



**COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO**

**DIRETORIA DE ENGENHARIA E QUALIDADE AMBIENTAL  
DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL  
DIVISÃO DE QUALIDADE DO AR  
EQQA / EQQM / EQQT**

**Abrangência Espacial das Estações  
de Monitoramento de Ozônio  
(referente ao item I do Artigo 14º  
do Decreto Estadual n º 59.113/2013)**

**MARÇO/2014**

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Perfil de concentração de espécies envolvidas no ciclo do ozônio obtido pela variação de intensidade da luz do dia, num sistema fechado<sup>3</sup> ..... 6

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Distâncias entre estações .....	13
Tabela 2 – Coeficientes de divergência (CODs) .....	13
Tabela 3 – Coeficientes de correlação (r) .....	14
Tabela 4 - Distâncias entre as estações, COD e r .....	15

**LISTA DE MAPAS**

Mapa 1 – Localização das estações de monitoramento de ozônio do Estado de São Paulo, cujos dados foram utilizados neste estudo..... 12

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	5
1.1 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE O OZÔNIO .....	5
1.1.1 Formação.....	5
1.1.2 Transporte.....	7
1.1.3 Efeitos à saúde .....	8
1.2 ASPECTOS DO DECRETO ESTADUAL Nº 59.113/2013.....	9
2 OBJETIVO.....	9
3 METODOLOGIA .....	9
4 RESULTADOS .....	13
5 DISCUSSÃO.....	16
6. CONCLUSÃO .....	17
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17
8. EQUIPE DE TRABALHO .....	18



**COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO**

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE O OZÔNIO

#### 1.1.1 Formação

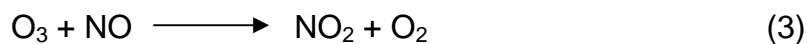
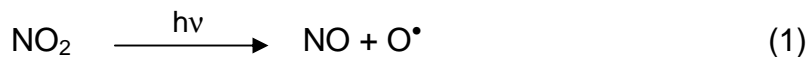
O ozônio está naturalmente presente na estratosfera, onde forma uma camada protetora contra os efeitos danosos da radiação ultravioleta, porém na troposfera é considerado um poluente.

O ozônio é um poluente secundário, ou seja, não é emitido diretamente pelas fontes estacionárias ou móveis, mas formado na atmosfera mediante reação de gases precursores, provenientes de fontes antropogênicas ou naturais. É formado na troposfera por reações fotoquímicas, envolvendo os gases precursores: compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), em presença de radiação solar, motivo pelo qual também se usa a designação poluente fotoquímico, que necessita da luz em seu ciclo de formação.

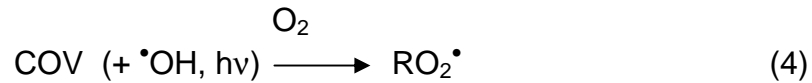
Os óxidos de nitrogênio são provenientes de processos de combustão (veicular e industrial)<sup>1</sup>. Neste contexto, o carvão é o combustível mais importante, uma vez que óleo e gás contêm teores de nitrogênio muito menores. Entretanto, há um processo adicional, no qual nitrogênio atmosférico e oxigênio combinam-se, durante processos de combustão a elevadas temperaturas, para formar óxidos de nitrogênio. Isto ocorre em todos os processos de combustão em elevadas temperaturas e explica porque tráfego de veículos e processos industriais tendem a ser as fontes predominantes destes gases. Em sua maioria, os óxidos de nitrogênio formados por esta rota são emitidos como óxido nítrico (NO). Em menor proporção, são emitidos como dióxido de nitrogênio primário, assim, a maior proporção do dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) na atmosfera é secundária, resultado de reações químicas atmosféricas<sup>2</sup>.

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) compreendem uma grande variedade de hidrocarbonetos, oxigenados, halogenados e outros compostos de carbono, presentes na atmosfera na fase vapor<sup>2</sup>. As fontes predominantes são de origem industrial e veicular e incluem: queima de combustíveis e processos de queima que originam fragmentos de combustível não queimado ou parcialmente queimado, evaporação de combustível de tanques de veículos e de tanques de armazenamento, evaporação de solventes orgânicos, entre outras.

A formação do ozônio na atmosfera inicia-se pela fotólise do  $\text{NO}_2$ . O produto desta reação, NO, reage rapidamente com  $\text{O}_3$  para regenerar  $\text{NO}_2$ .



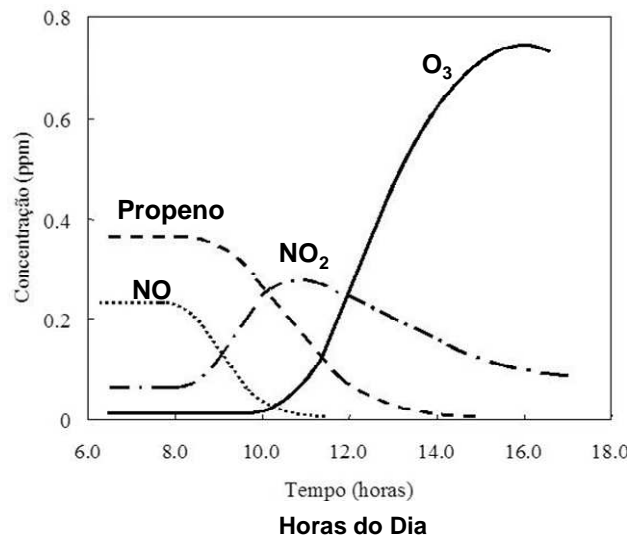
Dessa maneira, o  $O_3$  mantém-se em estado estacionário, que depende da velocidade da fotólise do  $NO_2$  e da razão  $[NO_2]/[NO]$ . Assim, se nenhum outro processo convertesse  $NO$  em  $NO_2$ , a concentração de ozônio não aumentaria significativamente. No entanto, na presença dos compostos orgânicos voláteis, as concentrações de ozônio aumentam, uma vez que  $NO$  é convertido a  $NO_2$  via formação de radicais. A velocidade de formação do ozônio depende da quantidade e da reatividade de cada um desses compostos. Muitas são as reações químicas envolvendo os COVs presentes na atmosfera, sendo o mecanismo principal representado resumidamente pelas reações a seguir:



