Universidade de São Paulo Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas Departamento de Ciências Atmosféricas

Daniel Prado Castelo

# ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO NOS SÍTIOS EXPERIMENTAIS DO PROJETO METROCLIMA NA CIDADE DE SÃO PAULO

São Paulo 2022

Daniel Prado Castelo

# ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO NOS SÍTIOS EXPERIMENTAIS DO PROJETO METROCLIMA NA CIDADE DE SÃO PAULO

Tese apresentada ao Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

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

Área de Concentração: Meteorologia Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Andrade

São Paulo 2022

Com todo amor aos meus pais - Adilson e Jadirley -, à minha companheira - Carol -, ao meu irmão - Lucas - e a todos que me apoiaram.

## Agradecimentos

Início os agradecimentos aos meus pais que sempre me incentivaram a estudar. Sem o apoio, segurança e carinho de Adilson e Jadirley, eu jamais teria me graduado nesta universidade e muito menos ingressado no mestrado. Agradeço profundamente todo o esforço, sacrifício e amor que dedicaram a mim durante essa trajetória de conhecimento.

Em especial e com muito carinho, gostaria de agradecer à minha professora e orientadora Maria de Fátima Andrade. Agradeço pelo tempo dedicado à minha formação, pela orientação desta tese, pela paciência e por todo o suporte durante esses dois anos. Agradeço também a todos os professores, desde o fundamental até o ensino superior, que me ensinaram o poder do pensamento, da autocrítica, e de como a educação é transformadora.

Dedico um agradecimento especial a minha companheira de vida, Caroline. Esta jornada se tornou muito mais leve graças ao seu carinho, presença e paciência. Sou eternamente grato pelo seu apoio e amor incondicional.

Agradeço ao meu irmão, Lucas, pela parceria de vida, pelo amor e por sempre me incentivar e desafiar intelectualmente. Também dou meu agradecimento à minha família e amigos que sempre estiveram do meu lado, dando suporte e me motivando.

Um grande agradecimento aos pesquisadores Marcia Marques e Noele Leonardo, ao grupo de estudo Metroclima e ao Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LA-PAt do IAG-USP). As trocas de ideias e conhecimentos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço à FAPESP por todo o suporte financeiro alocado no projeto processo 2016/18438-0. Também agradeço à Universidade de São Paulo por ser uma instituição que reúne pessoas excepcionais e proporciona educação e ciência de alto nível. Que ela continue sendo referência de excelência no cenário brasileiro e mundial.

"I have learned you are never too small to make a difference."

Greta Thunberg

"Never doubt that a small group of thoughtful, committed citizens can change the world. Indeed, it is the only thing that ever has."

Margaret Mead

### Resumo

Este trabalho de mestrado é um dos primeiros estudos sobre o comportamento da concentração de dióxido de carbono atmosférico na cidade de São Paulo através de medidas contínuas em superfície. Inserido no projeto FAPESP - "Área Metropolitana de São Paulo: abordagem integrada mudanças climáticas e qualidade do ar, METROCLIMA MASP", esta dissertação tem o objetivo de analisar a variação temporal e espacial da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera paulistana e realizar uma primeira estimativa da concentração de fundo para a região. Os dados utilizados são provenientes de quatro pontos de medição: Pico do Jaraguá (-23,46; -46,77), IAG-USP (-23,56; -46,73), UNICID (-23,54; -46,56) e ICESP (-23,56; -46,67). A partir dos dados medidos por um equipamento de monitoramento contínuo de alta precisão (marca Picarro), desenvolveu-se um pré-processamento para obtenção de médias horárias. Comparou-se os valores dos pontos de medição em função do tempo (ano, mês e hora) e de características da localidade (mais urbano ou periférico, presença de vegetação nos arredores e tráfego veicular). De forma complementar, realizou-se análises de correlação e de espectro afim de compreender o comportamento similar entre as localidades e identificar as principais frequências do CO<sub>2</sub> para a cidade de São Paulo. Na etapa final, utilizou-se a estação do Pico do Jaraguá para estimar, de forma inédita, a concentração de fundo da região através de duas técnicas: filtragem estatística e meteorológica. A concentração de fundo estimada pelo filtro estatístico foi usada como base para avaliar a influência da cidade sobre o Pico do Jaraguá. Entre os principais resultados temporais, destaca-se: a taxa de aumento anual da concentração de CO<sub>2</sub> foi positiva e idêntica à reportada pela National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA (2,5 ppm/ano) para o período de 2019 a 2021 e observou-se uma redução da concentração de CO<sub>2</sub> no período diurno - principalmente nas regiões com mais vegetação. Entre os principais resultados de localidade, destaca-se: as estações mais urbanas apresentaram maior influência da cidade que a estação menos urbana e a influência do tráfego veicular foi percebida através de picos de concentração matutinos. Por fim, a estimativa da concentração de fundo foi de aproximadamente 418 ppm para final do ano de 2021 e a diferença média entre a concentração medida e a concentração de fundo estimada foi relativamente pequena (4 ppm). Em especial, no período entre 10h e 14h a diferença média foi inferior a 1 ppm. Estes resultados classificam o Pico do Jaraguá como uma estação de concentração de fundo urbana para a cidade de São Paulo.

**Palavras-chaves**: dióxido de carbono, concentração de  $CO_2$ , urbano, gases de efeito estufa, concentração de fundo, Metroclima,  $CO_2$  biogênico.

### Abstract

This master's work is one of the first studies of the atmospheric carbon dioxide concentration behavior in the city of São Paulo through continuous measurements of surface. As part of the FAPESP project – "São Paulo Metropolitan Area, Jointly Tracking Climate Change And Air Quality, Metroclima-Masp", this dissertation aims to analyze the temporal and spatial variation of the CO<sub>2</sub> concentration in the São Paulo atmosphere and to perform a first estimate of the background concentration for the region. The data used come from four measurement points: Pico do Jaraguá (-23.46; -46.77), IAG-USP (-23.56; -46.73), UNICID (-23.54; -46.56) and ICESP (-23.56; -46.67). The data is measured from continuous monitoring equipment with high precision (Picarro brand), a pre-processing was developed from raw data to obtain hourly averages. From them, the values of the measurement points were compared in aggregation time (year, month and hour) and characteristics of the location (more urban or peripheral, the surrounding vegetation and vehicular traffic). Complementarily, correlation and spectrum analyzes were carried out in order to understand the locations with similar behavior and to identify the main frequencies of CO<sub>2</sub> for the city of São Paulo. In the final step, the Pico do Jaraguá station was used to estimate, in an original way, the background concentration of the region through two techniques: statistical and meteorological filtering. The background concentration estimated by the statistical filter was used as a baseline to evaluate the influence of the city at Pico do Jaraguá. The main temporal results are: the annual increase rate in the concentration of  $CO_2$  was positive and identical to that reported by National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA (2.5 ppm/year) for the period from 2019 to 2021; and there is a reduction in the concentration of  $CO_2$  in the daytime period - mainly in regions with more vegetation. The main results of locality are: the center urban stations

have greater influence of the city than the peripheral urban station; and the influence of vehicular traffic was perceived through morning concentration peaks. Finally, the background concentration estimation was approximately 418 ppm for the end of 2021 and the average difference between the measured concentration and the estimated background concentration was relatively small (4 ppm), this result classifies Pico do Jaraguá as an urban background station for the city of São Paulo.

