

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

ARTHUR DIAS FREITAS

**FORMALDEÍDO NA ATMOSFERA URBANA E FLORESTAL:
DADOS DE SATÉLITE PARA O ESTADO DE SÃO PAULO**

SÃO PAULO - SP
2022

ARTHUR DIAS FREITAS

**FORMALDEÍDO NA ATMOSFERA URBANA E FLORESTAL:
DADOS DE SATÉLITE PARA O ESTADO DE SÃO PAULO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Versão Corrigida. O original encontra-se disponível na Unidade.

Área de concentração: Meteorologia

Orientadora: Profa. Dra. Adalgiza Fornaro

**SÃO PAULO - SP
2022**

Para André e Hugo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Jeová Deus, meu refúgio e minha força (Salmo 46:1).

Aos meus pais, Reginaldo e Carmen, pelo apoio emocional, incentivo e por acreditarem em mim.

Aos meus irmãos, André e Hugo, meus melhores amigos e parceiros em projetos paralelos. Um dia ainda vamos lançar aquele jogo!

Devo muito à minha orientadora, Profa. Dra. Adalgiza Fornaro, por sua paciência, disponibilidade e dedicação ao projeto de pesquisa e ao meu desenvolvimento profissional.

Aos membros do meu grupo de pesquisa, Tailine, Natanael, Monique e Vitória. Nossas reuniões semanais contribuíram muito para aprimorar este trabalho.

Sou grato à Profa. Dra. Rachel Albrecht e à doutoranda Camila Lopes, que me ajudaram muito com a programação em R. Podem me cobrar uma pizza!

Aos meus amigos de graduação em Uberlândia, cuja amizade resiste ao tempo e à distância.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro dedicado a este trabalho.

E, por fim, agradeço ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, sua estrutura, funcionários e corpo docente, pela elevada qualidade do ensino oferecido.

“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser descoberta.”

— *Carl Sagan*

RESUMO

FREITAS, A. D. **Formaldeído na atmosfera urbana e florestal: dados de satélite para o estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Meteorologia). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

O formaldeído (HCHO) é um produto comum da oxidação atmosférica de compostos orgânicos voláteis (COV), mas também apresenta fontes de emissão direta, antropogênicas, biogênicas e pirogênicas. Seu tempo de residência na atmosfera é de poucas horas, qualificando-o como um bom traçador dos COV que lhe deram origem e dos produtos provenientes da sua fotólise, oxidação ou deposição úmida, sobretudo ozônio troposférico. O HCHO na atmosfera vem sendo monitorado de forma remota por satélites desde a década de 1970, porém, ainda não existiam estudos que avaliassem as colunas monitoradas sobre o estado de São Paulo. Este trabalho teve como objetivo utilizar as colunas atmosféricas de formaldeído, registradas no ano de 2020 pelo espectrômetro TROPOMI, a bordo do satélite Sentinel-5P, para estudar como as suas concentrações em áreas urbanas e florestais do estado de São Paulo se relacionaram com as condições meteorológicas, ocorrência de focos de queimadas e concentrações de ozônio troposférico. Foram avaliadas 19 áreas específicas em quatro regiões: duas áreas de Mata Atlântica preservadas (PEMD e PETAR); um cultivo de cana-de-açúcar (NERG); e a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), incluindo áreas densamente urbanizadas e uma terceira área de Mata Atlântica preservada, próxima à megacidade (Reserva do Morro Grande). Um total de 3.677 dados validados foram analisados, correspondendo a uma média de 193 dias de passagem do Sentinel-5P para cada área. Também foi avaliada a diferença estatística entre as concentrações médias identificadas na Região Metropolitana de São Paulo ($12,2 \pm 7,30 \times 10^{15}$ moléculas/cm²) e nas outras três regiões de interesse no interior do estado ($9,49 \pm 6,38 \times 10^{15}$ moléculas/cm²). Uma metodologia para estimativa da concentração de HCHO em superfície a partir das colunas atmosféricas foi proposta, possibilitando a comparação dos resultados com estudos realizados com instrumentos em superfície. Estudos de caso com dias selecionados de 2020 mostraram que as queimadas no interior do estado se relacionaram com os episódios

de máxima densidade das colunas de formaldeído. As concentrações desse constituinte nas áreas urbanas foram maiores nos dias de semana, com maior circulação de automóveis nas ruas. Os resultados apresentaram significativa sazonalidade, com maiores concentrações durante o inverno e menores concentrações durante o verão, períodos de seca e chuva, respectivamente.

Palavras-chave: HCHO; megacidade; ozônio troposférico; queimadas; TROPOMI.

ABSTRACT

FREITAS, A. D. **Formaldehyde in urban and forest atmosphere: satellite data for the state of São Paulo**. Dissertation (Master's degree in Meteorology). Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences, University of São Paulo, São Paulo, 2022.

Formaldehyde (HCHO) is a common product in the atmospheric oxidation of volatile organic compounds (VOC), but it also has anthropogenic, biogenic and pyrogenic direct emission sources. Its lifetime in the atmosphere is a few hours, qualifying it as a good tracer for the VOC that gave rise to it and for the products resulting from its photolysis, oxidation or wet deposition, especially tropospheric ozone. HCHO in the atmosphere has been remotely monitored by satellites since the 1970s, however, there were still no studies that assessed the monitored columns over the state of São Paulo. This work aimed to use atmospheric formaldehyde columns, recorded in 2020 by the TROPOMI spectrometer, aboard the Sentinel-5P satellite, to study how their concentrations in urban and forest areas of the state of São Paulo were related to meteorological conditions, wildfire outbreaks and tropospheric ozone concentrations. Were evaluated 19 specific areas from four regions: two Atlantic forest areas (PEMD and PETAR); one sugarcane cultivation (NERG); and the Metropolitan Area of São Paulo (RMSP), including densely urbanized areas and a third preserved Atlantic forest near the megacity (Morro Grande reserve). A total of 3,677 validated data were analysed, corresponding to an average of 193 days of Sentinel-5P passage for each area. The statistical difference between the concentrations identified in the Metropolitan Area of São Paulo ($12.2 \pm 7.30 \times 10^{15}$ molecules/cm²) and in the three other areas of interest within the state ($9.49 \pm 6.38 \times 10^{15}$ molecules/cm²) was also evaluated. A methodology for estimating the HCHO concentration on the surface from the atmospheric columns was proposed, allowing the comparison of results with studies carried out with instruments on the surface. Case studies with selected days of 2020 showed that wildfires in the interior of the state were related to episodes of maximum density of formaldehyde columns. The concentrations of this constituent in urban areas were higher on weekdays, with greater circulation of cars on the streets. The

results showed significant seasonality, with higher concentrations during the winter and lower concentrations during the summer, dry and rainy periods, respectively.

Keywords: HCHO; megacity; TROPOMI; tropospheric ozone; wildfire.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Razão de mistura dos gases permanentes N ₂ , O ₂ , Ar e He indicando a transição entre a homosfera (< 80 km) e a heterosfera (> 80 km).....	20
Figura 2 — Exemplos de poluentes primários e secundários e algumas de suas fontes.	22
Figura 3 — Estruturas de alguns compostos orgânicos voláteis encontrados na atmosfera.	24
Figura 4 — Produção de formaldeído a partir do metano. A reação representada pela linha tracejada é a menos importante e M representa um componente atmosférico que não participa da reação.	25
Figura 5 — Efeitos à saúde provocados pela exposição ao formaldeído. NMR é a sigla para Nível Mínimo de Risco.....	29
Figura 6 — Representação do experimento de Isaac Newton.....	30
Figura 7 — Espectro de absorção do Sol, acima, seguido por espectros de emissão de onze elementos químicos, obtidos em laboratório.....	32
Figura 8 — Espectros contínuo, de emissão e de absorção, como descritos pelas três leis de Kirchhoff para a espectroscopia.	33
Figura 9 — Espectro de absorção da radiação ultravioleta pelo formaldeído.....	35
Figura 10 — Representação de uma coluna vertical da atmosfera sobre o mapa dos Estados Unidos.	36
Figura 11 — Representação da <i>Slanted Column Density</i> (SCD), em azul; e da <i>Vertical Column Density</i> (VCD), em vermelho. Os ângulos identificados são: ângulo azimutal (φ), ângulo azimutal solar (φ_0), ângulo zenital (θ) e ângulo zenital solar (θ_0).	37
Figura 12 — Primeira foto da Terra transmitida na TV, tirada pelo satélite meteorológico TIROS-1.	39
Figura 13 — Órbitas geoestacionárias (GEO) e órbitas baixas (LEO).	41
Figura 14 — Colunas verticais de HCHO (a) e fluxo mensal de emissão de isopreno (b) para o mês de julho de 1996 sobre a América do Norte.	43

Figura 15 — Número de focos de queimadas (a) e colunas verticais de HCHO, separadas em mapas com dados de todos os dias (b) e com dados de apenas dias sem registros de queimadas (c).....	44
Figura 16 — Colunas atmosféricas de HCHO (a) e produção de HCHO por fontes antropogênicas (b), biogênicas (c) e pirogênicas (d) sobre a China no período de maio a setembro, de 2005 a 2016.	45
Figura 17 — Regiões em que as colunas de HCHO ficaram mais e menos concentradas no intervalo de 2005 a 2016 (a) e produção anual de HCHO por precursores de fontes antropogênicas e pirogênicas (b).	46
Figura 18 — Biomas do estado de São Paulo e cobertura vegetal remanescente.	48
Figura 19 — Área plantada com cana-de-açúcar no estado de São Paulo entre os anos de 2010 e 2011.	50
Figura 20 — Evolução da frota veicular e das taxas de emissão de RCHO e HC no estado de São Paulo.	54
Figura 21 — As sete famílias de satélites que compõem o programa Copernicus, com os objetivos, período de revisita e data de lançamento de cada uma.	57
Figura 22 — Sentinel-5 Precursor (à esquerda) e TROPOMI (à direita). Os componentes identificados são: [1] módulo UVN (bandas 1 e 2); [2] unidade de calibração; [3] módulos UVN de detecção eletrônica (bandas 3 a 6); [4] módulo SWIR (bandas 7 e 8); [5] SWIR-FEE, que comanda o módulo SWIR; [6] estrutura de suporte do telescópio; [7] unidade de barramento térmico; [8] campo de visão no nadir; [9] campo de visão solar.....	59
Figura 23 — Esquema simplificado da obtenção das colunas de HCHO.	60
Figura 24 — Localização das quatro áreas de interesse no estado de São Paulo.....	61
Figura 25 — Localização das regiões de 0,1° x 0,1° delimitadas sobre o PEMD.....	63
Figura 26 — Localização das regiões de 0,1° x 0,1° delimitadas sobre o PETAR.	64
Figura 27 — Localização das regiões de 0,1° x 0,1° delimitadas sobre o NERG.	65
Figura 28 — Localização das regiões de 0,1° x 0,1° delimitadas sobre a RMSP.....	66
Figura 29 — Médias mensais da altura da camada limite planetária na RMSP.....	76
Figura 30 — Relação entre a precipitação mensal e o número de dias com colunas válidas registradas pelo TROPOMI em cada janela de análise da RMSP.....	78

Figura 31 — Relação entre a precipitação mensal e o número de dias com colunas válidas registradas pelo TROPOMI em cada janela de análise do PEMD.	80
Figura 32 — Relação entre a precipitação mensal e o número de dias com colunas válidas registradas pelo TROPOMI em cada janela de análise do PETAR.....	81
Figura 33 — Relação entre a precipitação mensal e o número de dias com colunas válidas registradas pelo TROPOMI em cada janela de análise do NERG.	83
Figura 34 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas de Barueri, Osasco, Campo Limpo e Mirante de Santana ao longo do ano de 2020.	90
Figura 35 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas de Parque CienTec, Aeroporto de Guarulhos, Zona Leste e Mauá ao longo do ano de 2020.	91
Figura 36 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas 1 e 2 da reserva Morro Grande ao longo do ano de 2020.....	92
Figura 37 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas 1, 2 e 3 do Parque Estadual do Morro do Diabo (PEMD) ao longo do ano de 2020.	93
Figura 38 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas 1, 2 e 3 do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR) ao longo do ano de 2020.	94
Figura 39 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas 1, 2 e 3 do Norte do Estado/Rio Grande (NERG) ao longo do ano de 2020.....	95
Figura 40 — Localização dos focos ativos de queimadas em São Paulo em setembro de 2020 (à esquerda) e em outubro de 2020 (à direita).	99
Figura 41 — Colunas de formaldeído e focos de queimadas para os dias 12 de setembro (acima) e 13 de setembro (abaixo).	101
Figura 42 — Colunas de formaldeído e focos de queimadas para os dias 4 de outubro (acima) e 5 de outubro (abaixo).....	101
Figura 43 — Retrotrajetória de massas de ar até o NERG às 17:00h UTC dos dias 12 e 13 de setembro de 2020.	102
Figura 44 — Colunas de formaldeído registradas no dia 28 de setembro de 2020.....	103

Figura 45 — Retrotrajetória de massas de ar até o PEMD às 17:00h UTC do dia 28 de setembro de 2020.....	103
Figura 46 — Focos de queimadas no Paraguai para o dia 28 de setembro de 2020. ...	104
Figura 47 — Colunas de formaldeído registradas no dia 12 de março de 2020.	105
Figura 48 — Colunas de formaldeído registradas nos dias 5, 6 e 7 de outubro de 2020.	106
Figura 49 — Médias das concentrações de ozônio (12:00h – 16:00h), em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, em dez estações da CETESB para setembro de 2020.	109
Figura 50 — Médias das concentrações de ozônio (12:00h – 16:00h), em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, em dez estações da CETESB para outubro de 2020.	110
Figura 51 — Dados diários de razão de mistura do ozônio (CETESB, média 12:00h – 16:00h), do formaldeído (TROPOMI) e de precipitação (INMET), sobre a janela de análise de Mirante de Santana, em setembro e outubro de 2020.....	111
Figura 52 — Correlação entre HCHO e O_3 (a), HCHO e temperatura média do ar (b) e O_3 e temperatura média o ar (c) durante setembro e outubro de 2020.	112
Figura 53 — Correlação entre HCHO e O_3 (a), HCHO e temperatura média do ar (b) e O_3 e temperatura média o ar (c) durante todo o ano de 2020.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Tipo de interação associado a cada comprimento de onda do espectro eletromagnético.	33
Tabela 2 — Histórico de instrumentos a bordo de satélites utilizados para monitorar a composição atmosférica, incluindo o HCHO.	40
Tabela 3 — Emissão de COV e produção de HCHO sobre a América do Norte no verão.	42
Tabela 4 — Dez principais produtos do setor agropecuário no estado de São Paulo em 2020.	48
Tabela 5 — Estimativas de emissão dos principais poluentes de fontes fixas e móveis na RMSP.	51
Tabela 6 — Limites máximos de emissão de RCHO e de HC de acordo com as fases do PROCONVE.	53
Tabela 7 — Principais características dos quatro espectrômetros do TROPOMI.	58
Tabela 8 — Lista de dias de 2020 com arquivos NetCDF corrompidos.	70
Tabela 9 — Precipitação e dias com chuva para cada mês de 2020 registrados nas estações do INMET de Presidente Prudente e de São Miguel Arcanjo.	82
Tabela 10 — Resultados da análise de variância (ANOVA), sendo SQ a sigla para soma de quadrados, GL para graus de liberdade e QM para quadrado médio. Os grupos da ANOVA são as janelas de análise.	84
Tabela 11 — Número de dados, média aritmética e desvio padrão anuais das colunas de HCHO e resultados do teste de Tukey realizado. Locais com letras iguais no teste de Tukey apresentaram concentrações médias de HCHO estatisticamente iguais.	85
Tabela 12 — Médias das colunas de HCHO em cada estação de 2020. O número de colunas registradas em cada estação é apresentado entre parênteses e os valores máximos (em amarelo) e mínimos (em verde) das médias são destacados para cada janela de análise.	86

Tabela 13 — Comparação das concentrações médias de HCHO durante o verão e o inverno no estado de São Paulo (medidas por satélite) e na cidade de Londrina (medidas em superfície).	88
Tabela 14 — Médias mensais das colunas de HCHO, em 10^{-4} mol/m ² . Os valores máximos (em amarelo) e mínimos (em verde) das médias são destacados para cada janela de análise.	96
Tabela 15 — Número mensal de focos ativos de queimadas no estado de São Paulo, no período de 1998 a 2021. Meses com máximos (em vermelho) e mínimos (em amarelo) aparecem destacados.....	98
Tabela 16 — As três colunas de HCHO médias mais concentradas de cada janela de análise e dia de detecção associado. As cores indicam cinco episódios de destaque...	100
Tabela 17 — Médias anuais das colunas de HCHO em moléculas/cm ²	107
Tabela 18 — Lista de estações do QUALAR e janelas de análise associadas.	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMF: *Air Mass Factor* (Fator de Massa de Ar)

BUV: *Backscatter Ultraviolet Spectrometer* (Espectrômetro de Retroespalhamento Ultravioleta)

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CH₃CHO: Acetaldeído

CH₄: Metano

CLP: Camada Limite Planetária

CO: Monóxido de Carbono

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV: Compostos Orgânicos Voláteis

DOAS: *Differential Optical Absorption Spectroscopy* (Espectroscopia de Absorção Óptica Diferencial)

ESA: *European Space Agency* (Agência Espacial Europeia)

ERS-2: *European Remote Sensing Satellite* (Satélite Europeu de Sensoriamento Remoto)

FINN: *Fire Inventory from NCAR* (Inventário de Incêndios do NCAR)

GEO: *Geostationary Orbit* (Órbita Geoestacionária)

GEOS-Chem: *Goddard Earth Observing System – Chemical Model* (Sistema de Observação da Terra do Centro Goddard – Modelo Químico)

GNV: Gás Natural Veicular

GOME: *Global Ozone Monitoring Experiment* (Experimento de Monitoramento Global do Ozônio)

HC: Hidrocarboneto

HCHO: Formaldeído

HO•: Radical Hidroxila

HO₂[•]: Radical Hidroperoxila

HYSPLIT: *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (Trajetória Integrada Híbrida Lagrangiana de Partícula Única)

INMET: Instituto Nacional de Meteorologia

INPE: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LEO: *Low Earth Orbit* (Óbita Baixa da Terra)

MEGAN: *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature* (Modelo de Emissões de Gases e Aerossóis da Natureza)

MEIC: *Multi-resolution Emission Inventory for China* (Inventário de Emissões de Resolução Múltipla para a China)

MODIS: *Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer* (Espectrorradiômetro de Imagem de Resolução Moderada)

NCAR: *National Center for Atmospheric Research* (Centro Nacional de Pesquisa Atmosférica)

NERG: Norte do Estado/Rio Grande

NMVOC: *Non-Methane Volatile Organic Compounds* (Compostos Orgânicos Voláteis Menos o Metano)

NMR: Nível Mínimo de Risco

NOAA: *National Oceanic and Atmospheric Administration* (Administração Nacional Oceânica e Atmosférica)

NO_x (NO + NO₂): Óxidos de Nitrogênio (Óxido Nítrico e Dióxido de Nitrogênio)

O₃: Ozônio

OMI: *Ozone Monitoring Instrument* (Instrumento de Monitoramento de Ozônio)

PEMD: Parque Estadual do Morro do Diabo

PETAR: Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira

ppb: Partes Por Bilhão

ppm: Partes Por Milhão

PROCONVE: Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

PRONAR: Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar

QA: *Quality Assurance* (Garantia de Qualidade)

QUALAR: Qualidade do Ar

RCHO: Aldeídos

RMSP: Região Metropolitana de São Paulo

S5P: Sentinel-5 Precursor

SCD: *Slanted Column Density* (Densidade da Coluna Inclinada)

SCIAMACHY: *Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography* (Espectrômetro de Absorção de Imagem por Varredura para Cartografia Atmosférica)

SWIR: *Shortwave Infrared Module* (Módulo do Infravermelho de Onda Curta)

TIROS: *Television Infrared Observation Satellite* (Satélite de Observação Infravermelha Televisionada)

TROPOMI: *TROPOspheric Monitoring Instrument* (Instrumento de Monitoramento Troposférico)

UVN: *Ultraviolet, Visible and Near-Infrared Module* (Módulo do Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo)

VCD: *Vertical Column Density* (Densidade da Coluna Vertical)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Química atmosférica	20
1.2	Compostos orgânicos voláteis (COV) e formaldeído (HCHO)	23
1.3	Monitoramento de constituintes atmosféricos por satélites	30
2	CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL DO TEMA	38
2.1	O formaldeído monitorado por satélites	38
2.2	O formaldeído no estado de São Paulo	47
3	OBJETIVOS	56
3.1	Objetivo geral	56
3.2	Objetivos específicos	56
4	MATERIAL E MÉTODOS	57
4.1	Programa Copernicus e o TROPOMI	57
4.2	Área de estudo	61
4.3	Obtenção e processamento dos dados	69
4.3.1	Plotagem de mapas	70
4.3.2	Criação de dataframes	73
4.4	Estimativa da concentração em superfície	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1	Número de colunas válidas	78
5.2	Estatísticas anuais e sazonais	84
5.3	Variações diárias das concentrações ao longo do ano	89
5.4	Relação com focos de queimadas no estado	96
5.5	Estudos de caso	99
5.6	Relação com as concentrações de ozônio troposférico	108
6	CONCLUSÃO	116
	REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

1.1 Química atmosférica

A química atmosférica é o ramo da meteorologia que estuda as espécies químicas que constituem a atmosfera da Terra e os fatores que controlam as suas concentrações, como reações entre os próprios constituintes e interações com outros sistemas terrestres, tais como a biosfera, os solos e os oceanos (JACOB, 1999). Essa área de pesquisa busca estudar problemas como chuvas ácidas, poluição atmosférica, depleção da camada de ozônio, “*smog*” fotoquímico e forçamento climático induzido por alterações na composição química da atmosfera. A maior parte dos estudos nessa área se concentram em uma região atmosférica denominada homosfera, em que há predomínio de gases permanentes e que apresenta altitude aproximada de 80 km, compreendendo as três primeiras camadas da atmosfera — de acordo com a classificação tradicional baseada na temperatura: troposfera, estratosfera e mesosfera (HEICKLEN, 1976).

Gases permanentes são aqueles que ocorrem em proporção constante em toda a homosfera, em função da sua baixa reatividade (Figura 1). Eles compõem 99,9% da massa atmosférica seca e são, principalmente: nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), argônio (Ar), neônio (Ne), criptônio (Kr), xenônio (Xe) e hidrogênio (H_2). Em contraponto aos gases permanentes, os chamados componentes variáveis têm sua distribuição atmosférica instável no tempo e no espaço. Os principais componentes variáveis são: vapor d’água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), ozônio (O_3), metano (CH_4), aerossóis e outros gases traço (BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL, 1999).

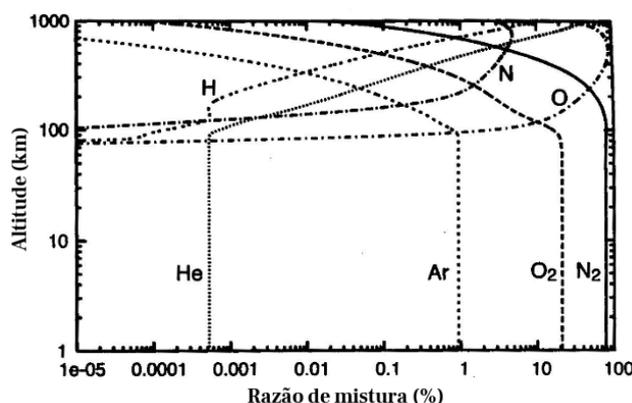


Figura 1 — Razão de mistura dos gases permanentes N_2 , O_2 , Ar e He indicando a transição entre a homosfera (< 80 km) e a heterosfera (> 80 km).

Fonte: Adaptado de Teixeira (2020).

Apesar de terem sua concentração variando no espaço e no tempo, os componentes variáveis apresentam níveis considerados normais para cada localidade. Quando um componente variável atinge concentração elevada o suficiente para causar efeitos adversos à saúde humana, animal ou vegetal, ele passa a ser considerado um poluente atmosférico (SEINFELD; PANDIS, 2006). A Resolução nº 491/2018 do Conselho Nacional do Meio Ambiente define poluente atmosférico como qualquer forma de matéria em uma concentração que possa tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, prejudicial à segurança ou danoso à fauna, à flora ou aos materiais (CONAMA, 2018a).

A poluição atmosférica é mais facilmente identificada em grandes centros urbanos, regiões industrializadas e áreas com intensa ocorrência de queimadas, uma vez que a maior parte de suas causas são antropogênicas, mas seus efeitos podem se espalhar por toda uma região, afetando a saúde pública, o regime hídrico, as relações ecológicas e até a economia, por conta de custos médicos e perda de produtividade agrícola (STERN, 1977; WEI et al., 2014). Um estudo realizado pelo Banco Mundial, em parceria com o Instituto de Métricas e Avaliação em Saúde (2016), estimou que o preço cobrado pela poluição do ar à economia global é superior a cinco trilhões de dólares por ano — o equivalente ao PIB da Índia, Canadá e México combinados.

A exposição prolongada à poluição pode causar danos a diversos órgãos e sistemas do corpo humano, levando a pessoa a desenvolver doenças crônicas e, em último caso, ocasionando sua morte. Entre as consequências mais comuns da poluição atmosférica à saúde estão a obstrução pulmonar, a arritmia cardíaca e a perda de desempenho cognitivo (ANDERSON et al., 1997; DOCKERY et al., 1993; PETERS et al., 2000; ZHANG; CHEN; ZHANG, 2018).

Os poluentes atmosféricos são comumente classificados em primários, quando são diretamente emitidos para a atmosfera, seja por fontes naturais ou antrópicas; e secundários, quando são formados por processos físicos e químicos na atmosfera. CO₂, CH₄, SO₂, CO e NO_x são exemplos de poluentes primários; enquanto O₃, H₂O₂, HNO₃, H₂SO₄ e SO₃ são exemplos de poluentes secundários. As fontes de emissão de poluentes primários podem ser antropogênicas, biogênicas, geogênicas ou uma combinação dessas (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR, 1999).

As principais fontes antropogênicas de poluentes atmosféricos primários são a queima incompleta de combustíveis fósseis por fontes estacionárias e móveis, queimadas em regiões florestais, mineração, dispersão de agrotóxicos e fertilizantes, ressuspensão de poeira em áreas de intensa atividade agrícola e de construção civil, destinação irregular de resíduos sólidos e evaporação de produtos químicos voláteis. Como fontes biogênicas podem ser citados os processos de respiração e transpiração de espécies vegetais, digestão de animais ruminantes — fonte esta potencializada pela atividade antrópica de pecuária intensiva — e dispersão de grãos de pólen e esporos. E, por fim, as principais fontes geogênicas são a atividade vulcânica, a ressuspensão de poeira do solo e o “spray marinho” (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2020; FINLAYSON-PITTS; PITTS JR, 1999; FISCHETTI, 2014).

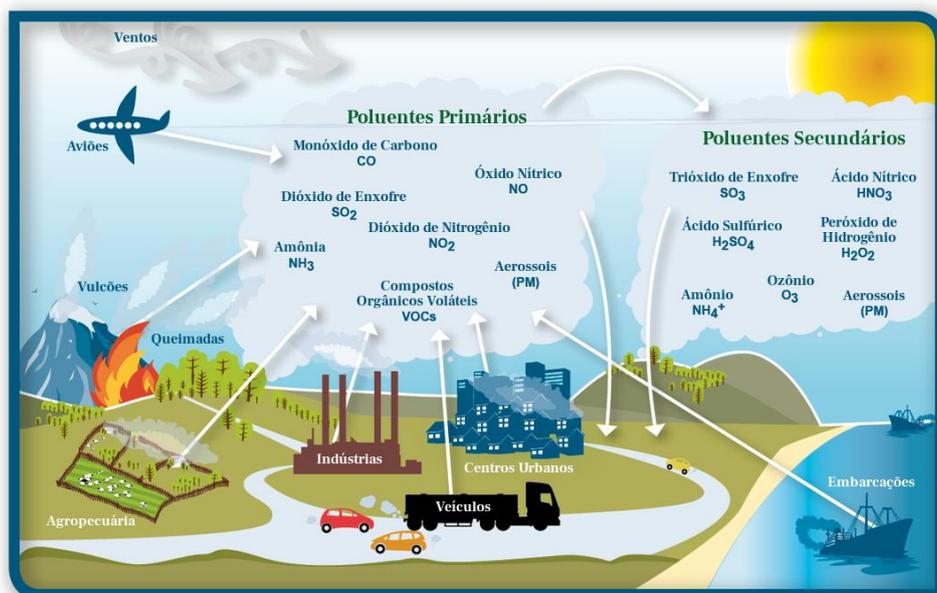


Figura 2 — Exemplos de poluentes primários e secundários e algumas de suas fontes.

Fonte: Adaptado de O'Brien (2016).

Existem constituintes atmosféricos que apresentam tanto fontes primárias como secundárias. Este trabalho destacará um destes constituintes, o formaldeído (HCHO). Esta espécie química é intermediária na oxidação de diversos outros constituintes e, quando emitida diretamente como poluente primário, pode apresentar fontes naturais e também fontes antropogênicas. O HCHO é altamente reativo e desempenha um papel importante na química atmosférica ao sofrer oxidação ou fotólise pela radiação solar, produzindo o radical hidroperoxila (HO₂[•]), um dos principais oxidantes da atmosfera (BRASSEUR;

ORLANDO; TYNDALL, 1999). Além disso, em concentrações elevadas, o formaldeído pode causar dificuldade respiratória, enfisema pulmonar, irritação dos olhos, nariz, garganta e pele, além de ser mutagênico e carcinogênico (KIM; JAHAN; LEE, 2011).

1.2 Compostos orgânicos voláteis (COV) e formaldeído (HCHO)

Antes de detalhar melhor as reações químicas e os efeitos adversos envolvendo o formaldeído, porém, seria interessante abordar de maneira mais ampla o grupo de constituintes atmosféricos ao qual ele pertence: os compostos orgânicos voláteis (COV). Esse grupo reúne compostos orgânicos com ponto de ebulição relativamente baixo, evaporando facilmente em condições ambientais de temperatura e pressão (JACOBSON, 2002). O metano é o COV mais abundante na atmosfera, mas também é um dos menos reativos, apresentando tempo de vida consideravelmente longo — por volta de 12 anos. Por não ser prejudicial à saúde ou ao meio ambiente no curto prazo, essa espécie química é comumente desconsiderada no contexto da poluição atmosférica, sendo usual a utilização do termo “compostos orgânicos voláteis menos o metano” (*non-methane volatile organic compounds* - NMVOC) (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR, 1999).

Os NMVOC contêm espécies químicas com diversas funções orgânicas, como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos e cetonas (Figura 3). Essas duas últimas são comumente reunidas em um subgrupo, os compostos carbonílicos (CC), uma vez que ambas apresentam o grupo funcional carbonila ($C = O$). Os CC são muito relevantes no estudo da química atmosférica, já que estão entre os principais precursores de radicais livres (como o $HO\bullet$ e o $HO_2\bullet$). Esses radicais desempenham tanto um papel positivo para a qualidade do ar, como “detergentes atmosféricos”, quanto um papel negativo, iniciando uma série de processos de oxidação de COV que, em presença de NO_x ($NO + NO_2$), favorecem a formação de O_3 e, conseqüentemente, contribuem com o “*smog*” fotoquímico (ANDRADE et al., 2002; MANAHAN, 2001).

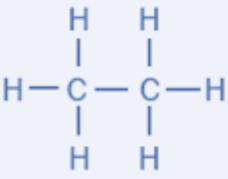
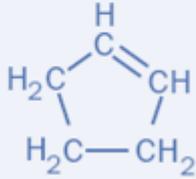
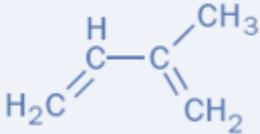
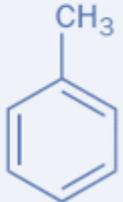
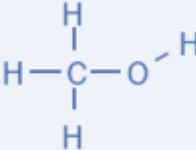
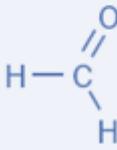
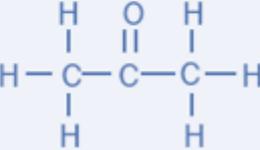
Alcanos	Alcenos	Cicloalcenos	Hemiterpenos
Etano C ₂ H ₆	Eteno C ₂ H ₄	Ciclopenteno C ₅ H ₈	Isopreno C ₅ H ₈
			
Aromáticos	Álcools	Aldeídos	Cetonas
Tolueno C ₆ H ₅ CH ₃	Metanol CH ₃ OH	Formaldeído HCHO	Acetona CH ₃ COCH ₃
			

Figura 3 — Estruturas de alguns compostos orgânicos voláteis encontrados na atmosfera.

Fonte: Adaptado de Jacobson (2002).

O formaldeído é o composto carbonílico mais simples e mais abundante no ar. Como introduzido anteriormente, ele apresenta fontes naturais e antropogênicas, podendo ainda ser formado por meio de reações químicas na atmosfera. Entre as fontes naturais estão os processos de respiração e degradação das plantas, a queima espontânea de florestas e a produção via microorganismos. No entanto, a emissão natural é a fonte que menos contribui para a concentração de HCHO na atmosfera, sendo significativa apenas em áreas remotas que não sofrem influência antrópica. As emissões antropogênicas diretas, por outro lado, são mais relevantes para a compreensão da quantidade de formaldeído no ar. As principais fontes desse tipo são: processos industriais — com destaque para a indústria petroquímica e refinarias —, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos sólidos e queimadas. Em áreas urbanas, a queima de combustíveis por veículos automotores tem se estabelecido como a principal fonte de formaldeído primário (ANDRADE et al., 2002; CETESB, 2020; MARTINS et al., 2007; NOGUEIRA et al., 2014, 2015a, 2015b, 2017; WANG et al., 2017).

No entanto, a formação de formaldeído secundário na atmosfera tem sido a principal responsável pelos níveis de concentração desse constituinte. Sua produção se dá pela oxidação de hidrocarbonetos, principalmente metano (CH_4) e isopreno (C_5H_8), por radicais HO^\bullet . A Figura 4 esquematiza a sequência de reações para a formação de HCHO a partir do CH_4 , mas ela também é válida quando outro hidrocarboneto (RH) serve como precursor. Primeiro há a oxidação do hidrocarboneto pelo radical HO^\bullet , seguida de uma reação com oxigênio (O_2) dando origem a um radical peróxi orgânico (RO_2^\bullet), que por diferentes mecanismos produz HCHO (PALMER et al., 2003).

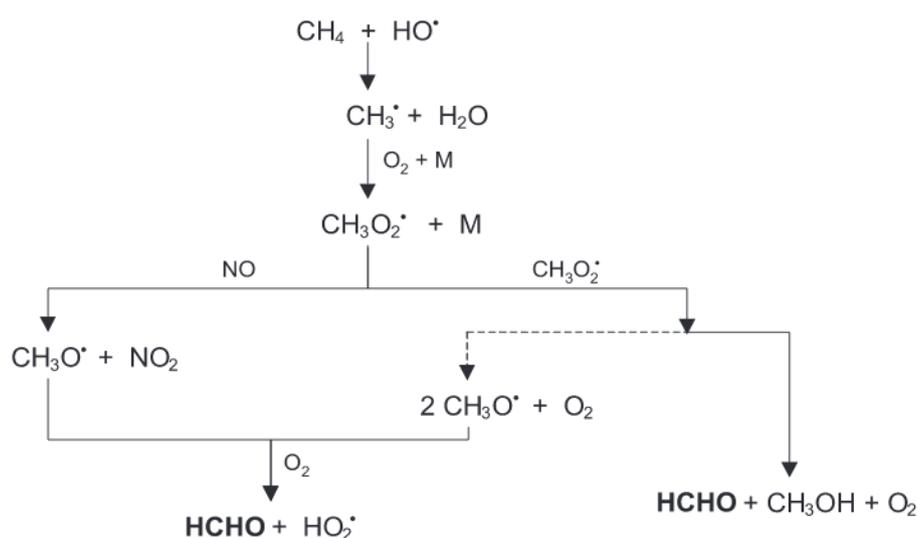


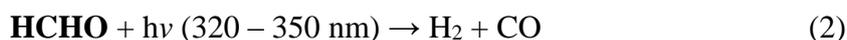
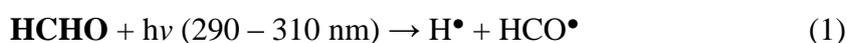
Figura 4 — Produção de formaldeído a partir do metano. A reação representada pela linha tracejada é a menos importante e M representa um componente atmosférico que não participa da reação.

Fonte: Andrade et al. (2002).

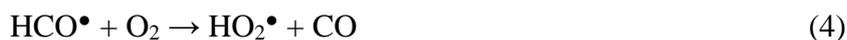
No caso da oxidação de isopreno, a complexidade passa a ser um pouco maior. Os produtos dessa oxidação, que irão produzir formaldeído em novas etapas de reações na atmosfera, são a metacroleína e a metil vinil cetona; e algumas definições de rendimento de HCHO são importantes. O “rendimento de primeira geração” refere-se à quantidade de HCHO produzida por unidade de isopreno consumida no primeiro estágio de oxidação. O “rendimento total” — às vezes chamado de “rendimento molar” — refere-se ao total de formaldeído produzido ao longo de várias gerações de oxidação, sendo derivado por simulações de modelo e podendo ser utilizado para relacionar colunas de HCHO observadas por satélites com as emissões locais de isopreno. E o “rendimento imediato” refere-se à alteração da quantidade observada de HCHO relacionada com a alteração das

concentrações dos precursores (isopreno, metacroleína e metil vinil cetona). O rendimento imediato difere do rendimento de primeira geração por considerar a produção e a perda de formaldeído ao longo de várias horas (dependendo da exposição fotoquímica da massa de ar) (WOLFE et al., 2016).

