do Ibirapuera (d), separados por estações do ano (verão, outono, inverno e primavera).

3.4 CICLO DIURNO SEMANAL

Os resultados a seguir mostram o ciclo diurno médio do CO (considerando todo o período estudado) separado por dia da semana. Para a localidade de Campinas (fig. 3.5a), durante os dias de semana, observa-se um comportamento bastante semelhante durante a maior parte do ciclo (com picos de concentrações as 9 e 19 horas), exceto no período da noite e madrugada. Nas primeiras horas do ciclo verificam-se valores mais elevados de concentração de CO para os finais de semana. Logo após as 6 horas da manhã as concentrações referentes aos dias de domingo são inferiores. No sábado, as concentrações são superiores às de domingo e inferiores aos dias da semana. Observa-se que, para os sábados, durante os horários de 11 às 14

horas os valores de concentrações são comparáveis aos valores verificados durante dias da semana. Nota-se ainda que para o final do ciclo as concentrações referentes aos dias de sexta feira apresentam valores mais elevados quando comparado com os demais.

Dentre as estações de monitoramento de CO analisadas, Osasco (fig. 3.5b) foi a que apresentou os maiores valores de concentrações. Assim como nas outras estações de monitoramento analisadas, as concentrações para os dias da semana entre os horários de 6 e 19 horas são bastante semelhantes entre si, exceto na sexta feira, onde apresentaram em alguns horários concentrações ligeiramente superiores. A partir das 19 horas, sexta feira apresentou valores mais elevados de concentrações quando comparado com o restante de dias da semana. O comportamento para os dias de sábado mostra uma redução do pico máximo de concentração matinal e um deslocamento do pico máximo noturno. Observa-se ainda para os sábados, entre os horários de 12 e 15 horas, que os valores de concentrações são os mais elevados entre todos os outros dias. No domingo, nas primeiras horas do ciclo (entre 1 e 4 horas) observa-se os maiores valores de concentrações, porém no restante do ciclo esse padrão se inverte.

Na localidade de Congonhas (fig. 3.5c), verifica-se um comportamento semelhante no ciclo diurno para os dias durante semana, sendo que os picos de máxima concentração ocorrem às 9 e 19 horas. Dentre os dias de semana, principalmente após as 12 horas, a segunda feira foi o que registrou os menores valores de concentração, enquanto que a sexta atingiram os mais elevados. Nas primeiras seis horas do ciclo observam-se concentrações com magnitudes semelhantes entre sábado e domingo, e maiores que o restante dos dias de semana. A partir das 7 horas o comportamento se altera, ou seja, os valores de concentrações de CO são mais elevados para os dias de semana e menores nos finais de semana, sendo os menores valores atribuídos aos domingos.

Para a localidade do Parque do Ibirapuera (fig. 3.5d) pode-se observar uma similaridade, tanto em termos de magnitude quanto em comportamento, no ciclo diurno durante os dias da semana. Já nos finais de semana nota-se uma ligeira redução na concentração de CO, principalmente nos horários de picos, sendo que os dias de domingo apresentaram os menores valores de concentração do gás.

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 as 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. No sábado, exceto para o Parque do Ibirapuera, 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.