**Keywords**: carbon dioxide,  $CO_2$  concentration, urban, greenhouse gases, background concentration, Metroclima,  $CO_2$  biogenic.

# Lista de Figuras

1.1	Comparação de São Paulo com o Brasil nas principais fontes de emissão de	
	gases de efeito estufa do município (Observató io do Clima, 2019). $\ \ .\ .$ .	24
1.2	Esquematização das emissões de gases de efeito estufa na cidade de São	
	Paulo (adaptado do Instituto Ekos Brasil (2013))	25
1.3	Objetivos do projeto temático da FAPESP "Área Metropolitana de São	
	Paulo: abordagem integrada mudanças climáticas e qualidade do ar, ME-	
	TROCLIMA MASP"	26
2.1	Média mensal da concentração de $\mathrm{CO}_2$ atmosférico no observatório Mauna	
	Loa entre 1958 e 1963 (Pales e Keeling, 1965) $\ldots$	29
2.2	Média móvel de 12 meses da concentração de $\mathrm{CO}_2$ atmosférico no obser-	
	vatório Mauna Loa entre 1958 e 1963. As médias são plotadas versus o	
	sexto mês do intervalo de 12 meses móvel. A linha reta possui inclinação de	
	0,68 ppm/ano (Pales e Keeling, 1965)	29
2.3	Localização de quatro observatórios remotos administrados pela NOAA:	
	Barrow - Alaska, Mauna Loa - Hawai, Samoa Americana e Polo Sul - Antártida	30
2.4	Médias mensais das medições de concentração de dióxido de carbono entre	
	1985 e 2021 em quatro estações remotas do NOAA: Barrow - Alaska, Mauna	
	Loa - Hawai, Samoa Americana e Polo Sul - Antártida	31
2.5	Gráfico 3D da latitude, tempo e concentração de $CO_2$ na atmosfera (NOAA,	
	2021a)	32
3.1	Mapa da cidade de São Paulo e da Região Metropolitana de São Paulo	36
3.2	Pontos de medição do projeto METROCLIMA-MASP na cidade de São Paulo.	38

3.3	Imagem do analisador Picarro e esquema de hardware, software e arquivos	
	gerados (adaptado manual Picarro G2301)	40
4.1	Agrupamento e validação das medições do projeto Metroclima de forma	
	escalonada	45
4.2	Fluxo de validação das medições do projeto Metroclima.	45
5.1	Dados brutos em segundos (gráfico superior) e dados tratados em média	
	horária (gráfico inferior) da estação do Pico do Jaraguá em 2020	49
5.2	Dados de média horária das quatro estações de medição: Pico do Jaraguá,	
	IAG-USP, UNICID e ICESP	50
5.3	Gráfico de disponibilidade de dados das estações do projeto Metroclima	
	entre 2019 e 2021	51
5.4	Ilustração da definição de ponto atípico usando diagrama de caixas	52
5.5	Comparação da densidade de probabilidade para a concentração de $\mathrm{CO}_2$ em	
	2020 para as estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e	
	ICESP. Dados da estação IAG-USP são de 30 março até 31 de dezembro	
	de 2020. Dados da estação ICESP são de 14 agosto até 31 de dezembro de	
	2020. As demais estações não possuem grandes interrupções	54
5.6	À esquerda, gráfico da densidade de probabilidade de concentração para os	
	anos de 2019, 2020 e 2021 para a estação do Pico do Jaraguá. À direita,	
	tabela das maiores densidade de probabilidade de concentração para cada	
	um dos 3 anos e para a mesma localidade.	55
5.7	Diagrama de caixas em função dos meses para os anos de 2019, 2020 e 2021	
	para as estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP.	
	Dados horários.	56
5.8	Média mensal das concentrações de dióxido de carbono, com intervalo de	
	confiança de 95% (reamostragem bootstrap), para as estações de medição do	
	Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP. O gráfico superior contém	
	todos os dados horários, sem remoção de pontos atípicos ("outliers"), o	
	gráfico inferior contém os dados sem os pontos atípicos (sem "outliers")	57

5.9	Diagrama de caixas da concentração de $\rm CO_2$ em função das horas do dia	
	para cada uma das quatro estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP,	
	UNICID e ICESP	59
5.10	Gráfico das médias horárias com e sem pontos atípicos com intervalo de	
	confiança de 95% para cada uma das quatro estações de medição: Pico do	
	Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP. Dados disponíveis nos anos de 2020	
	e 2021	60
5.11	Gráfico das médias horárias sem pontos atípicos com intervalo de confiança	
	de 95% para cada uma das quatro estações de medição: Pico do Jaraguá,	
	IAG-USP, UNICID e ICESP. Dados disponíveis nos anos de 2020 e 2021	61
5.12	Gráfico das médias horárias sem pontos atípicos para os meses de junho e	
	julho de 2021 versus novembro e dezembro de 2021. Calculou-se o intervalo	
	de confiança de 95% para as estações de medição Pico do Jaraguá, IAG-USP,	
	UNICID e ICESP	62
5.13	Gráficos de dispersão da concentração de $CO_2$ e cálculo de correlação entre	
	as estações de medição do Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP	
	para 2020 e 2021	63
5.14	Representação gráfica do posicionamento dos pontos de dispersão entre duas	
	estações de medição.	64
5.15	Correlação de Pearson em função das horas do dia para as combinações	
	entre as estações Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP nos anos de	
	2020 e 2021	66
5.16	Gráficos de dispersão da concentração de $CO_2$ para as estações de medição	
	Pico do Jaraguá e IAG-USP no período diurno (10h e 18h) e no período	
	noturno (19h e 9h). Dados dos anos de 2020 e 2021	67
5.17	Correlação de Pearson em função dos meses para as combinações entre as	
	estações Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP para anos de 2020 e	
	2021	68
5.18	Gráficos de dispersão da concentração de $\rm CO_2$ para as estações de medição	
	Pico do Jaraguá e IAG-USP em dois períodos: de outubro até março (meses	
	mais quentes) e de abril até setembro (meses mais frios). Dados dos anos	
	de 2020 e 2021	69