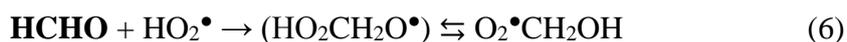
O tempo de residência atmosférica do formaldeído é bastante curto, de aproximadamente duas horas, sendo que essa espécie química pode ser removida da atmosfera por meio de diversos mecanismos: fotólise, oxidação e deposição úmida (BORBON et al., 2012). O processo de fotólise do formaldeído pode acontecer por duas rotas, nas faixas de comprimento de onda de 290 a 310 nm e de 320 a 350 nm, resultando nas reações a seguir:



Posteriormente, os radicais formados na reação 1 reagem com o O₂, formando radicais HO₂[•] e monóxido de carbono (CO). Este processo é uma fonte importante dessas duas espécies químicas (ANDRADE et al., 2002; HOROWITZ; CALVERT, 1978).



Enquanto o processo de fotólise é a principal forma de remoção de formaldeído da atmosfera de áreas não poluídas, em áreas densamente industrializadas, urbanizadas e poluídas ganha destaque o processo de oxidação por radicais HO[•] e HO₂[•], conforme as reações abaixo:



O radical HCO[•] formado na reação 5 reage com o O₂ (eq. 4), formando mais radicais HO₂[•] que podem reagir com o HCHO por adição (eq. 6). Os radicais O₂[•]CH₂OH formados na reação 6 podem voltar a formar HCHO, uma vez que a reação é reversível, mas também podem sofrer dissociação ou oxidação por HO₂[•], conforme as reações 7 e 8, respectivamente:



Finalmente, os radicais formados nessas reações produzem uma quantidade significativa de ácido fórmico (HCOOH), favorecendo a chuva ácida em regiões muito poluídas (ANDRADE et al., 2002; CARLIER; HANNACHI; MOUVIER, 1986).



Um terceiro mecanismo importante de remoção de formaldeído da atmosfera é a deposição úmida, uma vez que, por conter o grupo funcional carbonila — que apresenta forte momento de dipolo elétrico —, o HCHO possui uma elevada solubilidade em água (400 g/L). Em solução aquosa, o formaldeído reage formando metanodiol (HOCH₂OH) (eq. 11), que pode ser oxidado por radicais HO•, formando mais ácido fórmico (eq. 13) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), um poluente oxidante que também contribui com a chuva ácida (eq. 14) (HAZRA; FRANCISCO; SINHA, 2013; LEE; ZHOU, 1993; SANTOS; PEDROTTI; FORNARO, 2007).



Além dos efeitos adversos à saúde humana e ambiental abordados até este ponto, o formaldeído também tem um importante papel como precursor de ozônio troposférico, um dos principais agentes do “*smog*” fotoquímico (ORLANDO et al., 2010). Nota-se que os três principais mecanismos de remoção de HCHO da atmosfera contribuem para a produção de radicais HO₂• (eq. 3, 4, 9 e 13) e que tais radicais atuam no processo de conversão de NO a NO₂ (eq. 15), favorecendo a produção de O₃ (eq. 16) (CORRÊA et al., 2010; JACOB, 1999).



Uma vez que a produção secundária, pela oxidação de hidrocarbonetos, é a maior fonte de HCHO para a atmosfera e o processo de fotólise é sua principal forma de remoção durante a presença de radiação solar, essa espécie química se estabelece como um importante indicador das emissões de hidrocarbonetos — de fontes antrópicas e naturais — e da atividade fotoquímica da atmosfera (CHANCE et al., 2000).

Portanto, o formaldeído atua direta e indiretamente em diversos processos químicos na atmosfera, contribuindo, em menor ou maior escala, com uma série de fenômenos ambientais indesejáveis: chuvas ácidas, intermediário na formação de outros poluentes, “*smog*” fotoquímico, etc. Mas há ainda os efeitos adversos que esse constituinte atmosférico pode causar na saúde humana quando ele se encontra em concentrações muito elevadas (Figura 5). De acordo com a sua concentração no ar local e o tempo de exposição, o HCHO pode causar irritação nos olhos, nariz, garganta e pele, dor de cabeça, efeitos no sistema nervoso e na função pulmonar e alguns tipos de câncer — nasofaríngeo, sinusal e leucemia mieloide (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 1999; MAIN; HOGAN, 1983; SONGUR; OZEN; SARSILMAZ, 2010; SURESH; BANDOSZ, 2018).



Figura 5 — Efeitos à saúde provocados pela exposição ao formaldeído. NMR é a sigla para Nível Mínimo de Risco.

Fonte: Adaptado de Friedenson (2011) e Suresh e Bandosz (2018).

O forte momento de dipolo elétrico da carbonila presente no formaldeído faz com que sejam facilitadas as reações com sítios nucleofílicos nas membranas celulares e nos tecidos e fluidos corporais, provocando os efeitos anteriormente citados. O HCHO também pode provocar ligações cruzadas entre as fitas do DNA e proteínas próximas, gerando mutações genéticas e aumentando a probabilidade de ocorrência de câncer (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 1999; FRIEDENSON, 2011).

O Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos (NIOSH, na sigla em inglês) estabeleceu a concentração de 20 ppm como imediatamente perigosa à vida e à saúde humana (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 1999). O cuidado com a concentração de HCHO deve receber maior atenção em ambientes internos, sobretudo nas indústrias de fertilizantes, lubrificantes, materiais de construção e cosméticos (ARTS; RENNEN; DE HEER, 2006).

No estado de São Paulo, as concentrações externas de formaldeído raramente superam 25 ppb (0,025 ppm). Ainda assim, o monitoramento do HCHO em ambientes externos se mantém necessário para identificar episódios de picos em suas concentrações, estimar as emissões de COV biogênicos e antropogênicos, avaliar a atividade fotoquímica da atmosfera e acompanhar os efeitos ambientais adversos que podem ser provocados por esse constituinte. Amostradores *in situ* apresentam maior precisão das concentrações locais, porém, de modo a complementar tais medições em superfície, e também contemplar regiões em que não são feitas medições *in situ*, estudos têm utilizado dados provenientes de satélites (CHANCE et al., 2000; NOGUEIRA et al., 2014).

1.3 Monitoramento de constituintes atmosféricos por satélites

A concentração dos constituintes presentes na atmosfera de uma região pode ser inferida ou estimada a partir de dados radiométricos obtidos por satélites artificiais em órbita. A técnica que possibilita essa medição é a espectroscopia. Esta técnica estuda a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria — os átomos e moléculas dos constituintes atmosféricos. Sua história teve início no século XVII, quando Isaac Newton descreveu os fenômenos da decomposição e recomposição da luz visível utilizando prismas. O experimento envolvia a passagem de um feixe de luz solar através de um prisma, projetando um espectro colorido em um anteparo, como ilustra a Figura 6. Cada cor representa um comprimento de onda da radiação incidente e está associado a um índice de refração específico (SILVA; MARTINS, 2003).



Figura 6 — Representação do experimento de Isaac Newton.

No século XIX, mais especificamente em 1802, William Hyde Wollaston reproduziu o experimento de Newton, porém fazendo com que a luz passasse por uma fenda mais estreita, de aproximadamente 0,01 mm. Dessa maneira, ele notou que a projeção no anteparo apresentava sete linhas pretas sobrepostas a algumas regiões do espectro colorido. Em 1814, Joseph von Fraunhofer inventou um aparelho capaz de estudar melhor o espectro formado, o espectrômetro, e constatou que haviam não sete, mas centenas de linhas pretas sobre o espectro visível da luz solar. Essas linhas foram chamadas de Linhas de Fraunhofer e, atualmente, sabe-se que o espectro solar apresenta milhares delas (FILGUEIRAS, 1996; THOMAS, 1991).

Em 1859, Gustav Robert Kirchhoff e Robert Wilhelm Bunsen aperfeiçoaram o espectrômetro de Fraunhofer e o utilizaram para estudar a luz emitida por chamas contendo diferentes elementos químicos. Assim, eles perceberam que cada elemento tinha um espectro diferente ao ser queimado e, mais do que isso, que alguns desses espectros se encaixavam nas linhas pretas do espectro solar. Kirchhoff postulou que qualquer material que pode emitir radiação em um dado comprimento de onda também pode absorver radiação neste comprimento de onda (KIRCHHOFF, 1860; WELZ et al., 2014).

Dessa maneira, os pesquisadores possibilitaram a determinação remota dos elementos químicos que estão presentes e que estão ausentes no Sol, analisando apenas a radiação emitida por ele (Figura 7). Eles foram os responsáveis também pela descoberta de que o sódio, cujo espectro de emissão apresenta uma única linha na região do amarelo, está presente na atmosfera solar, já que o espectro de absorção da luz solar visível apresenta uma Linha de Fraunhofer nessa mesma região do amarelo (BURNS, 1987; FILGUEIRAS, 1996).

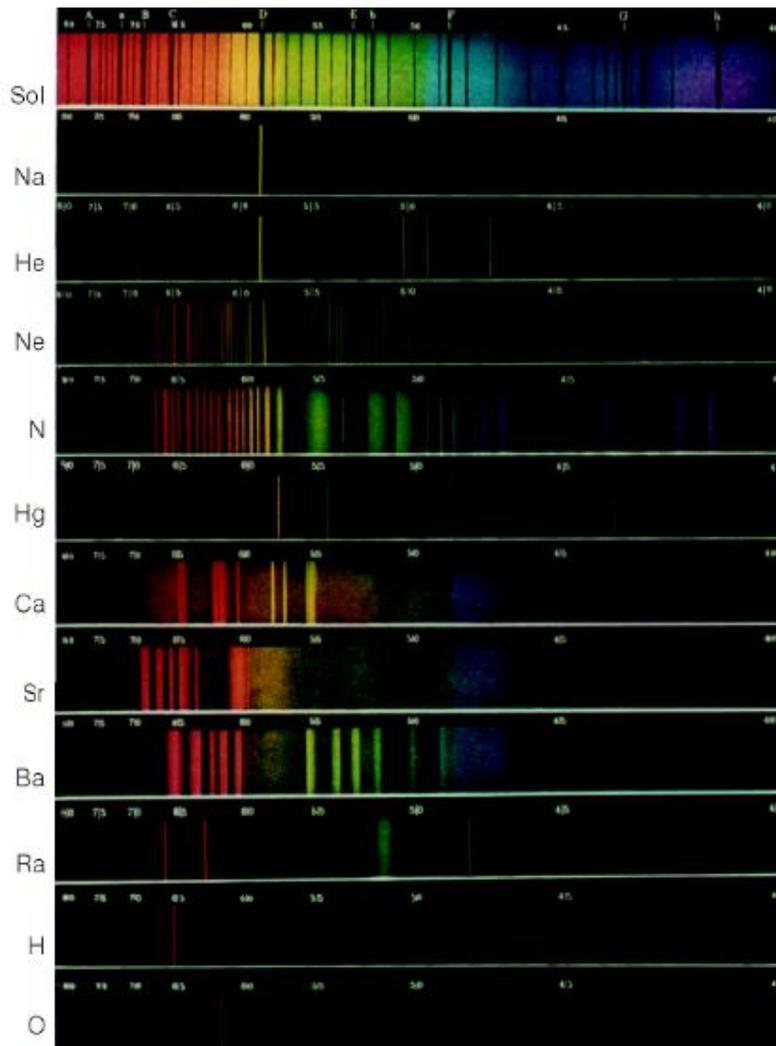


Figura 7 — Espectro de absorção do Sol, acima, seguido por espectros de emissão de onze elementos químicos, obtidos em laboratório.

Fonte: Filgueiras (1996).

A Figura 8 ilustra como são obtidos os espectros e as curvas de emissão e de absorção. Kirchoff descreveu as três situações em três leis para a espectroscopia: (1) um sólido, líquido ou gás incandescentes, sob alta pressão, emitem um espectro contínuo; (2) um gás quente sob baixa pressão emite um espectro de emissão; e (3) uma fonte de espectro contínuo vista através de um gás frio de baixa densidade produz um espectro de absorção (KIRCHHOFF, 1860).

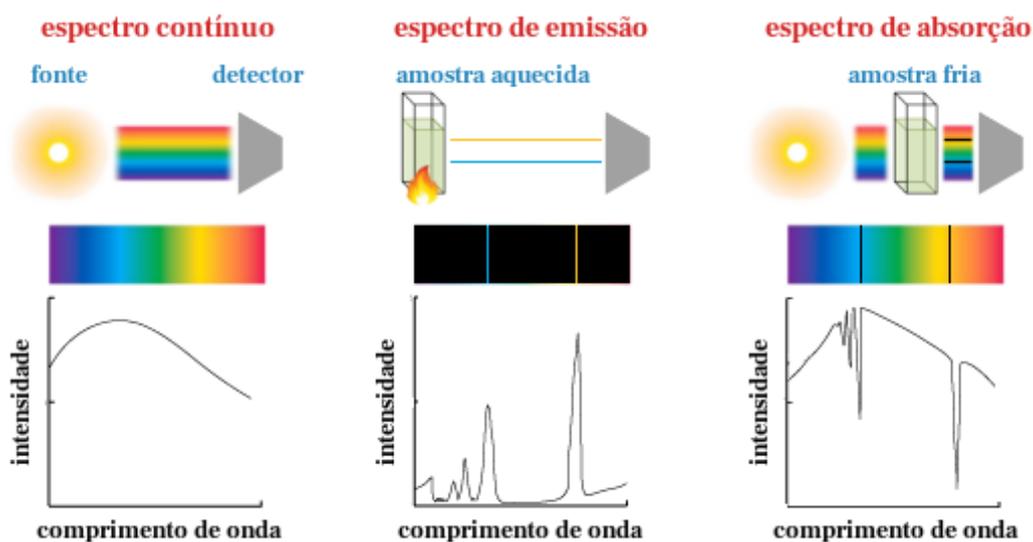


Figura 8 — Espectros contínuo, de emissão e de absorção, como descritos pelas três leis de Kirchoff para a espectroscopia.

Naturalmente, a radiação no espectro do visível não é a única a ser absorvida por espécies químicas. Como a radiação eletromagnética compreende uma ampla faixa de comprimentos de onda, menos e mais energéticos, cada tipo de radiação irá interagir de maneira diferente com a matéria ao ser absorvida. A Tabela 1 mostra que tais interações podem ser sutis, como simples alteração no spin de um elétron; ou drásticas, como mudanças na configuração nuclear de um átomo (SKOOG et al., 2013).

Tabela 1 — Tipo de interação associado a cada comprimento de onda do espectro eletromagnético.

Tipo de radiação	Comprimento de onda (m)	Energia (J/mol)	Interação
Ondas de rádio	10^{-2} a 10	10^{-3} a 10	Alteração de spin
Microondas	10^{-4} a 10^{-2}	10 a 10^3	Rotação
Infravermelho	10^{-6} a 10^{-4}	10^3 a 10^5	Vibração
Visível, Ultravioleta e Raios X	10^{-10} a 10^{-6}	10^5 a 10^9	Alteração da distribuição eletrônica
Raios gama	$< 10^{-10}$	$> 10^9$	Alteração da configuração nuclear

Fonte: Adaptado de Skoog et al. (2013).

As linhas no espectro de absorção de cada material representam as regiões espectrais em que aquele material absorve a radiação incidente, então cada átomo e molécula apresentará uma assinatura diferente, correspondente aos comprimentos de onda que eles absorvem. Dessa maneira, torna-se possível determinar a composição de uma amostra analisando apenas o espectro de absorção dela. Essa é a primeira grande utilidade da espectroscopia para o monitoramento dos constituintes atmosféricos: ela possibilita identificar constituintes isolados, já que cada um atenua a radiação solar em um comprimento de onda específico (CHANCE; KURUCZ, 2010; FILGUEIRAS, 1996).

Uma segunda utilidade importante da espectroscopia de absorção é a determinação da concentração de um gás de interesse em uma amostra pela magnitude da atenuação sofrida pela radiação incidente. Para realizar essa determinação, a compreensão de dois conceitos torna-se necessária: (1) seção transversal de absorção e (2) lei de Beer-Lambert (MAYERHÖFER; PAHLOW; POPP, 2020).

A seção transversal de absorção (σ) expressa a probabilidade de uma molécula absorver a radiação eletromagnética incidente em um comprimento de onda (λ) específico. A unidade de σ é uma área ($\text{cm}^2/\text{molécula}$) e essa grandeza pode ser entendida como a área efetiva da molécula que o fóton precisa atravessar para ser absorvido. Assim, quanto maior for a seção transversal de absorção para um comprimento de onda, maior também será a probabilidade de a molécula absorver a radiação incidente naquele comprimento de onda (BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL, 1999).

O formaldeído absorve a radiação solar nos comprimentos de onda de 290 a 350 nm (eq. 1 e 2); portanto, essa é a região do espectro solar atenuada pelo formaldeído. A Figura 9 detalha melhor os comprimentos de onda nesse intervalo em que o HCHO apresenta maiores seções transversais de absorção, isto é, em que regiões espectrais ele manifesta maior probabilidade de absorver a radiação incidente (ANDRADE et al., 2002; MELLER; MOORTGAT, 2000). Outros constituintes atmosféricos também podem atenuar a radiação eletromagnética nestes mesmos comprimentos de onda, como O_3 , SO_2 , nuvens e aerossóis; portanto, os dados obtidos precisam passar por um controle de qualidade para assegurar que eles representam apenas as concentrações de HCHO (ROYAL NETHERLANDS METEOROLOGICAL INSTITUTE, 2021).

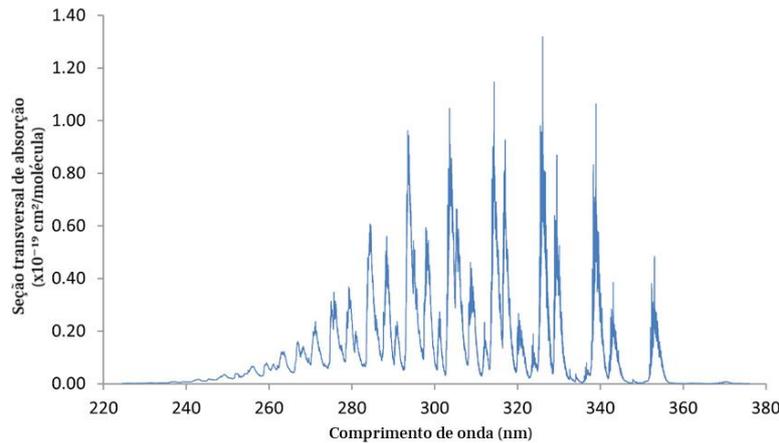


Figura 9 — Espectro de absorção da radiação ultravioleta pelo formaldeído.

Fonte: Adaptado de Davenport et al. (2015).

O segundo conceito necessário para a determinação da concentração de um gás de interesse — no caso, o formaldeído — utilizando a espectroscopia é a lei de Beer-Lambert. Essa lei descreve a atenuação da radiação ao atravessar um meio e afirma que a quantidade de radiação absorvida por uma espécie química (sua absorbância) é diretamente proporcional à concentração dessa espécie química em uma solução. Sua forma mais comum de ser apresentada é pela equação abaixo, onde A é a absorbância, $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ é a transmitância, c é a concentração molar da espécie química (mol/L), l é o caminho óptico (cm) e ϵ é a constante de absorvidade molar (L/mol cm) (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR, 1999; MAYERHÖFER; PAHLOW; POPP, 2020).

$$A = -\log(I(\lambda)/I_0(\lambda)) = \epsilon * c * l \quad (17)$$

Para aplicar estes conceitos da espectroscopia ao monitoramento de constituintes atmosféricos via sensoriamento remoto, é necessário primeiro compreender o funcionamento dos satélites artificiais. Ao “observar” a atmosfera da Terra, um satélite em órbita faz a leitura de toda a coluna vertical de ar abaixo dele, desde o solo até o sensor (Figura 10), de modo que não há detalhamento da variação da concentração do constituinte de interesse com a altitude; no entanto, para constituintes de vida curta e que se mantêm próximos à superfície, como o formaldeído, esta limitação não se torna um problema (SCHROEDER et al., 2016).

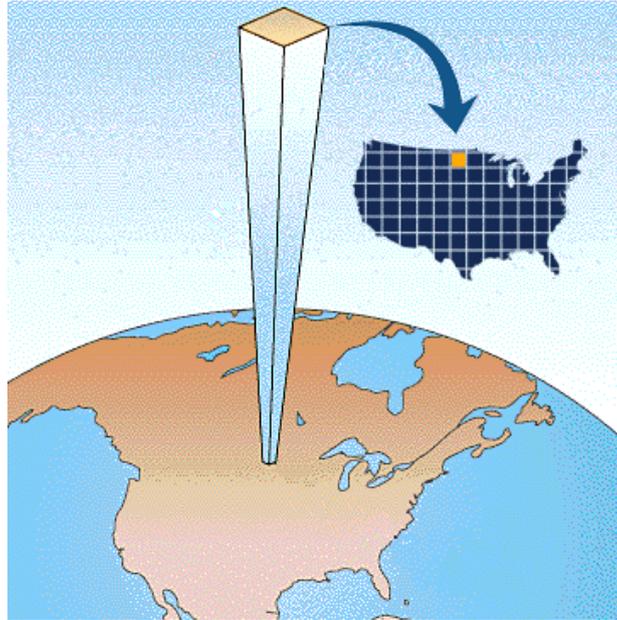


Figura 10 — Representação de uma coluna vertical da atmosfera sobre o mapa dos Estados Unidos.

O instrumento instalado nos satélites para fazer esse monitoramento é uma evolução dos espectrômetros de Fraunhofer e de Kirchhoff e Bunsen. Todavia, enquanto seus aparelhos apresentavam os espectros projetados em um anteparo ou visíveis em um telescópio, os espectrômetros modernos fazem leituras digitais dos espectros, garantindo uma precisão muito superior dos resultados (BURNS, 1987).

Quando instalados em satélites, no entanto, eles não fazem a leitura da concentração do constituinte de interesse na coluna vertical da atmosfera (*Vertical Column Density*, VCD) diretamente. Em um primeiro momento, é feita a leitura da coluna inclinada (*Slanted Column Density*, SCD) e, posteriormente, a conversão da SCD para a VCD é processada (ANEMA, 2019; VAN GEFFEN et al., 2020). As equações utilizadas nessa conversão são apresentadas no subtópico 4.1 deste trabalho.

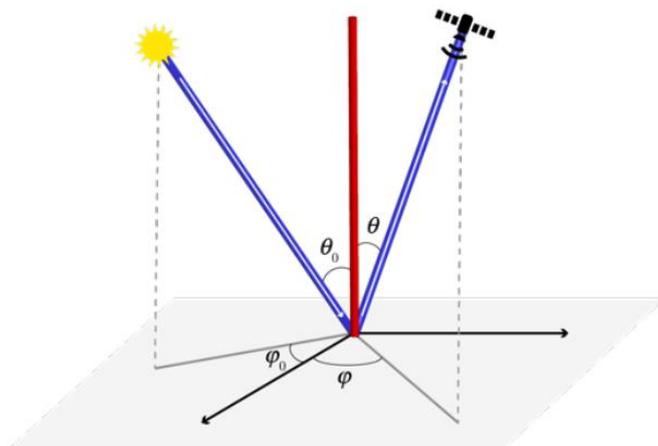


Figura 11 — Representação da *Slanted Column Density* (SCD), em azul; e da *Vertical Column Density* (VCD), em vermelho. Os ângulos identificados são: ângulo azimutal (φ), ângulo azimutal solar (φ_0), ângulo zenital (θ) e ângulo zenital solar (θ_0).

Fonte: Anema (2019).

Finalmente, aplicando os conceitos abordados até este ponto no processamento realizado pelos satélites, encontramos a equação para a lei de Beer-Lambert abaixo, onde λ é o comprimento de onda, $I(\lambda)$ é a intensidade emergente, $I_0(\lambda)$ é a intensidade incidente, $\sigma(\lambda)$ é a seção transversal de absorção, x é o caminho óptico e $\rho(x)$ é a densidade do gás traço — HCHO, no caso. A SCD é obtida integrando a densidade do HCHO ao longo do caminho óptico x , que é inclinado. Como os valores de $\sigma(\lambda)$ são conhecidos (Figura 9), os valores da SCD dependem apenas da razão $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ (transmitância), obtida pela espectroscopia (ANEMA, 2019; SPURR et al., 2020).

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) * \exp(-\sigma(\lambda) * \int \rho(x) dx) \quad (18)$$

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) * \exp(-\sigma(\lambda) * SCD) \quad (19)$$

$$SCD = -\frac{1}{\sigma(\lambda)} * \ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) \quad (20)$$

Portanto, a técnica que possibilita o monitoramento de constituintes atmosféricos por satélites é a espectroscopia. Ela permite tanto a identificação dos constituintes, pelo estudo das regiões espectrais da radiação incidente que sofrem atenuação, quanto a estimativa da concentração destes, pelo estudo da magnitude da atenuação registrada em uma determinada região espectral (ECHER; SOUZA; SCHUCH, 2001).

2 CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL DO TEMA

2.1 O formaldeído monitorado por satélites

O primeiro satélite colocado em órbita, em 1957, em meio à guerra fria, foi o soviético Sputnik 1, que não carregava instrumentos científicos complexos, sendo projetado para ser um satélite leve e fácil de construir. Em seu interior foram instalados dois transmissores de rádio (um operando na frequência de 20 MHz e outro na de 40 MHz), um sistema simples de detecção e regulação de temperatura e pressão, e três baterias de zinco. As condições de temperatura e pressão eram codificadas nos sinais de rádio emitidos, de modo que era possível, em superfície, monitorar essas condições do interior do satélite (DIDLAKE; ODINETS, 2007).

O lançamento do Sputnik 1 foi um marco da exploração espacial, provando que artefatos construídos pelo homem podem ser colocados em órbita e que estes podem prover informações úteis. Cerca de três anos depois, em 1960, foi lançado o primeiro satélite meteorológico; o americano TIROS-1 (*Television Infrared Observation Satellite*). Seu objetivo foi avaliar a aplicabilidade de satélites para estudar a Terra de forma remota, sendo que a previsão do tempo foi considerada a utilidade mais promissora dos satélites artificiais (NASA, 2016).

O TIROS-1 foi carregado com duas câmeras, uma grande angular e uma de ângulo estreito, para fotografar a cobertura terrestre de nuvens. As fotos foram enviadas diretamente para uma estação na superfície e, no dia 1 de abril de 1960, a primeira foto da Terra tirada do espaço foi transmitida na TV. Ela mostrava a porção nordeste dos Estados Unidos, o leste do Canadá e o Oceano Atlântico adjacente (Figura 12). Era possível identificar uma crista de alta pressão, com baixa nebulosidade sobre a Nova Escócia, e uma grande nuvem sobre o Atlântico e os Estados Unidos, associada com uma depressão. A missão produziu cerca de 19.000 fotos úteis da cobertura de nuvens, ao longo de dois meses e meio, e provou as vantagens de se usar satélites para fazer o monitoramento climático da Terra a partir do espaço (ANDERSON, 2010; NEWELL, 1962).

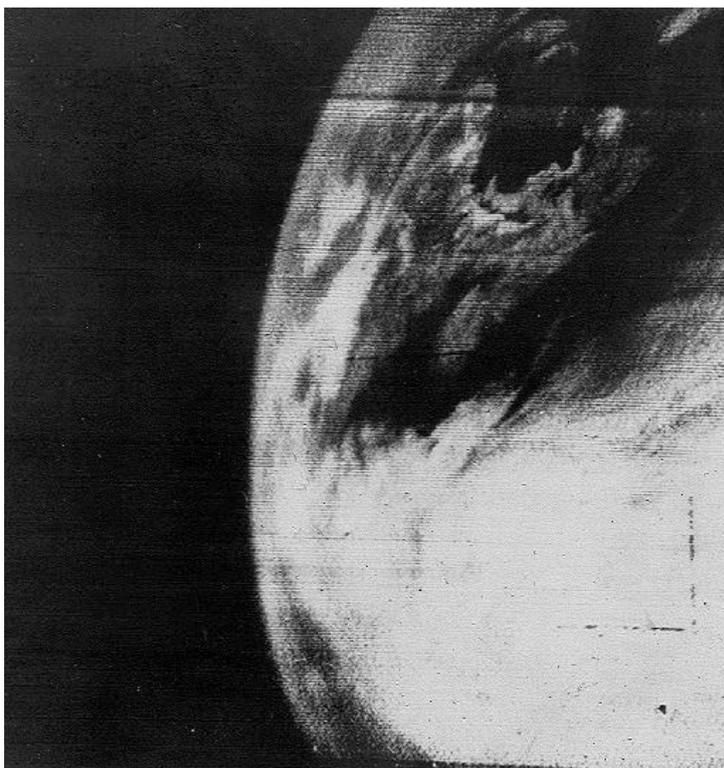


Figura 12 — Primeira foto da Terra transmitida na TV, tirada pelo satélite meteorológico TIROS-1.

Fonte: Anderson (2010).

Após o sucesso na utilização de satélites para estudos meteorológicos e o rápido desenvolvimento dessa área durante a década de 60, com instrumentos monitorando a cobertura de nuvens, ventos e perfis de umidade e temperatura, outra aplicação passou a ser considerada: o estudo e monitoramento remoto da química atmosférica (DYRING, 1974). A primeira sugestão de que a informação de radiação eletromagnética atenuada, medida por um satélite em órbita, poderia ser utilizada para deduzir a concentração de um constituinte atmosférico foi feita por Singer e Wentworth (1957), para o ozônio. Desde então, essa aplicação foi sendo estudada e testada.

Um dos primeiros satélites lançados com a intenção de monitorar constituintes atmosféricos foi o Nimbus-4, em 1970. A bordo deste satélite estava o instrumento BUV (*Backscatter Ultraviolet Spectrometer*), que tinha a função principal de registrar as colunas verticais de O₃, mas que também registrava as colunas verticais de HCHO; que, por apresentar tempo de residência atmosférica da ordem de horas, foi escolhido para estimar as emissões de COV (GONZALEZ ABAD et al., 2019; HEATH; MATEER; KRUEGER, 1973).

Com o passar dos anos e a evolução da tecnologia, instrumentos com resoluções melhores e faixas espectrais mais amplas foram lançados para o espaço para monitorar as concentrações de formaldeído. A Tabela 2 apresenta os satélites e instrumentos mais importantes construídos com esse objetivo — atuais, encerrados e ainda a serem lançados — e possibilita a comparação de suas resoluções e faixas espectrais.

Tabela 2 — Histórico de instrumentos a bordo de satélites utilizados para monitorar a composição atmosférica, incluindo o HCHO.

Satélite	Instrumento	Período de operação	Órbita	Faixa espectral (nm)	Tamanho do pixel (km ²)
Nimbus-4	BUV	1970-1980	LEO	12 canais de 1 nm no intervalo de 250 a 340 nm	220
Nimbus-7	SBUV, TOMS	1978-1994	LEO	12 canais de 1 nm no intervalo de 250 a 340 nm	200
NOAA-9	SBUV/2	1984-1998	LEO	12 canais de 1 nm no intervalo de 250 a 340 nm	170
ERS-2	GOME	1995-2011	LEO	240-790	40 x 320
Envisat	SCIAMACHY	2002-2012	LEO	214-1773 1934-2044 2259-2386	30 x 60
Aura	OMI	2004-Hoje	LEO	270-500	13 x 24
MetOp-A	GOME-2	2006-Hoje	LEO	240-790	40 x 80
Sentinel-5P	TROPOMI	2017-Hoje	LEO	267-499 661-786 2300-2389	5,5 x 3,5
GaoFen-5	EMI	2018-Hoje	LEO	240-790	13 x 48
GK-2B	GEMS	2020-Hoje	GEO (sobre a Ásia)	300-500	5
TEMPO	TEMPO	2022	GEO (sobre a América do Norte)	290-490	2,1 x 4,7
MTG-S	Sentinel-4	2023	GEO (sobre a Europa)	305-500 755-775	8

Fonte: Gonzalez Abad et al. (2019) e World Meteorological Organization (2021).

Os satélites com órbitas GEO (*Geostationary Orbit*) circulam a Terra na mesma velocidade de rotação dela, levando 23 horas, 56 minutos e 4 segundos para dar uma volta completa. Dessa maneira, da perspectiva da Terra, o satélite parece estar estacionado sobre uma determinada região, o que possibilita o monitoramento ininterrupto da química

atmosférica ali. Para tanto, o satélite orbita sempre ao longo da linha do equador, a uma altitude de 35.786 km e com uma velocidade de 3 km/s (ESA, 2020).

Os satélites com órbitas LEO (*Low Earth Orbit*) têm altitude inferior a 1.000 km e, por estarem mais perto da superfície, apresentam maior resolução espacial. Eles não precisam seguir a linha do equador, podendo ter o plano da órbita inclinado e seguir diferentes rotas. A velocidade média de satélites nessa altitude é de 7,8 km/s, possibilitando que uma volta ao redor da Terra seja completada em 90 minutos (cerca de 16 voltas por dia) (ESA, 2020).



Figura 13 — Órbitas geostacionárias (GEO) e órbitas baixas (LEO).

Fonte: ESA (2020).

O instrumento GOME (*Global Ozone Monitoring Experiment*) foi um importante sensor de ozônio e formaldeído, instalado no satélite ERS-2 (*European Remote Sensing Satellite*), de órbita LEO. Palmer et al. (2003) utilizou dados deste instrumento para mapear as emissões de isopreno, o principal COV biogênico precursor do HCHO, sobre a América do Norte. O estudo produziu a Tabela 3, que apresenta os principais precursores do formaldeído atmosférico, sua taxa de emissão, tempo de vida, rendimento por átomo de carbono e contribuição relativa.

Tabela 3 — Emissão de COV e produção de HCHO sobre a América do Norte no verão.

Espécie química	Emissão (Tg C / mês)	Tempo de vida	Rendimento de HCHO por C da espécie	Contribuição relativa (%)
Metano	2,6	1 ano	1,0	28,5
Etano	0,15	10 dias	0,54	0,9
Propano	0,15	2 dias	0,2	0,3
Alcanos $\geq C_4$	0,75	1 dia	0,5	4,1
Eteno	0,38	6 horas	0,89	3,7
Propeno	0,33	1,5 hora	0,65	2,4
Isopreno	7,3	35 minutos	0,45	32
α -Pino	1,1	1 hora	0,019	0,2
β -Pino	0,8	40 minutos	0,045	0,4
Metilbutenol	0,8	1 hora	0,13	0,5
HCHO	0,15	2 horas	1,0	1,6
Acetona	0,33	10 dias	0,67	2,4
Metanol	2,17	2 dias	1,0	23

Fonte: Palmer et al. (2003).

Observa-se que o isopreno (32%), o metano (28,5 %) e o metanol (23%) foram os principais precursores de HCHO na América do Norte durante o verão. No entanto, o metano e o metanol apresentam tempo de vida consideravelmente mais longo, em comparação com o isopreno. Dessa forma, por conta do curto tempo de vida do isopreno (35 minutos), a variabilidade diária das colunas de HCHO observadas pelo GOME pode ser relacionada com as emissões locais deste COV (CHANCE et al., 2000).

A Tabela 3 também expressa a baixa contribuição relativa das emissões diretas de formaldeído para a concentração observada desse constituinte atmosférico sobre a América do Norte (1,6%), de modo que prevalece a produção secundária de HCHO por oxidação de COV.

O trabalho utilizou dados do mês de julho de 1996 e encontrou que as colunas de HCHO são mais concentradas no sudeste do Missouri (Figura 14a), em uma região denominada Montes Ozark, caracterizada pela densa cobertura de florestas de carvalho e altas temperaturas. Utilizando tais colunas de formaldeído obtidas pelo GOME e o modelo 3D global de química atmosférica GEOS-Chem (*Goddard Earth Observing System – Chemical Model*), as emissões locais de isopreno foram estimadas (Figura 14b), apresentando maiores taxas de emissão na mesma região dos Montes Ozark.

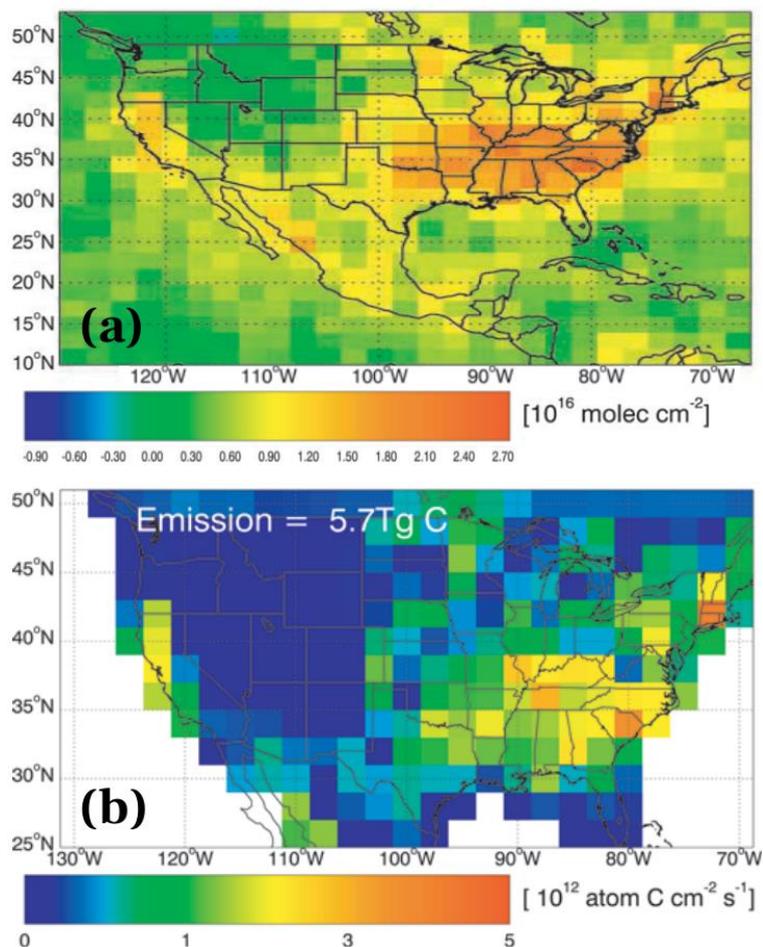


Figura 14 — Colunas verticais de HCHO (a) e fluxo mensal de emissão de isopreno (b) para o mês de julho de 1996 sobre a América do Norte.