Os compostos orgânicos reagem com os radicais  $\cdot OH$  ou sofrem fotólise para formar peróxi radicais ( $RO_2\cdot$ ), que posteriormente reagem com  $NO$  formando  $NO_2$ .

Em estudo realizado em sistema fechado, pode-se verificar (Figura 1) a variação na concentração das principais espécies envolvidas no ciclo fotoquímico do ozônio, em função da intensidade da luz do dia<sup>3</sup>.

**Figura 1 – Perfil de concentração de espécies envolvidas no ciclo do ozônio obtido pela variação de intensidade da luz do dia, num sistema fechado<sup>3</sup>**



Observa-se, no exemplo mostrado na Figura 1, que o ciclo fotoquímico inicia-se com a conversão de NO a NO<sub>2</sub> pela reação com o propeno (COV), eq. (4) a (6). No decorrer do dia, conforme a intensidade da radiação solar aumenta, aumenta a fotólise do NO<sub>2</sub>, e conseqüentemente a concentração de O<sub>3</sub> no sistema também aumenta, (eq. (1) e (2)). A diminuição na concentração de NO<sub>2</sub> somente ocorre após todo o NO ter sido consumido.

A formação do ozônio próximo à superfície é extremamente influenciada pelas condições meteorológicas, como variação da nebulosidade, quantidade de radiação solar incidente, altas temperaturas, transporte atmosférico de precursores, bem como o transporte do próprio ozônio de uma região para outra.

No Estado de São Paulo o ozônio apresenta, ao longo dos meses, uma distribuição de episódios totalmente distinta da dos poluentes primários. As maiores concentrações dos poluentes primários ocorrem no período de inverno e concentrações elevadas de ozônio ocorrem com maior frequência no período compreendido entre setembro e março (primavera e verão), meses mais quentes e com maior incidência de radiação solar no topo da atmosfera. Entretanto, nesse período a maior frequência deste poluente não ocorre necessariamente nos meses mais quentes (janeiro e fevereiro), provavelmente em função do aumento da nebulosidade devido à atividade convectiva, que reduz a quantidade de radiação solar incidente no período da tarde e, conseqüentemente, diminui a formação do ozônio na baixa atmosfera. O maior número de ocorrências no Estado de São Paulo é registrado, geralmente, na transição entre os períodos seco e chuvoso (meses de setembro e outubro). As maiores concentrações horárias de ozônio são observadas no período das 13h às 17h.

### **1.1.2 Transporte**

A ocorrência de altas concentrações de O<sub>3</sub> está relacionada com as trajetórias das massas de ar que circulam sobre uma região e que transportam tanto os precursores como o ozônio formado na atmosfera através das reações fotoquímicas.

Ou seja, a complexidade do sistema de reações químicas, fatores meteorológicos e topográficos fazem com que os gases precursores emitidos sejam transportados a vários locais, às vezes distantes das fontes, resultando em níveis altos de ozônio em locais distintos da área onde ocorreram as emissões.

Para o gerenciamento da qualidade do ar, no que concerne à redução dos níveis de ozônio, é útil considerar que a concentração deste poluente na baixa atmosfera é devida a três componentes distintos: (1) basal, resultante de fontes biogênicas e estratosférico, (2) regional, fontes antropogênicas a mais de 100-200 km do receptor e (3) local, fontes locais a menos de 100-200 km do receptor<sup>4</sup>.

$$O_{3\text{Total}} = O_{3(\text{Basal})} + O_{3(\text{Reg.})} + O_{3(\text{Loc.})}$$

Considera-se como concentração basal a concentração resultante de fontes naturais de precursores, como fontes biogênicas e a intrusão de ozônio proveniente da estratosfera. O ozônio também é formado na troposfera, como resultado de reações químicas atmosféricas, que podem ocorrer em escalas de tempo de curto ou longo prazo. Escalas de longo prazo envolvem reações na atmosfera remota, por exemplo,

sobre os oceanos, onde baixas concentrações de óxidos de nitrogênio interagem com metano e monóxido de carbono (fonte de peroxi radicais), aumentando os níveis de ozônio basal. Estas reações são relativamente lentas, porém são importantes por causa da disponibilidade do metano e do monóxido de carbono na atmosfera remota<sup>5</sup>.

A magnitude do ozônio basal pode ser estimada a partir dos resultados de monitoramento em locais distantes de influência de fontes antropogênicas. Já, a magnitude dos componentes regionais e locais é mais dificilmente estabelecida, entretanto esta avaliação é importante uma vez que muitas decisões sobre o gerenciamento da qualidade do ar envolvem esta escala espacial<sup>4</sup>.