5.19	Gráfico da Transformada Rápida de Fourier para os dados das estações Pico	
	do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP nos anos de 2020 e 2021	70
5.20	Ciclo médio diário de fluxo turbulento para período chuvos e seco na região	
	de mata atlântica nos anos de 2008 à 2010 (Freitas, 2012)	71
5.21	Emissão de CO (g/h) por hora do dia e dia da semana. Adaptado de Ibarra-	
	Espinosa et al. (2018)	71
5.22	Gráfico da Transformada Rápida de Fourier para os dados da Caltech, Los	
	Angeles - EUA. Dados do ano de 2016.	72
5.23	Dispersão do desvio padrão horário (figura ao topo) versus módulo da dis-	
	persão da variação hora em hora (figura lateral) do Pico do Jaraguá. A	
	tabela mostra a porcentagem de dados que atenderam os critérios 1 e 2 para	
	diversos parâmetros.	75
5.24	Quantidade de dias sem informação dos dez maiores intervalos sem dados	
	para o Pico do Jaraguá. Cada cor representa uma quantidade de horas	
	consecutivas ("p") para o critério 3 ("p"varia de 1 até 6 horas)	76
5.25	Porcentagem dos dados que atendem aos três critérios em função do critério	
	3 para o Pico do Jaraguá.	77
5.26	Série temporal de todos os dados (em preto), dos dados filtrados pelo método	
	estatístico - considerados concentração de fundo (em vermelho) - e da curva	
	suavizada dos dados de concentração de fundo através da técnica CCGCRV	
	(em azul) para o Pico do Jaraguá	78
5.27	Dispersão do desvio padrão horário e do módulo da dispersão da variação	
	hora em hora no Pico do Jaraguá em função das quatro estações do ano. $% \left( {{\left[ {{{\left[ {{\left[ {{\left[ {{\left[ {{\left[ {{\left[ $	79
5.28	Média da concentração de $\mathrm{CO}_2$ pela direção do vento e estação do ano	
	(barras azuis). Número de medições pela direção do vento e estação do ano	
	(pontos amarelos). Média da concentração de $\mathrm{CO}_2$ em uma dada estação	
	do ano (linha vermelha) para o Pico do Jaraguá	81
5.29	Direções com alta concentração de $\mathrm{CO}_2$ em vermelho para o Pico do Jaraguá.	81
5.30	Série temporal de todos os dados (em preto), dos dados filtrados pelo método	
	meteorológico - considerados concentração de fundo (em vermelho) e da	
	curva suavizada através da técnica CCGCRV (em azul) para o Pico do	
	Jaraguá	83

5.31	Gráfico de dispersão da concentração de $\rm CO_2$ pela velocidade do vento para	
	o Pico do Jaraguá.	84
5.32	À esquerda, gráfico das médias anuais da concentração observada e de fundo	
	(filtro estatístico) para o Pico do Jaraguá. Intervalo de confiança de 95%.	
	À direita, tabela das médias, desvios padrões e contagens de medições. $\ . \ .$	85
5.33	Gráfico das médias mensais da concentração de $\mathrm{CO}_2$ observada e de fundo	
	(filtro estatístico) para o Pico do Jaraguá. Intervalo de confiança de $95\%$	
	(reamostragem bootstrap). Dados completos no anexo C.1 $\ .$	86
5.34	Gráfico das médias em função das horas do dia da concentração de $\mathrm{CO}_2$	
	observada e de fundo (filtro estatístico) para o Pico do Jaraguá. Intervalo	
	de confiança de $95\%$ (reamostragem bootstrap). Dados completos no anexo	
	C.4	87
5.35	Diferença das médias observadas e das médias de concentração de fundo	
	de $CO_2$ (excesso) em função das horas para o Pico do Jaraguá. Dados	
	completos no anexo C.4	88
A.1	Imagens da estação de medição do Pico do Jaraguá	103
A.2	Imagens da estação de medição do IAG-USP	104
A.3	Imagens da estação de medição UNICID	104
A.4	Imagens da estação de medição ICESP	105
C.1	Gráfico das médias por estação do ano da concentração de $\mathrm{CO}_2$ observada	
	e de fundo (filtro estatístico) do Pico do Jaraguá. Intervalo de confiança de	
	95% (reamostragem bootstrap). Dados completos na tabela C.2 $\ldots$ .	109

# Lista de Tabelas

Características dos pontos de medição das estação do projeto Metroclima	
na cidade de São Paulo.	39
Lista de indicadores de validação.	42
Lista de indicadores descritivos para medições de $CO_2$	43
Estatística anual de $CO_2$ a partir de dados horários das estações de medições:	
Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP	52
Concentração de $CO_2$ com maior densidade de probabilidade	55
Comparativo de parâmetros relacionados às médias horárias sem pontos	
atípicos. Estações do Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP	61
Amplitude dos picos originados da Transformada rápida de Fourier	73
Escala de Beaufort.	82
Média da concentração de $CO_2$ [ppm] pela escala Beaufort e estação do ano	
para o Pico do Jaraguá.	82
Tabela dos dados mensais das médias, desvio padrões (DP) e contagens para	
concentração de $\mathrm{CO}_2$ nas quatro estações na cidade de São Paulo . Tabela	
base para figura 5.8	108
Tabela dos dados mensais das médias, desvio padrões e contagens das con-	
centrações de fundo (método estatístico) e das concentrações observadas do	
Pico do Jaraguá. Tabela base para figura 5.33	110
	Características dos pontos de medição das estação do projeto Metroclima na cidade de São Paulo

C.2	Tabela dos dados por estação do ano das médias, desvio padrões e conta-	
	gens das concentrações de fundo (método estatístico) e das concentrações	
	observadas do Pico do Jaraguá	111
C.3	Tabela dos dados anuais das médias, desvio padrões e contagens das con-	
	centrações de fundo (método estatístico) e das concentrações observadas do	
	Pico do Jaraguá. Tabela base para figura 5.32	111
C.4	Tabela em função das horas das médias, desvio padrões e contagens das	
	concentrações de fundo (método estatístico) e das concentrações observadas	
	do Pico do Jaraguá. Tabela base para figura 5.34	112

# Sumário

1.	Intro	odução	23
	1.1	Objetivos	26
2.	Dióx	xido de carbono	27
	2.1	Histórico de medições atmosféricas	28
	2.2	Redes de medições remotas	30
	2.3	Redes de medições urbanas	32
3.	Red	e de medição Metroclima	35
	3.1	Região de estudo	36
	3.2	Pontos de medição	37
	3.3	Equipamentos de medição	39
4.	Mat	eriais e Métodos	41
	4.1	Dados brutos	41
	4.2	Validação dos dados	42
		4.2.1 Indicadores	42
		4.2.2 Resolução temporal	44
	4.3	Estimativa da concentração de fundo	45
5.	Resi	ultados	49
	5.1	Disponibilidade dos dados	49
	5.2	Estatística básica	51
		5.2.1 Estatística anual	52

		5.2.2	Estatística mensal	56
		5.2.3	Estatística horária	58
	5.3	Correla	ação entre as estações	63
	5.4	Anális	e espectral	69
	5.5	Concer	ntração de fundo	73
		5.5.1	Filtro estatístico	73
		5.5.2	Filtro meteorológico	79
		5.5.3	Estação de concentração de fundo urbana	34
6.	Cone	clusões		91
Re	ferên	cias .		95
Ap	ôendia	e	10	)1
Α.	Esta	ções de	$e medição \dots \dots$	)3
В.	Valo	res de c	concentrações medidas	07
C.	Valo	res do f	filtro estatístico	)9

Capítulo

## Introdução

A troposfera é a camada da atmosfera mais próxima da superfície do planeta Terra. Nesta camada, encontra-se a maior parte da massa atmosférica que é composta de uma variedade de gases resultantes de emissões biogênicas e antrópicas. A concentração natural desses gases é essencial para a manutenção e equilíbrio da biosfera, sendo extremamente importante para a preservação dos seres vivos e de suas relações. Por outro lado, a poluição atmosférica pode ser definida como o aumento da concentração desses gases na atmosfera além da concentração natural, podendo causar sérios impactos para os seres vivos.

Desde a revolução industrial, a população mundial passou gradativamente a se concentrar nas cidades. Esse processo de urbanização resultou no crescimento das cidades que passaram a suportar milhões de habitantes em um pequeno espaço geográfico. Este fenômeno populacional originou algumas cidades extremamente populosas, as chamadas Megacidades. Segundo IBGE (2015), o Brasil tem cerca de 85% da população vivendo em áreas urbanas. A sua maior cidade, São Paulo, possui aproximadamente 12,4 milhões de habitantes (IBGE, 2021).