Fonte: Palmer et al. (2003).

Outro trabalho, conduzido por Zhang et al. (2019), utilizou dados do instrumento OMI (*Ozone Monitoring Instrument*), em órbita no satélite Aura, para estudar as colunas de formaldeído sobre outra área densamente florestada: a Amazônia. Por ser a maior floresta tropical do mundo, a Amazônia desempenha um papel central na determinação da composição atmosférica global. Ela é a maior emissora de COV biogênicos, sobretudo de isopreno, mas também tem sido uma importante fonte de emissão de poluentes pirogênicos — aqueles provenientes da queima de biomassa (RASMUSSEN; KHALIL, 1988).

Foram utilizados registros de janeiro de 2005 a dezembro de 2010, sendo que as colunas de HCHO foram obtidas pelo sensor OMI, instalado no satélite Aura; e os dados de focos de queimadas foram obtidos por sensores MODIS (*Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer*), instalados nos satélites Terra e Aqua.

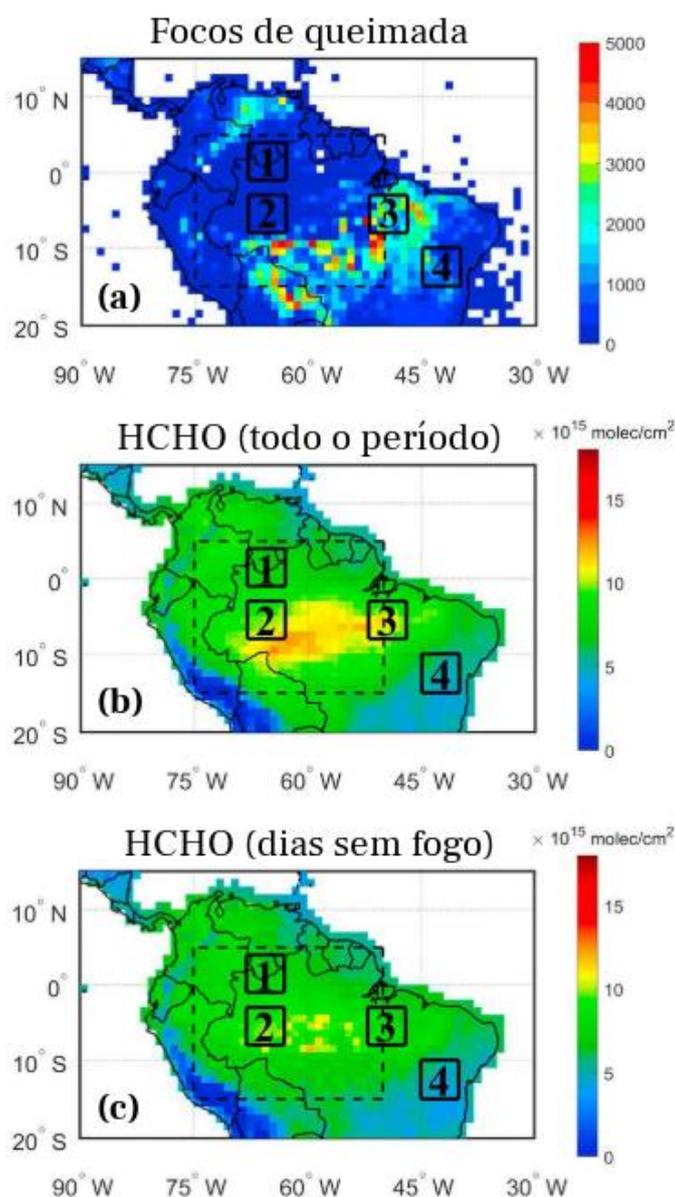


Figura 15 — Número de focos de queimadas (a) e colunas verticais de HCHO, separadas em mapas com dados de todos os dias (b) e com dados de apenas dias sem registros de queimadas (c).

Fonte: Zhang et al. (2019).

Observa-se na Figura 15a que a maior parte dos focos de queimadas se encontram sobre o Arco do Desmatamento, a região onde a fronteira agrícola avança em direção à mata (DURIEUX; TOLEDO MACHADO; LAURENT, 2003; IPAM, 2015). Paralelamente, o formaldeído se mantém em concentrações elevadas sobre toda a floresta (Figura 15c), por conta das emissões biogênicas de COV, rapidamente oxidados a HCHO; no entanto, grande parte dos picos de concentração de formaldeído na Amazônia se devem à ocorrência das queimadas (Figura 15b), alcançando valores entre 10 e 15 $\times 10^{15}$ moléculas/cm².

Por fim, outro trabalho utilizou observações de satélites para estudar as colunas de formaldeído sobre a China. Foram considerados 12 anos de amostragem (2005 a 2016) e usados dados de três instrumentos: SCIAMACHY (Envisat), OMI (Aura) e GOME-2 (MetOp-A) (SHEN et al., 2019). Três inventários de emissões foram utilizados: MEIC (*Multi-resolution Emission Inventory for China*), para emissões antropogênicas; FINN (*Fire Inventory from NCAR*), para emissões de incêndios/queimadas; e MEGAN (*Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*) v2.1, para emissões biogênicas.

As maiores concentrações de HCHO foram identificadas entre os meses de maio e setembro, então o trabalho se concentrou nesses meses. A Figura 16 apresenta as colunas de formaldeído e os mapas de produção de formaldeído separados para cada tipo de fonte. Observa-se que as colunas registradas por satélites seguem o padrão de distribuição da produção antropogênica, devido à densa urbanização e intensa atividade industrial nas regiões das megacidades Pequim, Xangai, Wuhan e Hong Kong, em que as colunas se aproximam de uma concentração igual a 20×10^{15} moléculas/cm². A produção biogênica também desempenha um papel importante no sul da China, sendo a principal fonte em algumas regiões.

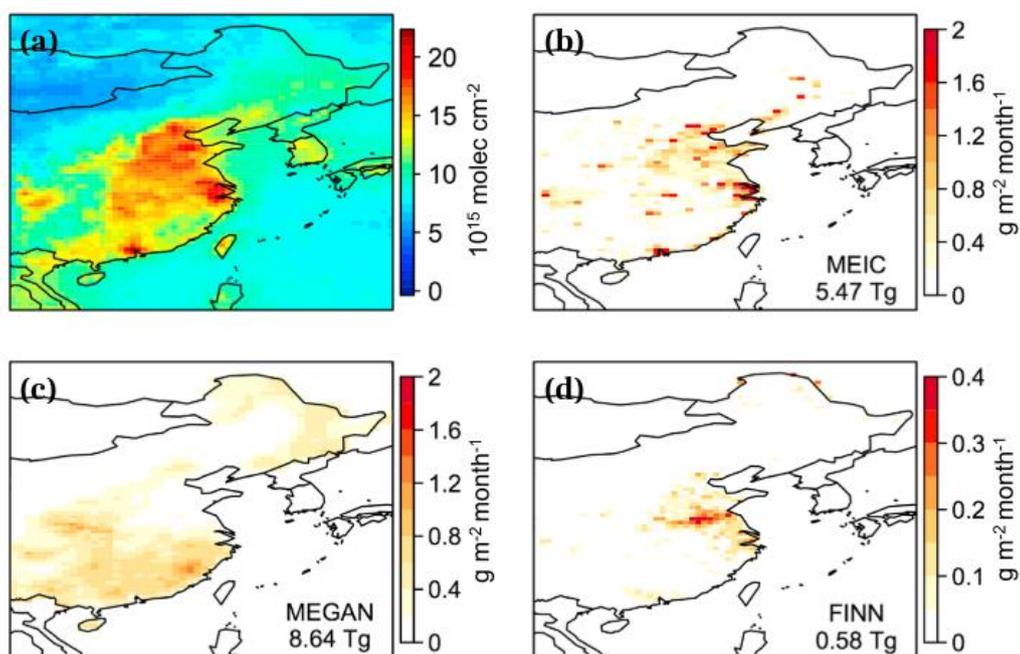


Figura 16 — Colunas atmosféricas de HCHO (a) e produção de HCHO por fontes antropogênicas (b), biogênicas (c) e pirogênicas (d) sobre a China no período de maio a setembro, de 2005 a 2016.

Fonte: Shen et al. (2019).

De acordo com os inventários de emissão, os principais COV precursores de formaldeído, por tipo de fonte, foram (com as contribuições relativas entre parêntesis): entre as emissões antropogênicas, alcanos (49%), alcenos (34%) e aromáticos (10%); entre as emissões biogênicas, isopreno (73%), monoterpenos (12%) e propeno (9%); e entre as emissões pirogênicas, alcanos (40%), carbonilas (34%) e alcenos (21%).

O estudo também destacou que, no período de 2005 a 2016, as emissões provenientes de incêndios e queimadas diminuíram, sobretudo na região da bacia do rio Huai; mas as emissões antropogênicas aumentaram nesse período, principalmente na planície norte da China e no delta do rio Yangtze (Figura 17a). Essa oscilação, registrada nos inventários de emissão, foi refletida nas colunas de HCHO monitoradas no período (Figura 17b).

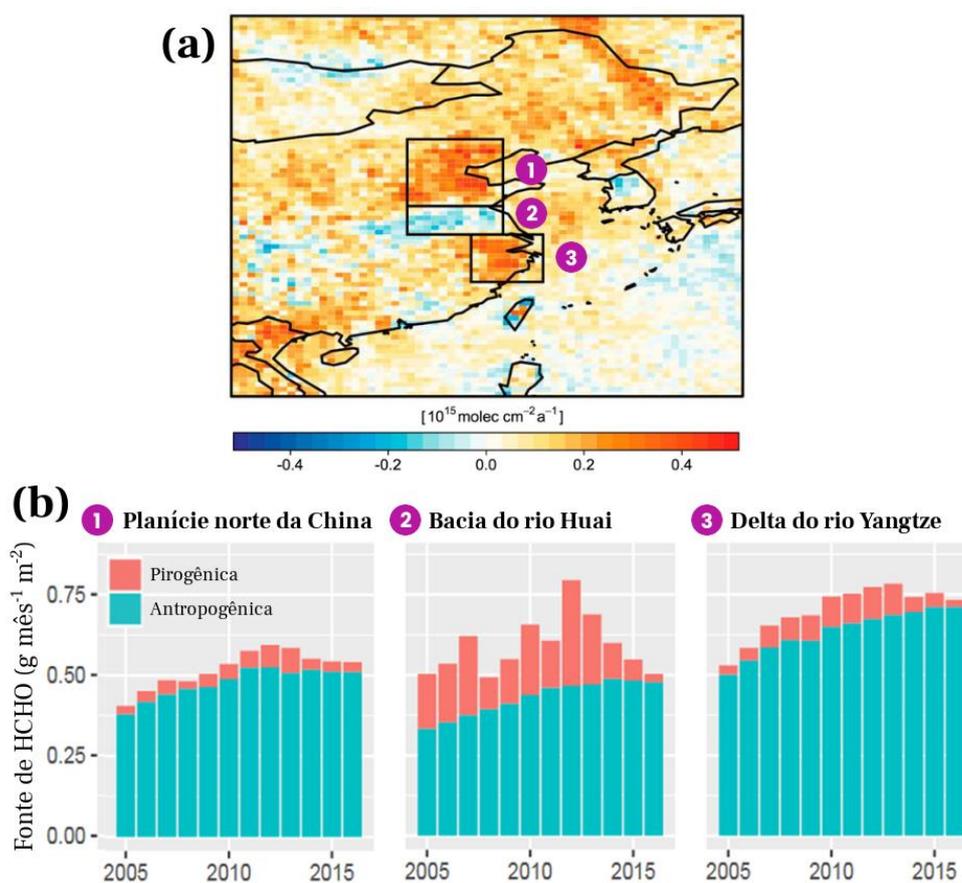


Figura 17 — Regiões em que as colunas de HCHO ficaram mais e menos concentradas no intervalo de 2005 a 2016 (a) e produção anual de HCHO por precursores de fontes antropogênicas e pirogênicas (b).

Fonte: Shen et al. (2019).

Os trabalhos apresentados estudaram três regiões completamente distintas do globo terrestre, com as concentrações de formaldeído registradas variando entre 1 e 20×10^{15} moléculas/cm². O primeiro estudo destacou a relevância do isopreno como precursor de

HCHO sobre a América do Norte; o segundo ressaltou que as emissões de COV biogênicos na Amazônia são muito altas, mas que as emissões pirogênicas, provenientes das queimadas na região, também contribuem grandemente com as densidades das colunas de HCHO observadas por satélites; e o terceiro apontou que, sobre a China, as emissões biogênicas de COV desempenham um importante papel, mas que as colunas de formaldeído mais concentradas se localizam sobre as megacidades chinesas, grandes emissoras de COV antropogênicos.

Estudos como os apresentados proporcionam uma melhor compreensão não apenas das concentrações de HCHO sobre regiões de interesse, gerando informações úteis para tomadas de decisão relacionadas aos riscos associados diretamente com este poluente atmosférico; mas também das concentrações e dispersão espacial de outros constituintes atmosféricos associados, como COV antropogênicos, biogênicos e pirogênicos. Trabalhos desse tipo também ajudam a avaliar a atividade fotoquímica da atmosfera e o risco de fenômenos ambientais como “*smog*” fotoquímico e chuvas ácidas (HAZRA; FRANCISCO; SINHA, 2013; NOGUEIRA et al., 2014). Sobre o Brasil, diversos satélites com órbita LEO registram as colunas de formaldeído. O presente trabalho utilizará os dados do sensor de um destes, que tem sido considerado o de melhor resolução espacial: o TROPOMI (VEEFKIND et al., 2012).

2.2 O formaldeído no estado de São Paulo

O estado de São Paulo possui um território de 248.219,48 km², o que corresponde a uma área maior que o Reino Unido (IBGE, 2020). Este território divide-se em 167.051,71 km² (67,3%) de Mata Atlântica, sendo que 54.458,86 km² do bioma permanece preservado; e 81.167,77 km² (32,7%) de Cerrado, sendo que apenas 2.435,03 km² deste bioma encontra-se preservado (INSTITUTO FLORESTAL, 2020).

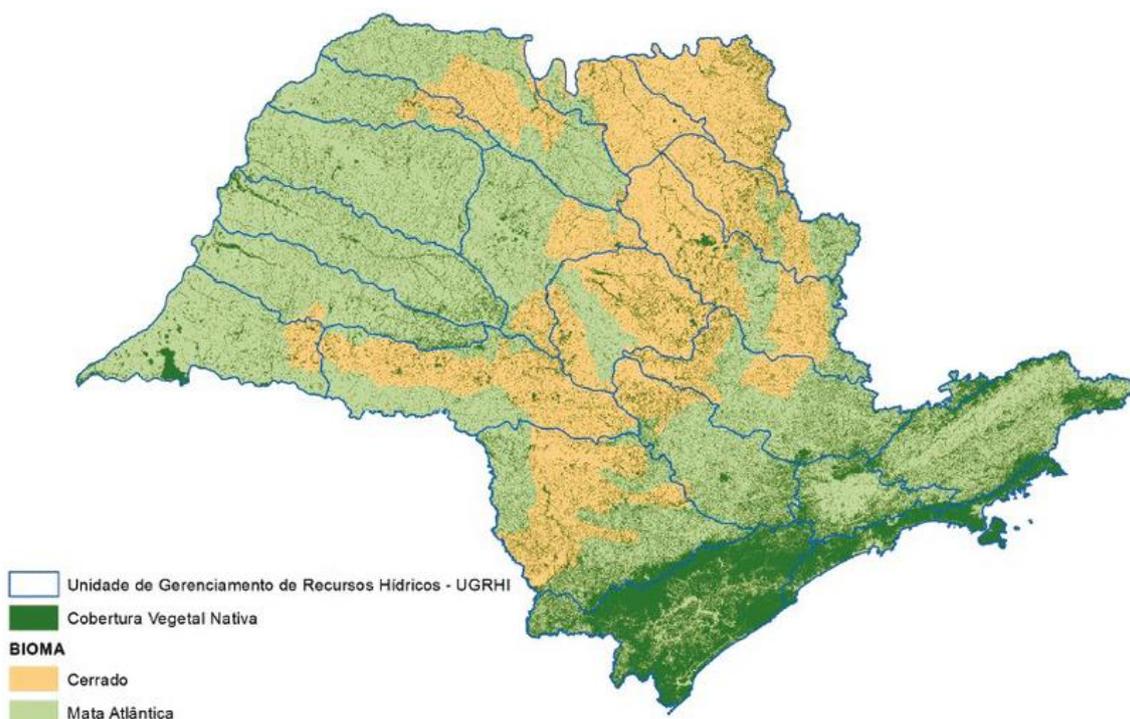


Figura 18 — Biomas do estado de São Paulo e cobertura vegetal remanescente.

Fonte: Instituto Florestal (2020).

De acordo com o Instituto de Economia Agrícola (IEA) (2020), o principal produto do setor agropecuário do estado de São Paulo em 2020 foi a cana-de-açúcar. De todo o ganho da produção nesse setor, 35,22% foi referente ao cultivo e comercialização deste produto. Essa estatística corresponde a mais que o dobro do valor da produção do segundo principal produto, a carne bovina, que representa 14,21% (Tabela 4).

Tabela 4 — Dez principais produtos do setor agropecuário no estado de São Paulo em 2020.

	Valor da produção	Produção relativa
Cana-de-açúcar	R\$ 31,4 bilhões	35,22%
Carne bovina	R\$ 12,7 bilhões	14,21%
Soja	R\$ 5,7 bilhões	6,40%
Laranja para indústria	R\$ 5,6 bilhões	6,31%
Carne de frango	R\$ 4,3 bilhões	4,87%
Ovos	R\$ 4,1 bilhões	4,62%
Milho	R\$ 3,4 bilhões	3,81%
Café beneficiado	R\$ 3,1 bilhões	3,56%
Leite	R\$ 2,3 bilhões	2,60%
Laranja para mesa	R\$ 1,7 bilhão	1,94%

Fonte: IEA (2020).

A produção de cana-de-açúcar envolve uma etapa denominada de queima da palha pré-colheita, e que consiste na eliminação, por combustão, das folhas secas próximas às canas cultivadas. Essa queima se dá com a finalidade de evitar que o maquinário recolha e transporte material indesejável, o que elevaria o custo da produção. Nos casos de colheita manual a queima também é utilizada, com os objetivos de melhorar a visualização do trabalhador, reduzir o esforço empregado na atividade e afastar animais geralmente encontrados nos canaviais (COSTA, 2013).

Todavia, a queima da palha pré-colheita caracteriza-se como uma combustão incompleta, emitindo para a atmosfera diversos poluentes, como monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO₂), material particulado fino (MP_{2,5}) e inalável (MP₁₀), óxidos de nitrogênio (NO_x), aldeídos (como o formaldeído) e outros compostos orgânicos voláteis (COV) (PARAISO; GOUVEIA, 2015; RIBEIRO; ASSUNÇÃO, 2002).

Em 2002, foi promulgada a lei estadual nº 11.241, com a intenção de eliminar gradualmente a prática de queima da palha pré-colheita em São Paulo até 2031. Valente e Laurini (2021) utilizaram dados de incêndios e queimadas por satélites (sensores MODIS dos satélites Terra e Aqua) para avaliar se a aplicação dessa lei tem de fato provocado diminuições nos registros de queima. Os dados utilizados contemplaram os anos de 2003 a 2016 e mostraram que, neste período, o número de queimas diminuiu, mesmo com o aumento da produção de cana-de-açúcar, o que deve ser atribuído como resultado da lei estadual.

Ainda assim, por conta de sua relevância no setor agropecuário de São Paulo e de seu processo se estabelecer como uma fonte importante de poluentes pirogênicos, a produção de cana-de-açúcar apresenta importância elevada para a compreensão das fontes de formaldeído, sobretudo no norte do estado, onde se concentram as maiores áreas utilizadas para essa produção (Figura 19).

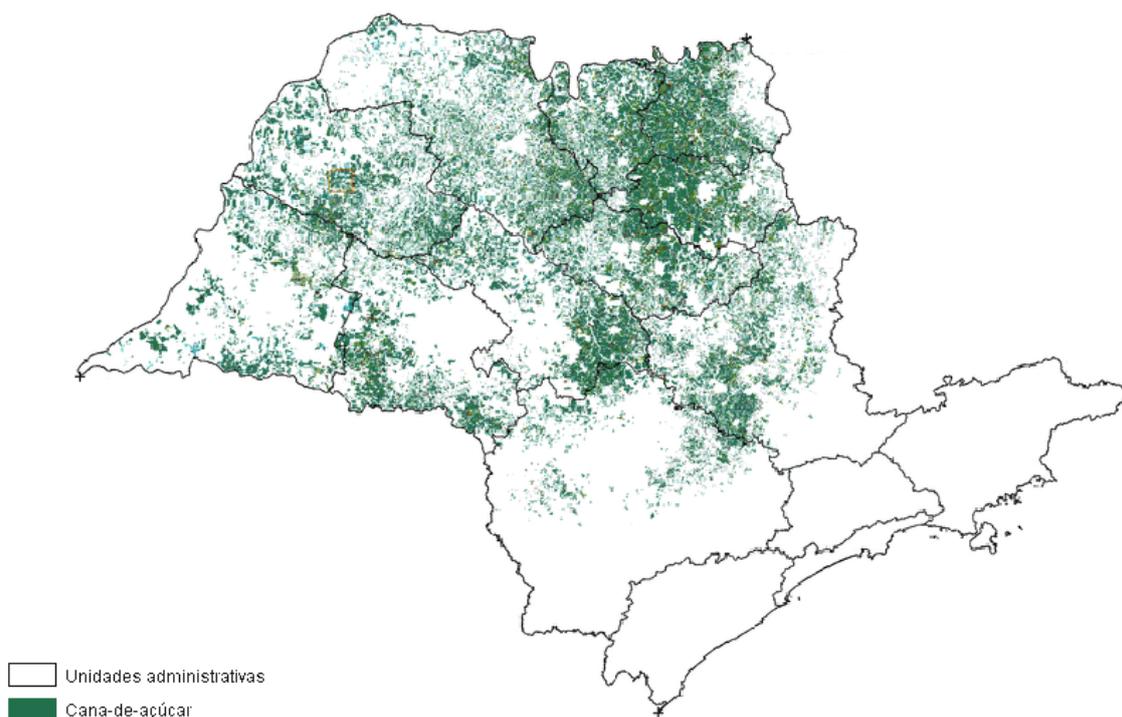


Figura 19 — Área plantada com cana-de-açúcar no estado de São Paulo entre os anos de 2010 e 2011.

Fonte: Adaptado de Aguiar et al. (2011).

Também se classificam como fontes pirogênicas importantes as queimadas acidentais em áreas de vegetação nativa e as queimadas intencionais para a limpeza de áreas agricultáveis, rebrota de pastagens, controle de pragas e doenças e abertura de novas áreas de cultivo (FIDELIS; PIVELLO, 2011; KLINK; MACHADO, 2005). Além disso, no estado de São Paulo, destacam-se ainda as fontes biogênicas de formaldeído em áreas florestais, principalmente nas regiões de mata atlântica preservada; e as fontes antropogênicas nos centros urbanos e industrializados, sobretudo na megacidade de São Paulo e em sua região metropolitana.

Na região metropolitana de São Paulo (RMSP), o inventário oficial tem mostrado que a principal fonte de poluentes atmosféricos é a queima de combustíveis por uma frota de mais de 7 milhões de veículos (Tabela 5) (CETESB, 2021). Os principais combustíveis utilizados são gasohol (73% gasolina e 27% etanol anidro) e etanol hidratado, usados por veículos leves e motocicletas; diesel (sendo cerca de 10% biodiesel), usado por caminhões e ônibus; além de porcentagens pouco significativas de veículos movidos a GNV (Gás Natural Veicular) e elétricos (CETESB, 2019).

Tabela 5 — Estimativas de emissão dos principais poluentes de fontes fixas e móveis na RMSP.

	CO (t/ano)	HC (t/ano)	NOx (t/ano)	MP (t/ano)	SOx (t/ano)
Fontes fixas	4.180	5.600	26.100	3.570	5.590
Fontes móveis	112.970	24.890	48.270	1.220	720

Fonte: CETESB (2021).

O formaldeído encontrado na atmosfera urbana se diferencia do encontrado na atmosfera florestal pelos seus precursores, sendo que, em ambos os ambientes, há predomínio de HCHO secundário (PALMER et al., 2003; PARRISH et al., 2012; WANG et al., 2017). Enquanto em áreas de floresta predominam o isopreno e os monoterpenos, em regiões urbanas destacam-se os alcanos e os alcenos, emitidos principalmente pela queima de combustíveis por veículos automotores e pela atividade industrial (LUECKEN et al., 2012; SHEN et al., 2019).

Outro aldeído importante para o estudo da química atmosférica é o acetaldeído (CH₃CHO). Enquanto o HCHO apresenta tempo de vida na escala de horas, o CH₃CHO permanece na atmosfera entre 3 e 5 dias (GUIMARÃES; VARANDAS; ARBILLA, 2010). A razão formaldeído/acetaldeído (F/A) tem sido amplamente utilizada para caracterizar o tipo de frota veicular predominante em uma determinada região, sendo que veículos pesados emitem mais formaldeído (28 mg/km de HCHO e 20 mg/km de CH₃CHO), enquanto veículos leves emitem mais acetaldeído (5,7 mg/km de HCHO e 7,4 mg/km de CH₃CHO) (NOGUEIRA et al., 2015a).

Um estudo conduzido em Salvador avaliou essa razão em diferentes áreas da cidade e encontrou valores maiores para regiões em que predomina o trânsito de veículos pesados (4,4 em uma estação de ônibus e 1,7 em um bairro comercial); e valores menores para regiões com predomínio de trânsito de veículos leves (0,66 em um estacionamento fechado de shopping center e 1,0 em um bairro residencial) (DE ANDRADE; ANDRADE; PINHEIRO, 1998).

Além disso, a razão F/A em áreas urbanas se mantém próxima de 1, enquanto em áreas florestais ela sobe para cerca de 10, uma vez que o formaldeído é um dos principais produtos da oxidação do mais abundante COV biogênico, o isopreno (PALMER et al., 2003; SHEPSON et al., 1991). Isso faz com que essa razão também possa ser utilizada

para identificar áreas em que o composto carbonílico predominante é o formaldeído secundário biogênico (GROSJEAN, 1992; SPRENGNETHER et al., 2002).

Na década de 80, dois programas foram instituídos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para regulamentar e limitar, a nível nacional, a emissão de poluentes atmosféricos. O primeiro deles foi o PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores), criado pela Resolução CONAMA nº 18 (1986). O objetivo do programa foi reduzir a emissão de poluentes por veículos novos, por meio da fixação de limites máximos de emissão, visando a indução do desenvolvimento tecnológico dos fabricantes e, conseqüentemente, o atendimento aos padrões nacionais de qualidade do ar. Ele apresentou, para atingir esse objetivo, fases progressivas, que obrigam a indústria automobilística a reduzir, gradativamente, as emissões dos novos veículos colocados no mercado (IBAMA, 2011).

As fases são diferenciadas para veículos leves e pesados, caracterizadas, respectivamente, pelas letras “L” e “P”. Os limites de emissão para os veículos leves foram estabelecidos em g/km (massa de poluente por quilômetro rodado), enquanto os limites para os veículos pesados foram estabelecidos em g/kWh (massa de poluente emitida por hora, por unidade de potência efetiva líquida) (IBAMA, 2011).

A Tabela 6 apresenta os limites máximos de emissão de aldeídos totais (RCHO) e de hidrocarbonetos (HC) — os principais precursores de formaldeído — para veículos leves e pesados de acordo com as fases do PROCONVE estabelecidas por resoluções do CONAMA posteriores.

Tabela 6 — Limites máximos de emissão de RCHO e de HC de acordo com as fases do PROCONVE.

PROCONVE	Limite de HC (g/km)	Limite de RCHO (g/km)	Vigência
Fase L1	2,1	-	1989 a 1991
Fase L2	1,2	0,15	1992 a 1996
Fase L3	0,3	0,03	1997 a 2004
Fase L4	0,16	0,03	2005 a 2008
Fase L5	0,05	0,02	2009 a 2013
Fase L6	0,05	0,02	2014 a 2021
Fase L7	-	0,015	A partir de 2022
Fase L8	-	0,015	A partir de 2025

PROCONVE	Limite de HC (g/kWh)	Limite de RCHO (g/kWh)	Vigência
Fase P1	3,5	-	1989 a 1993
Fase P2	2,45	-	1994 a 1995
Fase P3	1,23	-	1996 a 1999
Fase P4	1,1	-	2000 a 2005
Fase P5	0,66	-	2006 a 2008
Fase P6	0,46	-	2009 a 2011
Fase P7	0,46	-	2012 a 2021
Fase P8	0,24	-	A partir de 2022

Fonte: Associação Brasileira de Engenharia Automotiva (2019) e CONAMA (2018b).

Os limites estabelecidos nas fases do PROCONVE são baseados nos padrões de emissão europeus, iniciados em 1992 com a fase Euro 1 e, atualmente, estando na fase Euro 7. A estratégia de reduzir gradativamente a emissão permitida estimulou a indústria automobilística a desenvolver diversas novas tecnologias, como motores que consomem menos combustível, *intercooler*, catalisadores, injeção eletrônica e sonda lambda (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2010a). Como resultado, entre 2006 e 2019 houve redução de 51% das emissões de HC e de 27% das emissões de RCHO, mesmo havendo significativo aumento (67%) na frota veicular no estado de São Paulo (Figura 20) (CETESB, 2019).

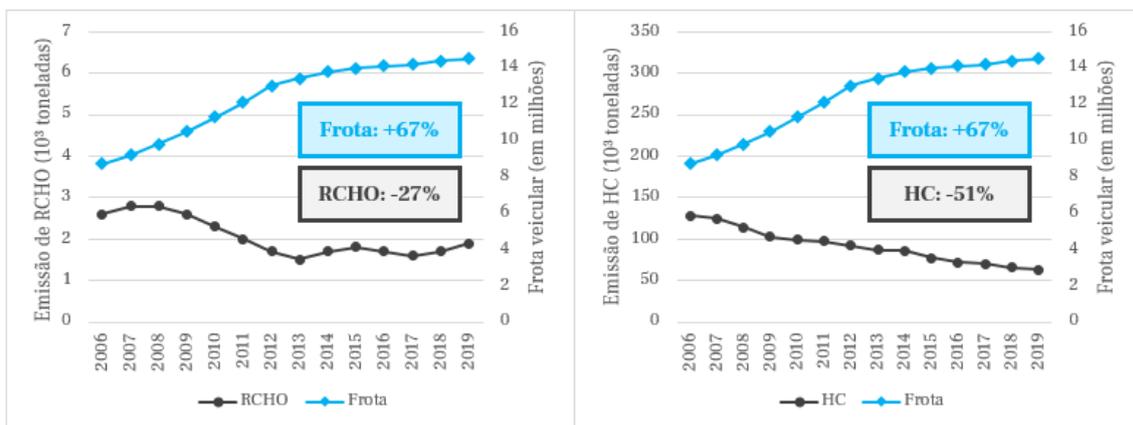


Figura 20 — Evolução da frota veicular e das taxas de emissão de RCHO e HC no estado de São Paulo.

Fonte: CETESB (2019).

O segundo programa instaurado pelo CONAMA para regular a emissão de poluentes atmosféricos foi o PRONAR (Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar), criado pela Resolução nº 5 (1989). A estratégia básica desse programa foi possibilitar, a nível nacional, a limitação das emissões por tipologia de fontes e poluentes prioritários. Para atingir seu objetivo, o PRONAR estabeleceu ações de curto, médio e longo prazo, entre elas: a adoção de padrões nacionais de qualidade do ar, o gerenciamento do licenciamento de fontes de poluição e a criação de uma rede de monitoramento da qualidade do ar.

O PRONAR também incorporou outros programas como instrumentos de apoio e operacionalização, como o próprio PROCONVE, mas também o Programa Nacional de Controle da Poluição Industrial, o Programa Nacional de Inventário de Fontes Poluidoras do Ar e Programas Estaduais de Controle da Poluição do Ar.

O programa não conseguiu atingir a maior parte dos resultados esperados, como a capacitação de recursos humanos em todos os estados, a produção do inventário nacional de fontes de emissões e a criação da rede nacional de monitoramento da qualidade do ar (ARAÚJO; LEAL; LORENÇO, 2003; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2010b). Ainda assim, houve dispositivos legais criados em decorrência do PRONAR, como a Resolução CONAMA nº 3 (1990), que definiu os padrões nacionais de qualidade do ar.

Posteriormente, estes padrões foram atualizados pela Resolução nº 491 (2018a). Não foram fixados padrões de qualidade para aldeídos ou para outros compostos orgânicos

voláteis, mas, para o ozônio troposférico, ficou estabelecido que a média horária de oito horas não deve ultrapassar 140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

O PROCONVE e o PRONAR, aliados à Política Nacional do Meio Ambiente (lei nº 6.938 de 1981) e à Política Nacional sobre Mudança do Clima (lei nº 12.187 de 2009), são os principais instrumentos legislativos brasileiros para o controle da poluição atmosférica. O formaldeído não apresenta concentrações elevadas o suficiente para que se faça necessária a sua regulamentação, mas seu monitoramento possibilita o estudo de outros constituintes atmosféricos relacionados, como o isopreno e o ozônio, além de prover informações úteis associadas a queimadas, chuvas ácidas e atividade fotoquímica da atmosfera (HAZRA; FRANCISCO; SINHA, 2013; MANAHAN, 2001; PALMER et al., 2003).

Até o momento, não existem trabalhos que utilizaram dados de formaldeído monitorados por satélites no estado de São Paulo. Porém, estudos importantes registraram medidas de HCHO em superfície, sobretudo na RMSP. Dessa maneira, este trabalho se propõe a utilizar os dados de concentração das colunas de formaldeído, provenientes do sensor TROPOMI, para estudar a atmosfera de ambientes urbanos e florestais no estado de São Paulo durante o ano de 2020 e relacionar estes resultados com os de trabalhos realizados com medições em superfície.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Estudar as colunas de formaldeído identificadas pelo instrumento TROPOMI sobre o estado de São Paulo, durante o ano de 2020; avaliando as densidades desse composto registradas na atmosfera acima de região densamente urbanizada e em áreas de Mata Atlântica preservada.

3.2 Objetivos específicos

- Relacionar as concentrações das colunas de formaldeído monitoradas às condições meteorológicas vigentes durante o período de varredura do satélite;
- Relacionar as concentrações das colunas de formaldeído monitoradas às concentrações de ozônio troposférico registradas durante o período de varredura do satélite;
- Analisar a associação entre as concentrações de HCHO registradas por sensoriamento remoto, a ocorrência de focos ativos de queimadas no interior do estado e resultados de modelo de retrotrajetória de massas de ar;
- Comparar a magnitude das colunas de formaldeído identificadas em centros urbanos com as identificadas em regiões florestais;
- Propor uma metodologia para possibilitar a comparação das concentrações de formaldeído monitoradas por satélites com as registradas em estações em superfície.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Programa Copernicus e o TROPOMI

Copernicus é um programa de observação da Terra coordenado pela União Europeia em parceria com a Agência Espacial Europeia (ESA, na sigla em inglês). Seu objetivo é prover informações de acesso aberto e gratuito baseadas em dados de satélites e estações *in situ*, de modo a promover melhorias na gestão do meio ambiente, compreender e mitigar os efeitos das mudanças climáticas e garantir a segurança civil. Os dados vêm de sete famílias de satélites (Figura 21), contemplando os seis temas do programa: atmosfera, oceanos, cobertura do solo, clima, emergências e segurança (COPERNICUS, 2021).