Em atmosferas mais poluídas, há uma abundância de hidrocarbonetos mais reativos provenientes de fontes antropogênicas, que, na presença de elevadas concentrações de dióxido de nitrogênio e luz do sol, podem originar com relativa rapidez altas concentrações de ozônio, levando a uma poluição substancial. Isto pode ocorrer em escala regional quando as emissões de vários locais se combinam para formar uma atmosfera altamente poluída, na qual o ozônio se forma e é transportado através de longas distâncias. Por vezes, a concentração de ozônio na atmosfera urbana é menor do que em áreas rurais, pois o óxido nítrico emitido pelo tráfego consome o ozônio<sup>2</sup>.

Uma tentativa de estimar a importância das componentes local e regional pode ser feita considerando-se a relação de dependência entre concentração de ozônio e velocidade do vento. Segundo esta premissa, se a concentração de ozônio declinar de forma constante com o aumento da velocidade do vento, isto pode indicar que o ozônio resulta da contribuição de fontes próximas, uma vez que velocidades de vento elevadas causam maior diluição dos poluentes locais. Por outro lado, se a concentração se mantiver relativamente constante com o aumento da velocidade do vento, isto pode evidenciar que há uma prevalência do transporte e que as contribuições locais não são muito significativas<sup>4</sup>.

### **1.1.3 Efeitos à saúde**

O ozônio troposférico tem sua ação deletéria potencializada quando sua ocorrência cobre áreas densamente povoadas, havendo uma exposição de um número maior de receptores comuns, incluindo aqueles grupos humanos com maior sensibilidade a esse poluente.

Com relação ao efeito do ozônio sobre a saúde, as ocorrências mais relatadas da exposição de seres humanos são irritação nos olhos, vias respiratórias e o agravamento de doenças respiratórias preexistentes, como a asma. Sabe-se que a exposição repetida ao ozônio pode tornar as pessoas mais suscetíveis a infecções respiratórias e inflamação nos pulmões. Adultos e crianças saudáveis também estão sujeitos aos efeitos danosos causados pelo ozônio se expostos a níveis elevados durante a prática de exercícios físicos<sup>6</sup>.

Além de danoso à saúde humana o ozônio é prejudicial à vegetação, causando danos às colheitas e à vegetação natural. Os efeitos observados em plantas referem-se à diminuição na taxa de crescimento, aumento da vulnerabilidade a insetos e problemas de pigmentação, devidos a alterações no processo de fotossíntese<sup>3</sup>.



## **1.2 ASPECTOS DO DECRETO ESTADUAL Nº 59.113/2013**

O Decreto Estadual Nº 59.113, de 23/04/2013, estabelece novos padrões de qualidade do ar, assim como regras para a gestão da qualidade do ar no Estado de São Paulo.

Neste contexto, estabelece critérios para a classificação da qualidade do ar de uma sub-região, cotejando-se as concentrações ambientais com os padrões de qualidade do ar e define, conforme o § 3º do artigo 3º do Decreto, que a sub-região é determinada de acordo com o seguinte critério:

- 1. Para o ozônio, o território compreendido pelos municípios que, no todo ou em parte, estejam situados a uma distância de 30 (trinta) km da estação de monitoramento da qualidade do ar;**
2. Para os demais poluentes, o território do município onde está localizada a estação de monitoramento da qualidade do ar.

## **2 OBJETIVO**

Este relatório apresenta os resultados dos estudos realizados com a finalidade de atender à exigência do Decreto Estadual Nº 59.113, de 23/04/2013, que determina, em seu artigo 14º, que um ano após a sua publicação, a CETESB deverá complementar os estudos de qualidade do ar para embasar a redefinição do critério da sub-região a que se refere o item 1 o § 3º do artigo 3º, destacado em negrito acima.

## **3 METODOLOGIA**

Na literatura há uma grande quantidade de estudos científicos relevantes, que evidenciam que o ozônio tem impacto local e também regional, podendo atingir distâncias de até 500 – 1000 km das fontes de seus precursores<sup>5</sup>.

Entretanto, com a finalidade de estabelecer estratégias para minimizar o impacto deste poluente, ao se estudar a área de abrangência das estações de monitoramento, tendo em vista a complexidade da interação entre ozônio e precursores locais e de transporte, usualmente se define uma distância máxima para análise de 100 km<sup>4,7</sup>.

Há uma série de obstáculos que se interpõe na tarefa de definir com exatidão os contornos da área de alcance do ozônio, por várias razões, dentre as quais<sup>6</sup>:

- o ozônio é um poluente secundário, formado a partir de reações fotoquímicas de precursores, a certa distância das fontes de emissão, o que torna o seu ponto de origem indefinido;
- os gases precursores do ozônio incluem os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e compostos orgânicos voláteis (COVs), que podem ser emitidos por diferentes fontes, tornando ainda mais imprecisa a definição do ponto de origem do ozônio formado;
- no processo fotoquímico, ocorrem reações químicas que geram ozônio, mas que também, em alguma medida, consomem ozônio, o que torna indefinida a extensão do alcance deste poluente;

- o transporte do ozônio, como de outros poluentes atmosféricos, está sujeito às complexidades dos fatores meteorológicos e à dinâmica de mistura, devida aos movimentos das camadas atmosféricas.