O transporte rodoviário é o mais desenvolvido dos modais paulistanos com aproximadamente 8,7 milhões de veículos, o que equivale a 70% da população da capital paulista (IBGE, 2020). No transporte aéreo, a cidade de São Paulo possui o Aeroporto de Congonhas localizado na zonal sul e o Aeroporto de Campo de Marte na zona norte. Fora da cidade, mas dentro da região Metropolitana de São Paulo, está localizado o principal aeroporto do país, o Aeroporto Internacional de Guarulhos. A cidade possui também uma termoelétrica (Usina Termoelétrica de Piratininga), que utiliza gás natural como combustível. A capital ainda tem outras fontes significativas de emissão de origem antrópica, mas a emissão do setor de energia - em especial o de transporte -, responde pela maior parte das emissões de gases de efeito estufa (Observatóio do Clima, 2019; CETESB, 2011).

A cidade de São Paulo ocupa a quinta colocação nacional nas emissões de gases de efeito estufa. O setor de energia é o principal responsável pela emissão com 72%, entretanto, o Brasil possui um perfil diferente. Os principais setores responsáveis pelas emissões brasileiras são "mudança de uso da terra e florestas" e "agropecuária", figura 1.1 (Observatóio do Clima, 2019).



*Figura 1.1:* Comparação de São Paulo com o Brasil nas principais fontes de emissão de gases de efeito estufa do município (Observatóio do Clima, 2019).

De acordo com o Primeiro Inventário de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa Diretos e Indiretos do Estado de São Paulo (CETESB, 2011), o setor de energia foi responsável por 86,2% das emissões de  $CO_2$  no ano de 2008 no estado de São Paulo. Dentro da cidade de São Paulo, segundo o Inventário de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa do Município de São Paulo (Instituto Ekos Brasil, 2013), o setor de energia representou 82% das emissões de gases de efeito estufa durante o ano de 2009, sendo que 99,5% destas emissões correspondem à queima de combustíveis, 75% relacionadas ao subsetor transporte (figura 1.2).

As emissões fugitivas de gases do efeito estufa do setor de energia são os escapes das atividades de extração, processamento e distribuição de combustíveis fósseis, que podem ocorrer na mineração de carvão e nos sistemas de petróleo e gás (Instituto Ekos Brasil, 2013). Essas emissões são pouco expressivas no município de São Paulo, pois essas atividade ocorrem majoritariamente fora da capital paulista.



Figura 1.2: Esquematização das emissões de gases de efeito estufa na cidade de São Paulo (adaptado do Instituto Ekos Brasil (2013))

Os dados deste inventário municipal também mostram que as emissões de  $CO_2$  são as mais significativas do setor de energia entre os gases de efeito estufa, correspondendo a quase totalidade das emissões do setor (96%). Ou seja, os inventários apontam que o dióxido de carbono é um dos principais subprodutos da urbanização.

Mais do que provocar desmatamentos, as megacidades se tornaram uma grande fonte emissora de gases do efeito estufa - GEE (*"Greenhouse gases"* - GHG em inglês) e poluentes climáticos de tempo de vida curto (*"Short-Lived Climate Pollutants"* - SLCP em inglês). Assim, as cidades, além da emissão de poluentes locais, são responsáveis por uma significativa parte das emissões atmosféricas ligadas às mudanças climáticas.

Em 2015, a Conferência de Paris (COP21) estabeleceu alguns objetivos para a redução dos efeitos climáticos de origem antrópica. Uma das metas é uma drástica redução das emissões atmosféricas. E para alcançar esse objetivo é necessário conhecer melhor as fontes e a dinâmica atmosférica das cidades.

Neste contexto, este trabalho está inserido no projeto temático em vigência na FAPESP: **"Área Metropolitana de São Paulo: abordagem integrada mudanças climáticas e qualidade do ar, METROCLIMA MASP"** - processo 2016/18438-0, cujo um dos objetivos principais a avaliação das concentrações de gases de efeito estufa (fontes e sorvedouros) na região metropolitana de São Paulo. Assim, este projeto de mestrado se propõe a estudar as variações da concentração do gás dióxido de carbono na cidade de São Paulo através da análise dos dados atmosféricos obtidos na fase experimental do projeto METROCLIMA. Capítulo 1. Introdução

Objetivos	Processo 2016/18438-0			
Desenvolvimento de uma estrutura integrada para estimar fontes e sorvedouros de GEE	Implementação de uma rede de medição contínua de GEE	Desenvolvimento de ferramentas integradas de modelo de transporte químico	Avaliação das concentrações de GEE (fontes e sorvedouros)	Avaliação do impacto do "feedback" das mudanças climáticas na qualidade do ar na RMSP

Figura 1.3: Objetivos do projeto temático da FAPESP "Área Metropolitana de São Paulo: abordagem integrada mudanças climáticas e qualidade do ar, METROCLIMA MASP"

### 1.1 Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho são estudar o comportamento do dióxido de carbono  $(CO_2)$  na atmosfera paulistana e realizar uma primeira estimativa da concentração de fundo para a região.

As concentrações de dióxido de carbono são tratadas e analisadas em função do tempo e do espaço. Ou seja, pretende-se compreender como as concentrações de  $CO_2$ , medidas em quatro localidades de São Paulo, variam a partir de fatores temporais (ciclos diários, semanais e mensais) de características locais (vegetação e presença de fontes). Para isso, utiliza-se os dados medidos pelo projeto FAPESP – "Área Metropolitana de São Paulo: abordagem integrada mudanças climáticas e qualidade do ar, METROCLIMA MASP" (Processo 2016/18438-0).

Em suma, pode-se listar os seguintes objetivos para este projeto de mestrado:

- Tratamento das concentrações de CO<sub>2</sub> das estações de medição;
- Estudo temporal da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera local de São Paulo;
- Estudo espacial da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera local de São Paulo considerando o espaço geográfico das medições;
- Estimativa da concentração de fundo para a região da cidade de São Paulo;
- Avaliação da influência urbana sobre a concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico no Pico do Jaraguá.

Capítulo

2

### Dióxido de carbono

O dióxido de carbono  $(CO_2)$  é um composto químico formado por um átomo de carbono e dois átomos de oxigênio. Conhecido popularmente como gás carbônico, é um gás inodoro à temperatura ambiente (em baixa concentração) e incolor. As moléculas de dióxido de carbono possuem ligações covalentes, apresentam geometria linear e têm caráter apolar.

Este composto químico é de extrema importância para o ciclo do carbono. Este ciclo pode ser interpretado como uma série de fluxos entre os reservatórios de carbono no planeta Terra que estão conectados entre si (Ciais et al., 2014). Define-se dois tipos de ciclos:

- rápido com grande volume de trocas envolvendo a atmosfera, o oceano, a superfície com vegetação e o solo;
- lento baixo volume de trocas naturais, envolvendo grandes reservas de carbono nas rochas e sedimentos, sendo que os combustíveis fósseis são encontrados nesses reservatórios.