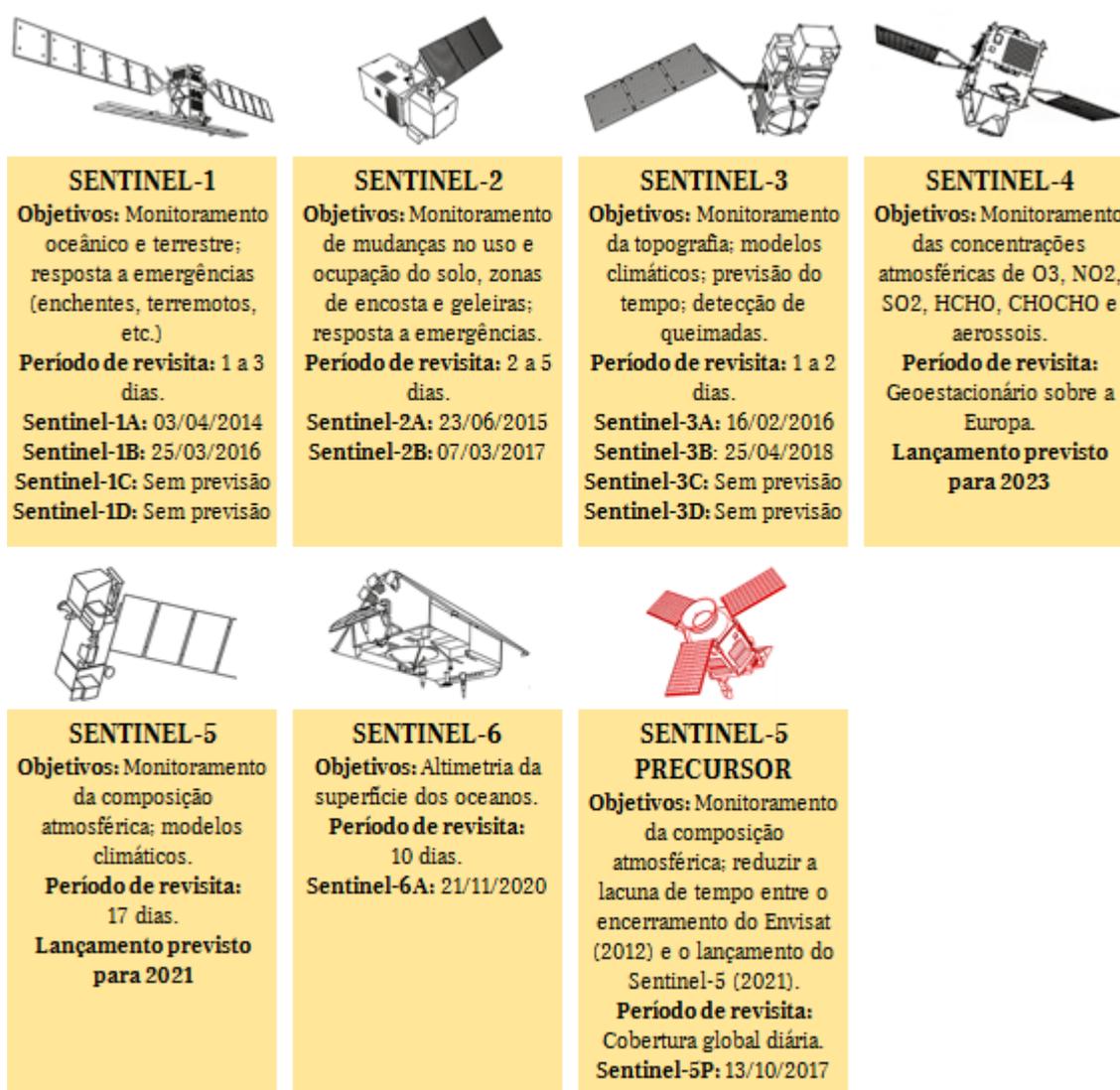


Figura 21 — As sete famílias de satélites que compõem o programa Copernicus, com os objetivos, período de revisita e data de lançamento de cada uma.

Fonte: Adaptado de ESA (2021a).

O satélite mais importante para os propósitos deste trabalho, no entanto, é o Sentinel-5P (S5P), em destaque (vermelho) na Figura 21. Ele foi o primeiro satélite enviado pelo programa dedicado a monitorar a composição atmosférica e, a bordo dele, há apenas um instrumento: o TROPOMI (*TROPOspheric Monitoring Instrument*), o mais avançado espectrômetro de imageamento multiespectral, desenvolvido pela parceria entre a ESA e a NSO (*Netherlands Space Office*) (ESA, 2021b).

O TROPOMI possui quatro detectores para diferentes bandas espectrais (UV, UVIS, NIR e SWIR) (Tabela 7). Dessa maneira, o instrumento é capaz de identificar as colunas verticais de O₃, NO₂, SO₂, HCHO, CO, CH₄, aerossóis e nuvens. O S5P é um satélite de órbita baixa (LEO), com altitude de 824 km e período orbital de 101 minutos, realizando 16 órbitas por dia (ESA, 2021b; VEEFKIND et al., 2012).

Tabela 7 — Principais características dos quatro espectrômetros do TROPOMI.

Módulo do instrumento	UVN				SWIR			
Espectrômetro	UV		UVIS		NIR		SWIR	
ID da banda	1	2	3	4	5	6	7	8
Faixa espectral (nm)	267-300	300-332	305-400	400-499	661-725	725-786	2300-2343	2343-2389
Resolução espectral (nm)	0,45 - 0,5		0,45 - 0,65		0,34 - 0,35		0,227	0,225
Tamanho do pixel (km ²)	5,5 x 28	5,5 x 3,5	5,5 x 3,5		5,5 x 3,5		5,5 x 7	

Fonte: Royal Netherlands Meteorological Institute (2019).

A linha de varredura do TROPOMI tem 2600 km de largura, assim, nas 16 órbitas diárias, o instrumento realiza a cobertura completa da Terra. Originalmente, a resolução dos dados do módulo UVN era de 7 km x 3,5 km; porém, no dia 6 de agosto de 2019, uma modificação nas operações do instrumento melhorou a resolução para 5,5 km x 3,5 km no nadir — o ponto na superfície diretamente abaixo do satélite — nas leituras realizadas a partir dessa data. A Figura 22 apresenta uma representação do satélite S5P e do TROPOMI, com a localização dos módulos e demais componentes (ROYAL NETHERLANDS METEOROLOGICAL INSTITUTE, 2019; VAN GEFFEN et al., 2020).

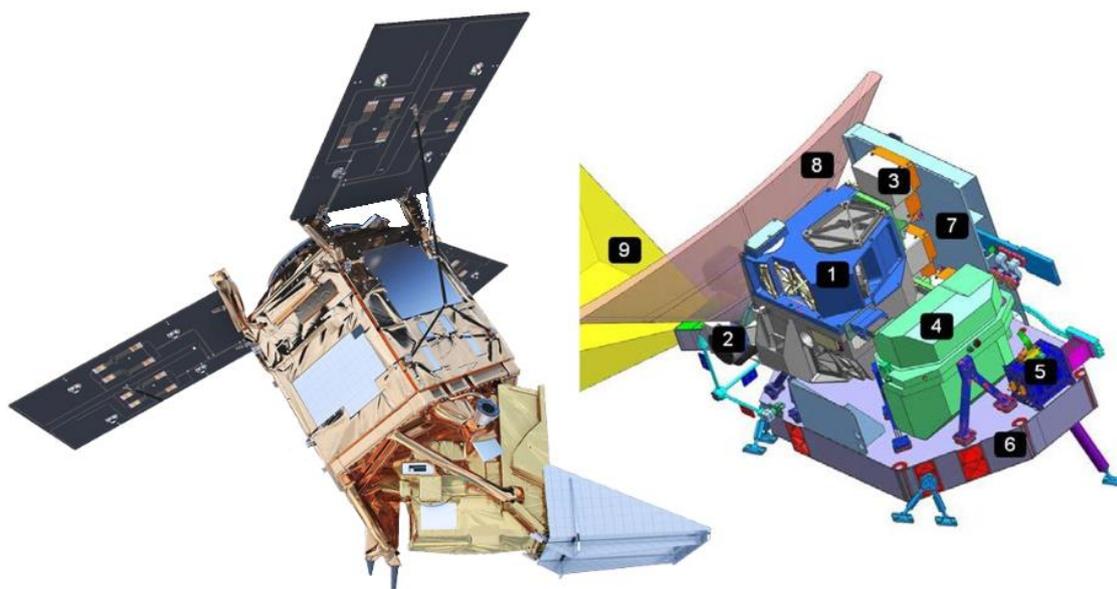


Figura 22 — Sentinel-5 Precursor (à esquerda) e TROPOMI (à direita). Os componentes identificados são: [1] módulo UVN (bandas 1 e 2); [2] unidade de calibração; [3] módulos UVN de detecção eletrônica (bandas 3 a 6); [4] módulo SWIR (bandas 7 e 8); [5] SWIR-FEE, que comanda o módulo SWIR; [6] estrutura de suporte do telescópio; [7] unidade de barramento térmico; [8] campo de visão no nadir; [9] campo de visão solar.

Fonte: Doornink et al. (2014).

O princípio de funcionamento do TROPOMI, portanto, é a detecção simultânea de 450 pixels ao longo da linha de varredura — sendo que a linha possui 2600 km e cada pixel tem largura aproximada de 5,5 km (Figura 23). Cada linha de varredura tem um tempo de integração de 0,84 segundo e, ao longo de meia órbita (~ 58 minutos), aproximadamente 4172 linhas de varredura são lidas (considera-se apenas meia órbita pois metade da Terra não está recebendo luz solar). O total de pixels (colunas) identificados em apenas uma órbita do S5P, portanto, é de cerca de 1,88 milhões (4172 x 450) (VAN GEFFEN et al., 2020).

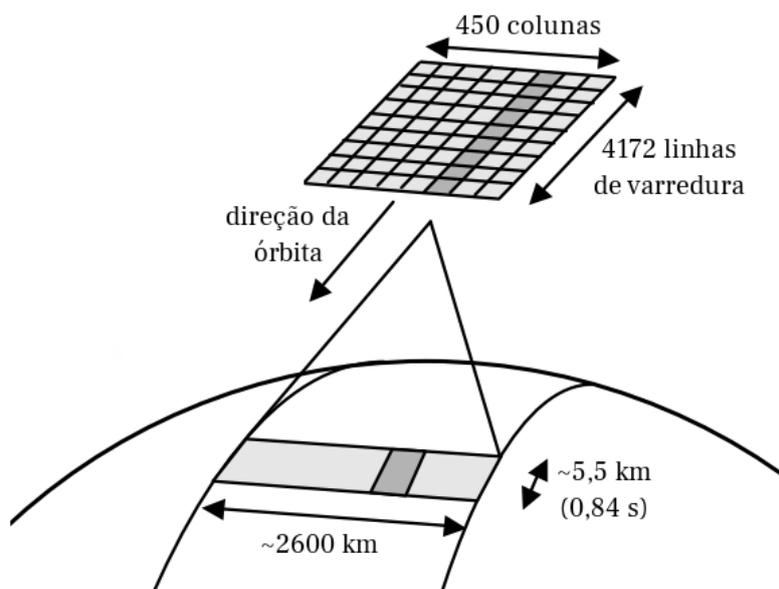


Figura 23 — Esquema simplificado da obtenção das colunas de HCHO.
Fonte: Adaptado de Royal Netherlands Meteorological Institute (2018).

Para fazer a conversão das colunas inclinadas (SCD) para colunas verticais (VCD), conforme ilustradas na Figura 11, o TROPOMI utiliza um algoritmo denominado Espectroscopia de Absorção Óptica Diferencial (DOAS, na sigla em inglês), que considera o albedo da superfície, a geometria solar, a presença de nuvens e aerossóis, a pressão na superfície e outras variáveis que afetam a razão SCD/VCD (denominada Fator de Massa de Ar ou AMF, na sigla em inglês) (ESA, 2021c).

Como os espectrômetros do TROPOMI também fazem a identificação de nuvens e aerossóis, o DOAS calcula a coluna vertical de formaldeído já considerando a nebulosidade, computando um AMF para os pixels com nuvens (AMFa) e outro para os pixels com céu limpo (AMFb). Outras variáveis ainda são consideradas nas equações finais: w , que expressa a fração da radiância devida à nebulosidade; e GC, ou “*Ghost Column*”, que expressa a quantidade de gás traço abaixo da nuvem. Dessa maneira, a equação 21 é utilizada pelo DOAS em cenários nublados ou parcialmente nublados e a equação 22 é utilizada em cenários de céu limpo ($w = 0$) (ESA, 2021c).

$$VCD = (SCD + w * AMFa * GC) / [w * AMFa + (1 - w) * AMFb] \quad (21)$$

$$VCD = SCD / AMFb \quad (22)$$

O algoritmo trata as nuvens como superfícies lambertianas opacas, com albedo igual a 0,8. Dessa forma, todo o gás traço abaixo dessa superfície (GC) fica oculto ao sensor do satélite. A “*Ghost Column*” para pixels com nuvens é estimada com base nos pixels próximos, registrados anteriormente, e que não apresentam nuvens. Dessa maneira, para que a estimativa não se afaste muito da realidade, a documentação do TROPOMI orienta a considerar como válidas apenas as colunas com nebulosidade inferior a 30% — essa seleção é feita com base no filtro de *Quality Assurance*, abordado melhor no subtópico 4.3.1 deste trabalho (BURROWS et al., 1999; ESA, 2021c; LAUGHNER; ZARE; COHEN, 2016; ROYAL NETHERLANDS METEOROLOGICAL INSTITUTE, 2021).

4.2 Área de estudo

A resolução do módulo UVN do TROPOMI (5,5 x 3,5 km²) permite identificar colunas de HCHO na escala de cidades, sendo possível observar, se houver, manchas de alta concentração sobre centros urbanos individualizados. O presente trabalho focará as análises sobre quatro áreas de interesse no estado de São Paulo: Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), Parque Estadual do Morro do Diabo (PEMD), Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR) e Norte do Estado/Rio Grande (NERG).



Figura 24 — Localização das quatro áreas de interesse no estado de São Paulo.

A RMSP tem uma área total de 8 mil km², uma população de mais de 21 milhões de habitantes e cerca de 7 milhões de veículos. A emissão direta pela queima de combustíveis e a formação secundária por meio de precursores também emitidos por veículos automotores são as fontes predominantes de formaldeído nessa região e, ao longo do ano, as maiores concentrações de HCHO são registradas durante o inverno, quando há inversões térmicas próximas à superfície, menores índices de precipitação, ventos mais fracos e menor disponibilidade de radiação para processos de fotólise (NOGUEIRA et al., 2017).

Os parques PEMD e PETAR apresentam áreas de 338,5 km² e 357,8 km², respectivamente, e têm vegetação nativa da mata atlântica preservada. A cobertura vegetal do PEMD é composta por floresta estacional semidecidual, enquanto a do PETAR é composta por floresta ombrófila densa (INSTITUTO FLORESTAL, 2020). A maior fonte de formaldeído para a atmosfera dessas localidades é a produção secundária a partir da oxidação do isopreno, um COV biogênico (PALMER et al., 2003).

A quarta área de interesse, NERG, se localiza a cerca de 20 km ao norte de Barretos, com o Rio Pardo a leste e o Rio Grande a oeste, e foi escolhida para representar as áreas cultivadas com cana-de-açúcar no norte do estado (Figura 19). Diferente das outras áreas de interesse selecionadas, esta se localiza em uma região de Cerrado, com trechos de vegetação nativa preservada e muitas fazendas. As principais fontes de HCHO são as emissões biogênicas e pirogênicas, sendo que os picos diários de concentração são explicados por ocorrências de queimadas e, portanto, de fontes pirogênicas.

Sobre cada área de interesse foram definidas pequenas regiões de 0,1° de latitude por 0,1° de longitude — cerca de 11 x 11 km² — (Figuras 25 a 28), de modo a selecionar um grupo de, em média, quatro colunas de formaldeído por região. Escolheu-se denominar essas regiões de “janelas de análise”, pois as análises mais aprofundadas de cada área de interesse serão realizadas com as colunas monitoradas no interior de cada uma dessas regiões.

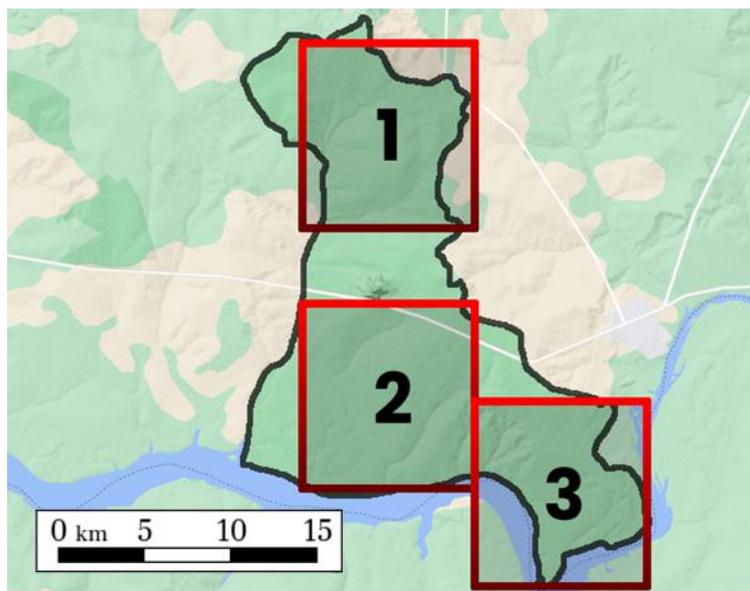


Figura 25 — Localização das regiões de $0,1^\circ \times 0,1^\circ$ delimitadas sobre o PEMD.

Fonte do mapa: Google Maps.

Foram definidas três janelas de análise sobre o Parque Estadual do Morro do Diabo. A estação meteorológica do INMET mais próxima dessa região é a de Presidente Prudente. Dados meteorológicos da estação serão usados e relacionados com as concentrações de formaldeído obtidas pelo TROPOMI. As coordenadas dos vértices dessas janelas são:

Região: PEMD 1

Vértice superior esquerdo: $22,38^\circ\text{S} \times 52,36^\circ\text{O}$ (Altitude: 423 m)

Vértice superior direito: $22,38^\circ\text{S} \times 52,26^\circ\text{O}$ (Altitude: 369 m)

Vértice inferior esquerdo: $22,48^\circ\text{S} \times 52,36^\circ\text{O}$ (Altitude: 324 m)

Vértice inferior direito: $22,48^\circ\text{S} \times 52,26^\circ\text{O}$ (Altitude: 405 m)

Região: PEMD 2

Vértice superior esquerdo: $22,52^\circ\text{S} \times 52,36^\circ\text{O}$ (Altitude: 283 m)

Vértice superior direito: $22,52^\circ\text{S} \times 52,26^\circ\text{O}$ (Altitude: 440 m)

Vértice inferior esquerdo: $22,62^\circ\text{S} \times 52,36^\circ\text{O}$ (Altitude: 257 m)

Vértice inferior direito: $22,62^\circ\text{S} \times 52,26^\circ\text{O}$ (Altitude: 255 m)

Região: PEMD 3

Vértice superior esquerdo: 22,57 °S x 52,26 °O (Altitude: 381 m)

Vértice superior direito: 22,57 °S x 52,16 °O (Altitude: 261 m)

Vértice inferior esquerdo: 22,67 °S x 52,26 °O (Altitude: 280 m)

Vértice inferior direito: 22,67 °S x 52,16 °O (Altitude: 295 m)

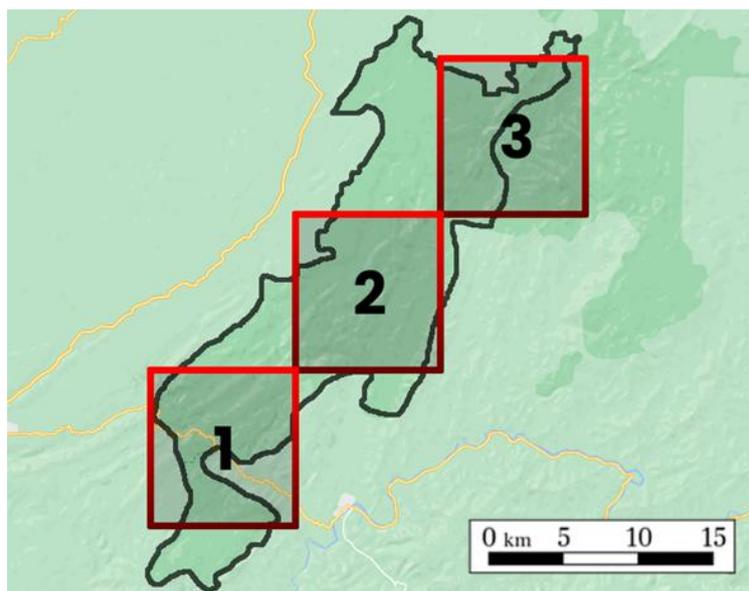


Figura 26 — Localização das regiões de 0,1° x 0,1° delimitadas sobre o PETAR.

Fonte do mapa: Google Maps.

Foram definidas três janelas de análise sobre o Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira. A estação meteorológica do INMET mais próxima dessa região é a de São Miguel Arcanjo. As coordenadas dos vértices dessas janelas são:

Região: PETAR 1

Vértice superior esquerdo: 24,50 °S x 48,73 °O (Altitude: 692 m)

Vértice superior direito: 24,50 °S x 48,63 °O (Altitude: 549 m)

Vértice inferior esquerdo: 24,60 °S x 48,73 °O (Altitude: 559 m)

Vértice inferior direito: 24,60 °S x 48,63 °O (Altitude: 356 m)

Região: PETAR 2

Vértice superior esquerdo: 24,40 °S x 48,63 °O (Altitude: 901 m)

Vértice superior direito: 24,40 °S x 48,53 °O (Altitude: 378 m)

Vértice inferior esquerdo: 24,50 °S x 48,63 °O (Altitude: 549 m)

Vértice inferior direito: 24,50 °S x 48,53 °O (Altitude: 392 m)

Região: PETAR 3

Vértice superior esquerdo: 24,30 °S x 48,53 °O (Altitude: 812 m)

Vértice superior direito: 24,30 °S x 48,43 °O (Altitude: 817 m)

Vértice inferior esquerdo: 24,40 °S x 48,53 °O (Altitude: 378 m)

Vértice inferior direito: 24,40 °S x 48,43 °O (Altitude: 360 m)

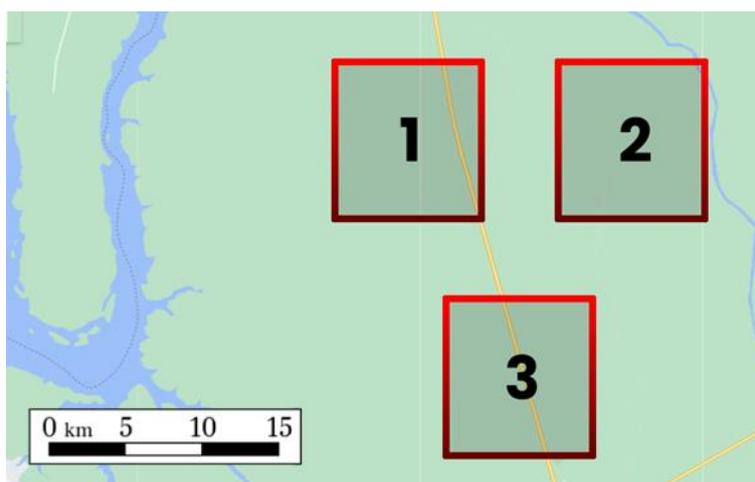


Figura 27 — Localização das regiões de 0,1° x 0,1° delimitadas sobre o NERG.

Fonte do mapa: Google Maps.

Foram definidas três janelas de análise sobre o Norte do Estado/Rio Grande. A estação meteorológica do INMET mais próxima dessa região é a de Catanduva. As coordenadas dos vértices dessas janelas são:

Região: NERG 1

Vértice superior esquerdo: 20,25 °S x 48,75 °O (Altitude: 506 m)

Vértice superior direito: 20,25 °S x 48,65 °O (Altitude: 464 m)

Vértice inferior esquerdo: 20,35 °S x 48,75 °O (Altitude: 551 m)

Vértice inferior direito: 20,35 °S x 48,65 °O (Altitude: 521 m)

Região: NERG 2

Vértice superior esquerdo: 20,25 °S x 48,61 °O (Altitude: 521 m)

Vértice superior direito: 20,25 °S x 48,51 °O (Altitude: 472 m)

Vértice inferior esquerdo: 20,35 °S x 48,61 °O (Altitude: 483 m)

Vértice inferior direito: 20,35 °S x 48,51 °O (Altitude: 488 m)

Região: NERG 3

Vértice superior esquerdo: 20,39 °S x 48,68 °O (Altitude: 529 m)

Vértice superior direito: 20,39 °S x 48,58 °O (Altitude: 498 m)

Vértice inferior esquerdo: 20,49 °S x 48,68 °O (Altitude: 575 m)

Vértice inferior direito: 20,49 °S x 48,58 °O (Altitude: 560 m)

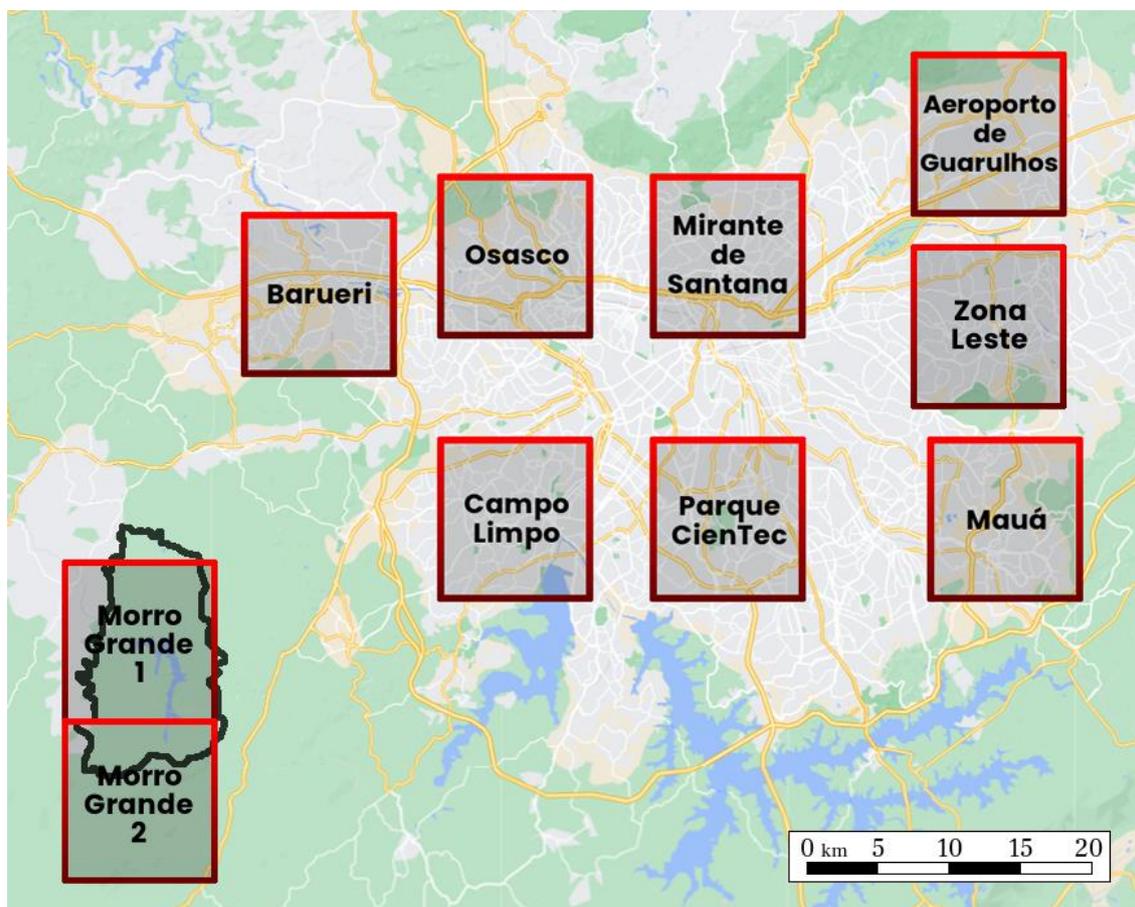


Figura 28 — Localização das regiões de 0,1° x 0,1° delimitadas sobre a RMSP.

Fonte do mapa: Google Maps.

Foram definidas dez janelas de análise sobre a Região Metropolitana de São Paulo. Elas foram delimitadas levando-se em consideração a localização de três estações meteorológicas do INMET (Barueri, Mirante de Santana e Parque CienTec), de forma que a região ficasse com a estação situada em seu centro; assim, as concentrações de HCHO registradas em cada uma dessas regiões poderiam ser mais facilmente associadas às condições meteorológicas vigentes no período de varredura do satélite. As outras sete regiões foram definidas para melhorar a representação do centro urbano, sendo que duas delas se localizam sobre uma área de mata atlântica preservada (Morro Grande). As coordenadas dos vértices dessas janelas são:

Região: *Barueri*

Vértice superior esquerdo: 23,47 °S x 46,92 °O (Altitude: 807 m)

Vértice superior direito: 23,47 °S x 46,82 °O (Altitude: 862 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,57 °S x 46,92 °O (Altitude: 766 m)

Vértice inferior direito: 23,57 °S x 46,82 °O (Altitude: 776 m)

Região: *Osasco*

Vértice superior esquerdo: 23,45 °S x 46,80 °O (Altitude: 822 m)

Vértice superior direito: 23,45 °S x 46,70 °O (Altitude: 766 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,55 °S x 46,80 °O (Altitude: 793 m)

Vértice inferior direito: 23,55 °S x 46,70 °O (Altitude: 765 m)

Região: *Campo Limpo*

Vértice superior esquerdo: 23,60 °S x 46,80 °O (Altitude: 801 m)

Vértice superior direito: 23,60 °S x 46,70 °O (Altitude: 795 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,70 °S x 46,80 °O (Altitude: 822 m)

Vértice inferior direito: 23,70 °S x 46,70 °O (Altitude: 775 m)

Região: *Mirante de Santana*

Vértice superior esquerdo: 23,45 °S x 46,67 °O (Altitude: 769 m)

Vértice superior direito: 23,45 °S x 46,57 °O (Altitude: 751 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,55 °S x 46,67 °O (Altitude: 787 m)

Vértice inferior direito: 23,55 °S x 46,57 °O (Altitude: 780 m)

Região: *Parque CienTec*

Vértice superior esquerdo: 23,60 °S x 46,67 °O (Altitude: 803 m)

Vértice superior direito: 23,60 °S x 46,57 °O (Altitude: 770 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,70 °S x 46,67 °O (Altitude: 750 m)

Vértice inferior direito: 23,70 °S x 46,57 °O (Altitude: 798 m)

Região: *Aeroporto de Guarulhos*

Vértice superior esquerdo: 23,38 °S x 46,51 °O (Altitude: 883 m)

Vértice superior direito: 23,38 °S x 46,41 °O (Altitude: 818 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,48 °S x 46,51 °O (Altitude: 729 m)

Vértice inferior direito: 23,48 °S x 46,41 °O (Altitude: 733 m)

Região: *Zona Leste*

Vértice superior esquerdo: 23,49 °S x 46,51 °O (Altitude: 733 m)

Vértice superior direito: 23,49 °S x 46,41 °O (Altitude: 733 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,59 °S x 46,51 °O (Altitude: 796 m)

Vértice inferior direito: 23,59 °S x 46,41 °O (Altitude: 793 m)

Região: *Mauá*

Vértice superior esquerdo: 23,60 °S x 46,50 °O (Altitude: 811 m)

Vértice superior direito: 23,60 °S x 46,40 °O (Altitude: 818 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,70 °S x 46,50 °O (Altitude: 801 m)

Vértice inferior direito: 23,70 °S x 46,40 °O (Altitude: 787 m)

Região: Morro Grande 1

Vértice superior esquerdo: 23,67 °S x 47,03 °O (Altitude: 914 m)

Vértice superior direito: 23,67 °S x 46,93 °O (Altitude: 907 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,77 °S x 47,03 °O (Altitude: 919 m)

Vértice inferior direito: 23,77 °S x 46,93 °O (Altitude: 902 m)

Região: Morro Grande 2

Vértice superior esquerdo: 23,77 °S x 47,03 °O (Altitude: 919 m)

Vértice superior direito: 23,77 °S x 46,93 °O (Altitude: 903 m)

Vértice inferior esquerdo: 23,87 °S x 47,03 °O (Altitude: 895 m)

Vértice inferior direito: 23,87 °S x 46,93 °O (Altitude: 725 m)

4.3 Obtenção e processamento dos dados

As informações coletadas pelo TROPOMI são abertas para a comunidade científica do mundo todo, podendo ser obtidas no link: <https://s5phub.copernicus.eu/dhus/#/home>. No entanto, com a finalidade de automatizar o download, foi utilizado o seguinte script Python: <https://github.com/bilelomrani1/s5p-tools>. Esse script recebeu, como argumentos, o tipo de produto desejado (L2_HCHO__), o intervalo de tempo (todos os dias de 2020) e um arquivo “.geojson” delimitando a área de interesse (todo o estado de São Paulo). Os arquivos baixados, um para cada dia do ano, têm a extensão NetCDF e foram processados utilizando o software R 4.0.5. Todos os dias, a leitura pelo satélite foi realizada entre 15:00h e 19:00h UTC ou 12:00h e 16:00h em horário local.

Destaca-se que houve arquivos corrompidos referentes a alguns dias do ano, isto é, arquivos disponíveis para download na plataforma online, porém, que não puderam ser lidos pelo software de processamento. A Tabela 8 expõe quais foram os dias que apresentaram arquivos corrompidos. A maior parte dos dias com dados faltantes ocorreu em abril, o que prejudicou as análises feitas para este mês.

Tabela 8 – Lista de dias de 2020 com arquivos NetCDF corrompidos.

Março	Abril	Maiο
07/03/2020	02/04/2020	01/05/2020
16/03/2020	03/04/2020	
17/03/2020	04/04/2020	
23/03/2020	05/04/2020	
	06/04/2020	
	07/04/2020	
	08/04/2020	
	09/04/2020	
	10/04/2020	
	11/04/2020	
	12/04/2020	
	13/04/2020	
	14/04/2020	
	15/04/2020	
	17/04/2020	

Dois códigos foram programados no software R, sendo um para a plotagem de mapas com as colunas de formaldeído sobre o estado de São Paulo e outro para a criação de dataframes apenas com as colunas registradas no interior das janelas de análise das Figuras 25 a 28.