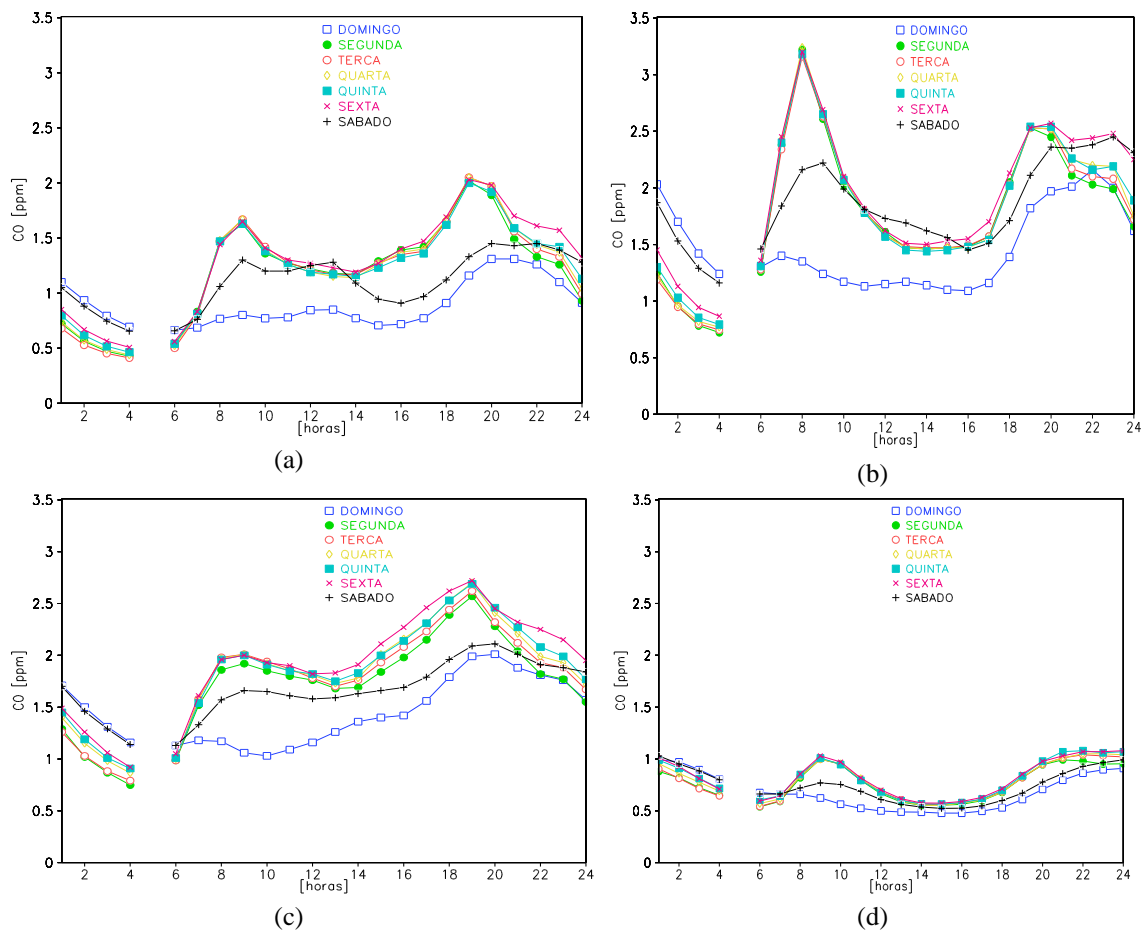


Figura 3.5 - Ciclo diurno médio para Campinas (a), Osasco (b), Congonhas (c) e Parque do Ibirapuera (d), separados por dias da semana (domingo, segunda, terça, quarta, quinta, sexta, sábado e domingo).

4 CONCLUSÕES

O comportamento das variações anuais, sazonais e diárias da concentração CO para as cidades de São Paulo (Parque do Ibirapuera, Congonhas), Osasco e Campinas foram investigadas sobre o ponto de vista observacional. Com base nos resultados encontrados pode-se concluir que em termos de variações anuais, a concentração do CO apresentou uma queda para todas as localidades estudadas. Essa tendência na redução do CO ao longo dos anos é atribuída principalmente pela redução das emissões dos automóveis e outras fontes industriais, uma vez que a frota veicular tem aumentado a cada ano. Resultados similares também foram verificados em outros estudos para outras localidades (ZANDER et al. 1989;. KHALIL; RASMUSSEN, 1994; NOVELLI et al., 1994,1998, 2003). Dentre as localidades analisadas, Osasco e Congonhas foram as que apresentaram os níveis mais elevados de concentração de CO, no entanto, também indicaram as maiores reduções. A alta concentração do gás para estas duas localidades deve-se ao fato dos instrumentos de coleta estar posicionados próximos às avenidas com intensa frota veicular. A estação de Ibirapuera, por estar localizada dentro de um parque, apresentou os menores valores de concentrações, e também de uma suave redução ao longo dos anos. Campinas apresentou uma queda quase que linear nos últimos 8 anos, e um comportamento intermediário entre as localidades estudadas.