Em um dos reservatórios - a atmosfera -, a principal forma de armazenamento de carbono é através do dióxido de carbono. Em menor quantidade tem-se o metano, o monóxido de carbono, os hidrocarbonetos e os compostos orgânicos. Assim, uma das formas de troca de carbono entre atmosfera e os outros reservatórios é através do dióxido de carbono.

Uma das interações mais importantes para este estudo é a relação entre a atmosfera e a superfície com vegetação. No caso da cidade de São Paulo, o bioma Mata Atlântica é a vegetação predominante. Nesse bioma a liberação de  $CO_2$  ocorre através da respiração vegetal e animal, e da decomposição da matéria orgânica. A absorção  $CO_2$  ocorre pelo processo de fotossíntese da vegetação. Além disso, as emissões de dióxido de carbono ocorrem através da respiração dos seres vivos e das ações resultantes dos seres humanos.

Através de medições que são detalhadas nos próximos capítulos, tenta-se compreender a dinâmica do dióxido de carbono atmosférico na cidade de São Paulo. Para contextualização da problemática, revisou-se a trajetória histórica das medições de carbono atmosférico.

#### 2.1 Histórico de medições atmosféricas

O observatório Mauna Loa é a estação de medição de dióxido de carbono atmosférico mais antiga. Em 1958, o cientista Charles David Keeling do Instituto de Oceanografia de Scripps iniciou a medição na ilha do Hawai (no oceano pacífico norte). O local escolhido para a captação de amostras foi o vulcão Mauna Loa, com altitude de aproximadamente 3,4 km (NOAA, 2021a).

Keeling pretendia responder alguns questionamentos da época que buscavam entender se as emissões antrópicas de dióxido de carbono, que tinham se intensificado desde a revolução industrial, estavam se acumulando na atmosfera ou estavam sendo absorvidas naturalmente (JPL NASA, 2008). Para isso, utilizou-se de um sistema de monitoramento de dióxido de carbono atmosférico com medições regulares e sistemáticas (Gillis, 2010).

Em 1965, Jack C. Pales e Charles D. Keeling publicaram um artigo analisando os principais resultados de seis anos de medição (1958-1963). O artigo conclui que a concentração de  $CO_2$  em Mauna Loa variou com as estações do ano em uma amplitude média de 6 ppm e apresentou tendência de aumento de 0,68 ppm por ano. Eles afirmaram ainda que as observações refletiam as variações regionais atmosféricas (Pales e Keeling, 1965).

As figuras 2.1 e 2.2 são réplicas dos gráficos publicados em 1965 (Pales e Keeling, 1965). A oscilação sazonal observada na figura 2.1 é atribuída à influência da vegetação no hemisfério norte. Sabe-se que durante o outono e inverno o hemisfério norte tem menor incidência de luz solar, a decomposição de matéria orgânica aumenta com a perda de folhas da vegetação e, consequentemente, o consumo de  $CO_2$  por fotossíntese é menor. Nessa época do ano é justamente o momento em que os níveis de dióxido de carbono são mais elevados. Na primavera e no verão, a vegetação volta a florescer, consumindo maior quantidade de  $CO_2$  da atmosfera, período em que a concentração de dióxido de carbono atinge níveis menores (Copernicus, 2019).



Figura 2.1: Média mensal da concentração de  $CO_2$  atmosférico no observatório Mauna Loa entre 1958 e 1963 (Pales e Keeling, 1965)



*Figura 2.2:* Média móvel de 12 meses da concentração de  $CO_2$  atmosférico no observatório Mauna Loa entre 1958 e 1963. As médias são plotadas versus o sexto mês do intervalo de 12 meses móvel. A linha reta possui inclinação de 0,68 ppm/ano (Pales e Keeling, 1965)

Em 1974, a Administração Oceânica e Atmosférica Nacional ("National Oceanic and Atmospheric Administration" – NOAA) iniciou seu próprio monitoramento de  $CO_2$  em Mauna Loa. Essa região é excelente para monitoramento de constituintes causadores de mudanças climáticas devido à localização remota, pouca influência da vegetação e de atividade humanas (NOAA, 2021a). Na próxima seção, as redes de medições remotas, como Mauna Loa, são detalhadas em profundidade.

#### 2.2 Redes de medições remotas

Em 1972, NOAA criou o Laboratório de Monitoramento Global ("Global Monitoring Laboratory") cuja principal finalidade é a manutenção dos quatro observatórios remotos (figura 2.3):

- Mauna Loa, Hawai (medições de CO<sub>2</sub> desde 1969)
- Barrow, Alaska (medições de CO<sub>2</sub> desde 1971)
- Samoa Americana (medições de CO<sub>2</sub> desde 1972)
- Polo Sul, Antártida (medições de CO<sub>2</sub> desde 1975)

Os dados medidos por essas quatro estações têm o objetivo de registrar as mudanças na atmosfera terrestre e auxiliar no entendimento das alterações do clima global. Os locais remotos são especialmente adequados para a medição da concentração de fundo. O tema concentração de fundo é aprofundado no capítulo 4.3.



Figura 2.3: Localização de quatro observatórios remotos administrados pela NOAA: Barrow - Alaska, Mauna Loa - Hawai, Samoa Americana e Polo Sul - Antártida

Após mais de meio século de medições, os dados da figura 2.4 mostram que há uma tendência global de aumento da concentração de  $CO_2$ . As concentrações aumentaram de

330 ppm (em 1970) para 415 ppm (em 2020), representando um aumento de 26% em 50 anos, média de 1,7 ppm por ano. A taxa de aumento de  $CO_2$  continua crescendo, isto é, a curva está se inclinando cada vez mais positivamente. A taxa de aumento anual elevou-se de 1,5 ppm/ano em 1990 para 2,4 ppm/ano em 2020 (NOAA, 2021b).



Figura 2.4: Médias mensais das medições de concentração de dióxido de carbono entre 1985 e 2021 em quatro estações remotas do NOAA: Barrow - Alaska, Mauna Loa - Hawai, Samoa Americana e Polo Sul - Antártida

Na figura 2.4, observa-se que as quatro estações remotas seguem tendências de aumento similares. Entretanto, as oscilações sazonais têm amplitudes diferentes em função da latitude. Para o hemisfério Norte, as estações mais próximas do polo tendem a ter maiores amplitudes, enquanto as estações mais próximas da linha do equador tendem a ter amplitudes sazonais menores. A sazonalidade da fotossíntese da vegetação é uma das principais responsáveis pelas oscilações (Copernicus, 2019).

Regiões próximas da linha do equador possuem menor variação de incidência solar e a vegetação tende a não apresentar variações significativas de folhagem ou estrutura. Porém, observando o globo terrestre, nota-se que o hemisfério sul apresenta maior proporção de cobertura oceânica, ou seja, é um hemisfério em que as concentrações de dióxido de carbono são menos influenciadas pelas oscilações sazonais devido à fotossíntese. A estação no polo Sul não possui vegetação, logo não apresenta grandes oscilações (Erickson III et al., 1996).

A figura 2.5 exibe a variação da concentração de dióxido de carbono em função do tempo e da latitude.