O primeiro passo para avaliar a área de representatividade consiste, idealmente, na comparação de valores de concentração medidos em uma dada estação com a concentração medida ou estimada em outro local de interesse, por três anos. Para estimar a qualidade do ar em determinado local, podem-se usar técnicas de modelagem da qualidade do ar ou estimativas baseadas, por exemplo, em dados de emissão e condições de dispersão. Ou ainda, pode-se avaliar a representatividade mediante análises estatísticas de séries temporais de dados de monitoramento<sup>7</sup>.

A avaliação da representatividade baseada em modelagem é bastante complexa e requer disponibilidade de modelos validados para as condições de aplicação, parâmetros de entrada apropriados, como dados de emissão e meteorológicos, além de outros recursos, o que não está disponível no momento.

Considerando-se que a CETESB dispõe de uma ampla rede de monitoramento de ozônio, no processo para avaliação da área de abrangência das estações de monitoramento da qualidade do ar, no que concerne a este poluente, optou-se pela utilização de análises estatísticas, além de informações de estudos científicos, encontrados na literatura<sup>4,5,7,8</sup>, uma vez que a utilização de dados reais de monitoramento é desejável, por refletir a situação efetivamente observada.

A adoção de ferramentas estatísticas tem por objetivo permitir uma análise englobando todo o universo de dados.

Dentre diversas ferramentas estatísticas, algumas mais usuais, como o cálculo dos coeficientes de divergência (COD) e coeficientes de correlação (r), foram utilizadas pela CETESB para avaliar se as informações fornecidas por duas estações são similares, no que diz respeito às concentrações de ozônio. O atendimento de critérios de similaridade ao longo de toda a série de dados é um indicativo da homogeneidade do ar entre os dois locais.

Comparações entre resultados obtidos simultaneamente em pares de monitores, mediante cálculo de coeficientes de divergência e de correlação, são técnicas adotadas também pela EPA<sup>5</sup> e pela União Europeia<sup>7</sup> para avaliar a variabilidade entre medidas e classificar as estações de monitoramento.

- O coeficiente de correlação (r), que pode variar entre 0 e 1 em módulo, mostra que há tendência de comportamento semelhante quando se aproxima de 1. É necessária uma forte correlação para comprovação de similaridade entre dois locais, mas isso não implica similaridade de valores e, portanto, não é suficiente como indicativo de que duas estações representam o mesmo ar. É definido como:

$$r(x_j, x_k) = \frac{\sum_{i=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_j)(x_{ik} - \bar{x}_k)}{\sqrt{\sum_{i=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_j)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^p (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}}$$

onde,  $x_{ij}$  e  $x_{ik}$  representam, no caso em questão, as máximas médias de 8 horas diárias, nas estações  $j$  e  $k$ , e  $p$  é o número de observações pareadas sendo,  $\bar{x}_j$  e  $\bar{x}_k$ , as médias de todo o conjunto de dados medidos nas estações  $j$  e  $k$ , respectivamente.

- O Coeficiente de divergência (COD) é definido como:

$$CD_{jk} = \sqrt{\frac{1 \sum_{i=1}^p (x_{ij} - x_{ik})^2}{p \sum_{i=1}^p (x_{ij} + x_{ik})^2}}$$

onde,  $x_{ij}$  e  $x_{ik}$  representam, no caso em questão, as máximas médias de 8 horas diárias, nas estações  $j$  e  $k$ , e  $p$  é o número de observações pareadas. Um valor de COD baixo indica pequenas diferenças entre as concentrações medidas em ambas as estações do par. Valores próximos de 1 significam grande disparidade entre as concentrações de poluentes.

Os coeficientes de correlação ( $r$ ) e de divergência (COD) fornecem diferentes tipos de informação em relação à distribuição espacial dos poluentes. O coeficiente de correlação mostra como os níveis de concentração de um dado poluente variam ao longo do tempo, em diferentes locais, porém não diz se os níveis absolutos de concentração são similares. Por exemplo, um monitor que consistentemente apresentasse valores exatamente iguais ao dobro dos medidos em outro monitor, registraria concentrações absolutas diferentes, porém com coeficiente de correlação igual a 1. Por outro lado, é possível que dois monitores que medem níveis absolutos de concentração similares apresentem uma baixa correlação. Assim, embora os coeficientes de correlação sejam comumente usados para avaliar a uniformidade de concentrações de poluentes, este parâmetro não é o mais adequado para esta finalidade, pois avalia a similaridade da variação ao longo do tempo, mas não mostra uma forte relação com a homogeneidade espacial das concentrações dos poluentes<sup>9</sup>.