4.3.1 Plotagem de mapas

O objetivo desse código foi, a partir do arquivo NetCDF de cada dia, extrair quatro variáveis de interesse: a coluna vertical de formaldeído, as coordenadas de latitude e de longitude do centro de cada coluna e o valor de QA (*Quality Assurance*). A partir disso, os dados de cada variável foram organizados em quatro colunas de um dataframe:

```
#SELECIONANDO O ARQUIVO NETCDF
hcho_ex1 <- nc_open("G:/Dados do TROPOMI/OFFL/12-Dezembro-
2020/31-12-
2020/S5P_OFFL_L2_HCHO__20201231T152136_20201231T170306_16674_0
1_020104_20210102T084236.nc")

#EXTRAINDO AS VARIÁVEIS DE INTERESSE
hcho <- ncvar_get(hcho_ex1,
"PRODUCT/formaldehyde_tropospheric_vertical_column")
```

```

hcho_qa <- ncvar_get(hcho_ex1, "PRODUCT/qa_value")
hcho_lon <- ncvar_get(hcho_ex1, "PRODUCT/longitude")
hcho_lat <- ncvar_get(hcho_ex1, "PRODUCT/latitude")

#EXTRAINDO METADADOS DE UNIDADES E DATA/HORA
hcho_unit <- ncatt_get(hcho_ex1,
"PRODUCT/formaldehyde_tropospheric_vertical_column")$units
date_start <- ncatt_get(hcho_ex1, 0)$"time_coverage_start"
date_end <- ncatt_get(hcho_ex1, 0)$"time_coverage_end"

#CRIANDO O DATAFRAME
hcho_df <- cbind(melt(hcho, value.name = "hcho"),
                melt(hcho_lon, value.name = "lon"),
                melt(hcho_lat, value.name = "lat"),
                melt(hcho_qa, value.name = "qa"))
hcho_df <- select(hcho_df, c(hcho, lon, lat, qa))

```

Partindo-se do dataframe, foi realizada uma filtragem para remover os dados inválidos (NA) e as colunas com QA inferior a 0,5. A documentação do TROPOMI orienta essa filtragem para evitar interpretações erradas das concentrações das colunas, já que a faixa de comprimentos de onda absorvidos pelo formaldeído (290 a 350 nm) também pode ser atenuada de outras formas, como o espalhamento causado pela presença de nuvens na coluna; outras espécies químicas, sobretudo aerossóis; ou mesmo albedo da superfície (ROYAL NETHERLANDS METEOROLOGICAL INSTITUTE, 2019). Foi feita também um arredondamento nas colunas de latitude e longitude do dataframe, mantendo apenas uma casa decimal, para diminuir a resolução do mapa e facilitar o processamento no software.

```

#FILTRANDO OS DADOS E DIMINUINDO A RESOLUÇÃO
# Filtrando NA, QA < 0.5
hcho_df <- na.omit(hcho_df)
hcho_df <- filter(hcho_df, qa >= 0.5)
# Abrindo shapefile
shp_sp <- st_read("E:/Dados do TROPOMI/OFFL/SP_UF_2019.shp",
quiet = T)
# Limites do shapefile - "caixa" em volta do shapefile
extent <- st_bbox(shp_sp)
names(extent) <- c("min_lon", "min_lat", "max_lon", "max_lat")
# Filtrando área de interesse
hcho_df <- filter(hcho_df, lon >= extent[["min_lon"]] & lon <=
extent[["max_lon"]])
hcho_df <- filter(hcho_df, lat >= extent[["min_lat"]] & lat <=
extent[["max_lat"]])
# Diminuindo resolução

```

```
hcho_df <- mutate(hcho_df, lon = round(lon, 1), lat = round(lat,
1))
summary(hcho_df)
```

Finalmente, as configurações para o mapa resultante foram definidas do seguinte modo:

```
#TÍTULO DO MAPA
date_time <- paste(substr(date_start, 1, 10), substr(date_start,
12, 19), "a", substr(date_end, 12, 19), "UTC")
title_plot <- paste("Colunas Verticais de Formaldeído",
date_time, sep = "\n")
legend_title <- "HCHO \n(mol/m2)"

#PLOTANDO O MAPA
ggplot() +
  geom_raster(data = hcho_df, aes(x = lon, y = lat, fill =
hcho)) +
  geom_sf(data = shp_sp, fill = NA) +
  coord_sf() +
  labs(title = title_plot, x = "Longitude", y = "Latitude", fill
= hcho_unit) +
  theme(plot.title = element_text(family = "serif", face =
"bold")) +
  theme(axis.title.x = element_text(family = "serif", face =
"bold")) +
  theme(axis.title.y = element_text(family = "serif", face =
"bold")) +
  theme(axis.text.x = element_text(family = "mono")) +
  theme(axis.text.y = element_text(family = "mono")) +
  theme(legend.title = element_text(family = "serif", face =
"bold")) +
  theme(legend.text = element_text(family = "mono")) +
  #scale_fill_distiller(legend_title, palette = "Rainbow" ,
limits = c(0, 8e-4), direction = +1) +
  scale_fill_gradientn(legend_title, limits = c(0, 8e-4),
colours = c("#209FFF", "#55FFFF", "#FFF000", "#FF7000",
"#FF0000"), na.value = NA) +
  theme(plot.background = element_rect(colour = "grey90",
fill=NA, size=1))
```

4.3.2 Criação de dataframes

O segundo código produzido foi uma função que, para cada arquivo NetCDF, cinco variáveis de interesse foram extraídas: a coluna vertical de formaldeído, as coordenadas de latitude e de longitude do centro de cada coluna, o valor de QA e a data/hora da leitura de cada coluna. Os argumentos da função foram o caminho para o arquivo e as coordenadas dos vértices de cada janela de análise. Da mesma maneira realizada para o código dos mapas, as variáveis também foram organizadas em cinco colunas de um dataframe.

```
#INÍCIO DA FUNÇÃO
df <- function(file, latitudes, longitudes){

  #SELECIONANDO O ARQUIVO NETCDF
  hcho_ex1 <- nc_open(file)

  #EXTRAINDO AS VARIÁVEIS DE INTERESSE
  hcho <- ncvar_get(hcho_ex1,
"PRODUCT/formaldehyde_tropospheric_vertical_column")
  hcho_qa <- ncvar_get(hcho_ex1, "PRODUCT/qa_value")
  hcho_lon <- ncvar_get(hcho_ex1, "PRODUCT/longitude")
  hcho_lat <- ncvar_get(hcho_ex1, "PRODUCT/latitude")
  delta_time <- ncvar_get(hcho_ex1, "PRODUCT/delta_time") * 1e-3
  date_start <- ncatt_get(hcho_ex1, 0)$"time_coverage_start"

  #CRIANDO O DATAFRAME
  hcho_df <- cbind(melt(hcho, value.name = "hcho"),
                  melt(hcho_lon, value.name = "lon"),
                  melt(hcho_lat, value.name = "lat"),
                  melt(hcho_qa, value.name = "qa"),
                  melt(delta_time, value.name = "date"))
  hcho_df <- select(hcho_df, c(hcho, lon, lat, qa, date)) %>%
    mutate(date = seconds(date) + strptime(date_start, format =
"%Y-%m-%dT%H:%M:%S", tz = "UTC"))
  delta_error <- min(hcho_df$date) - ymd_hms(date_start)
  hcho_df <- mutate(hcho_df, date = date - delta_error)
```

As colunas com QA inferior a 0,5 foram convertidas em NA, de modo a serem removidas do dataframe final; as coordenadas de latitude e de longitude dos vértices de cada região de interesse foram inseridas no código, filtrando apenas as colunas registradas em seu interior; e, finalmente, o resultado foi encontrado e as variáveis produzidas ao longo da função foram excluídas.

```

#TRANSFORMANDO DADOS COM QA < 0.5 EM NA (DADOS INVÁLIDOS)
hcho_df <- mutate(hcho_df, hcho = ifelse(qa >= 0.5, hcho, NA))

#FILTRANDO A REGIÃO DE INTERESSE
hcho_df <- hcho_df %>%
  filter(lon >= longitudes[1] & lon <= longitudes[2]) %>%
  filter(lat >= latitudes[1] & lat <= latitudes[2])

#EXCLUINDO OS ARQUIVOS
nc_close(hcho_ex1)
rm(delta_time, hcho, hcho_lat, hcho_lon, hcho_qa, date_start,
delta_error, hcho_ex1)

#ENCONTRANDO O RESULTADO
return(hcho_df)

#FIM DA FUNÇÃO
}

```

Os argumentos da função foram definidos nas linhas abaixo do fim da função, indicando o caminho para cada um dos arquivos e as coordenadas dos vértices, sendo que o código foi executado uma vez para cada janela de análise. Posteriormente, dois dataframes seriam alimentados: *dataframetotal*, com todas as colunas no interior da região de interesse em execução; e *meantotal*, com as médias diárias das colunas na região de interesse em execução.

```

#DEFININDO OS VALORES DAS VARIÁVEIS
arquivos <- c("G:/Dados do TROPOMI/OFFL/1-Janeiro-2020/01-01-
2020/S5P_OFFL_L2__HCHO__20200101T160616_2020010
1T174746_11496_01_010107_20200103T083752.nc",
"G:/Dados do TROPOMI/OFFL/1-Janeiro-2020/02-01-
2020/S5P_OFFL_L2__HCHO__20200102T154716_2020010
2T172846_11510_01_010107_20200104T083706.nc",

[ ... ]

"G:/Dados do TROPOMI/OFFL/12-Dezembro-2020/30-12-
2020/S5P_OFFL_L2__HCHO__20201230T154036_2020123
0T172206_16660_01_020104_20210101T084825.nc",
"G:/Dados do TROPOMI/OFFL/12-Dezembro-2020/31-12-
2020/S5P_OFFL_L2__HCHO__20201231T152136_2020123
1T170306_16674_01_020104_20210102T084236.nc")

dataframetotal <- data.frame()
meantotal <- data.frame()
for(arquivo in arquivos){

```

```
temp <- df(file = arquivo, latitudes = c(-24.60, -24.50),
longitudes = c(-48.73, -48.63))
dataframetotal <- rbind(dataframetotal, temp)
meantotal <- rbind(meantotal, summarise_all(temp, ~ mean(.x,
na.rm = TRUE)))
}
```

4.4 Estimativa da concentração em superfície

As concentrações de formaldeído registradas por satélite levam em consideração toda a coluna atmosférica, desde o solo até o sensor — que, no caso do TROPOMI, está a uma altitude de 824 km. No entanto, o HCHO é um constituinte de vida curta e que se mantém abaixo da camada limite planetária (até 3 km), com concentrações maiores próximo à superfície (BISWAS et al., 2021; SCHROEDER et al., 2016). De modo a possibilitar a comparação entre as concentrações monitoradas pelo TROPOMI e as monitoradas por estações em superfície, apresentadas por outros trabalhos, propôs-se uma metodologia para estimar a concentração em superfície, convertendo os dados em 10^{-4} mol/m² para ppb.

Piñero Sánchez et al. (2020) utilizou radiossondas para estimar as alturas médias mensais da camada limite planetária (CLP) na Região Metropolitana de São Paulo. As medições foram realizadas uma vez por dia, durante quatro anos, de setembro de 2009 a agosto de 2013. As médias mensais variaram entre 1632 m, em maio, e 1061 m, em setembro (Figura 29).

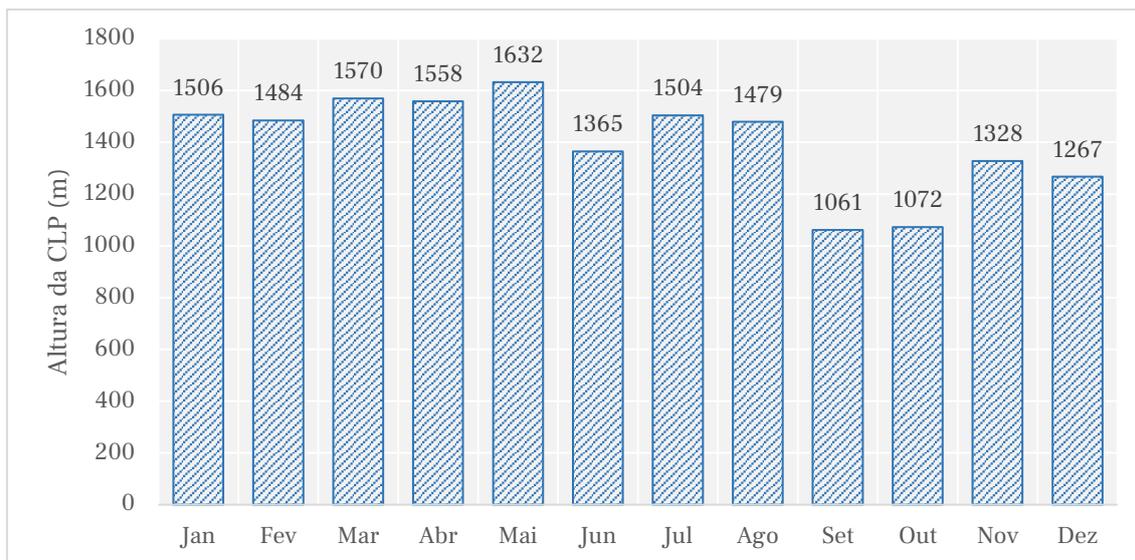


Figura 29 — Médias mensais da altura da camada limite planetária na RMSP.

Fonte: Piñero Sánchez et al. (2020).

Considerando as alturas médias para cada mês, a metodologia proposta considera que todo o formaldeído registrado em uma coluna atmosférica se encontra homogeneamente distribuído abaixo da CLP. Dessa maneira, a concentração por unidade de área (mol/m^2) pode ser convertida para uma concentração (C_i) por unidade de volume (mol/m^3). Utilizando a equação de Clapeyron é possível encontrar a concentração molar total do ar (C_{total}) e, dividindo-se uma concentração pela outra (C_i/C_{total}), determina-se a razão de mistura do formadeído no interior da CLP.

Para exemplificar, consideremos uma coluna hipotética com concentração igual a $5 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{m}^2$, registrada no mês de janeiro de 2020 (altura da CLP = 1506 m). Aplicando a metodologia proposta, a conversão da concentração da coluna atmosférica para uma razão de mistura estimada para a superfície seria:

$$C_i = \frac{5 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{m}^2}{1506 \text{ m}} = 3,32 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^3 \quad (23)$$

$$C_{\text{total}} = \frac{p}{RT} = \frac{1,013 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}}{8,314 \text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 40,89 \text{ mol}/\text{m}^3 \quad (24)$$

$$\frac{C_i}{C_{\text{total}}} = \frac{3,32 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^3}{40,89 \text{ mol}/\text{m}^3} = 8 \times 10^{-9} = 8 \text{ ppb} \quad (25)$$

Assim, uma coluna de 824 km com concentração de HCHO igual a 5×10^{-4} mol/m² equivale a uma coluna de 1506 m com razão de mistura homogênea igual a 8 ppb. Essa conversão será útil para discutir os resultados e compará-los com trabalhos que utilizaram estações em superfície para monitorar o formaldeído. As alturas da CLP para a RMS, apresentadas na Figura 29, também serão utilizadas para os cálculos das razões de mistura nas outras três áreas de interesse (PEMD, PETAR e NERG), considerando que tais alturas apresentam comportamento semelhante para todo o estado de São Paulo. Essa aproximação terá erros e incertezas associados, já que as altitudes dos vértices (apresentados no subtópico 4.2) são muito diferentes para cada área de interesse. Ainda assim, a extrapolação será válida para estimar a ordem de grandeza das razões de mistura calculadas.

No caso das médias sazonais de formaldeído, a conversão será realizada com a média das alturas da CLP para os três meses constituintes de cada estação, a saber: verão (dezembro, janeiro e fevereiro); outono (março, abril e maio); inverno (junho, julho e agosto) e primavera (setembro, outubro e novembro).

Além da conversão das colunas de formaldeído, será necessário também converter a concentração de ozônio em superfície de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ppb. Para tanto, será utilizado o fator de conversão $1 \text{ ppb} = 1,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, estabelecido pela Organização Mundial da Saúde para ambientes com temperatura igual a 25 °C e 1 atm de pressão atmosférica (WHO, 2008).

E, por fim, visando a comparação das colunas de formaldeído do TROPOMI com as monitoradas por outros satélites e apresentadas por outros estudos, como os abordados anteriormente (subtópico 2.1), a conversão de mol/m² para moléculas/cm², a unidade mais utilizada, também será necessária. Para isto, considera-se que 1 mol equivale a $6,022 \times 10^{23}$ moléculas e que, portanto, $1 \text{ mol}/\text{m}^2 = 6,022 \times 10^{19}$ moléculas/cm².

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Número de colunas válidas

O primeiro resultado encontrado por essa pesquisa que merece destaque foi a quantidade de dias com colunas de formaldeído válidas registradas em cada janela de análise sobre as áreas de interesse. As condições meteorológicas, sobretudo a cobertura de nuvens, podem impedir o monitoramento da coluna no dia — isto é, fazendo com que a coluna apresente QA inferior a 0,5. Assim, o número de colunas registradas apresenta uma relação inversa com a precipitação aferida em superfície, já que as nuvens de chuva são as principais responsáveis por esse impedimento.

De modo a demonstrar essa relação, a Figura 30 plota o número mensal de colunas válidas identificadas em cada janela de análise da RMSP e dados de precipitação mensal registrados nas estações meteorológicas de Mirante de Santana (MS) e Parque CienTec (PC) — a estação de Barueri apresentou dados incompletos para a segunda metade do ano e escolheu-se suprimi-la desse estudo.

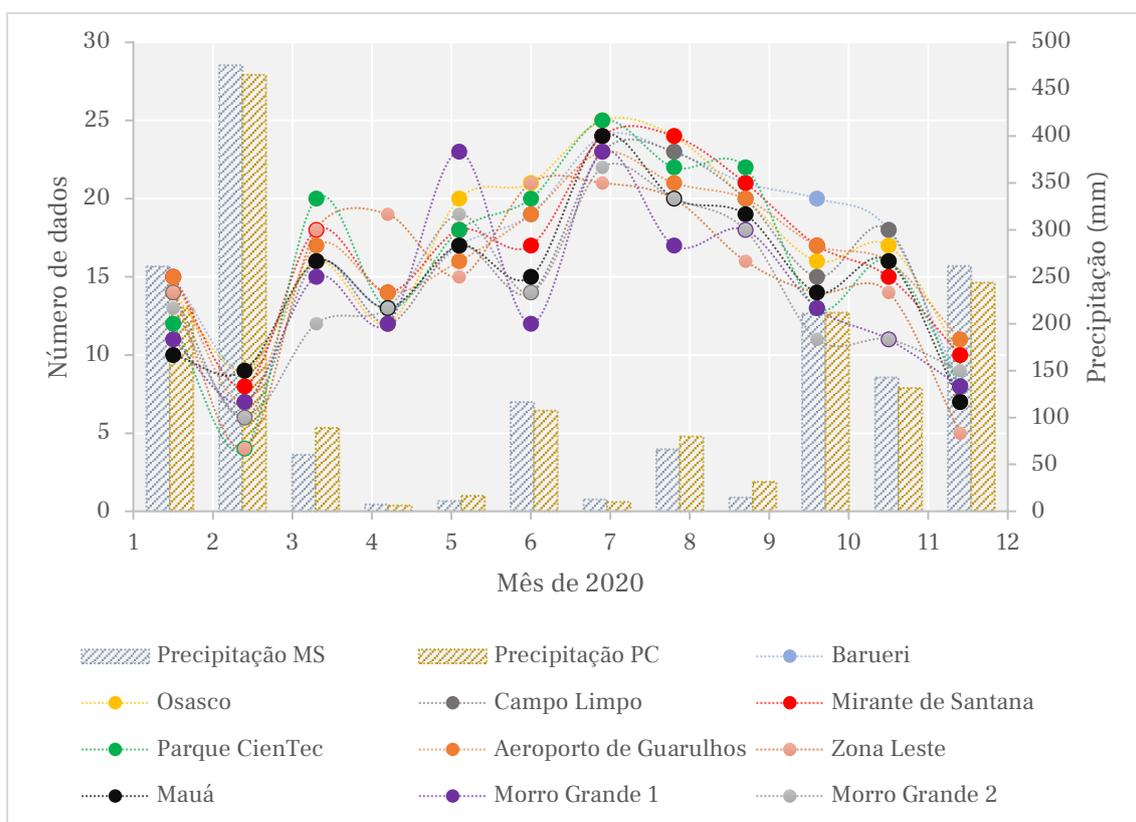


Figura 30 — Relação entre a precipitação mensal e o número de dias com colunas válidas registradas pelo TROPOMI em cada janela de análise da RMSP.

Nota-se o pequeno número de dados em abril para todas as janelas de análise, apesar dos baixos níveis de precipitação. A justificativa para isso, porém, está na quantidade de dados corrompidos apresentados por este mês, conforme apresentado anteriormente na Tabela 8.

O ano de 2020 foi marcado pela pandemia de COVID-19; porém, não se deve confundir o baixo número de dias de abril com colunas de formaldeído válidas com a redução de emissões provocada pelo isolamento social e restrições à mobilidade. No estado de São Paulo, apesar de a população inicialmente aderir às recomendações de limitação de circulação em espaços públicos (com redução de 75 a 80%), com o tempo essa adesão foi diminuindo, ocasionando um *lockdown* parcial, com baixo impacto nas emissões de poluentes atmosféricos (SICILIANO et al., 2020). As alterações observadas nas colunas de HCHO entre 2019 e 2020 no sudeste brasileiro foram causadas por condições meteorológicas (temperatura do ar menor), não sendo influenciadas pela pandemia (SUN et al., 2021). Além disso, os poluentes com padrões legislados não apresentaram redução substancial em suas concentrações ao se comparar os anos de 2019 e 2020 (RUDKE et al., 2021).

Observando preferencialmente as janelas de Mirante de Santana e Parque CienTec, os meses que apresentaram menos registros de colunas válidas foram dezembro, janeiro e fevereiro. A saber, os meses que compõem o verão no hemisfério sul, caracterizado sobre São Paulo por altas temperaturas e precipitação intensa. Por outro lado, os meses que apresentaram mais registros foram julho, agosto e setembro; isto é, o final do inverno e início da primavera, quando o tempo está mais seco e, conseqüentemente, a quantidade de nuvens é menor (CLIMATEMPO, 2022).

Análises similares foram realizadas para as janelas delimitadas sobre o PEMD, o PETAR e o NERG (Figuras 31 a 33). As baixas quantidades de dados para abril mais uma vez se fizeram presentes e a justificativa nesses casos também está na quantidade de arquivos corrompidos apresentados por este mês.

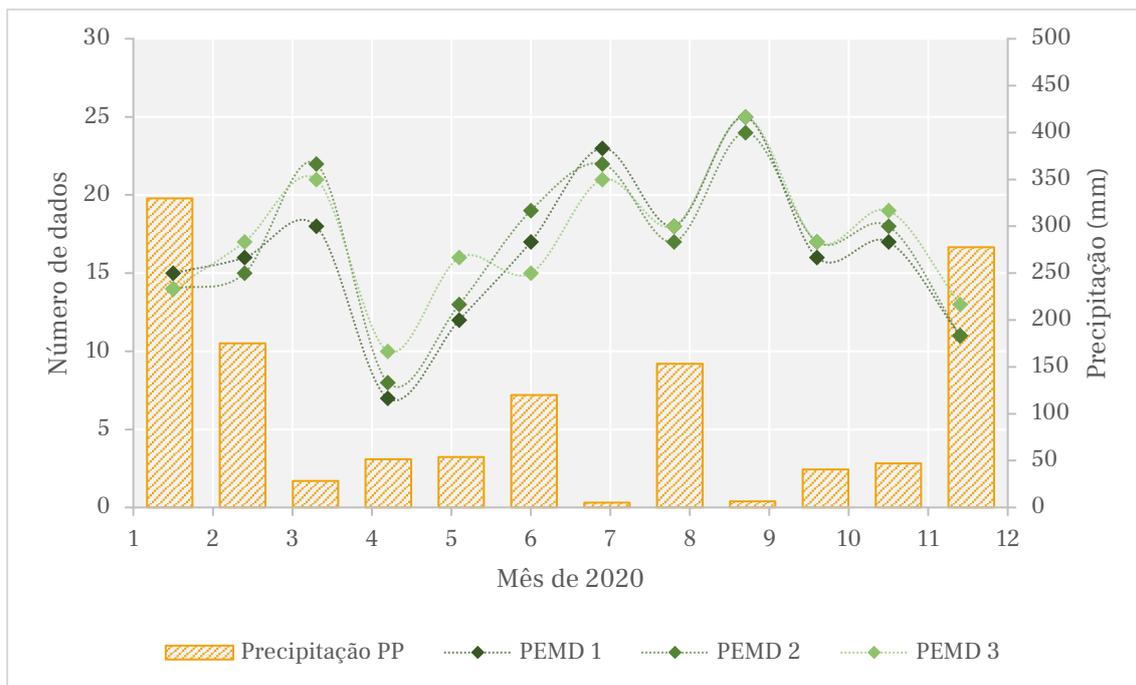


Figura 31 — Relação entre a precipitação mensal e o número de dias com colunas válidas registradas pelo TROPOMI em cada janela de análise do PEMD.

A estação do INMET com dados completos para 2020 mais próxima do Parque Estadual do Morro do Diabo foi a de Presidente Prudente (PP), distante aproximadamente 100 km em linha reta do parque. Essa distância pode ser a responsável pela leve inconformidade apresentada pelo mês de junho na Figura 31, em que o aumento da precipitação foi acompanhado pelo aumento no número de colunas válidas registradas. Ainda assim, nos outros meses a relação inversa se manteve.

Os meses que apresentaram menos registros de colunas válidas foram dezembro, janeiro e maio; mais uma vez com predomínio nos meses de verão. Os que apresentaram mais registros foram março, julho e setembro; os meses com menores índices de precipitação. As chuvas em agosto foram mais intensas sobre o PEMD do que sobre a RMSP, contribuindo para que o número de dados neste mês não figurasse entre os maiores do ano.

A estação do INMET de São Miguel Arcanjo (SM) foi a mais próxima do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira, a uma distância em linha reta de 80 km, com dados de precipitação para todos os meses de 2020. O padrão das chuvas ao longo do ano foi semelhante ao do PEMD, porém com volumes mensais menores (Figura 32). E a relação

inversa entre precipitação e número de colunas válidas registradas também se manteve no caso deste parque.

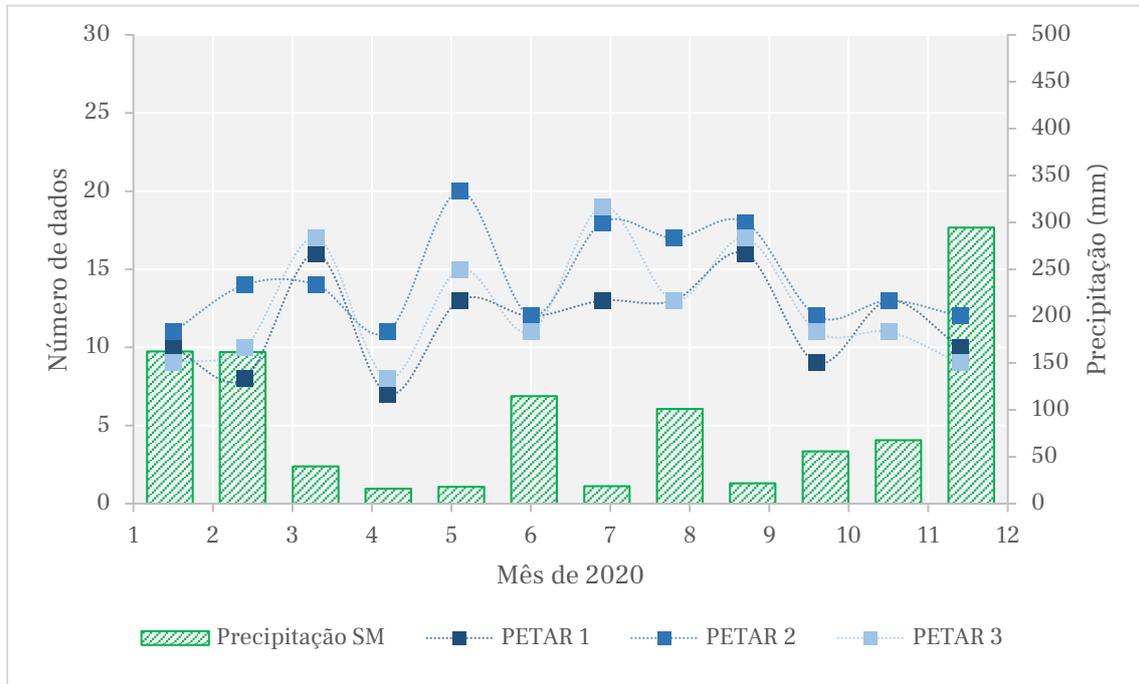


Figura 32 — Relação entre a precipitação mensal e o número de dias com colunas válidas registradas pelo TROPOMI em cada janela de análise do PETAR.

Apesar dos menores volumes de chuva, o PETAR apresentou menos colunas válidas que o PEMD na maior parte dos meses. Para entender o motivo disso, deve-se olhar para a distribuição da precipitação ao longo do ano, com relação ao número de dias com chuva em cada mês de 2020. A Tabela 9 traz essa distribuição para as estações de São Miguel Arcanjo e Presidente Prudente.

Tabela 9 — Precipitação e dias com chuva para cada mês de 2020 registrados nas estações do INMET de Presidente Prudente e de São Miguel Arcanjo.

	Presidente Prudente (PEMD)		São Miguel Arcanjo (PETAR)	
	Precipitação (mm)	Dias com chuva	Precipitação (mm)	Dias com chuva
Janeiro	329,8	19	162,2	22
Fevereiro	175	14	161,6	29
Março	28,4	6	39,8	22
Abril	51,6	3	15,8	19
Maiο	54	5	18	14
Junho	120	8	114,8	24
Julho	5,2	2	18,8	6
Agosto	153,4	6	101	16
Setembro	6,4	2	21,6	22
Outubro	40,6	8	55,8	15
Novembro	47	5	67,8	15
Dezembro	277,6	16	294,6	28
SOMA	1289	94	1071,8	232

Observa-se que a estação de São Miguel Arcanjo, próxima ao PETAR, registrou muito mais dias com chuva do que a estação de Presidente Prudente, próxima ao PEMD, apesar de o volume final ter sido menor. Conclui-se então que a nebulosidade sobre o PETAR foi maior do que sobre o PEMD, justificando o menor número de dados lidos pelo TROPOMI.

Os meses que apresentaram os menores números de dados, na Figura 32, foram dezembro, janeiro e fevereiro (meses do verão); e os que apresentaram os maiores números de dados foram maio, julho e setembro. Estes foram os meses com menores precipitações — desconsiderando abril —, com predomínio no final do inverno. Volumes relativamente altos de chuva foram registrados em junho e agosto, quebrando a sequência dos meses com número elevado de dados. O mesmo padrão havia sido identificado sobre o PEMD, porém com maior intensidade em agosto.

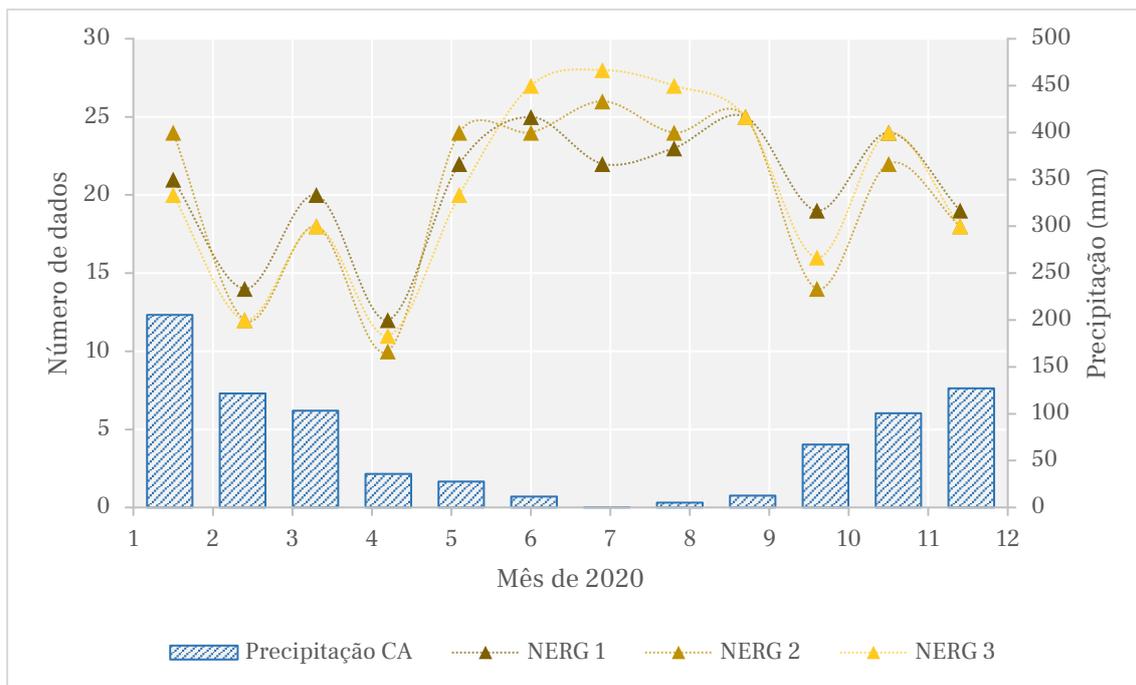


Figura 33 — Relação entre a precipitação mensal e o número de dias com colunas válidas registradas pelo TROPOMI em cada janela de análise do NERG.

No norte do estado, a precipitação se apresentou com padrão típico do Cerrado, definindo muito bem o verão úmido e o inverno seco da região. Estes dados foram coletados da estação do INMET localizada em Catanduva (CA), distante aproximadamente 90 km das janelas de análise do NERG. Durante os meses de maio a outubro, a relação inversa entre precipitação e número de colunas válidas se manteve; porém, houve inconformidades nos meses de janeiro, fevereiro e novembro, com o volume de precipitação apresentando uma relação direta com o número de dados. Possivelmente, essa inconformidade se deve à distância dos dois pontos de observação. Além disso, destaca-se a queda brusca no número de dados registrados em outubro. Estudos de caso realizados com dias isolados desse mês serão apresentados mais adiante neste trabalho.

O volume de chuva apresentado nessa área de interesse foi menor que em todas as outras, contribuindo para que o número de dados válidos registrados pelo TROPOMI também fosse maior do que em todos os outros casos. Os meses com menores números de colunas foram outubro, dezembro e fevereiro (predomínio nos meses de verão); e os com maiores números de colunas foram junho, julho e agosto (meses de inverno).

5.2 Estatísticas anuais e sazonais

Para cada janela de análise, foi calculado o número total de colunas válidas registradas no ano, a concentração média anual de formaldeído e o desvio padrão das concentrações. Para estudar a semelhança estatística das janelas, foi aplicada análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey. A ANOVA é um procedimento estatístico realizado para avaliar se três ou mais médias populacionais apresentam diferença significativa, baseando-se na análise das variâncias amostrais. Enquanto o teste de Tukey é um teste de comparação múltipla complementar à análise de variância. Ele resulta em uma comparação de médias duas a duas, indicando se há entre elas diferença estatisticamente significativa. Os resultados são apresentados nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10 — Resultados da análise de variância (ANOVA), sendo SQ a sigla para soma de quadrados, GL para graus de liberdade e QM para quadrado médio. Os grupos da ANOVA são as janelas de análise.

Fonte da variação	SQ	GL	QM	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	$2,51 \times 10^{-6}$	18	$1,39 \times 10^{-7}$	10,6	$3,94 \times 10^{-30}$	1,61
Dentro dos grupos	$4,80 \times 10^{-5}$	3658	$1,31 \times 10^{-8}$			
Total	$5,05 \times 10^{-5}$	3676				

Os valores de SQ, GL e QM são calculados para encontrar o valor de F e compará-lo com o F crítico (valor tabelado, distribuição de Fisher-Snedecor com 5% de significância). Como $F > F$ crítico, existe pelo menos uma diferença estatística entre as médias anuais das janelas de análise.

Sabendo-se que pelo menos uma diferença existe, o teste de Tukey apontará onde elas estão. Esse teste se baseia no cálculo da Diferença Mínima Significativa (DMS) e na comparação das médias anuais duas a duas: se a diferença entre elas superar a DMS calculada, elas são estatisticamente diferentes. Na representação do resultado do teste, letras iguais indicam médias estatisticamente iguais registradas em locais diferentes; assim, todos os locais que receberam a letra A, por exemplo, não apresentaram diferença significativa entre si, nas concentrações médias registradas.

Tabela 11 — Número de dados, média aritmética e desvio padrão anuais das colunas de HCHO e resultados do teste de Tukey realizado. Locais com letras iguais no teste de Tukey apresentaram concentrações médias de HCHO estatisticamente iguais.

Local	Número de dados	Média aritmética (10⁻⁴ mol/m²)	Desvio padrão (10⁻⁴ mol/m²)	Tukey
Zona Leste	181	2,20	1,31	A
Campo Limpo	185	2,19	1,22	A
Mirante de Santana	201	2,18	1,24	A
Parque CienTec	193	2,13	1,37	AB
Mauá	180	2,11	1,32	ABC
Osasco	204	2,08	1,24	ABC
Barueri	203	2,05	1,18	ABCD
Aeroporto de Guarulhos	196	1,98	1,13	ABCDE
Morro Grande 2	168	1,73	1,07	BCDE
Morro Grande 1	170	1,69	1,05	CDEF
PEMD 3	206	1,67	1,05	DEF
NERG 2	241	1,64	1,06	EF
NERG 3	246	1,62	1,09	EF
PEMD 2	200	1,59	1,04	EF
PETAR 2	172	1,56	1,04	F
PETAR 3	150	1,54	1,19	F
NERG 1	246	1,54	1,07	F
PEMD 1	195	1,52	0,962	F
PETAR 1	140	1,51	1,03	F

Observando as médias anuais das colunas, percebe-se que a concentração de formaldeído nas janelas da RMSP é maior que as calculadas para todas as demais áreas de interesse, superando 2×10^{-4} mol/m² em sete das dez janelas de análise. As três janelas que ficaram abaixo dessa marca foram as mais afastadas da mancha urbana: Aeroporto de Guarulhos, que ainda apresentou uma concentração muito próxima das registradas nas demais janelas; e Morro Grande 1 e 2, delimitadas sobre a reserva de mata atlântica, com $1,69 \times 10^{-4}$ mol/m² e $1,73 \times 10^{-4}$ mol/m², concentrações que mais se aproximam das registradas sobre as outras áreas de interesse do que sobre a RMSP.

Nota-se também que as janelas da reserva do Morro Grande apresentaram maior semelhança estatística com todas as janelas fora da RMSP (com todos os locais que receberam as letras B, C, D, E e F) do que com três no interior da mesma (Zona Leste, Campo Limpo e Mirante de Santana, que receberam a letra A). Assim, apesar da

proximidade com a mancha urbana, a concentração média anual registrada ali foi significativamente menor do que a registrada no centro da RMSP.

Pode-se observar também que as áreas de interesse PEMD, PETAR e NERG não apresentaram diferença significativa entre si (todas receberam a letra F), indicando que as concentrações médias anuais de todas elas são estatisticamente iguais.

Além da avaliação anual das concentrações de HCHO, foi realizada também uma avaliação sazonal, de modo a considerar quais estações do ano apresentaram maiores e menores concentrações médias em cada janela de análise (Tabela 12).

Tabela 12 — Médias das colunas de HCHO em cada estação de 2020. O número de colunas registradas em cada estação é apresentado entre parênteses e os valores máximos (em amarelo) e mínimos (em verde) das médias são destacados para cada janela de análise.