*Figura 2.5:* Gráfico 3D da latitude, tempo e concentração de  $CO_2$  na atmosfera (NOAA, 2021a)

#### 2.3 Redes de medições urbanas

Segundo o quinto relatório do IPCC (2013), as grandes cidades têm um papel importante nas emissões de gases de efeito estufa. Entre os pontos de preocupação, listam-se:

- O impacto das mudanças climáticas nas cidades está aumentando
- A população urbana deve chegar a 9,4 bilhões de pessoas em 2050, aumentando a demanda por energia e as emissões urbanas

Algumas megacidades iniciaram projetos de medição de gases de efeito estufa urbana, alguns exemplos são Megacity Carbon Projet (JPL NASA, 2021) em Los Angeles, Megapoli (Megapoli, 2009) em Paris e Influx (Miles et al., 2021) em Indianápolis. Essas iniciativas são extremamente importantes para o entendimento de como as cidades impactam a atmosfera local e regional, e quais são seus desdobramentos em questões de clima e saúde.

Neste contexto, surge o projeto METROCLIMA cujo objetivo principal é entender como as emissões da região metropolitana de São Paulo impactam a qualidade do ar e as mudanças climáticas. Os detalhes do projeto Metroclima e as intersecções com esse trabalho são abordadas no próximo capítulo.
# Capítulo 3

# Rede de medição Metroclima

O projeto temático da FAPESP, "Area Metropolitana de São Paulo: abordagem integrada mudanças climáticas e qualidade do ar, METROCLIMA MASP" - processo 2016/18438-0, é motivado pelos desafios estabelecidos na Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (COP21). Um dos desafios é desacelerar o aumento da temperatura média da Terra para abaixo de 2ºC da temperatura do período industrial. Para isso, é necessário reduzir as emissões globais de gases do efeito estufa.

Na cidade de São Paulo, as informações disponíveis sobre gases do efeito estufa são baseadas em estimativas de emissões. Essas estimativas seguem os protocolos estabelecidos pelo IPCC ("Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas", sigla em inglês). O resultado das estimativas nunca foram comparadas com observações das concentrações de superfície para a capital paulista. Assim, o projeto Metroclima se propõe a estudar a concentração de gases do efeito estufa e compará-los com as emissões da região metropolitana de São Paulo. Além das medidas em superfície, o projeto Metroclima se propõe a utilizar dados de satélite e modelagem atmosférica para, através da integração dessas informações, estimar as emissões urbanas de gases de efeito estufa e entender como a área urbana de São Paulo impacta a qualidade do ar e contribui para as mudanças climáticas.

Neste capítulo, serão apresentados a região de estudo, os pontos de medição e os equipamentos utilizados para o monitoramento do dióxido de carbono. O trabalho desenvolvido se concentra nos dados de dióxido de carbono adquiridos no contexto do projeto Metroclima.

### 3.1 Região de estudo

A cidade de São Paulo é a maior megacidade da América do Sul com uma população estimada de 12,4 milhões de habitantes (IBGE, 2021) e uma extensão de 1521 km<sup>2</sup> dividida em 9 zonas (figura 3.1). Inserida dentro da maior região metropolitana do Brasil, a cidade tem destaque por ser um grande centro financeiro e mercantil.

Em aspectos geográficos, São Paulo está localizada a uma altitude de 760 metros. Ao Norte encontra-se a serra da Cantareira com 1200 metros, e à sudeste, a Serra do Mar com 800 metros. Seu clima é subtropical úmido do tipo "Cwa" (classificação climática de Köppen-Geiger). No aspecto hidrológico, possui duas represas: Guarapiranga e Billings; e dois rios principais que cortam a cidade: Tietê e Pinheiros.

A cidade de São Paulo não está isolada geograficamente. Apesar de haver um limite bem definido nos mapas, toda a atmosfera da capital paulistana é influenciada pelas cidades ao seu redor, em função do aglomerado urbano conhecido como Região Metropolitana de São Paulo. Na figura 3.1, é apresentada a localização de São Paulo e dos municípios que sofreram processo de conurbação.



Figura 3.1: Mapa da cidade de São Paulo e da Região Metropolitana de São Paulo.

Segundo dados do IBGE (2020), a frota de veículos da cidade de São Paulo aumentou 75% entre os anos de 2006 e 2020. Este aumento expressivo repete-se no estado, onde o tamanho da frota dobrou no mesmo período. A capital paulista totalizou aproximadamente 8,8 milhões de veículos em 2020.

Segundo o Inventário de Gás de Efeito Estufa do Estado de São Paulo (CETESB, 2011), 45% das emissões de gás carbônico estão diretamente conectadas com a frota veicular. Assim, o monitoramento da concentração de  $CO_2$  é um indicador extremamente importante para avaliar a influência antrópica sobre a atmosfera paulistana.

Ainda segundo o inventário, através da análise "top-down", os combustíveis fósseis que mais contribuíram para o total de emissões de dióxido de carbono no estado de São Paulo em 2008 foram: óleo diesel (35%), gasolina (15%) e gás natural (14,3%). Ressalta-se que neste inventário as emissões derivadas da queima de biomassa não foram incluídas na estimativa.

Além dos impactos da própria cidade, ainda há o impacto devido ao transporte de longa distância de poluentes e gases de efeito estufa, em especial relacionados com queimadas.

## 3.2 Pontos de medição

Os dados utilizados nesse trabalho são provenientes de medições realizadas nas quatro primeiras localidades listadas abaixo, a única exceção é a estação CIENTEC não utilizada por seu curto período de medição. As coordenadas de cada estação de medição são exibidas na tabela 3.1 e na figura 3.2.

- Pico do Jaraguá (zona Norte) em operação desde 01/2019
- IAG-USP (zona Oeste) em operação desde 04/2020
- UNICID (zona Leste) em operação desde 12/2019
- ICESP (zona Central) em operação desde 08/2020
- Parque CIENTEC (zona Sul) em operação desde 12/2021

Os cinco pontos de medição foram escolhidos de forma estratégica. Um ponto central e mais quatro pontos espalhados pelos extremos do município de São Paulo. As cinco estações de medição formam uma rede cujos objetivos envolvem: o entendimento das particularidades de cada localidade em termos de fontes de emissão e absorção pela vegetação, a comparação das localidades e uma maior compreensão a respeito da dinâmica atmosférica do dióxido de carbono na região metropolitana de São Paulo.



Figura 3.2: Pontos de medição do projeto METROCLIMA-MASP na cidade de São Paulo.

A vegetação possui um papel fundamental na dinâmica do  $CO_2$ . Por esse motivo, escolhe-se localidades com e sem coberturas vegetais. Um dos intuitos do estudo é poder comparar as concentrações de dióxido de carbono entre as localidades menos urbanas (como o pico do Jaraguá) com as localidades mais urbanas (como a UNICID) e entender a influência da vegetação.

Os pontos de medição do Instituto de Astronomia e Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG-USP) e do Pico do Jaraguá já contam com medidas contínuas de  $CO_2$  e  $CH_4$  desde 2018. Mas essas medidas não seguiram os protocolos da OMM (Organização Meteorológica Mundial) estabelecidos no projeto METROCLIMA-MASP. Dessa forma, foram atualizados com a implantação do novo arranjo experimental que contempla a calibração diária com gases de referência (gases padrão da NOAA para calibração e gases de referência para verificação da linearidade).