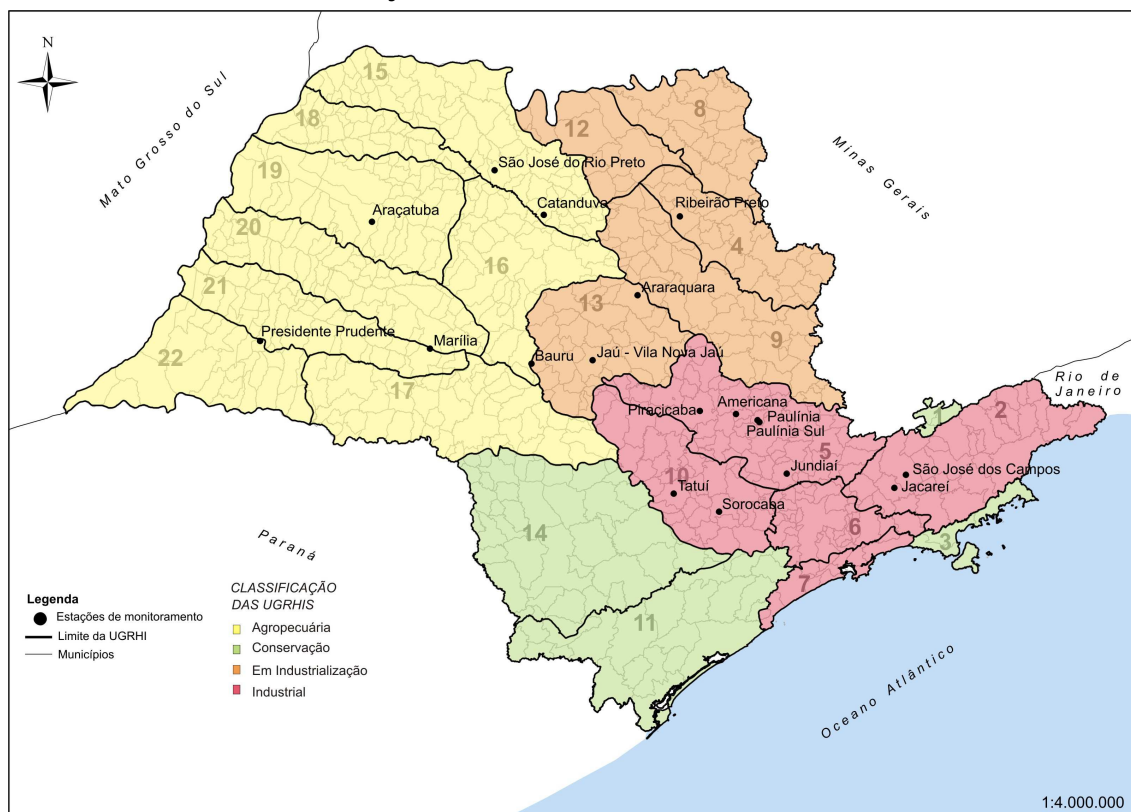
Neste estudo, ao considerarem-se os coeficientes de correlação (como as concentrações variam ao longo do tempo) e os coeficientes de divergência (relação entre os valores absolutos de concentração) para pares de monitores, incorporaram-se ambas as variações, temporal e espacial, à análise. Estes dois parâmetros foram usados nos estudos realizados nos EUA, pela EPA<sup>5</sup> e na União Europeia<sup>7</sup> com o objetivo de investigar a variabilidade entre cidades, no que diz respeito ao comportamento das concentrações de ozônio.

A base de dados utilizada para este estudo correspondeu a todas as máximas diárias das médias de 8h de ozônio, considerando que os padrões estabelecidos no Decreto Estadual N° 59.113/2014 para ozônio correspondem ao período de 8h. Foram utilizadas medidas das estações de monitoramento localizadas no Interior do Estado de São Paulo, nos anos de 2010, 2011 e 2012. Para as análises estatísticas foram utilizados os dados medidos simultaneamente em pares de estações distantes até 100 km uma da outra.

Ao utilizar três anos de dados, tem-se por objetivo tornar mais robusto o resultado da análise. Quanto maior a quantidade de dados utilizada, menor a possibilidade de “falso positivo”, ou seja, uma aparente similaridade devida na verdade a fatores aleatórios ou a influência externa (por exemplo, variações nas condições meteorológicas de curto prazo, que podem influenciar os perfis de concentração durante um determinado período ou em determinado local). Assim, deve-se assegurar que a análise estatística foi feita considerando-se uma série mais longa de dados, tendo-se observado os critérios de validação dos resultados. A utilização de três anos de dados também corresponde ao período de dados utilizado para a classificação das sub-regiões, conforme Decreto Estadual Nº 59.113/2013.

A seguir é apresentado uma mapa com a localização das estações de qualidade do ar da CETESB que medem ozônio do Estado de São Paulo, cujos dados foram utilizados neste estudo.

**Mapa 1 – Localização das estações de monitoramento de ozônio do Estado de São Paulo, cujos dados foram utilizados neste estudo.**



Para avaliar as similaridades dos níveis de ozônio observados em diferentes estações de monitoramento e verificar a influência da distância entre elas, foram estudados os pares de estações localizadas no Interior do Estado de São Paulo, calculando-se os coeficientes de divergência (COD) e de correlação (r). Os resultados foram comparados, conforme se apresenta a seguir.

#### 4 RESULTADOS

As matrizes a seguir apresentam os pares de estações e respectivas distâncias, calculadas a partir das coordenadas geográficas das estações de monitoramento, além de valores dos parâmetros estatísticos usados para avaliar a homogeneidade dos dados: coeficiente de divergência (COD) e coeficiente de correlação (r).

Na tabela 1 são mostradas as distâncias entre estações. Os pares de estações cujas distâncias entre uma e outra são inferiores a 100 km estão assinalados em verde. As intensidades das cores indicam a magnitude das distâncias (verde escuro para estações distantes até 35 km e verde claro para estações entre 70 e 100 km).