Local	Média Verão (10 ⁻⁴ mol/m ²)	Média Outono (10 ⁻⁴ mol/m ²)	Média Inverno (10 ⁻⁴ mol/m ²)	Média Primavera (10 ⁻⁴ mol/m ²)
Barueri	1,77 (36)	2,18 (48)	1,99 (68)	2,20 (51)
Osasco	1,79 (35)	2,04 (53)	1,99 (68)	2,46 (48)
Campo Limpo	1,89 (31)	2,10 (43)	2,34 (67)	2,26 (44)
Mirante de Santana	2,31 (36)	1,94 (50)	2,02 (69)	2,58 (46)
Parque CienTec	1,89 (30)	1,73 (51)	2,31 (69)	2,48 (43)
Aeroporto de Guarulhos	1,71 (33)	1,72 (50)	2,14 (64)	2,23 (49)
Zona Leste	1,80 (29)	1,91 (57)	2,65 (61)	2,21 (34)
Mauá	1,89 (31)	1,78 (45)	2,13 (63)	2,59 (41)
Morro Grande 1	1,38 (29)	1,57 (50)	1,82 (58)	1,92 (33)
Morro Grande 2	1,54 (30)	1,49 (43)	1,92 (63)	1,88 (32)
PEMD 1	1,19 (45)	1,56 (38)	1,74 (65)	1,52 (47)
PEMD 2	1,18 (45)	1,57 (44)	1,79 (63)	1,71 (48)
PEMD 3	1,24 (48)	1,73 (45)	1,77 (62)	1,90 (51)
PETAR 1	1,24 (29)	1,66 (33)	1,66 (43)	1,42 (35)
PETAR 2	1,35 (38)	1,42 (44)	1,62 (52)	1,82 (38)
PETAR 3	1,23 (34)	1,24 (35)	2,00 (50)	1,47 (31)
NERG 1	0,948 (52)	1,44 (60)	1,78 (69)	1,84 (65)
NERG 2	1,05 (54)	1,67 (54)	1,89 (76)	1,84 (57)
NERG 3	1,04 (50)	1,43 (54)	1,88 (80)	1,90 (62)

O cálculo da média para o verão levou em consideração os meses de janeiro, fevereiro e dezembro de 2020, de modo que houve uma interrupção da estação — deveria-se considerar dezembro de 2019 junto com janeiro e fevereiro de 2020; ou dezembro de

2020 junto com janeiro e fevereiro de 2021. No entanto, são poucos os dias de dezembro que fazem parte do verão (início em 21 de dezembro), de modo que se escolheu manter as análises apenas com dias de 2020.

Observa-se que as menores médias sazonais ocorrem majoritariamente no verão, para quase todas as janelas de análise, excetuando-se Mirante de Santana, Parque CienTec, Mauá e Morro Grande 2, com mínimos no outono. Enquanto que as maiores médias sazonais ficaram entre o inverno e a primavera em todo o estado, mas com predomínio na primavera sobre a RMSP (excetuando-se Campo Limpo, Zona Leste e Morro Grande 2).

Estes resultados estão de acordo com um estudo realizado por Nogueira et al. (2017), que utilizou medições de formaldeído em superfície, de 2012 a 2016 na Região Metropolitana de São Paulo, e encontrou concentrações médias maiores durante o inverno ($4,3 \pm 1,4$ ppb) e menores durante o outono ($3,5 \pm 1,0$ ppb). A fim de possibilitar a comparação quantitativa entre os resultados, tomou-se o menor ($1,38 \times 10^{-4}$ mol/m²) e o maior ($2,65 \times 10^{-4}$ mol/m²) valor da Tabela 12 para a RMSP e foi realizada a seguinte conversão, seguindo a metodologia proposta no subtópico 4.4 deste trabalho:

$$Ci = \frac{1,38 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2}{1419 \text{ m}} = 9,72 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3 \quad (26)$$

$$\frac{Ci}{C_{total}} = \frac{9,72 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3}{40,89 \text{ mol/m}^3} = 2,4 \times 10^{-9} = 2,4 \text{ ppb} \quad (27)$$

$$Ci = \frac{2,65 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2}{1449 \text{ m}} = 1,83 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3 \quad (28)$$

$$\frac{Ci}{C_{total}} = \frac{1,83 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3}{40,89 \text{ mol/m}^3} = 4,5 \times 10^{-9} = 4,5 \text{ ppb} \quad (29)$$

As médias sazonais aferidas por satélite para a RMSP em 2020 ficaram, então, entre 2,4 e 4,5 ppb. A média máxima foi próxima da registrada no estudo de Nogueira et al., mas a mínima ficou abaixo até mesmo do menor valor computado por ele: $3,0 \pm 0,9$ ppb, para a primavera de 2013. A tendência da concentração de HCHO na RMSP, apresentada pelo próprio estudo, é de queda ao longo dos anos; porém, a reduzida magnitude do valor calculado pode também estar associada a esta janela de análise estar sobre a reserva do

Morro Grande. A menor concentração média da RMSP, desconsiderando o Morro Grande foi de $1,71 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ (Aeroporto de Guarulhos). E este valor se aproxima mais do resultado obtido por Nogueira et al., quando feita a conversão:

$$C_i = \frac{1,71 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2}{1419 \text{ m}} = 1,21 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3 \quad (30)$$

$$\frac{C_i}{C_{total}} = \frac{1,21 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3}{40,89 \text{ mol/m}^3} = 2,9 \times 10^{-9} = 2,9 \text{ ppb} \quad (31)$$

O número de colunas monitoradas em cada estação reflete, portanto, o padrão apresentado nas Figuras 30 a 33, com menos colunas sendo registradas durante o verão (meses mais chuvosos) e mais colunas sendo registradas durante o inverno (meses mais secos).

Pinto e Solci (2007) fizeram medidas em superfície de formaldeído em áreas urbanas e rurais de Londrina (PR) ao longo do ano de 2002: em uma estação de ônibus durante o verão, em uma fazenda afastada durante o inverno e no centro da cidade durante o verão e o inverno. A Tabela 13 compara os resultados do presente trabalho com os obtidos pelo realizado em Londrina. Para tanto, as conversões para ppb foram mais uma vez aplicadas e as janelas de análise sobre uma mesma área de interesse foram agrupadas.

Tabela 13 — Comparação das concentrações médias de HCHO durante o verão e o inverno no estado de São Paulo (medidas por satélite) e na cidade de Londrina (medidas em superfície).

Local	Concentração de HCHO no verão (ppb)	Concentração de HCHO no inverno (ppb)
RMSP	$3,10 \pm 1,80$	$3,60 \pm 2,00$
PEMD	$2,07 \pm 1,54$	$2,98 \pm 1,82$
PETAR	$2,20 \pm 1,56$	$2,97 \pm 1,87$
NERG	$1,75 \pm 1,09$	$3,12 \pm 2,00$
Estação de ônibus	$7,94 \pm 1,13$	-
Centro de Londrina	$4,11 \pm 0,97$	$5,07 \pm 2,09$
Fazenda	-	$0,98 \pm 0,25$

Nota-se que as concentrações no estado de São Paulo apresentaram valores menores que os de Londrina para a área urbana e valores maiores para as áreas florestais, de modo

que a amplitude dos resultados foi menor que a das concentrações aferidas por Pinto e Solci. A área de Mata Atlântica preservada, em São Paulo, pode ter contribuído mais com a produção secundária de formaldeído, pela oxidação de isopreno, que a área de fazenda próxima a Londrina. Com 18 anos de intervalo entre os estudos, a principal diferença está no avanço tecnológico aplicado à indústria automobilística, uma vez que em 2002 o PROCONVE se encontrava nas fases L3 e P4, com limite maior de emissão de aldeídos e hidrocarbonetos, e a comercialização de veículos flex ainda não havia começado no Brasil, iniciada em 2003 (ANFAVEA, 2008).

5.3 Variações diárias das concentrações ao longo do ano

Com os dataframes criados no subtópico 4.3.2 deste trabalho, foram produzidos gráficos de variação diária das concentrações de formaldeído ao longo de 2020. Cada dado diário de concentração representa a média das colunas identificadas no interior de uma janela de análise em uma órbita do TROPOMI — em geral, cerca de quatro colunas foram registradas no interior de cada janela por dia.

Essa visualização da variação diária foi útil para identificar dias com concentração muito elevada em determinadas janelas e se, nas janelas próximas, esse pico de concentração também podia ser observado, indicando a extensão do episódio, ou quantas colunas com muito formaldeído foram identificadas. Além disso, o perfil da variação indicou mais uma vez a sazonalidade das concentrações, porém de forma mais detalhada, com máximos e mínimos ao longo de todo o período.

Os gráficos foram agrupados de acordo com a área de interesse, apenas os referentes à RMSP tiveram que ser separados em três figuras (Figuras 34 a 36).

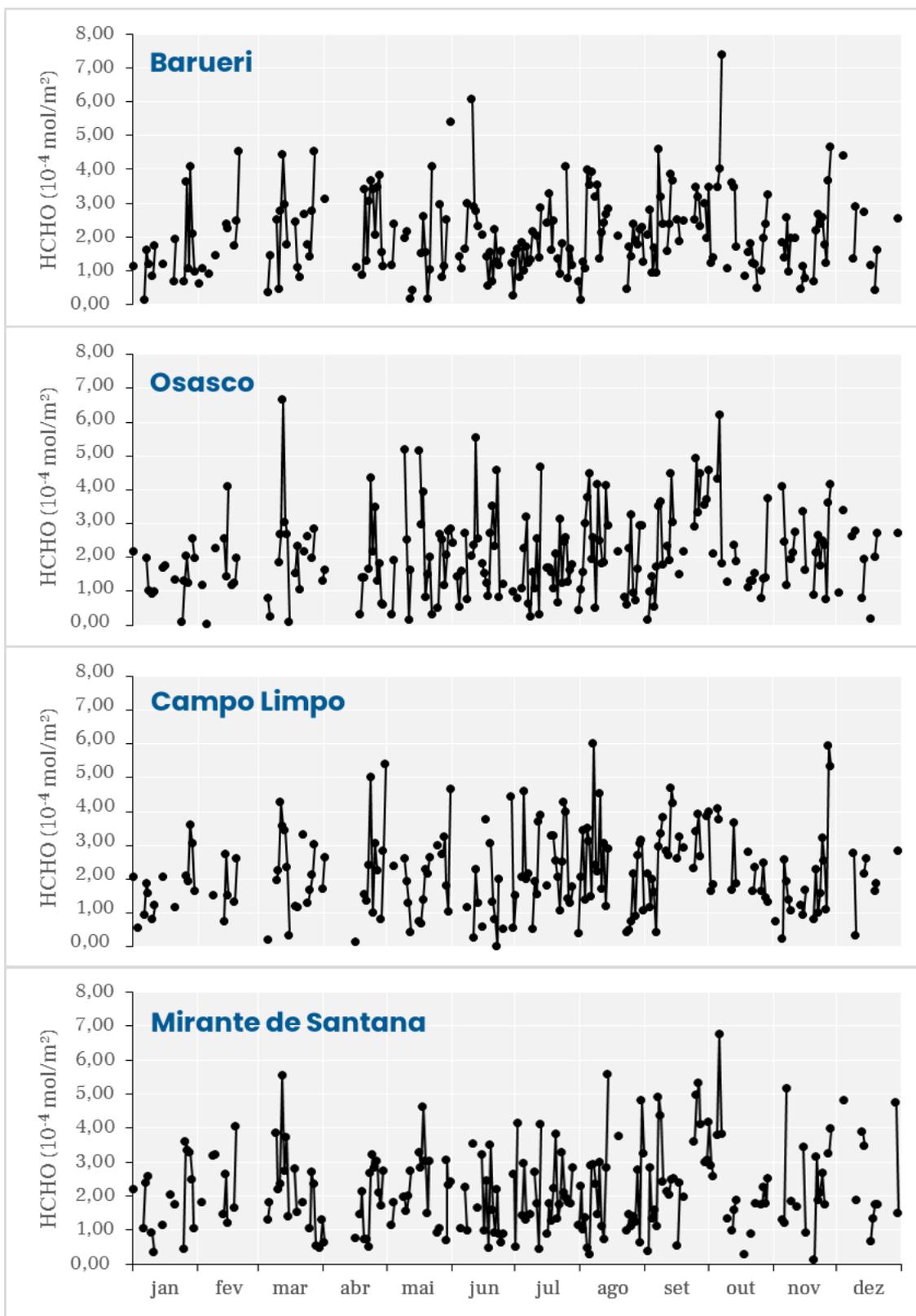


Figura 34 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas de Barueri, Osasco, Campo Limpo e Mirante de Santana ao longo do ano de 2020.

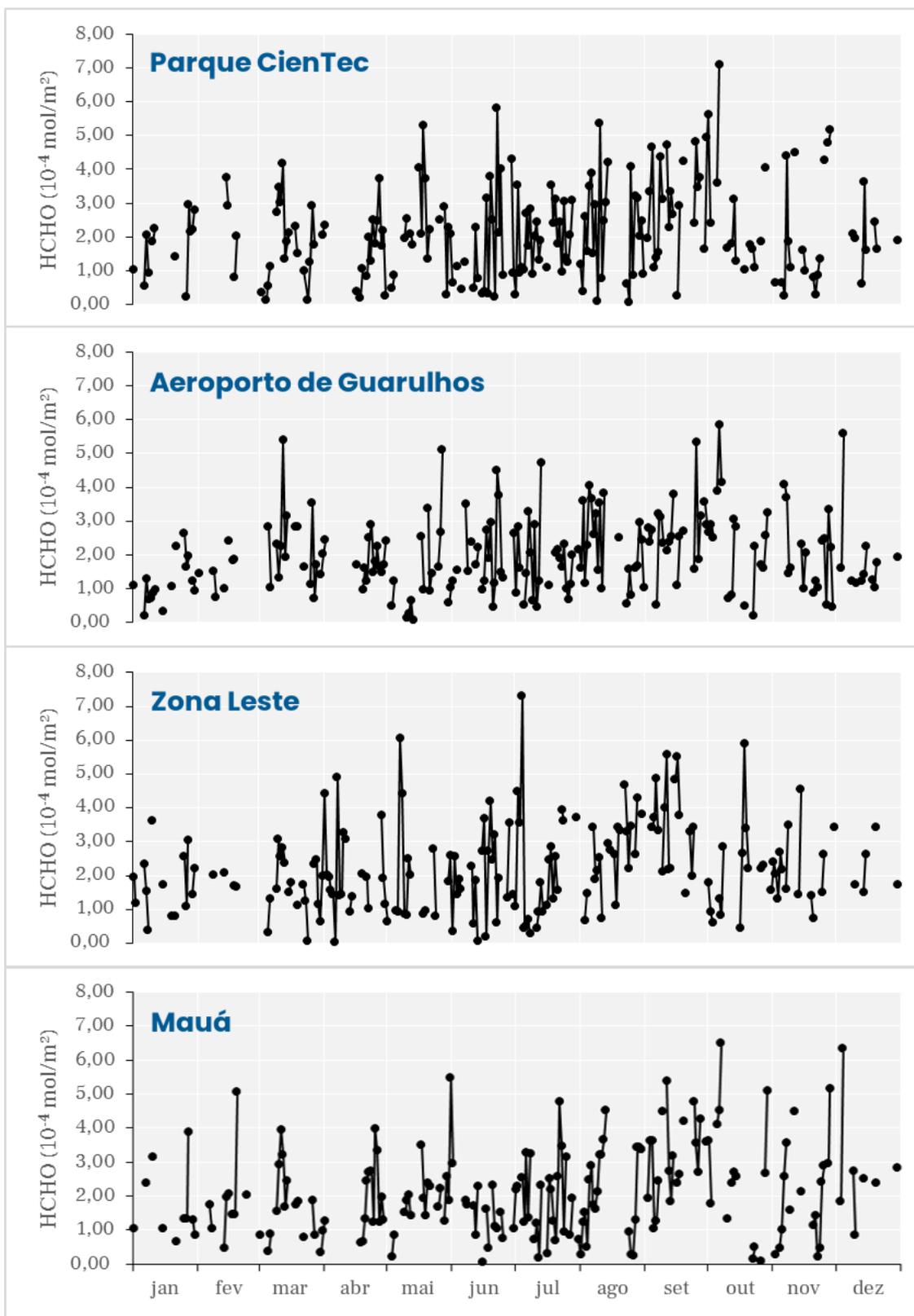


Figura 35 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas de Parque CienTec, Aeroporto de Guarulhos, Zona Leste e Mauá ao longo do ano de 2020.

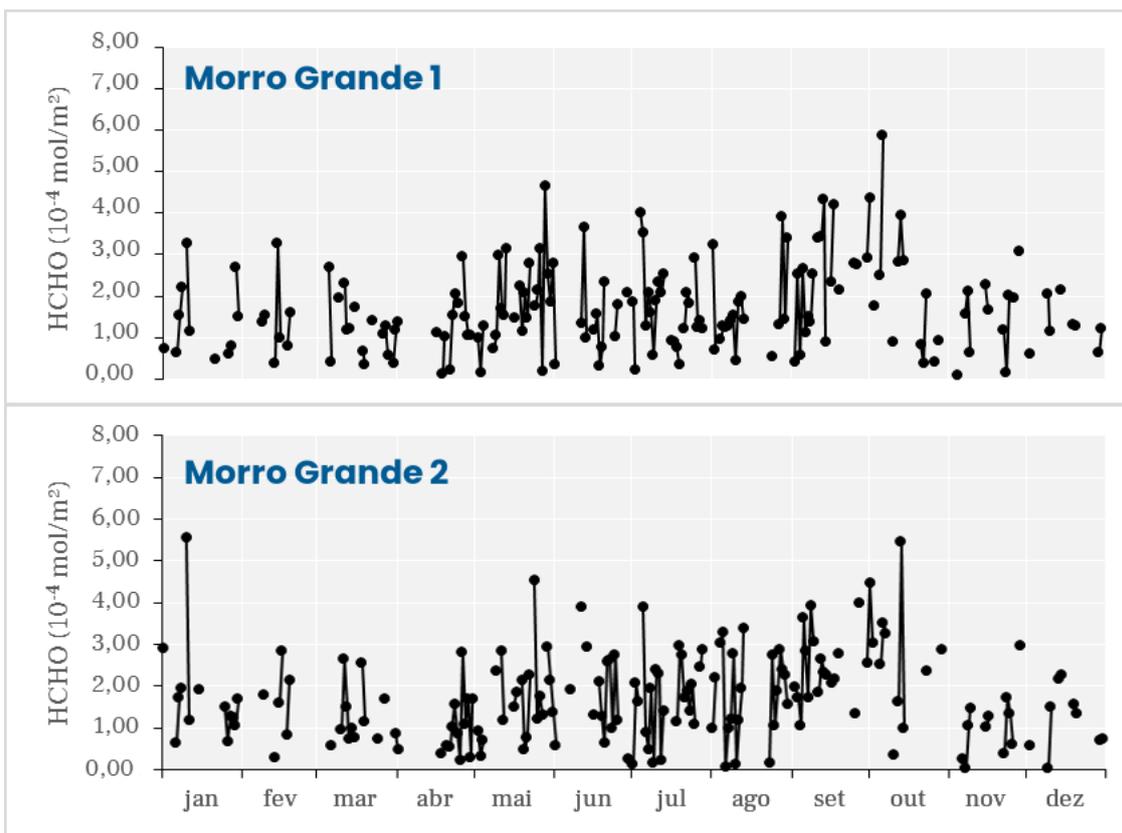


Figura 36 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas 1 e 2 da reserva Morro Grande ao longo do ano de 2020.

Nota-se que os meses de verão apresentaram concentrações mais baixas e uma variância menor entre máximos e mínimos, enquanto nos meses de inverno a situação é oposta, com altas concentrações e dispersões maiores entre dias muito concentrados e dias pouco concentrados.

As colunas sobre o Morro Grande, além de apresentarem variância menor, com gráficos mais “achatados”, também apresentaram valores mínimos mais baixos, com muitas médias diárias abaixo de 1×10^{-4} mol/m² (Figura 36). Foram 45 valores registrados abaixo dessa marca na janela Morro Grande 1 e 47 valores na janela Morro Grande 2. Nas demais janelas da RMSP, a média foi de 37 valores.

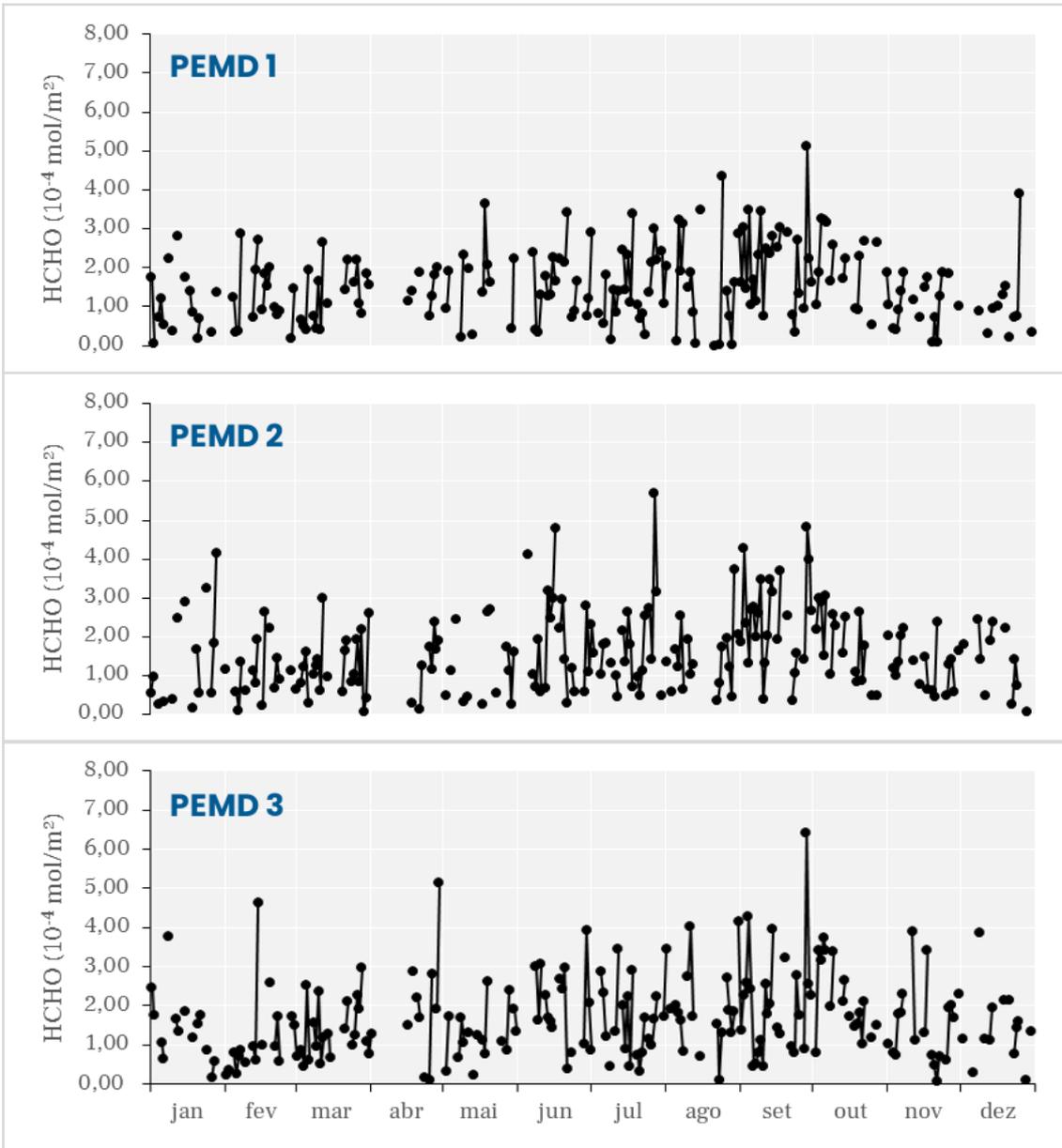


Figura 37 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas 1, 2 e 3 do Parque Estadual do Morro do Diabo (PEMD) ao longo do ano de 2020.

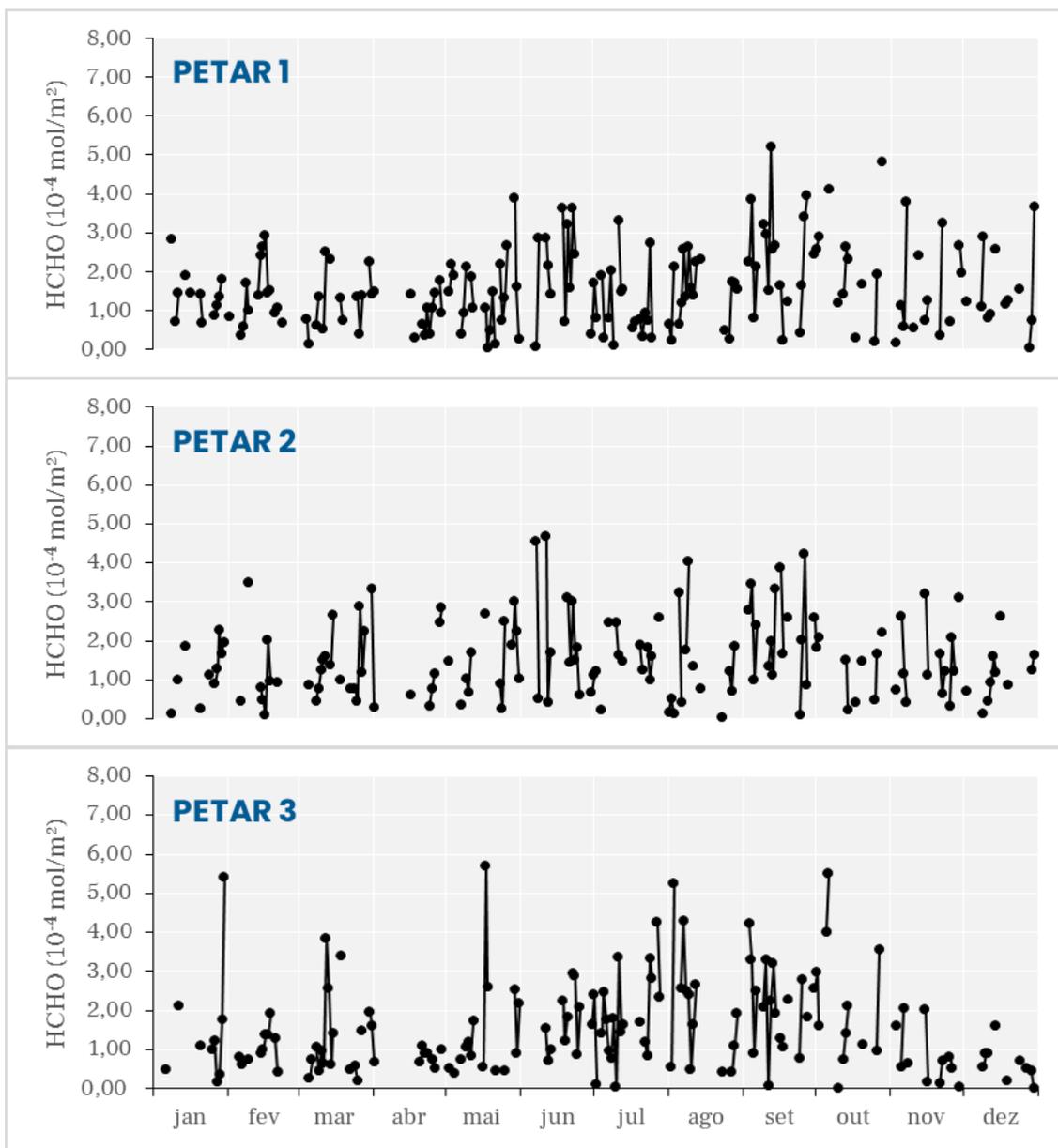


Figura 38 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas 1, 2 e 3 do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR) ao longo do ano de 2020.

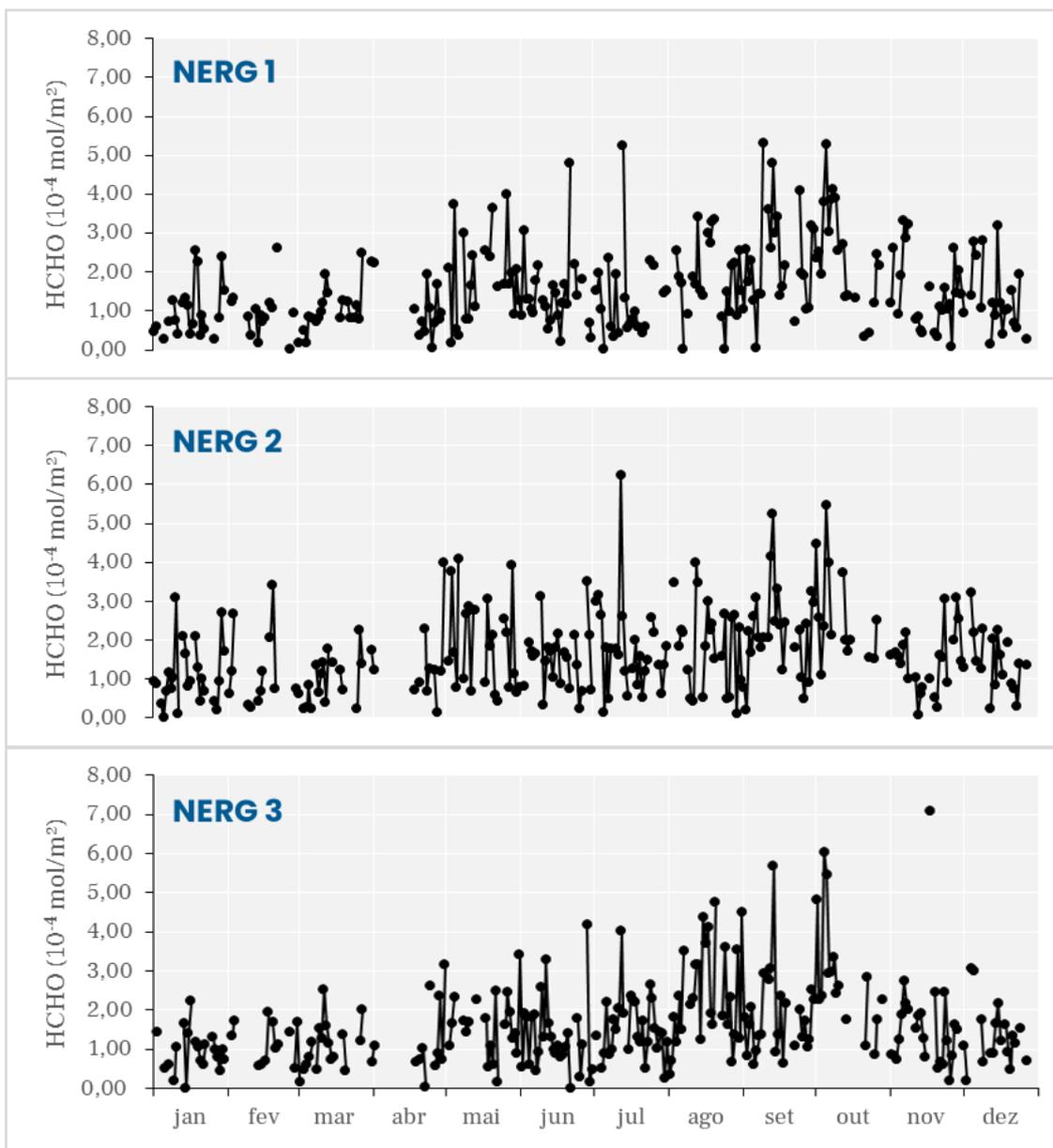


Figura 39 — Médias diárias das colunas de HCHO localizadas no interior das janelas 1, 2 e 3 do Norte do Estado/Rio Grande (NERG) ao longo do ano de 2020.

A distribuição sazonal das médias diárias no restante do estado de São Paulo apresentou o mesmo padrão da RMSP, com valores mais altos de junho a novembro e mais baixos de dezembro a maio (Figuras 37 a 39).

As três janelas sobre o PEMD apresentaram um pico significativo no final de setembro. A janela PEMD 2 também apresentou um pico de concentração no final de julho, porém, não acompanhado de picos nas janelas PEMD 1 e PEMD 3, sugerindo um episódio local de alta produção de formaldeído (Figura 37).

Os picos de concentração nas janelas sobre o PETAR não se repetiram nas diferentes janelas de análise, indicando também que tais episódios não apresentaram grande amplitude espacial (Figura 38). Enquanto que, no NERG, dois picos podem ser destacados: um na metade de setembro e outro no início de outubro (Figura 39). Estes episódios, juntamente com o pico de setembro sobre o PEMD, serão melhor abordados mais adiante neste trabalho.

5.4 Relação com focos de queimadas no estado

As colunas mais concentradas em formaldeído foram registradas no final do inverno e início da primavera, setembro e outubro, conforme demonstrado nas Figuras 34 a 39. Isso fica ainda mais claro ao analisarmos as médias mensais apresentadas por cada janela de análise (Tabela 14). Observa-se que os valores máximos apresentaram sazonalidade mais evidente que os valores mínimos, que se dispersaram mais ao longo do ano, embora ainda se concentrem majoritariamente nos meses de verão e outono.

Tabela 14 — Médias mensais das colunas de HCHO, em 10^{-4} mol/m³. Os valores máximos (em amarelo) e mínimos (em verde) das médias são destacados para cada janela de análise.

	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Barueri	1,53	1,93	2,13	2,45	1,88	1,85	1,73	2,14	2,54	2,32	1,94	2,14
Osasco	1,50	1,77	2,12	1,73	2,15	2,07	1,67	2,27	2,61	2,32	2,38	2,01
Campo Limpo	1,76	1,74	2,12	2,37	2,06	1,58	2,33	2,34	2,85	2,42	1,98	2,03
Mirante de Santana	1,90	2,40	2,18	1,80	2,21	1,75	2,03	2,06	2,71	2,41	2,29	2,57
Parque CienTec	1,71	2,38	1,81	1,57	2,17	1,77	1,99	2,26	3,12	2,49	2,10	1,98
Aeroporto de Guarulhos	1,19	1,55	2,24	1,87	1,45	2,07	1,77	2,25	2,64	2,44	1,92	1,86
Zona Leste	1,76	1,87	1,67	2,09	1,94	1,94	2,17	2,67	3,49	2,07	2,24	2,20
Mauá	1,70	1,92	1,64	1,91	2,03	1,42	1,91	2,10	3,14	2,72	2,05	2,78
Morro Grande 1	1,43	1,42	1,23	1,32	1,91	1,46	1,69	1,65	2,33	2,28	1,53	1,30
Morro Grande 2	1,80	1,60	1,27	1,02	1,72	1,79	1,73	1,81	2,44	2,77	1,11	1,22
PEMD 1	1,08	1,31	1,29	1,47	1,59	1,52	1,56	1,63	2,15	2,04	1,07	1,09
PEMD 2	1,44	1,14	1,23	1,32	1,22	1,88	1,76	1,46	2,42	1,82	1,28	1,39
PEMD 3	1,47	1,18	1,35	1,97	1,27	2,07	1,54	1,98	2,04	2,18	1,51	1,46
PETAR 1	1,24	1,15	1,44	1,20	1,51	2,00	1,59	1,25	2,21	1,32	1,50	1,14
PETAR 2	1,42	1,40	1,22	0,988	1,39	2,09	1,17	1,46	2,34	2,17	1,50	1,49
PETAR 3	1,52	1,06	1,32	0,821	1,46	1,73	1,83	2,03	2,14	2,19	0,847	0,660
NERG 1	0,993	0,949	1,06	1,00	1,84	1,42	1,31	1,83	2,28	2,46	1,44	1,34
NERG 2	1,09	1,20	0,999	1,36	1,90	1,53	1,76	1,87	2,20	2,65	1,45	1,47
NERG 3	0,958	1,20	1,06	1,27	1,60	1,31	1,56	2,40	1,83	2,86	1,63	1,36

Além das condições meteorológicas favoráveis à elevada concentração de poluentes, entre eles o formaldeído, como menores índices de precipitação, baixa velocidade dos ventos e inversão térmica na baixa troposfera, características dos meses de inverno em São Paulo; nos meses de setembro e outubro ocorreram também máximas históricas no número de focos ativos de queimadas monitorados pelo INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

O Programa Queimadas do INPE monitora a ocorrência e propagação de incêndios florestais utilizando, para isto, dados provenientes de dez satélites: NOAA-18, NOAA-19, NOAA-20, MetOp-B, MetOp-C, TERRA, AQUA, NPP-Suomi, GOES-16 e MSG-3. Desde 1998 ele faz a detecção de queimadas por estado, com foco maior na região do Arco do Desmatamento da Amazônia. Os meses de setembro e outubro de 2020 apresentaram o maior número de focos de queimadas no interior do estado de São Paulo, em comparação aos valores apresentados por estes mesmos meses em outros anos da série histórica, conforme pode ser observado na Tabela 15.

Tabela 15 — Número mensal de focos ativos de queimadas no estado de São Paulo, no período de 1998 a 2021. Meses com máximos (em vermelho) e mínimos (em amarelo) aparecem destacados.

	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total
1998	-	-	-	-	-	451	597	580	525	433	487	121	3194
1999	7	47	78	291	500	522	683	1210	910	763	400	47	5458
2000	36	25	27	102	300	605	770	915	581	647	96	23	4127
2001	26	25	35	61	211	345	539	587	423	441	168	52	2913
2002	19	19	111	178	319	562	645	909	483	699	129	77	4150
2003	67	184	96	165	385	757	885	1194	1104	475	207	78	5597
2004	56	91	122	112	215	448	529	1012	1104	248	230	166	4333
2005	24	131	130	213	401	396	525	1161	291	264	206	90	3832
2006	107	91	186	285	587	667	1011	1096	840	233	170	94	5367
2007	43	179	267	202	392	611	423	754	779	601	130	95	4476
2008	47	34	110	132	282	178	579	489	589	120	86	150	2796
2009	33	87	106	199	219	231	159	347	148	105	81	48	1763
2010	56	183	153	148	254	635	943	2444	1923	327	153	72	7291
2011	75	76	46	76	217	318	581	1159	1211	250	110	64	4183
2012	49	107	138	121	108	63	235	521	908	259	74	79	2662
2013	51	100	60	172	170	70	243	602	590	133	105	92	2388
2014	66	94	58	93	178	312	462	1440	843	850	48	40	4484
2015	82	37	45	70	63	144	139	627	344	199	18	40	1808
2016	56	107	65	293	138	196	734	840	506	172	35	44	3186
2017	21	88	76	37	45	152	616	734	1930	134	35	34	3902
2018	41	26	124	85	317	292	1070	350	598	27	16	73	3019
2019	90	35	85	78	81	290	393	742	872	308	60	40	3074
2020	69	103	127	252	262	262	558	1111	2254	995	115	15	6123
2021	29	72	98	69	140	136	808	2277	1663	95	41	41	5469
Máximo	107	184	267	293	587	757	1070	2444	2254	995	487	166	7291
Média	51	85	102	153	257	370	579	905	859	378	137	71	3983
Mínimo	7	19	27	37	45	63	139	347	148	27	16	15	1763

Fonte: INPE (2021a).