Além desses dois locais, há outros três pontos de medição: UNICID - Zona Leste (Universidade Cidade de São Paulo), ICESP-SP (Instituto de Câncer do Estado de São Paulo) e o parque CIENTEC (Ciência e Tecnologia da USP). A estação da UNICID-Zona Leste está localizada na Vila Carrão e as medições iniciaram-se em dezembro de 2019. A estação no ICESP está instalada no topo do seu edifício. Detalhes das instalações podem ser encontrados no site do projeto: http://www.metroclima.iag.usp.br. Fotos das instalações estão no anexo A. A tabela 3.1 resume algumas características dos pontos de medição.

LOCALIDADE	LAT LONG	ALTITUDE	ALTURA	EQUIPAMENTO
IAG-USP	-23,56; -46,73	$731 \mathrm{m}$	$15 \mathrm{m}$	Picarro G2301
Pico do Jaraguá	-23,46; -46,77	$1079~\mathrm{m}$	$3 \mathrm{m}$	Picarro G2301
UNICID	-23,54; -46,56	741 m	38 m	Picarro G2401
ICESP	-23,56; -46,67	$825 \mathrm{m}$	$113 \mathrm{~m}$	Picarro G2311-f
CIENTEC	-23,65; -46,62	810 m	$25 \mathrm{~m}$	Picarro G2311-f

Tabela 3.1 - Características dos pontos de medição das estação do projeto Metroclima na cidade de São Paulo.

### 3.3 Equipamentos de medição

Para a coleta dos dados, são utilizados equipamentos de medição contínua de gases de alta precisão do fabricante PICARRO. Esta categoria de equipamentos foi utilizada no projeto  $CO_2$ -Megaparis em Paris (Breón et al., 2015) e no projeto LA Megacity Carbon em Los Angeles (Verhulst et al., 2017).

O equipamento Picarro utiliza a tecnologia óptica WS-CRDS (*"Wavelength Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy*" em inglês ou "espectroscopia de cavidade de varredura de comprimento de onda" em português) para analisar e medir em tempo real os gases CO, CO<sub>2</sub> com uma sensibilidade de partes por bilhão (ppb) e H<sub>2</sub>O com uma sensibilidade de partes por milhão (ppm).

O analisador WS-CRDS utiliza uma cavidade óptica que possui um comprimento de percurso óptico efetivo de 15-20 km (Rella, 2010). Esta grande faixa de comprimento permite medir com alta precisão a concentração de todas as três espécies de gases. A precisão para o  $CO_2$  e para  $CH_4$  são menores que 0,07 ppm e 0,5 ppb, respectivamente.

Apesar da precisão do equipamento para medição de  $CO_2$  ser menor que 0,07 ppm e que todos os equipamentos do projetos são calibrados com gases de referência, alguns testes de medição entre os equipamentos devem ser realizados para garantir que os referencias de medição não sejam muito discrepantes. Os resultados desses testes ainda não tinham sido concluídos até o término deste trabalho.

Por fim, o arranjo experimental conta com o equipamento de medida, um secador para o ar na entrada da linha, um multiplexador (manifold) e os cilindros de gases de calibração. Assim, o ar ambiente é aspirado pelo analisador Picarro que exibe os resultados processados em tempo real em uma interface gráfica (GUI). A partir desta interface, todas as medições são salvas em um arquivo .dat que possui os dados coletados em função do tempo. Este arquivo foi a fonte de dados básica para este trabalho de mestrado.



*Figura 3.3:* Imagem do analisador Picarro e esquema de hardware, software e arquivos gerados (adaptado manual Picarro G2301).

No anexo A, encontra-se exemplos da interface gráfica do usuário (GUI).

Capítulo

4

# Materiais e Métodos

Esta seção é dedicada a descrever os procedimentos realizados no pré-processamento dos dados e os métodos utilizados para obtenção dos resultados. O pré-processamento dos dados inclui a formatação dos dados extraídos dos equipamentos e as validações realizadas para garantir maior confiabilidade no resultado. Entre os métodos utilizados, a estimativa da concentração de fundo é descrita com maior profundidade nesse capítulo.

## 4.1 Dados brutos

A denominação de "dados brutos" é atribuída aos dados extraídos do equipamento e que não tiveram nenhum tipo de tratamento prévio.

Segundo o manual do equipamento Picarro G2301, as medições realizadas são armazenadas em arquivos .dat que seguem a seguinte estrutura: CFADS2502-20200616-065052Z-DataLog\_User. No exemplo, os primeiros caracteres representam o número serial do equipamento (CFADS2502). Em seguida tem-se a data da medição no formato ano, mês e dia (aaaammdd). Por fim tem-se a hora, minuto e segundo do início do registro em UTC (Tempo coordenado universal adaptado em português) simbolizado pela letra maiúscula Z (Rella, 2010).

Estes arquivos contêm dados dentro de um intervalo de uma hora. No exemplo acima é possível encontrar informações de medições do dia 16 de junho de 2020 entre às 06 horas e 50 minutos e às 07 horas e 50 minutos.

O intervalo médio de medição dos dados é de aproximadamente 1 segundo. Um arquivo .dat sem problemas de medição tem um tamanho de aproximadamente 2135 kiloBytes (kB). Isto é, um equipamento funcionando 24 horas por dia, 7 dias por semana e durante um ano exige um espaço de armazenamento de 17,8 gigaBytes (GB). Para cinco equipamentos em 10 anos será necessário um espaço de 0,87 teraBytes (TB).

## 4.2 Validação dos dados

A validação dos dados abordada neste tópico envolve dois itens: o uso de indicadores para descrever a qualidade das medições e a representatividade dos dados medidos para que sejam estatisticamente significativos.

#### 4.2.1 Indicadores

A medição dos gases é um processo que não está isento de erros. Problemas no equipamento ou na infraestrutura de medição, falta de energia, contaminação dos gases de entrada e configurações de calibração são alguns exemplos de eventos que podem impactar a confiabilidade da medição.

Por isso, uma das grandes preocupações deste trabalho é garantir um processamento que proporcione a confiabilidade dos dados medidos.

Uma das formas de melhorar a confiabilidade dos dados é inserir indicadores descritivos de eventos. O processo consiste em transformar os dados brutos em metadados através da adição de uma coluna que contém informações adicionais sobre a qualidade do dado em si. Utilizando como referência o trabalho de Hazan et al. (2016), estabeleceu-se um conjunto de indicadores de validação e descrição conforme as tabelas abaixo.

Dado válido	Dado inválido	Validação
U	Ν	Controle de qualidade automático
0	К	Controle de qualidade manual

Tabela 4.1 - Lista de indicadores de validação.

A tabela 4.1 define um indicador manual e um indicador automático. O índice manual está vinculado à validação ou invalidação de dados através da análise de um operador, enquanto o índice automático está vinculado à validação ou invalidação de dados através de rotinas de programação em que não há participação de um operador. Assim como Hazan et al. (2016), também foi definida uma lista de indicadores descritivos de eventos. O intuito deste indicador é fornecer mais informações do motivo pelo qual um dado foi validado ou invalidado. Os indicadores da tabela 4.2 descrevem situações recorrentes no processo de medição de gases de dióxido de carbono.