Tabela 1 – Distâncias entre estações

UGRHI	UGRHI	2	2	4	5	5	5	5	5	10	10	13	13	13	15	15	19	21	22
	Distâncias	Jacarei	SJCampos	Rib Preto	Americana	Jundiai	Paulínia	Paulínia Sul	Piracicaba	Sorocaba	Tatui	Araraquara	Bauru	Jauú	Catanduva	SJRio Preto	Araçatuba	Marília	PPrudente
2	Jacarei		15	305	154	96	135	132	184	156	195	283	338	289	392	450	517	428	575
2	São José dos Campos			302	159	105	139	137	190	168	206	285	345	294	393	451	521	435	582
4	Ribeirão Preto				181	245	192	194	172	263	244	79	185	148	120	169	272	250	387
5	Americana					69	20	22	39	87	89	136	186	135	244	303	363	276	425
5	Jundiai						53	51	94	68	101	205	245	198	313	372	428	334	480
5	Paulínia							46	52	87	99	153	206	155	262	320	383	296	445
5	Paulínia Sul								54	87	99	155	208	157	264	323	385	298	447
5	Piracicaba									90	77	116	154	105	221	279	334	245	393
10	Sorocaba										43	204	211	174	304	361	399	293	432
10	Tatui											178	170	138	271	326	358	251	389
13	Araraquara												112	69	109	168	243	189	336
13	Bauru													54	132	174	188	91	241
13	Jauú														135	189	230	144	294
15	Catanduva															99	152	155	274
15	São José do Rio Preto																117	167	256
19	Araçatuba																	123	145
21	Marília																		150
22	Presidente Prudente																		

A tabela 2 apresenta os coeficientes de divergência (CODs). Os pares de estações cujos coeficientes de divergência são menores ou iguais a 0,15 estão assinalados em verde.

Tabela 2 – Coeficientes de divergência (CODs)

UGRHI	UGRHI	2	2	4	5	5	5	5	5	10	10	13	13	13	15	15	19	21	22
	COEF. DIVERGÊNCIA	Jacarei	SJCampos	Rib Preto	Americana	Jundiai	Paulínia	Paulínia Sul	Piracicaba	Sorocaba	Tatui	Araraquara	Bauru	Jauú	Catanduva	SJRio Preto	Araçatuba	Marília	PPrudente
2	Jacarei		0,15	0,20	0,19	0,16	0,22	0,18	0,18	0,16	0,16	0,18	0,16	0,17	0,20	0,22	0,20	0,17	0,19
2	São José dos Campos			0,23	0,20	0,17	0,20	0,19	0,20	0,17	0,16	0,19	0,18	0,19	0,22	0,24	0,21	0,18	0,20
4	Ribeirão Preto				0,18	0,21	0,24	0,21	0,21	0,21	0,20	0,12	0,15	0,17	0,12	0,13	0,16	0,16	0,17
5	Americana					0,14	0,18	0,13	0,12	0,17	0,17	0,13	0,14	0,14	0,17	0,19	0,17	0,16	0,18
5	Jundiai						0,18	0,14	0,16	0,16	0,17	0,17	0,16	0,17	0,20	0,22	0,20	0,17	0,20
5	Paulínia							0,12	0,16	0,20	0,21	0,16	0,19	0,15	0,21	0,22	0,17	0,17	0,21
5	Paulínia Sul								0,13	0,17	0,19	0,14	0,15	0,14	0,18	0,19	0,17	0,15	0,19
5	Piracicaba									0,15	0,16	0,14	0,14	0,12	0,17	0,19	0,17	0,15	0,18
10	Sorocaba										0,12	0,17	0,14	0,15	0,19	0,21	0,18	0,15	0,17
10	Tatui											0,16	0,13	0,14	0,20	0,22	0,17	0,14	0,14
13	Araraquara												0,10	0,10	0,10	0,12	0,11	0,11	0,14
13	Bauru													0,09	0,12	0,15	0,11	0,08	0,10
13	Jauú														0,14	0,15	0,11	0,09	0,13
15	Catanduva															0,08	0,13	0,13	0,15
15	São José do Rio Preto																0,14	0,15	0,17
19	Araçatuba																	0,10	0,12
21	Marília																		0,09
22	Presidente Prudente																		

A tabela 3 apresenta os coeficientes de correlação (r). Os pares de estações com coeficientes de correlação maiores que 0,75 estão assinalados em verde.

Tabela 3 – Coeficientes de correlação (r)

UGRHI	UGRHI	2	2	4	5	5	5	5	5	10	10	13	13	13	15	15	19	21	22
UGRHI	Correlação	Jacarei	SI Campos	Rib Preto	Americana	Jundiaí	Paulínia	Paulínia Sul	Piracicaba	Sorocaba	Tatuí	Araraquara	Bauru	Jau	Catanduva	SI Rio Preto	Araçatuba	Marília	PPudente
	Jacarei		0,78	0,59	0,66	0,77	0,71	0,69	0,68	0,72	0,75	0,64	0,70	0,69	0,57	0,48	0,52	0,63	0,61
2	São José dos Campos			0,45	0,60	0,70	0,65	0,64	0,55	0,64	0,68	0,52	0,58	0,56	0,41	0,29	0,40	0,54	0,51
4	Ribeirão Preto				0,75	0,62	0,75	0,70	0,66	0,50	0,56	0,90	0,77	0,75	0,85	0,82	0,80	0,72	0,71
5	Americana					0,82	0,87	0,88	0,89	0,66	0,69	0,83	0,82	0,82	0,72	0,65	0,71	0,74	0,70
5	Jundiaí						0,83	0,83	0,76	0,72	0,74	0,70	0,75	0,71	0,59	0,50	0,60	0,68	0,63
5	Paulínia							0,94	0,79	0,64	0,63	0,81	0,80	0,78	0,74	0,65	0,67	0,76	0,67
5	Paulínia Sul								0,83	0,65	0,62	0,78	0,78	0,78	0,72	0,66	0,64	0,73	0,65
5	Piracicaba									0,75	0,74	0,79	0,82	0,86	0,71	0,65	0,67	0,76	0,70
10	Sorocaba										0,86	0,60	0,74	0,72	0,51	0,40	0,55	0,68	0,66
10	Tatuí											0,65	0,78	0,75	0,55	0,46	0,61	0,73	0,75
13	Araraquara												0,87	0,86	0,87	0,82	0,83	0,80	0,77
13	Bauru													0,92	0,78	0,71	0,85	0,92	0,87
13	Jau														0,78	0,73	0,82	0,88	0,82
15	Catanduva															0,92	0,82	0,78	0,72
15	São José do Rio Preto																0,81	0,70	0,66
19	Araçatuba																	0,85	0,86
21	Marília																		0,91
22	Presidente Prudente																		