O ano de 2020 apresentou, portanto, o mês de setembro e o mês de outubro com mais focos de incêndio florestal desde o início do Programa Queimadas. Além disso, setembro de 2020 foi também o terceiro mês com mais registros (2254 focos), considerando todos os meses da série histórica, ficando atrás apenas de agosto de 2010 (2444 focos) e agosto de 2021 (2277 focos).

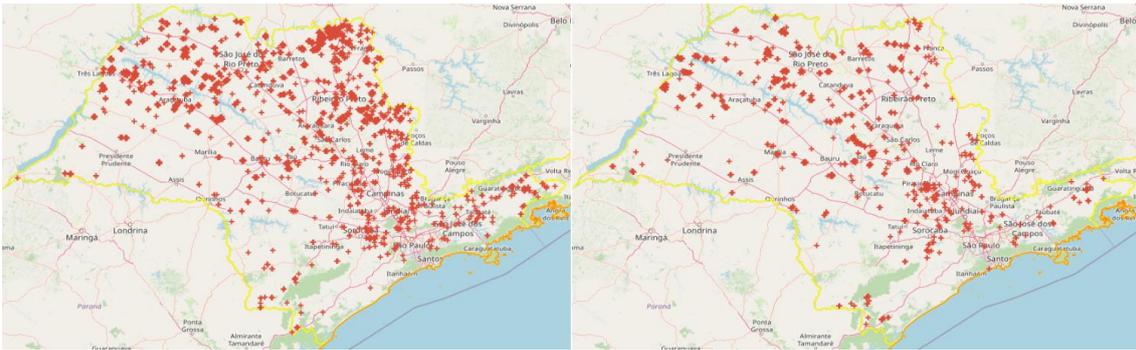


Figura 40 — Localização dos focos ativos de queimadas em São Paulo em setembro de 2020 (à esquerda) e em outubro de 2020 (à direita).

Fonte: INPE (2021b).

Tais resultados contribuem para a compreensão das elevadas concentrações de HCHO identificadas durante estes dois meses de 2020, mas não os explicam completamente. Outras fontes importantes de formaldeído, sobretudo na RMSP, são a queima de combustíveis por veículos automotores e a atividade industrial. Como representado na Figura 40, não houve muitos focos próximos aos parques PEMD e PETAR, indicando que as colunas de HCHO identificadas são, de fato, majoritariamente de fonte biogênica — com destaque para o isopreno. Por outro lado, muitos focos de incêndio ocorreram na região do NERG, de modo que a fonte pirogênica se estabelece como contribuição importante para explicar as colunas nessa área de interesse.

5.5 Estudos de caso

Para identificar episódios de elevada concentração de formaldeído nas colunas registradas, selecionou-se os três dias com colunas mais concentradas em cada janela de análise e verificaram-se cinco episódios que merecem atenção, destacados em diferentes cores na Tabela 16: dois na RMSP, dois no NERG e um no PEMD.

Tabela 16 — As três colunas de HCHO médias mais concentradas de cada janela de análise e dia de detecção associado. As cores indicam cinco episódios de destaque.

Janela de análise	1º Coluna média mais concentrada (10 ⁻⁴ mol/m ²)		2º Coluna média mais concentrada (10 ⁻⁴ mol/m ²)		3º Coluna média mais concentrada (10 ⁻⁴ mol/m ²)	
Barueri	7,37	07/10/2020	6,07	10/06/2020	5,40	31/05/2020
Osasco	6,66	12/03/2020	6,21	06/10/2020	5,54	12/06/2020
Campo Limpo	6,00	07/08/2020	5,94	27/11/2020	5,41	30/04/2020
Mirante de Santana	6,76	06/10/2020	5,58	14/08/2020	5,54	12/03/2020
Parque CienTec	7,10	05/10/2020	5,82	21/06/2020	5,63	30/09/2020
Aeroporto de Guarulhos	5,86	06/10/2020	5,59	04/12/2020	5,39	12/03/2020
Zona Leste	7,29	04/07/2020	6,07	07/05/2020	5,89	18/10/2020
Mauá	6,50	07/10/2020	6,34	04/12/2020	5,49	31/05/2020
Morro Grande 1	5,88	06/10/2020	4,67	28/05/2020	4,36	01/10/2020
Morro Grande 2	5,55	10/01/2020	5,45	13/10/2020	4,52	24/05/2020
PEMD 1	5,11	28/09/2020	4,34	24/08/2020	3,90	25/12/2020
PEMD 2	5,71	27/07/2020	4,84	28/09/2020	4,78	16/06/2020
PEMD 3	6,43	28/09/2020	5,15	29/04/2020	4,62	14/02/2020
PETAR 1	4,66	11/06/2020	4,54	07/06/2020	4,21	26/09/2020
PETAR 2	5,22	12/09/2020	4,81	28/10/2020	4,10	06/10/2020
PETAR 3	5,71	17/05/2020	5,50	06/10/2020	5,41	30/01/2020
NERG 1	5,30	09/09/2020	5,26	05/10/2020	5,25	13/07/2020
NERG 2	6,24	12/07/2020	5,48	05/10/2020	5,25	13/09/2020
NERG 3	7,08	17/11/2020	6,04	04/10/2020	5,68	13/09/2020

No primeiro episódio sobre o NERG, em 13 de setembro, houve muitos focos de queimadas na região, indicando que o pico de formaldeído identificado pelo TROPOMI teve, principalmente, fonte pirogênica. A grande quantidade de focos teve início, na realidade, um dia antes, em 12 de setembro, e o mapa de colunas já indicava a mancha de alta concentração de HCHO em grande parte do norte do estado (Figura 41). O segundo episódio sobre o NERG, nos dias 4 e 5 de outubro, não tiveram muitos focos de queimadas associados. Isso indica que a fonte pirogênica não foi tão relevante para explicar esse episódio especificamente, tendo mais destaque as fontes biogênicas e antropogênicas (Figura 42). Os mapas de colunas foram produzidos com o R, seguindo a metodologia do subtópico 4.3.1 deste trabalho.

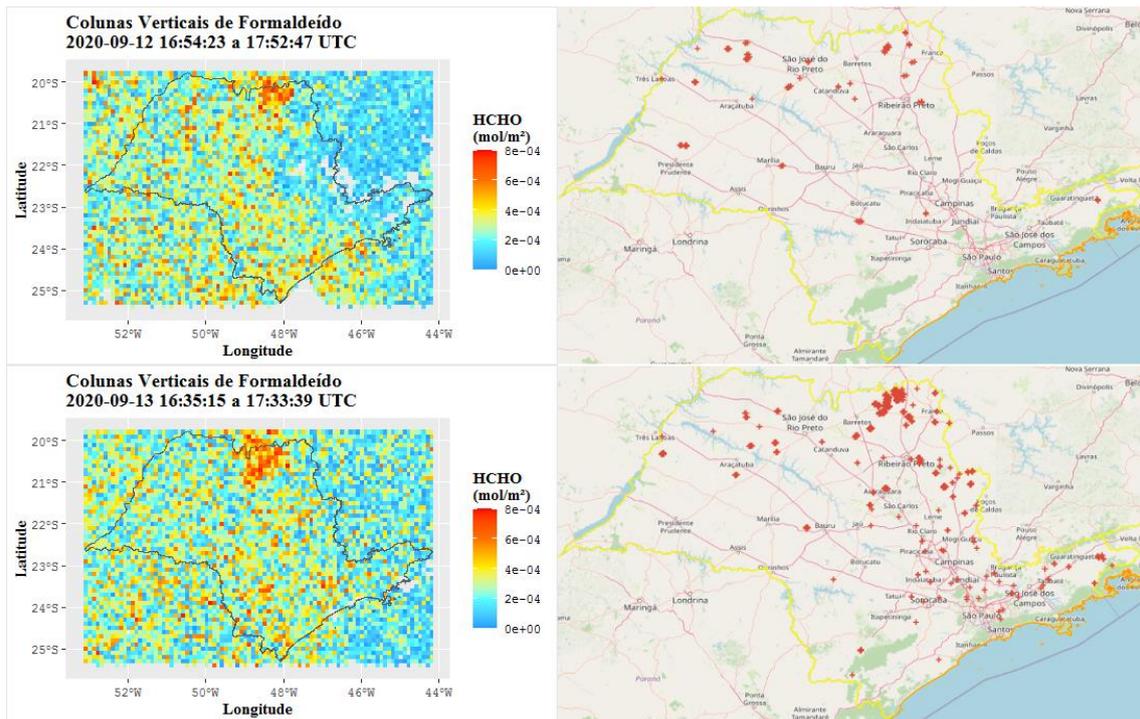


Figura 41 — Colunas de formaldeído e focos de queimadas para os dias 12 de setembro (acima) e 13 de setembro (abaixo).

Fonte: INPE (2021b).

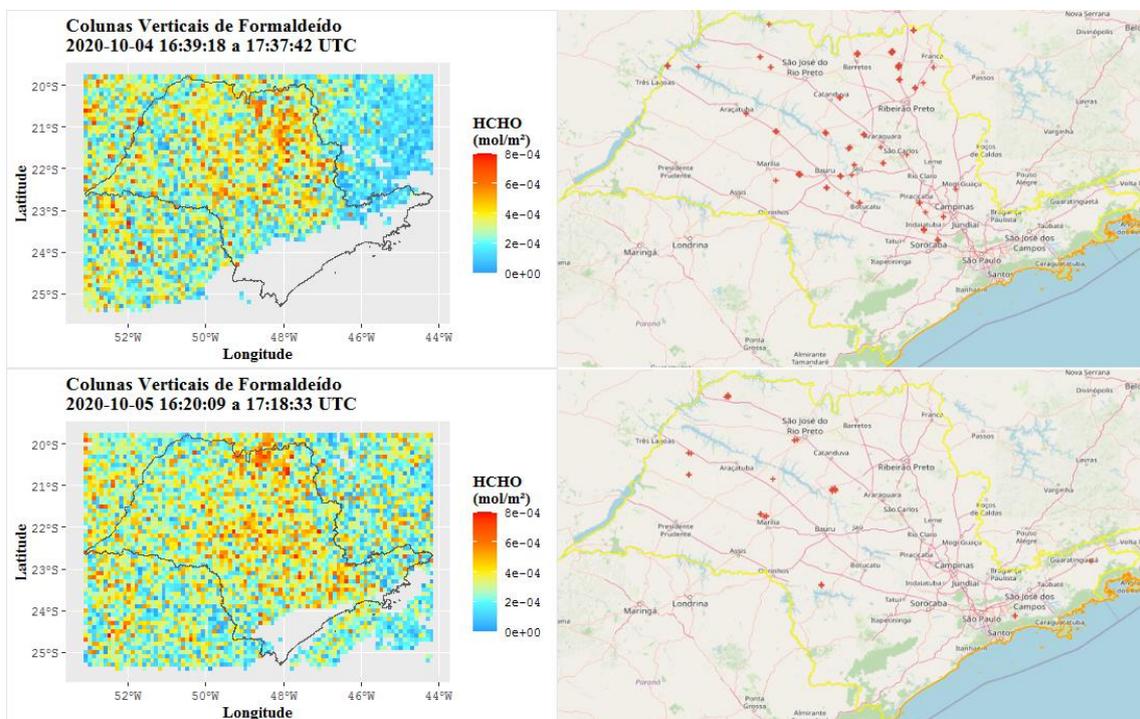


Figura 42 — Colunas de formaldeído e focos de queimadas para os dias 4 de outubro (acima) e 5 de outubro (abaixo).

Fonte: INPE (2021b).

Utilizando o HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), um modelo traçador de trajetórias de parcelas de ar desenvolvido pela Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (NOAA, na sigla em inglês) dos Estados Unidos, foi realizada a retrotrajetória de massas de ar até a área do NERG, às 17:00h UTC dos dias 12 e 13 de setembro. A Figura 43 mostra que, em ambos os dias, as massas de ar chegaram de nordeste, podendo ter trazido os poluentes provenientes das queimadas ocorridas nas proximidades.

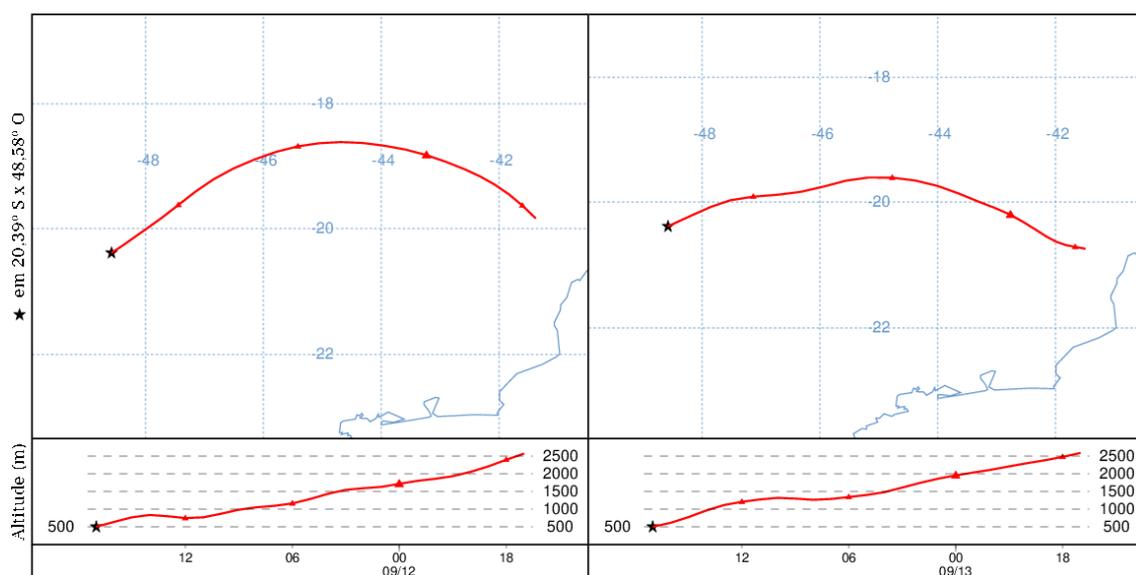


Figura 43 — Retrotrajetória de massas de ar até o NERG às 17:00h UTC dos dias 12 e 13 de setembro de 2020.

Os parques PEMD e PETAR apresentaram máximos em suas colunas médias em dias distantes entre si, em sua maioria durante o inverno e a primavera de 2020, mas não formando episódios com dois ou mais registros no mesmo dia. A exceção foi o dia 28 de setembro, sobre o PEMD. A Figura 44 traz o mapa com as colunas identificadas pelo TROPOMI e plotado com o R para este dia.

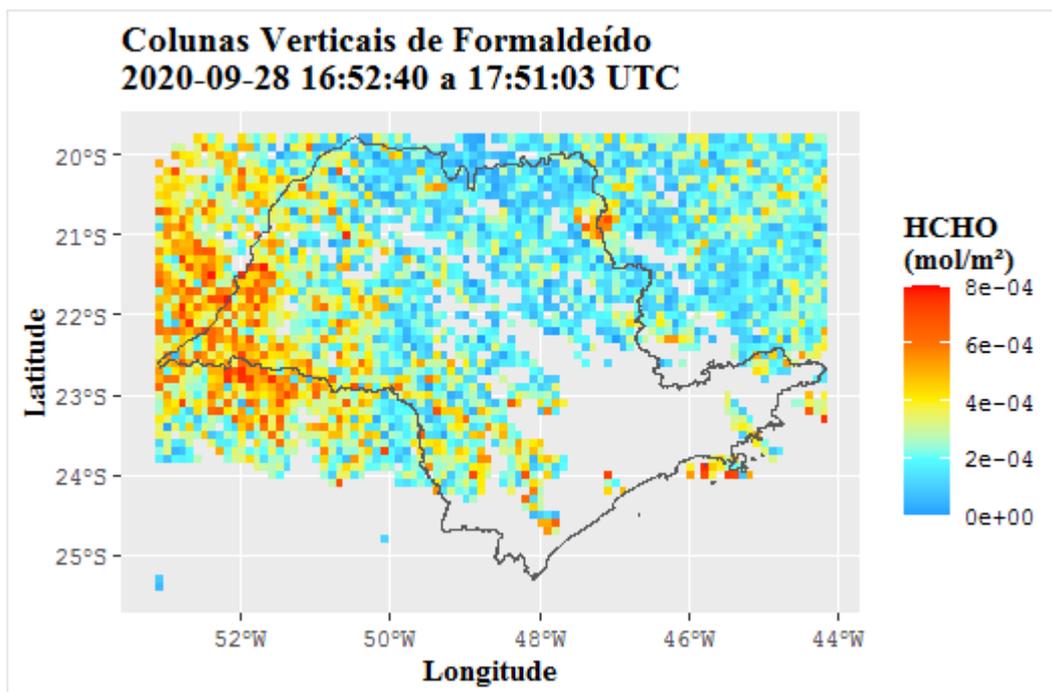


Figura 44 — Colunas de formaldeído registradas no dia 28 de setembro de 2020.

Observa-se que a mancha de alta concentração não está apenas sobre o PEMD, mas sobre todo o oeste do estado de São Paulo. Dessa maneira, as concentrações elevadas registradas sobre o parque neste dia não foram provenientes da vegetação do mesmo, mas vieram carregadas de outro local. Para confirmar essa hipótese, foi realizada a retrotrajetória de 24 horas das massas de ar utilizando o HYSPLIT (Figura 45).

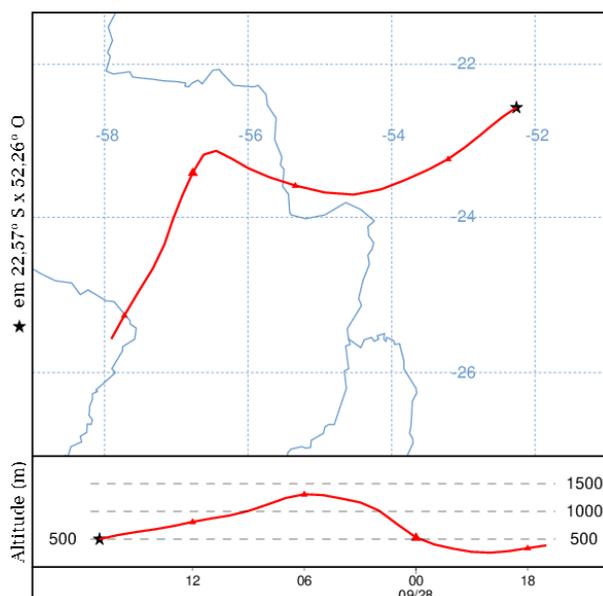


Figura 45 — Retrotrajetória de massas de ar até o PEMD às 17:00h UTC do dia 28 de setembro de 2020.

Percebe-se que as massas de ar que chegaram no PEMD às 17:00h UTC — e, portanto, dentro da janela horária da leitura do TROPOMI — vieram de sudoeste, passando pelo Paraguai. E, de acordo com o Programa Queimadas, houve muitos focos ativos neste país no dia 28 de setembro (Figura 46), indicando que os COV emitidos pela queima da biomassa, após serem oxidados, podem ter provocado a alta nas colunas de formaldeído a oeste de São Paulo.

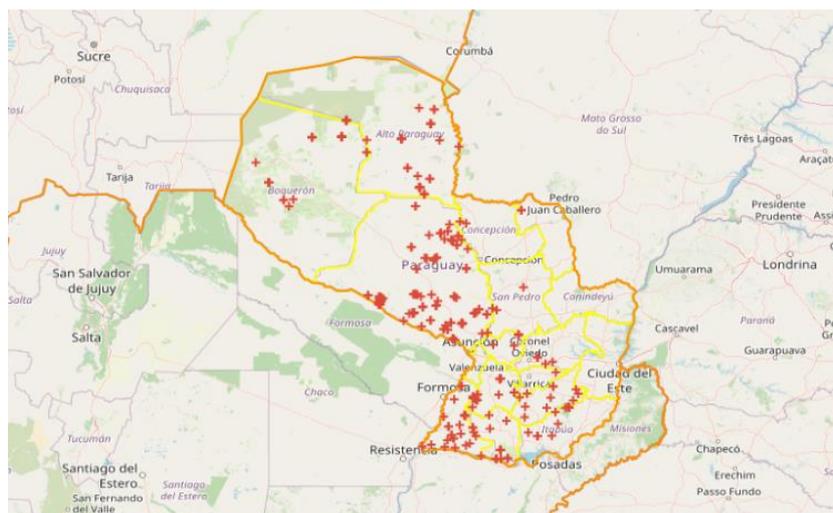


Figura 46 — Focos de queimadas no Paraguai para o dia 28 de setembro de 2020.

Fonte: INPE (2021b).

O quarto e quinto episódios a serem destacados ocorreram na RMSF, sendo que um deles aconteceu fora dos meses de setembro e outubro, mas no final do verão de 2020, em 12 de março (Figura 47). O Relatório de Qualidade do Ar da CETESB (2021) explica que, neste período, o estado de São Paulo estava sob a atuação de um sistema de alta pressão (anticiclone), que impediu a entrada de frentes frias, apresentando temperaturas elevadas e alta incidência de radiação solar. Associado a isto, 2020 teve o mês de março mais seco dos últimos 36 anos. Essas condições, combinadas, favoreceram a produção secundária de formaldeído e, conseqüentemente, também de ozônio troposférico, com diversas ultrapassagens do padrão de qualidade do ar estabelecido.

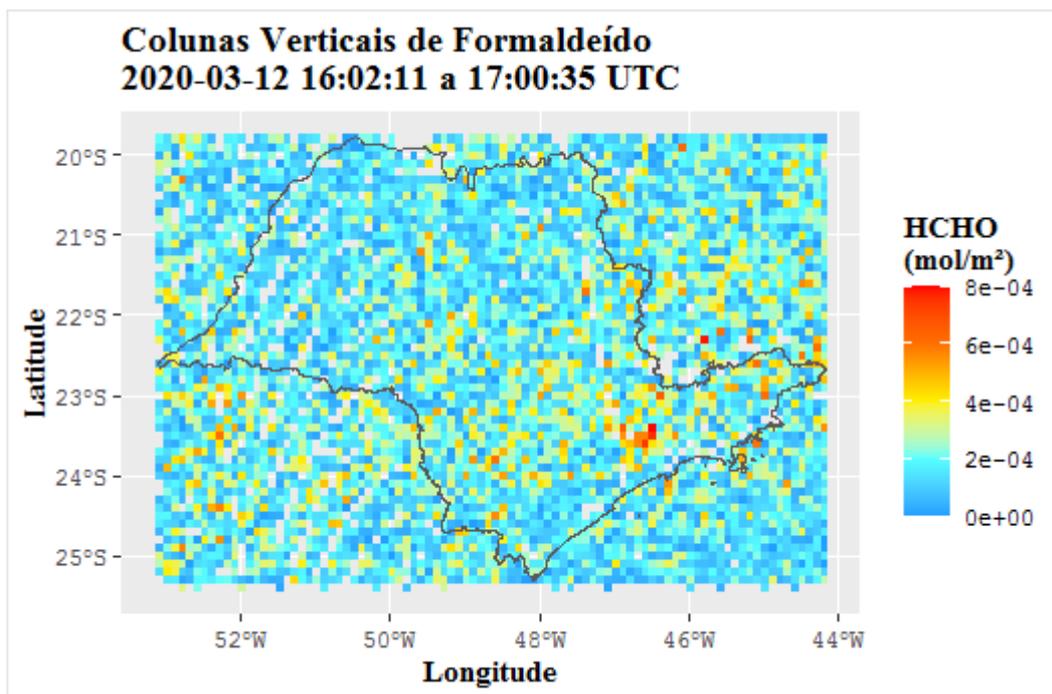


Figura 47 — Colunas de formaldeído registradas no dia 12 de março de 2020.

Por fim, o último episódio contemplou três dias de altas concentrações na RMSP: 5, 6 e 7 de outubro. Esse episódio causou a coluna média mais concentrada em mais da metade das janelas nesta área de interesse — Barueri, Mirante de Santana, Parque CienTec, Aeroporto de Guarulhos, Mauá e Morro Grande 1 —, o que mostra sua grande amplitude espacial e temporal.

Os mapas com colunas de HCHO para estes dias (Figura 48) revelam concentrações elevadas sobre todo o estado, demonstrando a influência da meteorologia e, possivelmente, das queimadas ocorridas no Pantanal, mas com manchas mais concentradas sobre a região metropolitana, indicando que houve, além de condição meteorológica propícia, também forte emissão antropogênica. Tanto os dias 5, 6 e 7 de outubro, o dia 12 de março e a maior parte dos dias com colunas médias mais concentradas na RMSP (Tabela 16), foram dias de semana, com tráfego mais intenso na cidade. As queimadas no Pantanal durante o final do inverno de 2020 foram muito extensas, emitindo para a atmosfera diversos poluentes. Parte dessa pluma de poluição pode ter contribuído para o episódio dos dias 5 a 7 de outubro.

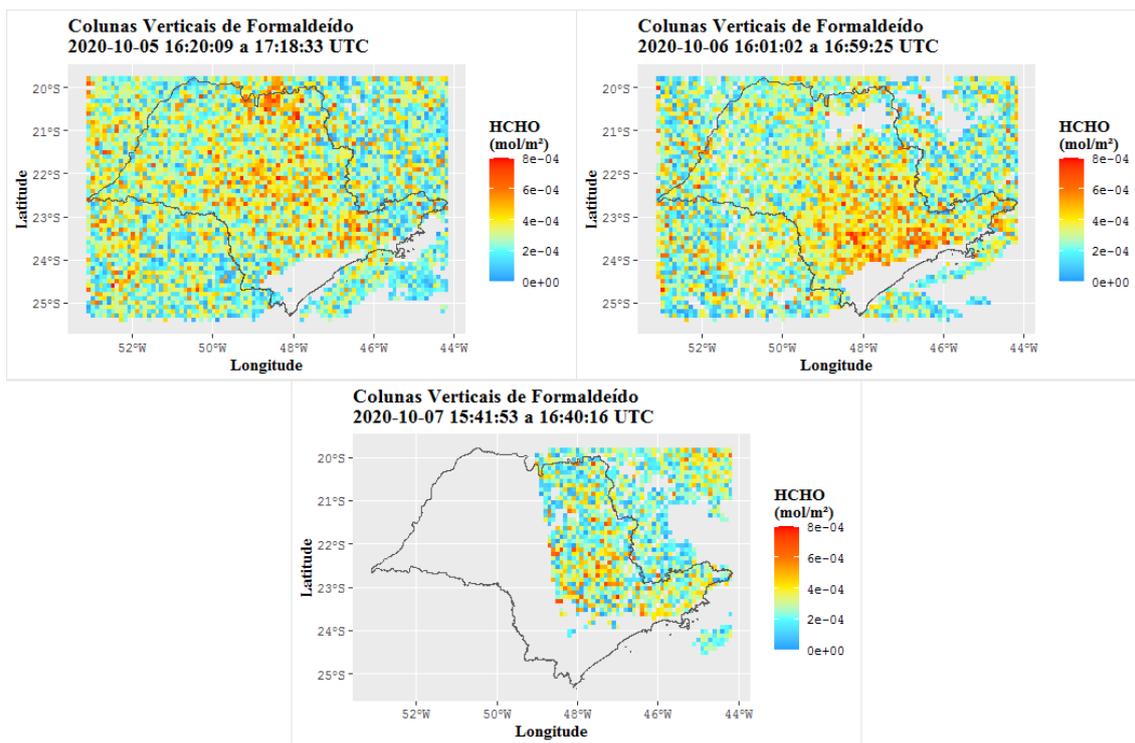


Figura 48 — Colunas de formaldeído registradas nos dias 5, 6 e 7 de outubro de 2020.

A faixa de concentrações das colunas verticais de formaldeído observada nos mapas, até $8 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$, está acima das utilizadas por outros estudos, apresentados no subtópico 2.1 deste trabalho, com limites máximos entre 15 e $20 \times 10^{15} \text{ moléculas/cm}^2$. Fazendo-se a conversão exposta na metodologia: $8 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2 = 48 \times 10^{15} \text{ moléculas/cm}^2$. Isto se dá porque os estudos considerados utilizaram médias de longos períodos de tempo.

Zhang et al. (2019), que estudou as colunas de HCHO sobre a Amazônia, usou 6 anos de dados — de 2005 a 2010 —; e Shen et al. (2019), que focou o trabalho nas colunas sobre a China, utilizou 12 anos de dados — de 2005 a 2016. Palmer et al. (2003) utilizou dados de apenas um mês, julho de 1996, mas a faixa de concentrações obtida por ele também foi mais alta, alcançando valores de $27 \times 10^{15} \text{ moléculas/cm}^2$.

As concentrações médias anuais, apresentadas na Tabela 11 para cada janela de análise, também foram convertidas para moléculas/cm², possibilitando a comparação entre os trabalhos. Estes resultados foram organizados na Tabela 17.

Tabela 17 — Médias anuais das colunas de HCHO em moléculas/cm².

Local	Média anual (10¹⁵ moléculas/cm²)
Zona Leste	13,2 ± 7,89
Campo Limpo	13,2 ± 7,35
Mirante de Santana	13,1 ± 7,47
Parque CienTec	12,8 ± 8,25
Mauá	12,7 ± 7,95
Osasco	12,5 ± 7,47
Barueri	12,3 ± 7,11
Aeroporto de Guarulhos	11,9 ± 6,80
Morro Grande 2	10,4 ± 6,44
Morro Grande 1	10,2 ± 6,32
PEMD 3	10,1 ± 6,32
NERG 2	9,88 ± 6,38
NERG 3	9,76 ± 6,56
PEMD 2	9,57 ± 6,26
PETAR 2	9,39 ± 6,26
PETAR 3	9,27 ± 7,17
NERG 1	9,27 ± 6,44
PEMD 1	9,15 ± 5,79
PETAR 1	9,09 ± 6,20
RMSP	12,2 ± 7,30
NERG	9,64 ± 6,46
PEMD	9,60 ± 6,13
PETAR	9,25 ± 6,54

Percebe-se que as concentrações na RMSP ficaram acima de 10×10^{15} moléculas/cm², com concentração média de $12,2 \pm 7,30 \times 10^{15}$ moléculas/cm², mas chegando a $13,2 \times 10^{15}$ moléculas/cm² na Zona Leste. Estes valores são condizentes com os encontrados por Shen et al. ao estudar as colunas de formaldeído sobre a China. Ainda assim, a magnitude das concentrações nas megacidades chinesas foi superior, o que pode ser devido principalmente pela tipologia das fontes: predomínio de fontes industriais na China e de fontes móveis em São Paulo.

Nas demais janelas de análise selecionadas sobre o estado, as concentrações de HCHO ficaram abaixo de 10×10^{15} moléculas/cm² (com a exceção de PEMD 3), com concentração média de $9,49 \pm 6,38 \times 10^{15}$ moléculas/cm². Essa magnitude é próxima da medida por Zhang et al. na Amazônia, sobretudo em dias sem fogo (Figura 15c), quando predomina a produção secundária de formaldeído pela oxidação de isopreno.

5.6 Relação com as concentrações de ozônio troposférico

Mantendo-se o foco nos meses de setembro e outubro de 2020, em que as concentrações de formaldeído foram mais elevadas, realizou-se a comparação de tais concentrações com as de ozônio troposférico, medidas em superfície pela CETESB e disponibilizadas na plataforma QUALAR. As Figuras 49 e 50 apresentam, para estes dois meses, a média das concentrações registradas entre 12:00h e 16:00h em horário local, isto é, a janela horária em que o TROPOMI faz a leitura do formaldeído.

Foram selecionadas sete estações de monitoramento na RMSP, uma próxima ao PEMD, uma próxima ao PETAR e uma próxima ao NERG. As concentrações mais altas apresentam tom mais forte de vermelho, facilitando a identificação de episódios de elevada concentração e, frequentemente, ultrapassagem do padrão de qualidade do ar estabelecido na legislação.

A Tabela 18 associa cada estação do QUALAR escolhida com as janelas de análise mais próximas, de modo a possibilitar a comparação do O₃ registrado pela CETESB com o HCHO monitorado pelo TROPOMI. Além disso, foi necessário ainda realizar a conversão das concentrações de ambas as espécies químicas para ppb, seguindo as metodologias apresentadas no subtópico 4.4 deste trabalho.

Tabela 18 — Lista de estações do QUALAR e janelas de análise associadas.

Estação do QUALAR	Janela de análise
Carapicuíba	Barueri/Osasco
Cidade Universitária	Osasco/Campo Limpo
Santana	Mirante de Santana
Ibirapuera	Mirante de Santana/Parque CienTec
Diadema	Parque CienTec/Mauá
Guarulhos - Paço Municipal	Aeroporto de Guarulhos
Itaquera	Zona Leste/Mauá
Presidente Prudente	PEMD
Tatuí	PETAR
Catanduva	NERG

	RMSP						PEMD	PETAR	NERG	
	Carapicuíba	Cidade Universitária	Santana	Ibirapuera	Diadema	Guarulhos - Paço Municipal	Itaquera	Presidente Prudente	Tatuí	Catanduva
01/09/2020	66		62	76	49	63	79	94		101
02/09/2020	86		94	106	66	78	84	91	102	93
03/09/2020	80		115	121	93	92	106	88	94	80
04/09/2020	100		112	136	92	115	113	96	102	93
05/09/2020	113		114	140	115	100	118	104	119	106
06/09/2020	102		140	145	125	125	146	100	101	98
07/09/2020	172		218	201	125	172	135	129	124	126
08/09/2020		169	114	143	88	110	67	124	131	120
09/09/2020	159	180	125	144	94	125	114	128	118	117
10/09/2020	119	193	156	172	131	144	129	121	122	107
11/09/2020	120	198	169	185	163	151	180	123	141	119
12/09/2020	113	192	180	182	149	154	180	119	134	
13/09/2020		192	153	186	160	134	161	121	132	
14/09/2020	119	181	169	174	138	153	99	106	129	
15/09/2020	46	69	42	58	36	53	56	98	74	
16/09/2020	114	181	127	154	114	124	136	117	128	110
17/09/2020	103	157	115	130	80	116	98	110	130	100
18/09/2020	40	59	57	41	26	61	36	102	82	128
19/09/2020	123	211	162	191	143	155	83	125	112	125
20/09/2020		70	55	63	44	57	64	118	46	66
21/09/2020		57	31	53	32	33	44	28	40	87
22/09/2020	39	139	28	51	26	33	47	58	41	70
23/09/2020	54	201	51	64	40	54	61	78	85	91
24/09/2020	88	172	109	123	83	108	101	98	89	97
25/09/2020	129	160	175	194	153	162	157	121	100	123
26/09/2020	86	121	143	160	145	131	156	112	117	96
27/09/2020	107	104	139	145	129	128	141	110	112	99
28/09/2020	74	187	84	100	59	96	75	127	84	112
29/09/2020	75	219	71	83	48	94	67	135	87	122
30/09/2020	114		143	160	146	127	137		141	113

Figura 49 — Médias das concentrações de ozônio (12:00h – 16:00h), em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, em dez estações da CETESB para setembro de 2020.

	RMSP						PEMD	PETAR	NERG	
	Carapicuíba	Cidade Universitária	Santana	Ibirapuera	Diadema	Guarulhos - Paço Municipal	Itaquera	Presidente Prudente	Tatuí	Catanduva
01/10/2020	131		169	189	155	145	166		124	112
02/10/2020	130		190	187	153	161	195		130	115
03/10/2020	96		118	112	66	92	72		75	131
04/10/2020	55		56		48	58	57		62	129
05/10/2020	119		158		117	135			112	127
06/10/2020	117		158		104	163	153		142	121
07/10/2020	134		177		122	164	170		137	126
08/10/2020	78		89		38	92	97		112	117
09/10/2020	26		14		30	18	44		61	127
10/10/2020	71	103	86		66	92	82		71	90
11/10/2020	88	113	87		76	80	80		81	107
12/10/2020	128	183	149		123	145	127		85	125
13/10/2020	108	160	149	165	142	134	168		117	134
14/10/2020	121	162	162	173	118	168	159		117	143
15/10/2020	50	68	72	68	40	58	82		64	72
16/10/2020	43	56	32	57	32	42	58		49	70
17/10/2020	53	64	49	65	47	51	58		75	104
18/10/2020	97	115	97	113	88	90	87		89	91
19/10/2020	85	124	111	133	108	93	113		85	83
20/10/2020	78	126	95	126	96	85	124		82	73
21/10/2020	95	119	82	111	72	104	105		76	89
22/10/2020	74	83	62	81	47	66	66		80	96
23/10/2020	111	123	111	120	82	98	79		95	80
24/10/2020	55	79	69	77	57	65	83		71	56
25/10/2020	61	84	67	84	60	74	72		70	84
26/10/2020	99	120	102	114	71	101	91		91	109
27/10/2020	73	132	140	137	109	138	148		91	91
28/10/2020	90	127	130	131	108	142	79		94	105
29/10/2020	55	189	152	177	122	157	132		138	92
30/10/2020	36	57	25	56	36	33	54		49	80
31/10/2020	45		42	56	34	45	49		44	79

Figura 50 — Médias das concentrações de ozônio (12:00h – 16:00h), em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, em dez estações da CETESB para outubro de 2020.