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). Este comportamento deve-se principalmente à fatores meteorológicos e químicos. No que diz respeito aos meteorológicos podemos destacar as condições de instabilidade e estabilidade da atmosfera e também o regime de precipitação. Nesta região, os meses de dezembro e janeiro (verão) são caracterizados por temperaturas elevadas, que por sua vez propiciam condições atmosféricas instáveis, favorecendo a dispersão/remoção do CO. Neste caso, a dispersão deve-se principalmente aos processos convectivos e turbulentos na camada limite,

enquanto que a remoção aos altos índices pluviométricos. Já nos meses de junho e julho (inverno), as baixas temperaturas propiciam condições atmosféricas que tendem a serem mais estáveis, o que reduz os processos convectivos (baixos índices pluviométricos) e turbulentos, e conseqüentemente dificulta a dispersão do CO. Quanto aos fatores químicos, temos as reações de oxidação do CO pelos radicais hidroxilas (OH). Na troposfera, a concentração desses radicais hidroxilas (para o hemisfério sul) apresenta um ciclo sazonal invertido quando comparado com o ciclo do CO (LOGAN et al., 1981), ou seja, máximos (mínimo) de concentração da hidroxila correspondem aos mínimos (máximo) da concentração de CO (MANNING et al, 2005). Indicando que as reações químicas entre essas substâncias também contribuem para a modulação da variação sazonal do CO.

De forma geral, 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. A análise do ciclo diurno, 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. O

ciclo diurno da concentração de CO, analisado para cada estação do ano, mostra que a quantidade de CO na atmosfera é maior durante os meses de inverno, seguido pelo outono e primavera, sendo aos meses de verão atribuídos as menores concentrações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAKWIN, P.S., P.P. TANS, AND O.C NOVELLI, 1994. Carbon monoxide budget in the Northern Hemisphere. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 433-436. **3**
- 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. **2**
- KHALIL, M. A. K., AND R. A. RASMUSSEN. "Global decrease in atmospheric carbon monoxide concentration." (1994): 639-641. **9, 21**
- 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. **9, 21**
- 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. **3, 9, 21**
- 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>> Acesso em: -----. **3**
- 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. **3**
- NOVELLI, P. C., K. A. MASARIE, P. P. TANS, AND P. M. LANG(1994). Recent changes in atmospheric carbon monoxide, *Science*, 263, 1587–1590. **9, 21**
- 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.
- 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.
- 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. **11**

- 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. [22](#)
- 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.
- 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. [1](#)
- 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. [10](#)
- HOLLOWAY, TRACEY, HIRAM LEVY, AND PRASAD KASIBHATLA. "Global distribution of carbon monoxide." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105.D10 (2000): 12123-12147.
- SEILER, W., GIEHL, H., BRUNKE, E. –G. & HALLIDAY, E. The seasonality of CO abundance in the Southern Hemisphere. *Tellus*, 36B (1984) 219 31. [10](#)
- BADR, O., AND S. D. PROBERT (1994). Carbon monoxide concentration in the Earth's atmosphere, *Appl. Energy*, 49, 99–143. [10](#)
- 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. [10](#)
- KANAKIDOU, M. e CRUTZEN, P.J. The photochemical source of carbon monoxide: Importance, uncertainties and feedbacks. *Chemosphere: Global Change Science*, v . I , p. 91-109, 1999. [3](#)
- BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDAL, G.S. Atmospheric chemistry and global change. Oxford, UK: Oxford University Press, 1999. p. 654.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Operação inverno – 2014 Qualidade do ar, 2015. [1, 4](#)
- CRUTZEN, P. J., AND P. H. ZIMMERMANN. The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus*, 43AB, 136-151, 1991. [2, 3](#)
- 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. **2**

IBGE. Censo Demográfico 2010, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011. **1**

LEVY, H., II. Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141-143, 1971. **1**

SZE, N. D.. Anthropogenic CO emissions: Implications for the atmospheric CO-OH-CH₄ cycle, *Science*, 195, 673-675, 1977. **2, 3**

THOMPSON, A. M., AND R. J. CICERONE. Atmospheric CH₄, CO and OH from 1860 to 1985, *Nature*, 321, 148-150, 1986. **3**

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. **3, 12**

FINLAYSON-PITTS BJ, PITTS JN JR (2000) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere—Theory, Experiments, and Applications* (Academic, San Diego), p 969. **1**