A tabela 4 apresenta os pares de estações ordenados em ordem crescente de distâncias e os resultados das análises estatísticas usadas para avaliar a área de abrangência do monitoramento. As distâncias entre estações de monitoramento, em km, e os valores dos parâmetros estatísticos COD e R foram calculados a partir das máximas diárias das médias de 8h de ozônio, medidas em 2010, 2011 e 2012, para os pares de estações distantes até 100 km uma da outra.

Tabela 4 - Distâncias entre as estações, COD e r

ESTAÇÕES		Distância (km)	COD	r
<b>Paulínia Sul</b>	<b>Paulínia</b>	<b>2</b>	<b>0,12</b>	<b>0,94</b>
<b>Jacareí</b>	<b>São José dos Campos</b>	<b>15</b>	<b>0,15</b>	<b>0,78</b>
Paulínia	Americana	20	0,18	<b>0,87</b>
<b>Paulínia Sul</b>	<b>Americana</b>	<b>22</b>	<b>0,13</b>	<b>0,88</b>
<b>Americana</b>	<b>Piracicaba</b>	<b>32</b>	<b>0,12</b>	<b>0,89</b>
<b>Sorocaba</b>	<b>Tatuí</b>	<b>43</b>	<b>0,12</b>	<b>0,86</b>
<b>Jundiaí</b>	<b>Paulínia Sul</b>	<b>51</b>	<b>0,14</b>	<b>0,83</b>
Paulínia	Piracicaba	52	0,16	<b>0,79</b>
<b>Bauru</b>	<b>Jaú</b>	<b>54</b>	<b>0,09</b>	<b>0,92</b>
<b>Paulínia Sul</b>	<b>Piracicaba</b>	<b>54</b>	<b>0,13</b>	<b>0,83</b>
<b>São José do Rio Preto</b>	<b>Catanduva</b>	<b>59</b>	<b>0,08</b>	<b>0,92</b>
<b>Araraquara</b>	<b>Jaú</b>	<b>69</b>	<b>0,10</b>	<b>0,86</b>
<b>Americana</b>	<b>Jundiaí</b>	<b>69</b>	<b>0,14</b>	<b>0,82</b>
Jundiaí	Sorocaba	69	0,16	0,72
Piracicaba	Tatuí	77	0,16	0,74
<b>Ribeirão Preto</b>	<b>Araraquara</b>	<b>79</b>	<b>0,12</b>	<b>0,90</b>
Paulínia Sul	Sorocaba	87	0,17	0,65
Americana	Sorocaba	87	0,17	0,66
Americana	Tatuí	89	0,17	0,69
Piracicaba	Sorocaba	90	<b>0,15</b>	0,75
<b>Bauru</b>	<b>Marília</b>	<b>91</b>	<b>0,08</b>	<b>0,92</b>
Piracicaba	Jundiaí	94	0,16	<b>0,76</b>
Jacareí	Jundiaí	96	0,16	<b>0,77</b>
Paulínia	Tatuí	98	0,21	0,63



## 5 DISCUSSÃO

Os valores dos parâmetros estatísticos expressam quão comparáveis são as concentrações medidas em uma estação com as medidas em outro local, considerando-se a série temporal de dados, entretanto, os valores só podem ser considerados representativos se:

- os parâmetros estatísticos, calculados para três anos de dados, pelo menos, atenderem aos limites estabelecidos;
- a estação de monitoramento e o local de interesse estiverem sujeitos a fontes de emissão e condições de dispersão similares. Diferenças significativas de topografia, que exerce influência na dinâmica de mistura das camadas atmosféricas, de fontes de emissão de poluentes, que podem interferir no consumo ou formação do ozônio (por exemplo, fontes de emissão de NOx e VOCs num círculo de aproximadamente 50 a 100 km<sup>7</sup> e proximidade de importantes vias de tráfego), entre outros fatores, podem interferir nos resultados.

Os valores limites dos parâmetros estatísticos utilizados para avaliar a similaridade dos dados foram  $r \geq 0,80$  e  $COD \leq 0,15$ . Estes limites foram determinados para as faixas de concentração típicas da rede de monitoramento da CETESB, levando-se em conta que devem ser de tal ordem que permitam estabelecer uma distinção clara entre áreas com diferentes níveis de poluição. O limite de  $COD \leq 0,15$  também foi adotado pelos EUA<sup>5</sup> e Europa<sup>7</sup>.