Percebe-se que o comportamento da concentração de ozônio é muito parecido para toda a Região Metropolitana de São Paulo, com máximos e mínimos aproximadamente nos mesmos dias. A estação de Mirante de Santana foi escolhida para representar a RMSP por possuir dados de concentração de ozônio, da CETESB; de precipitação, temperatura e pressão atmosférica, do INMET e de colunas de formaldeído, do TROPOMI, pela janela de análise definida. Assim, as concentrações de HCHO em ppb foram encontradas utilizando os valores reais de temperatura e pressão locais. As condições de precipitação (mm), concentração de ozônio (ppb) e concentração de formaldeído (ppb) foram relacionadas na Figura 51. É possível observar que as razões de mistura do formaldeído e do ozônio apresentam um padrão muito próximo, explicitando a forte relação entre estes dois constituintes.

Os episódios de elevada concentração de ozônio de 07/09, 25/09 e 06/10 foram acompanhados por altas também nas colunas de formaldeído, indicando que, nestes dias, o HCHO registrado contribuiu significativamente para a geração de ozônio troposférico. Por outro lado, os episódios dos dias 12/09, 02/10, 14/10 e 29/10 não foram acompanhados por altas concentrações de formaldeído, o que indica que, nestes dias, o HCHO não desempenhou papel importante na produção de ozônio, sendo que outros precursores foram mais relevantes.

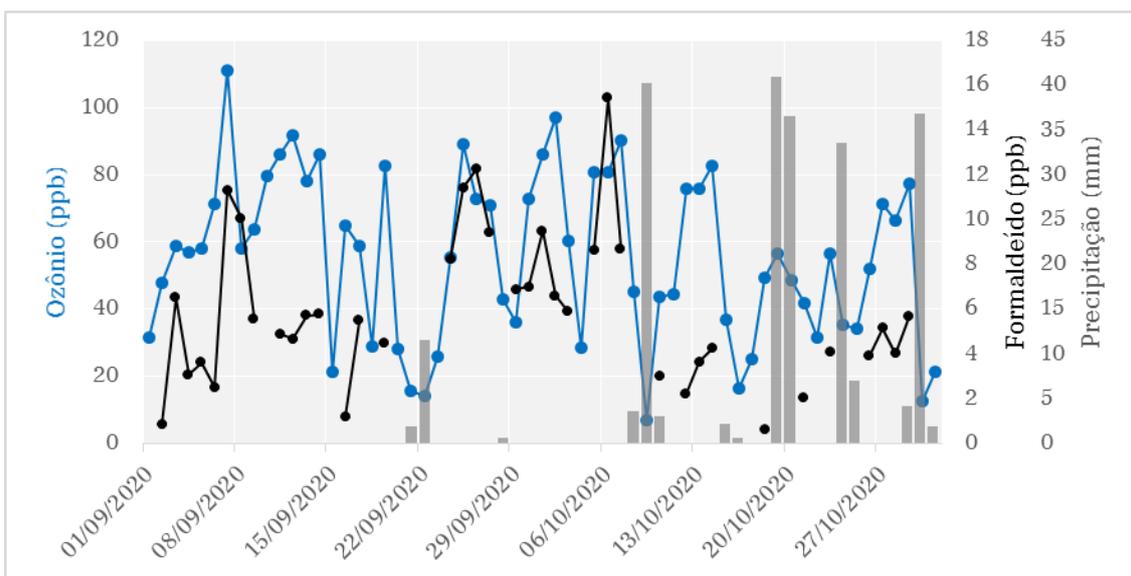


Figura 51 — Dados diários de razão de mistura do ozônio (CETESB, média 12:00h – 16:00h), do formaldeído (TROPOMI) e de precipitação (INMET), sobre a janela de análise de Mirante de Santana, em setembro e outubro de 2020.

Durante o mês de outubro as concentrações de formaldeído apresentaram valores relativamente menores por conta das frequentes chuvas, o que ocasionou também um menor número de dados válidos, devido à nebulosidade. Essas baixas concentrações podem ser relacionadas à alta solubilidade do formaldeído em água, que apresenta constante de Henry igual a 2,5 M/atm, um valor cerca de 200 vezes maior que a constante apresentada pelo ozônio ($1,1 \times 10^{-2}$ M/atm) (SEINFELD; PANDIS, 2006). Todavia, em dias com precipitação, a concentração do ozônio também se reduz, por conta da “limpeza” provocada pelas chuvas em seus precursores de elevada solubilidade e pela alta nebulosidade, que diminui a atividade fotoquímica da atmosfera.

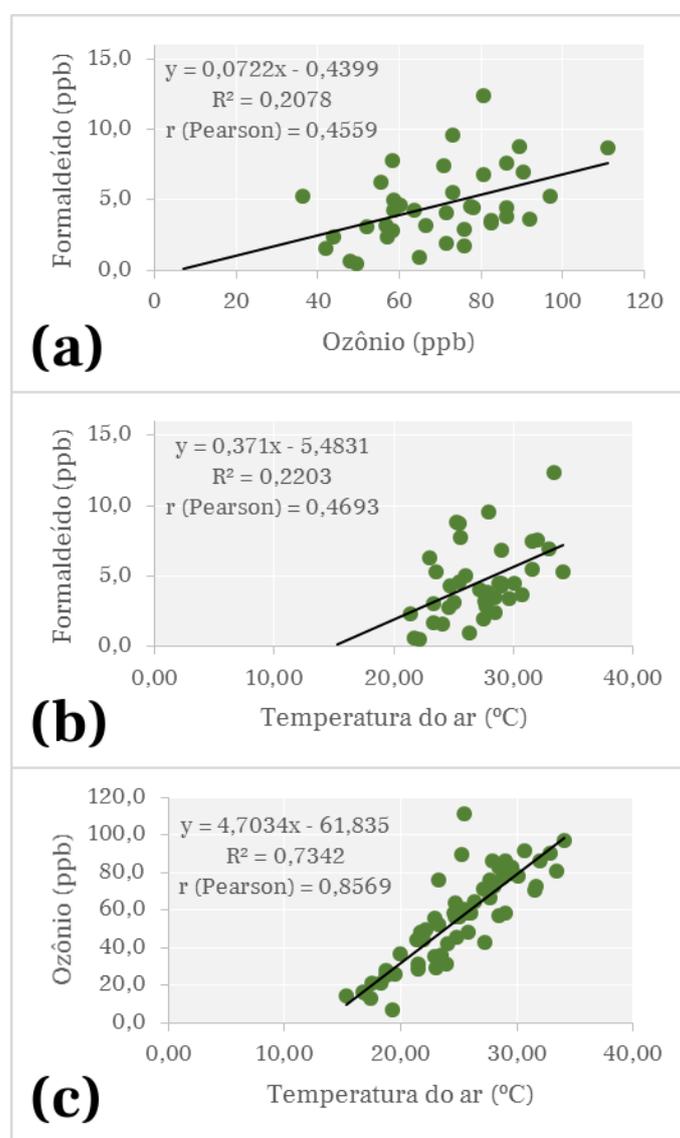


Figura 52 — Correlação entre HCHO e O₃ (a), HCHO e temperatura média do ar (b) e O₃ e temperatura média o ar (c) durante setembro e outubro de 2020.

Gráficos de correlação entre o formaldeído e o ozônio, entre o formaldeído e a temperatura média do ar e entre o ozônio e a temperatura média do ar, medidas na estação de Mirante de Santana, foram produzidos para avaliar melhor como essas variáveis se relacionaram nos meses de setembro e outubro de 2020 (Figura 52). O parâmetro da temperatura se relaciona diretamente com a atividade fotoquímica da atmosfera, já que temperaturas médias do ar maiores são consequência de maior incidência de radiação solar.

O coeficiente de correlação de Pearson nos três casos foi positivo, indicando que há relação direta e moderada entre a concentração de HCHO e a concentração de O₃ ($r \sim 0,46$) e entre a concentração de HCHO e a temperatura média do ar entre 12:00h e 16:00h ($r \sim 0,47$); e correlação direta e forte ($r \sim 0,86$) entre a concentração de O₃ e a temperatura média do ar na janela horária de varredura do satélite.

Nota-se também que, para valores de temperatura menores que 20 °C, não há registros de HCHO, mas sim de O₃. Isso se deu por conta de os dias com menores temperaturas serem também os que apresentaram precipitação e, portanto, nebulosidade. Tais condições prejudicaram a leitura de formaldeído por satélite, mas não interferiram na leitura de ozônio em superfície.

Utilizando dados de todo o ano de 2020, os coeficientes de correlação de Pearson diminuem um pouco (Figura 53). Eles continuam sendo positivos, portanto o formaldeído exerce papel de precursor de ozônio durante todo o ano, sobretudo em dias de favorável condição fotoquímica, mas ele foi especialmente relevante nos meses de setembro e outubro, para ajudar a explicar as elevadas concentrações registradas de ozônio troposférico nesses meses.

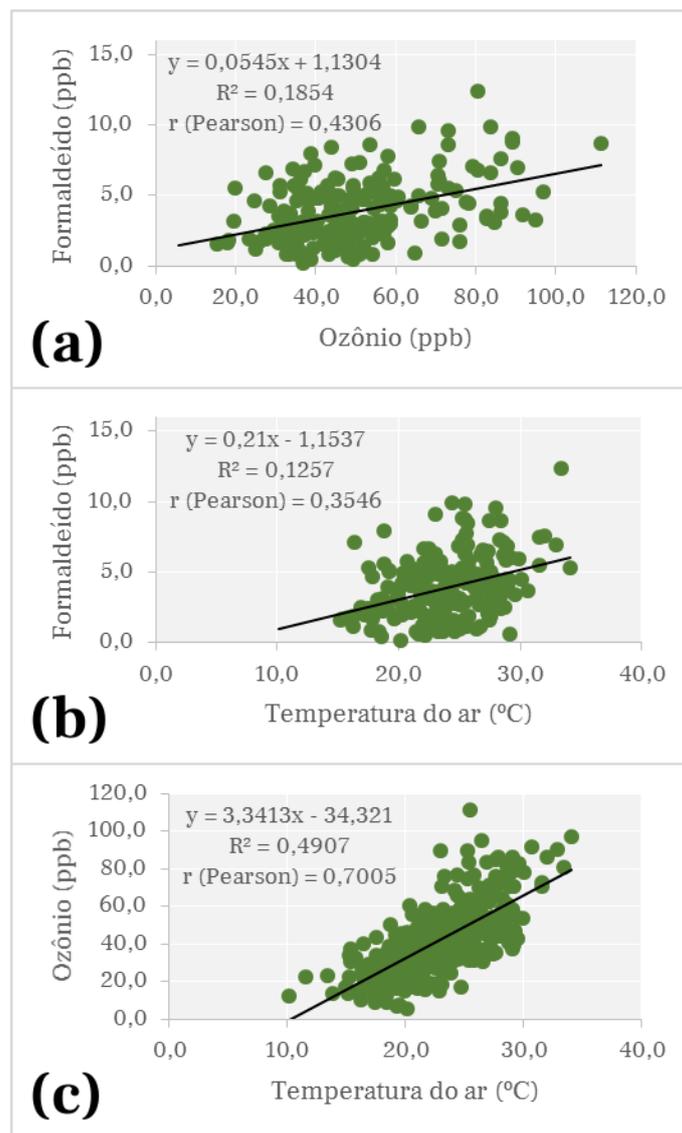


Figura 53 — Correlação entre HCHO e O₃ (a), HCHO e temperatura média do ar (b) e O₃ e temperatura média do ar (c) durante todo o ano de 2020.

Nota-se que o coeficiente de correlação entre o formaldeído e a temperatura média do ar diminuiu significativamente ao se comparar os meses de setembro e outubro ($r \sim 0,47$) e todo o ano de 2020 ($r \sim 0,35$). Correlação menor indica baixa relação com a atividade fotoquímica da atmosfera, o que sugere maior contribuição de fontes primárias, de emissão direta, para o formaldeído. Assim, nos meses de setembro e outubro, como a correlação foi maior, a produção secundária de formaldeído pela oxidação de COV pode ter sido um processo relativamente mais relevante.

Martins e Andrade (2008) utilizaram um modelo tridimensional de qualidade do ar para avaliar o potencial de formação de ozônio de diferentes COV na Região

Metropolitana de São Paulo e encontraram que o formaldeído se enquadra como um destes principais precursores, juntamente com aromáticos, olefinas e etano; o que está de acordo com a correlação apontada na Figura 52. Dominutti et al. (2016) comparou as concentrações médias de COV medidas na RMSP com as de outras megacidades do mundo e descobriu que os valores apresentados foram maiores que os de Pequim, Londres, Los Angeles e Paris, embora a tendência dessas concentrações ao longo dos anos fosse de diminuição. Com relação ao HCHO, o presente trabalho mostrou que o mesmo não acontece. As colunas verticais observadas por satélites sobre a RMSP apresentaram densidades menores que as de megacidades chinesas como Pequim, Xangai e Wuhan (SHEN et al., 2019).

6 CONCLUSÃO

Colunas verticais de formaldeído, monitoradas de forma remota pelo espectrômetro TROPOMI, foram utilizadas para estudar as condições de química atmosférica em quatro áreas de interesse no estado de São Paulo ao longo do ano de 2020, abrangendo regiões urbanas e florestais. Este foi o primeiro trabalho a estudar as concentrações atmosféricas de HCHO no estado de São Paulo por meio de observações por satélite.

Dados complementares, monitorados pelo INMET (condições meteorológicas), CETESB (concentrações de O₃ troposférico) e INPE (número de focos de queimadas), foram utilizados para associar as densidades observadas de formaldeído às principais variáveis capazes de controlar seu processo de formação e de remoção da atmosfera.

A faixa de comprimentos de onda absorvidos pelo HCHO também pode ser atenuada por aerossóis, outros poluentes e por nuvens presentes na coluna atmosférica, dessa maneira, a nebulosidade durante o monitoramento afeta diretamente a qualidade do dado medido, devendo-se desconsiderá-lo. O número de colunas válidas, portanto, se relaciona com o registro de precipitação, de modo que os meses de verão, em que há mais chuvas, apresentaram número menor de colunas válidas; enquanto os meses de inverno, em que há menos chuvas, apresentaram número maior de colunas válidas. Este padrão pôde ser observado nas quatro áreas de interesse, já que o regime pluviométrico não difere muito em toda a extensão do estado.

Os meses de verão e outono tiveram as menores concentrações médias de formaldeído (mínimo = $0,948 \times 10^{-4}$ mol/m²), enquanto os meses de inverno e primavera tiveram as maiores (máximo = $2,65 \times 10^{-4}$ mol/m²). Isso se deu por conta dos regimes de precipitação, temperatura, atividade fotoquímica da atmosfera e sazonalidade das queimadas no estado e nas proximidades. Tais resultados concordam com estudos realizados com medições em superfície, inclusive com relação à magnitude das concentrações, após realizada a conversão de unidades proposta na metodologia deste trabalho.

Realizando-se procedimentos estatísticos como análise de variância e teste de Tukey, foi encontrado que as janelas de análise localizadas sobre a área densamente urbanizada (RMSP) diferem das janelas selecionadas sobre as demais áreas de interesse, que não apresentaram diferença significativa entre si. As janelas de análise sobre a reserva

florestal do Morro Grande, apesar da proximidade com a RMSP, possuíram colunas de HCHO significativamente menos concentradas que as identificadas sobre a mancha urbana, se assemelhando mais com as demais áreas de floresta, com Mata Atlântica preservada e predomínio de formaldeído secundário proveniente da oxidação de isopreno.

Setembro e outubro foram os meses que apresentaram as colunas de formaldeído mais concentradas, o que se mostrou estar relacionado com o elevado número de focos de queimadas registrado pelo Programa Queimadas do INPE, sobretudo no norte do estado e no Pantanal. Além disso, a maior parte dos dias isolados com colunas muito concentradas na RMSP foram dias de semana, com maior circulação de veículos e, portanto, maior emissão por fontes móveis.

A comparação com outros estudos que também utilizaram colunas de HCHO monitoradas por satélites mostrou que as densidades observadas nas áreas florestais do estado de São Paulo apresentaram magnitudes próximas das registradas na Amazônia para dias sem fogo; e que as observadas nas áreas urbanas da RMSP ficaram abaixo das identificadas em outras megacidades, possivelmente pela redução na emissão de HCHO e de HC por fontes móveis promovida ao longo dos últimos anos pelo programa PROCONVE.

Na Região Metropolitana de São Paulo, o formaldeído é um dos principais precursores de ozônio troposférico, e pôde-se observar que, para alguns dias de setembro e outubro de 2020, a relação entre estes dois constituintes atmosféricos era forte; enquanto para outros dias, a relação entre eles era fraca, de modo que, em tais dias, os demais precursores de ozônio podem ter sido mais relevantes na sua produção. Considerando todos os dias destes dois meses, a correlação entre HCHO e O₃ foi moderada ($r \sim 0,46$).

Sugere-se, para trabalhos futuros, que sejam utilizados mais dados diários, contemplando os anos de 2017 em diante, quando o satélite Sentinel-5P foi colocado em órbita. Uma amplitude temporal maior possibilitaria a avaliação dos impactos que as restrições decorrentes da pandemia de COVID-19 causaram nas emissões de formaldeído e nas concentrações de outros constituintes relacionados. Os dados do TROPOMI também poderiam ser utilizados em projetos de modelagem da atmosfera da RMSP, aperfeiçoando as estimativas de emissão de isopreno, de outros COV e de produção de ozônio troposférico.

REFERÊNCIAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological Profile for Formaldehyde. **US Department of Health and Human Services**, p. 468, 1999.
- AGUIAR, D. A. et al. Remote sensing images in support of environmental protocol: Monitoring the sugarcane harvest in São Paulo State, Brazil. **Remote Sensing**, v. 3, n. 12, p. 2682–2703, 2011.
- ANDERSON, G. D. The first weather satellite picture. **Weather**, v. 65, n. 4, p. 87, 2010.
- ANDERSON, H. R. et al. Air pollution and daily admissions for chronic obstructive pulmonary disease in 6 European cities: results from the APHEA project. **European Respiratory Journal**, p. 1064–1071, 1997.
- ANDRADE, M. V. A. S. DE et al. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1117–1131, 2002.
- ANEMA, J. **Mapping of air quality products from VIIRS and TROPOMI**. [s.l.] TU Delft, 2019.
- ANFAVEA. Autoveículos - produção, vendas internas e exportações. **Anuário da Indústria Automobilística Brasileira**, p. 23, 2008.
- ARAÚJO, C. C. DE; LEAL, M.; LORENÇO, M. R. **O Meio Ambiente Urbano e a Dinâmica dos Padrões de Emissão**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- ARTS, J. H. E.; RENNEN, M. A. J.; DE HEER, C. Inhaled formaldehyde: Evaluation of sensory irritation in relation to carcinogenicity. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 44, n. 2, p. 144–160, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA. Cartilha de conscientização pública do uso do ARLA 32. p. 12, 2019.

- BISWAS, M. S. et al. Effect of boundary layer evolution on nitrogen dioxide (NO₂) and formaldehyde (HCHO) concentrations at a high-altitude observatory in western India. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 21, n. 3, p. 1–21, 2021.
- BORBON, A. et al. Transport and chemistry of formaldehyde by mesoscale convective systems in West Africa during AMMA 2006. **Journal of Geophysical Research**, v. 117, n. 12, p. 1–19, 2012.
- BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. **Atmospheric Chemistry and Global Change**. New York: Oxford University Press, 1999.
- BURNS, D. T. Aspects of the development of colorimetric analysis and quantitative molecular spectroscopy in the ultraviolet-visible region. **Analytical Spectroscopy Library**, v. 2, n. C, p. 1–19, 1987.
- BURROWS, J. P. et al. The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 56, n. 2, p. 151–175, 1999.
- CARLIER, P.; HANNACHI, H.; MOUVIER, G. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - A review. **Atmospheric Environment**, v. 20, n. 11, p. 2079–2099, 1986.
- CETESB. **Emissões veiculares no estado de São Paulo**. São Paulo: Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente, Série Relatórios, 2019.
- CETESB. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2019**. São Paulo: Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente, Série Relatórios, 2020.
- CETESB. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2020**. São Paulo: Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente, Série Relatórios, 2021.
- CHANCE, K. et al. Satellite observations of formaldehyde over North America from GOME. **Geophysical Research Letters**, v. 27, n. 21, p. 3461–3464, 2000.
- CHANCE, K.; KURUCZ, R. L. An improved high-resolution solar reference spectrum for earth's atmosphere measurements in the ultraviolet, visible, and near infrared. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 111, n. 9, p. 1289–

1295, 2010.

CLIMATEMPO. **Climatologia e histórico de previsão do tempo em São Paulo.**

Disponível em: <<https://www.climatempo.com.br/climatologia/558/saopaulo-sp>>.

Acesso em: 8 fev. 2022.

CONAMA. Resolução nº 18/1986. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 1986.

CONAMA. Resolução nº 5/1989. 1989.

CONAMA. Resolução nº 3/1990. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 1990.

CONAMA. Resolução nº 491/2018. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2018a.

CONAMA. Resolução nº 490/2018. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2018b.

COPERNICUS. **About Copernicus.** Disponível em:

<<https://www.copernicus.eu/en/about-copernicus>>. Acesso em: 9 fev. 2021.

CORRÊA, S. M. et al. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area - Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 19, p. 2302–2308, 2010.

COSTA, M. L. O. DA. **A queima da palha da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo.** Disponível em: <<https://www.migalhas.com.br/depeso/180001/a-queima-da-palha-da-cana-de-acucar-no-estado-de-sao-paulo>>. Acesso em: 13 dez. 2021.

DAVENPORT, J. J. et al. A measurement strategy for non-dispersive ultra-violet detection of formaldehyde in indoor air: Spectral analysis and interferent gases.

Measurement Science and Technology, v. 27, n. 1, p. 1–11, 2015.

DE ANDRADE, J. B.; ANDRADE, M. V.; PINHEIRO, H. L. C. Atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde and their relationship with the vehicular fleet composition in Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.

9, n. 3, p. 219–223, 1998.

DIDLAKE, R. H.; ODINETS, O. P. **Sputnik and Amateur Radio**. Disponível em: <<https://web.archive.org/web/20071011045828/http://www.arrl.org/news/features/2007/09/28/03/?nc=1>>. Acesso em: 1 out. 2021.

DOCKERY, D. W. et al. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. **The New England journal of medicine**, v. 329, n. 24, p. 1753–1759, 1993.

DOMINUTTI, P. A. et al. One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context. **Atmospheric Environment**, v. 142, p. 371–382, 2016.

DOORNINK, J. et al. The Tropomi instrument: last steps towards final integration and testing. **International Conference on Space Optics**, 2014.

DURIEUX, L.; TOLEDO MACHADO, L. A.; LAURENT, H. The impact of deforestation on cloud cover over the Amazon arc of deforestation. **Remote Sensing of Environment**, v. 86, n. 1, p. 132–140, 2003.

DYRING, E. NIMBUS Satellite Series to Advance Knowledge of the Environment. **Ambio**, v. 3, n. 5, p. 177–179, 1974.

ECHER, E.; SOUZA, M. P.; SCHUCH, N. J. A Lei de Beer Aplicada na Atmosfera Terrestre. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 23, n. 3, p. 276–283, 2001.

ESA. **Types of orbits**. Disponível em: <https://www.esa.int/Enabling_Support/Space_Transportation/Types_of_orbits>. Acesso em: 9 nov. 2021.

ESA. **Sentinels**. Disponível em: <https://www.esa.int/Enabling_Support/Operations/Sentinels>. Acesso em: 9 fev. 2021a.

ESA. **Sentinel-5P operations**. Disponível em: <https://www.esa.int/Enabling_Support/Operations/Sentinel-5P_operations>. Acesso em: 10 fev. 2021b.

ESA. **Level-2 Algorithms - DOAS**. Disponível em:

<<https://dragon3.esa.int/web/sentinel/technical-guides/sentinel-5p/level-2/doas-method>>. Acesso em: 11 fev. 2021c.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **Air pollution sources**. Disponível em:

<<https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-pollution-sources-1>>. Acesso em: 26 jan. 2021.

FIDELIS, A.; PIVELLO, V. Deve-se usar o fogo como instrumento de manejo no Cerrado e Campos Sulinos? **Biodiversidade Brasileira**, v. 1, n. 2, p. 12–25, 2011.

FILGUEIRAS, C. A. L. A espectroscopia e a química: da descoberta de novos elementos ao limiar da teoria quântica. **Química Nova na Escola**, v. 3, p. 22–25, 1996.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR, J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications**. San Diego, California: Academic Press, 1999.

FISCHETTI, M. Trees that pollute. **Scientific American**, v. 310, n. 6, p. 14, 2014.

FRIEDENSON, B. Inherited mutations impair responses to environmental carcinogens: Cancer prevention in mutation carriers. **Nature Precedings**, n. June, 2011.

GONZALEZ ABAD, G. et al. Five decades observing Earth's atmospheric trace gases using ultraviolet and visible backscatter solar radiation from space. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 238, n. xxxx, p. 106478, 2019.

GROSJEAN, D. Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario*. **Atmospheric Environment Part A, General Topics**, v. 26, n. 2, p. 349–351, 1992.

GUIMARÃES, C. S.; VARANDAS, L. S.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde concentrations in the idle and taxiway areas of an urban airport. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 3, p. 481–488, 2010.

HAZRA, M. K.; FRANCISCO, J. S.; SINHA, A. Gas phase hydrolysis of formaldehyde to form methanediol: Impact of formic acid catalysis. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 46, p. 11704–11710, 2013.

HEATH, D. F.; MATEER, C. L.; KRUEGER, A. J. The Nimbus-4 Backscatter Ultraviolet (BUV) atmospheric ozone experiment - Two years' operation. **Pure and Applied Geophysics PAGEOPH**, v. 106–108, n. 1, p. 1238–1253, 1973.

HEICKLEN, J. **Atmospheric Chemistry**. New York: Academic Press, 1976.

HOROWITZ, A.; CALVERT, J. G. The quantum efficiency of the primary processes in formaldehyde photolysis at 3130 Å and 25°C. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 10, n. 7, p. 713–732, 1978.

IBAMA. **PROCONVE/PROMOT**. 3. ed. Brasília: Coleção Meio Ambiente, Série Diretrizes, 2011.

IBGE. **Panorama: São Paulo**. Disponível em:

<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/panorama>>. Acesso em: 10 dez. 2021.

IEA. Valor da Produção Agropecuária do Estado de São Paulo: resultado preliminar 2020. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, v. 15, n. 12, 2020.

INPE. **Monitoramento dos Focos Ativos por Estado**. Disponível em:

<https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal-static/estatisticas_estados/>. Acesso em: 9 fev. 2022a.

INPE. **BDQueimadas**. Disponível em:

<<https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/bdqueimadas#mapa>>. Acesso em: 29 nov. 2021b.

INSTITUTO FLORESTAL. Inventário Florestal do Estado de São Paulo - Mapeamento da Cobertura Vegetal Nativa. **Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente**, p. 60, 2020.

IPAM. **Arco do Desmatamento**. Disponível em: <<https://ipam.org.br/glossario/arco-do-desmatamento/>>. Acesso em: 10 nov. 2021.

JACOB, D. J. **Introduction to Atmospheric Chemistry**. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1999.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric pollution: history, science and regulation**.

Cambridge: Cambridge University Press, 2002.

KIM, K. H.; JAHAN, S. A.; LEE, J. T. Exposure to formaldehyde and its potential human health Hazards. **Journal of Environmental Science and Health - Part C**, v. 29, n. 4, p. 277–299, 2011.

KIRCHHOFF, G. R. Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. **Annalen der Physik**, v. 109, p. 275, 1860.

KLINK, C. A.; MACHADO, R. B. A conservação do Cerrado brasileiro. **Megadiversidade**, v. 1, n. 1, p. 147–155, 2005.

LAUGHNER, J. L.; ZARE, A.; COHEN, R. C. Effects of daily meteorology on the interpretation of space-based remote sensing of NO₂. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 23, p. 15247–15264, 2016.

LEE, Y. N.; ZHOU, X. Method for the Determination of Some Soluble Atmospheric Carbonyl Compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 4, p. 749–756, 1993.

LUECKEN, D. J. et al. Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. **Atmospheric Environment**, v. 47, n. 2, p. 477–490, 2012.

MAIN, D. M.; HOGAN, T. J. **Health effects of low-level exposure to formaldehyde** *Journal of Occupational Medicine*, 1983.

MANAHAN, S. E. Organic Air Pollutants and Photochemical Smog. In: **Fundamentals of Environmental Chemistry**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

MARTINS, E. M. et al. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. **Chemosphere**, v. 67, n. 10, p. 2096–2103, 2007.

MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F. Emission Scenario Assessment of Gasohol Reformulation Proposals and Ethanol Use in the Metropolitan Area of São Paulo. **The Open Atmospheric Science Journal**, v. 2, n. 1, p. 166–175, 2008.

MAYERHÖFER, T. G.; PAHLOW, S.; POPP, J. The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. **ChemPhysChem**, 2020.

MELLER, R.; MOORTGAT, G. K. Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225-375 nm. **Journal of Geophysical Research**, v. 105, n. D6, p. 7089–7101, 2000.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. PROCONVE: Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores. **Arquivos PROCONVE**, p. 7, 2010a.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. PRONAR: Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar. **Arquivos PRONAR**, p. 3, 2010b.

NASA. **Television Infrared Observation Satellite Program (TIROS)**. Disponível em: <<https://science.nasa.gov/missions/tiros/>>. Acesso em: 1 out. 2021.

NEWELL, H. E. Space in geophysics. **Transactions American Geophysical Union**, v. 43, n. 3, p. 279–291, 1962.

NOGUEIRA, T. et al. Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012-2013. **Fuel**, v. 134, p. 505–513, 2014.

NOGUEIRA, T. et al. Bioethanol and Biodiesel as Vehicular Fuels in Brazil — Assessment of Atmospheric Impacts from the Long Period of Biofuels Use. **Biofuels - Status and Perspective**, 2015a.

NOGUEIRA, T. et al. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 108, p. 88–97, 2015b.

NOGUEIRA, T. et al. Seasonal Trends of Formaldehyde and Acetaldehyde in the Megacity of São Paulo. **Atmosphere**, v. 8, n. 144, p. 18, 2017.

O'BRIEN, F. Air Quality in Scotland. **SPICe Briefing**, n. May, 2016.

ORLANDO, J. P. et al. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 7, p. 1612–1620, 2010.

- PALMER, P. I. et al. Mapping isoprene emissions over North America using formaldehyde column observations from space. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. 6, 2003.
- PARAISO, M. L. DE S.; GOUVEIA, N. Riscos à saúde devido à queima prévia da palha de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, Brasil. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 18, n. 3, p. 691, 2015.
- PARRISH, D. D. et al. Primary and secondary sources of formaldehyde in urban atmospheres: Houston Texas region. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 7, p. 3273–3288, 2012.
- PETERS, A. et al. Air pollution and incidence of cardiac arrhythmia. **Epidemiology**, v. 11, n. 1, p. 11–17, 2000.
- PIÑERO SÁNCHEZ, M. et al. Rawinsonde based analysis of the urban boundary layer in the metropolitan region of São Paulo, Brazil. **Earth and Space Science**, v. 7, n. 2, 2020.
- PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 928–936, 2007.
- RASMUSSEN, R. A.; KHALIL, M. A. K. Isoprene over the Amazon Basin. **Journal of Geophysical Research**, v. 93, n. D2, p. 1417–1421, 1988.
- RIBEIRO, H.; ASSUNÇÃO, J. V. DE. Efeitos das queimadas na saúde humana. **Estudos Avançados**, v. 16, n. 44, p. 125–148, 2002.
- ROYAL NETHERLANDS METEOROLOGICAL INSTITUTE. **Input/output data specification for the TROPOMI L01b data processor**, 2018.
- ROYAL NETHERLANDS METEOROLOGICAL INSTITUTE. **S5P Mission Performance Centre Level 1b Readme**, 2019.
- ROYAL NETHERLANDS METEOROLOGICAL INSTITUTE. S5P/TROPOMI HCHO ATBD. **BIRA-IASB**, n. 2.3.0, p. 1–60, 2021.

RUDKE, A. P. et al. How mobility restrictions policy and atmospheric conditions impacted air quality in the State of São Paulo during the COVID-19 outbreak.

Environmental Research, v. 198, n. April, 2021.

SANTOS, M. A.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Evaluation of hydrogen peroxide in rainwater in downtown São Paulo. In: MORRISON, G. M.; RAUCH, S. (Eds.). .

Highway and Urban Environment, Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium, Series: Alliance for Global Sustainability Bookseries.

Hardcover: Springer, 2007. p. 119–128.

SCHROEDER, J. R. et al. Formaldehyde column density measurements as a suitable pathway to estimate near-surface ozone tendencies from space. **Journal of Geophysical Research**, v. 121, n. 21, p. 13088–13112, 2016.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.** Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

SHEN, L. et al. The 2005–2016 Trends of Formaldehyde Columns Over China Observed by Satellites: Increasing Anthropogenic Emissions of Volatile Organic Compounds and Decreasing Agricultural Fire Emissions. **Geophysical Research Letters**, v. 46, n. 8, p. 4468–4475, 2019.

SHEPSON, P. B. et al. Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario. **Atmospheric Environment Part A, General Topics**, v. 25, n. 9, p. 2001–2015, 1991.

SICILIANO, B. et al. The Impact of COVID-19 Partial Lockdown on Primary Pollutant Concentrations in the Atmosphere of Rio de Janeiro and São Paulo Megacities (Brazil). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 105, n. 1, p. 2–8, 2020.

SILVA, C. C.; MARTINS, R. DE A. A teoria das cores de Newton: um exemplo do uso da história da ciência em sala de aula. **Ciência & Educação**, v. 9, n. 1, p. 53–65, 2003.

SINGER, S. F.; WENTWORTH, R. C. A method for the determination of the vertical ozone distribution from a satellite. **Journal of Geophysical Research**, n. January 1956, p. 299–308, 1957.

- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9. ed. Belmont: [s.n.].
- SONGUR, A.; OZEN, O. A.; SARSILMAZ, M. The Toxic Effects of Formaldehyde on the Nervous System. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, p. 105–118, 2010.
- SPRENGNETHER, M. et al. Product analysis of the OH oxidation of isoprene and 1,3-butadiene in the presence of NO. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 107, n. 15, p. ACH 8-1-ACH 8-13, 2002.
- SPURR, R. et al. S5P / TROPOMI Total Ozone ATBD. **Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt**, n. 2.2, p. 67, 2020.
- STERN, A. C. **Air Pollution: The Effects of Air Pollution**. 3. ed. New York: Academic Press, 1977.
- SUN, W. et al. Global Significant Changes in Formaldehyde (HCHO) Columns Observed From Space at the Early Stage of the COVID-19 Pandemic. **Geophysical Research Letters**, v. 48, n. 4, 2021.
- SURESH, S.; BANDOSZ, T. J. Removal of formaldehyde on carbon-based materials: A review of the recent approaches and findings. **Carbon**, v. 137, p. 207–221, 2018.
- TEIXEIRA, M. DA S. **Composição e Estrutura da Atmosfera**. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/mateusteixeira/files/2020/03/IFA_Unidade_1.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2021.
- THOMAS, N. C. The early history of spectroscopy. **Journal of Chemical Education**, v. 68, n. 8, p. 631–634, 1991.
- VALENTE, F.; LAURINI, M. Pre-harvest sugarcane burning: A statistical analysis of the environmental impacts of a regulatory change in the energy sector. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 14, 2021.
- VAN GEFFEN, J. et al. S5P TROPOMI NO₂ slant column retrieval: Method, stability, uncertainties and comparisons with OMI. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 13, n. 3, p. 1315–1335, 2020.

VEEFKIND, J. P. et al. TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, air quality and ozone layer applications. **Remote Sensing of Environment**, v. 120, n. 2012, p. 70–83, 2012.

WANG, C. et al. Sources and Potential Photochemical Roles of Formaldehyde in an Urban Atmosphere in South China. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 122, n. 21, p. 11,934-11,947, 2017.

WEI, J. et al. Industrial SO₂ pollution and agricultural losses in China: Evidence from heavy air polluters. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, n. 2014, p. 404–413, 2014.

WELZ, B. et al. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects - A Critical Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 5, p. 799–821, 2014.

WHO. **Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution.**

Copenhagen: World Health Organization Regional Office for Europe, 2008.

WOLFE, G. M. et al. Formaldehyde production from isoprene oxidation across NO_x regimes. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 4, p. 2597–2610, 2016.

WORLD BANK AND INSTITUTE FOR HEALTH METRICS AND EVALUATION.

The Cost of Air Pollution: Strengthening the Economic Case for Action.

Washington, DC: World Bank, 2016.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **Measurement timeline for**

HCHO Total Column. Disponível em:

<<https://space.oscar.wmo.int/gapanalyses?variable=22>>. Acesso em: 29 out. 2021.

ZHANG, X.; CHEN, X.; ZHANG, X. The impact of exposure to air pollution on cognitive performance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, n. 11, 2018.

ZHANG, Y. et al. The Controlling Factors of Atmospheric Formaldehyde (HCHO) in Amazon as Seen From Satellite. **Earth and Space Science**, v. 6, n. 6, p. 959–971, 2019.