Pares de estações que atendem a estas condições estão destacados em negrito na Tabela 1. Observa-se, de maneira geral, que os pares de estações situadas a distâncias menores que 70 km uma da outra tendem a apresentar valores de COD menores e melhor correlação, indicando similaridade da série de dados. Estes resultados corroboram a hipótese de que os dados medidos em cada uma das estações do par são representativos, pelo menos, até um ponto intermediário, correspondente, aproximadamente, a um raio de 35 km. Nos casos de estações situadas a mais de 70 km uma da outra, apenas 2 pares atendem aos 2 critérios simultaneamente: Ribeirão Preto - Araraquara (a 79 km) e Bauru – Marília (a 91 km) sugerindo que em algumas condições a similaridade entre as estações pode superar a distância de 70 km.

Visando ilustrar a conclusão acima, pode-se tomar como exemplo o par de estações Paulínia Sul – Piracicaba, distantes uma da outra 54 km, cujos parâmetros estatísticos COD e r foram 0,13 e 0,83, respectivamente. Segundo a hipótese levantada, os resultados medidos em cada uma destas estações são representativos, pelo menos, até um ponto intermediário entre elas. Assim, uma estação relativamente alinhada ao eixo de ligação entre as duas estações do par Paulínia Sul – Piracicaba deveria apresentar resultados similares a Paulínia Sul e a Piracicaba. É o que se verifica quando se avaliam os resultados de Americana, distante 34 km de Paulínia Sul e 20 km de Piracicaba, cujos coeficientes de divergência e correlação são 0,15/0,88 para Americana e Paulínia Sul e 0,12/0,89 para Americana e Piracicaba.

Essas constatações indicam que a hipótese de considerar a abrangência de uma estação de monitoramento para o poluente ozônio como sendo um raio de 30 km é plausível.





## 6. CONCLUSÃO

Os critérios para definição das sub-regiões no que diz respeito ao ozônio, que estabelece o território compreendido pelos municípios que, no todo ou em parte, estejam situados a uma distância de 30 (trinta) km da estação de monitoramento da qualidade do ar, conforme o Decreto Estadual Nº 59.113, de 23/04/2013, foram validados mediante análises estatísticas de dados de monitoramento disponíveis em várias estações que cobrem uma extensa área do Estado de São Paulo.

Embora não estejam disponíveis ferramentas precisas para se determinar a abrangência regional de cada estação de monitoramento de qualidade do ar para o poluente ozônio, verificou-se, a partir da análise estatística dos dados de monitoramento da CETESB, que duas estações situadas até cerca de 70 km de distância apresentam similaridades de comportamento para os níveis de ozônio. Isto sugere que a adoção do critério de abrangência para a classificação da qualidade do ar para o poluente ozônio no regulamento vigente, que considera a distância de 30 km a partir de cada estação, é adequado.

Desta forma, recomenda-se a manutenção da redação do item 1 do § 3º do artigo 3º, do referido Decreto.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB. *Estudo do Comportamento do Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo*. 2000. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>.
2. WHO - World health Organization. *Air Quality Guidelines - Global Update 2005*. 2005.
3. USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. *Air Quality Criteria for Ozone and related Photochemical Oxidants*. v.3, July 1996. EPA/600/p-93/004aF.
4. Rudolph B. Husar and Wandrille P. Renard. *Ozone as a Function of Local Wind Speed and Direction: Evidence of Local and regional Transport*. Center of Air Pollution Impact and Trend Analysis (CAPITA), Washington Universe, July 26, 1997.
5. USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. *Integrated Science Assessment for Ozone and Related Photochemical Oxidants*. March 2011 – EPA/600/R-10/076A.
6. WHO - World health Organization. *Environmental Health Criteria 7: Photochemical Oxidants*, Geneva, 1979.
7. Spangl, W., Schneider, J., Moosmann, L., Nagl, C. *Representativeness and classification of air quality monitoring stations*. Umweltbundsamt, Vienna, July 2007. Acesso em julho/2013. Disponível em: [http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/report\\_uba.pdf](http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/report_uba.pdf).
8. USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. *Integrated Science Assessment for Ozone and related Photochemical Oxidants (Final Report)*. National Center for



Environmental Assessment-RTP Division\Office of Research and Development, USEPA\Research Triangle Park, Feb 2013. EPA/600/R-10/076F. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/ncea/isa/recordisplay.cfm?deid=247492>.

9. Bravo M.A, Bell M.L. *Spatial heterogeneity of PM<sub>10</sub> and O<sub>3</sub> in Sao Paulo, Brazil, and implications for human health studies.* *Journal of the Air and Waste Management Association*, 61.1 (2011): 69-77. DOI: 10.3155-1047-3289.61.1.69.

## **8. EQUIPE DE TRABALHO**

Met. Clarice Aico Muramoto (EQQM – Setor de Meteorologia)

Quím. Cristiane F. Fernandes Lopes (EQQA – Setor de Amostragem e Análise do Ar)

Tec. Elet. Daniel Silveira Lopes (EQQT – Setor de Telemetria)

Met. Dirce Maria Pellegatti Franco (EQQM – Setor de Meteorologia)

Quím. Jesuíno Romano (EQQA – Setor de Amostragem e Análise do Ar)

Quím. Maria Cristina N. de Oliveira (EQQA – Setor de Amostragem e Análise do Ar)

Quím. Maria Lúcia Gonçalves Guardani (EQQT – Setor de Telemetria)

Met. Ricardo Anazia (EQQM – Setor de Meteorologia)

Tec. Adm. Roseli Sachi Arroio (EQQM – Setor de Meteorologia)

Fís. Thiago de Russi Colella (EQQM – Setor de Meteorologia)