Indicador	Descrição	Estado do dado
S	Estação não funcionando corretamente	Inválido
Ι	Equipamento não funcionando corretamente	Inválido
D	Sistema de distribuição de ar não funcionando corretamente	Inválido
Т	Problema no tanque/bomba	Inválido
F	Período de estabilização	Inválido
L	Vazamento na entrada	Inválido
Е	Perturbação externa próxima da estação	Inválido
С	Calibração	Inválido
А	Manutenção com contaminação	Inválido
Х	Equipamento fora de serviço	Inválido
G	Dado fora de intervalo	Inválido
Q	Garantia de qualidade da operação	Válido
М	Manutenção	Válido
Z	Sem condições prévias	Válido

Tabela 4.2 - Lista de indicadores descritivos para medições de  $CO_2$ .

Os equipamentos em operação no projeto Metroclima possuem arquivos de anotações dos eventos ocorridos que são gerenciados pelos técnicos e responsáveis pelas medições. Esses operadores técnicos são responsáveis pela inclusão de sinalizadores sobre a qualidade do dado.

O arquivo de anotações de eventos segue essas diretrizes para que uma rotina automática faça a leitura e atualize o processo periodicamente. Esta rotina cria o metadado a partir do dado bruto através da inserção de indicadores. Todos os indicadores inseridos a partir do arquivo de anotações devem ser do tipo manual, pois foi através do trabalho de um operador que essas informações foram originadas.

Os indicadores automáticos utilizados neste trabalho são os de dados de concentração de dióxido de carbono zerados e negativos.

#### 4.2.2 Resolução temporal

Os dados de dióxido de carbono encontrados na literatura são usualmente fornecidos com frequência horária. Para que os dados brutos extraídos de um equipamento sejam convertidos em uma média horária válida é necessário que seja alterada a resolução temporal.

Este agrupamento no tempo pode ocorrer de diferentes formas. Este trabalho seguirá as diretrizes de Hazan et al. (2016). Segundo as recomendações deste autor, deve-se calcular a média dos dados de forma escalonada. Isto é, supondo que o intervalo de medição dos dados é próximo à unidade de segundos, deve-se calcular a média e todas as outras estatísticas básicas com relação ao minuto, sempre usando os segundos válidos. Em seguida, devese calcular a média horária com os minutos válidos obtidos do último processo e assim sucessivamente.

O objetivo é realizar uma validação incremental. Seguindo o exemplo anterior, para que um minuto específico tenha sua média válida, este deve possuir uma porcentagem de segundos válidos suficientemente grande para validar o minuto. Esta porcentagem validadora varia na literatura. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) utiliza para os dados de concentração de poluentes o valor de 75% das medidas válidas na hora para a validação da média horária e 66% dos valores horários válidos em um dia para média diária (CETESB, 2022).

Para este trabalho, adotou-se uma porcentagem validadora de 40% em coerência ao processo desenvolvido pelo LAPAt do IAG-USP que se baseou em Brailsford et al. (2012). A figura 4.1 abaixo ilustra esse processo de validação.



*Figura 4.1:* Agrupamento e validação das medições do projeto Metroclima de forma escalonada.

Por fim, o fluxo de validação dos dados está representado esquematicamente na figura 4.2.



Figura 4.2: Fluxo de validação das medições do projeto Metroclima.

## 4.3 Estimativa da concentração de fundo

Este capítulo tem como objetivo principal explorar técnicas de estimativa da concentração de fundo de dióxido de carbono atmosférico para a cidade de São Paulo.

A Agência Europeia do Meio Ambiente ("European Environment Agency") define con-

centração de fundo como a concentração de uma substância no meio ambiente (água, ar ou solo) que ocorre naturalmente ou não é resultado de atividades humanas (EEA., 2022). Outra definição encontrada na literatura determina que concentração de fundo ocorre quando a proporção de mistura de uma espécie não é influenciada por fontes locais (Giostra et al., 2011).

Entretanto, sabe-se que as cidades são regiões fortemente influenciadas pelas atividades humanas. Ou seja, torna-se necessário quantificar a contribuição local (urbana) sobre a concentração observada (medida). E uma das formas de fazer isto é através do cálculo da concentração de fundo. Por isso, buscou-se métodos na literatura para estimar concentrações de fundo em locais não remotos, as chamadas estações de concentração de fundo urbanas.

A classificação de uma estação de monitoramento como estação de concentração de fundo urbana é sempre complexa porque as estações urbanas são diretamente influenciadas por emissões de fontes locais (Tchepel et al., 2010). Para estimar a concentração de fundo nessas regiões é necessário resolver problemas de variabilidade de concentração (Verhulst et al., 2017).

O projeto Metroclima dispõe de quatro estações operantes conforme indicado no capítulo 3. Considerando as particularidades locais de cada ponto de medição, optou-se pela estação do Pico do Jaraguá como região mais propícia para a estimativa da concentração de fundo. As razões dessa escolha são:

- Estação mais afastada da área urbana;
- Estação inserida dentro de um parque estadual com vegetação nativa;
- Maior altitude, representando uma mistura atmosférica de uma região maior;
- Maior histórico de medições.

Existem muitos métodos para estimativa da concentrações de fundo na literatura. Os métodos se dividem em filtragem de dados ou em modelos numéricos. Este trabalho se concentra principalmente nas técnicas de filtragem de dados, entre elas, destaca-se:

- Filtro estatístico;
- Filtro meteorológico;

- Filtro de traçador químico;
- Filtro espectral;
- Filtro baseado na trajetória de origem (*"back trajectory"*).

Uma breve descrição desses cinco métodos é feita nos próximos parágrafos. Dos cinco, dois foram escolhidos para serem explorados em profundidade neste trabalho.

O filtro estatístico aplica análises estatísticas às medições para identificar concentrações de fundo. A análise da variabilidade dos dados é a principal forma estatística de filtrar as medições. Como a concentração de fundo é definida como a concentração de uma região atmosférica bem misturada e não influenciada por fontes locais (Giostra et al., 2011), espera-se a ausência de grandes flutuações nessa condição. Técnicas como regressão linear local (Reimann et al., 2004; Ruckstuhl et al., 2012), uso de valores limites (Tsutsumi et al., 2006) e análise da variabilidade horária (Verhulst et al., 2017) são exemplos de metodologias aplicadas para essas análises.

O filtro meteorológico utiliza parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento (Tsutsumi et al., 2006; Fang et al., 2014; Liu et al., 2019) e estabilidade atmosférica (Ashrafi e Hoshyaripour, 2008) para identificar períodos de concentração de fundo. Ventos fortes ou atmosfera instável tendem a transportar os constituintes favorecendo a dispersão e, consequentemente, a condição de concentração de fundo.

Por sua vez, o filtro de traçador químico utiliza a concentração de uma outra espécie química para identificar períodos de ocorrência de concentração de fundo. Pu et al. (2014) e Fang et al. (2015) utilizam carbono negro ("black carbon") como traçador de atmosfera poluída.

O filtro espectral consiste em analisar o espectro de frequência das medições observadas e remover as flutuações de curto prazo que seriam ruídos associados às emissões locais (Tchepel et al., 2010; Gao et al., 2019). Através da remoção dos ruídos seria possível estimar a concentração de fundo.

Por fim, o filtro baseado na trajetória de origem ("back trajectory") leva em consideração o transporte de massas de ar para identificar os locais percorridos. Objetiva-se identificar possíveis regiões poluentes que possam ter contaminado a massa de ar. Os estudos de Verhulst et al. (2017) e (Fang et al., 2015) são bons exemplos desta aplicação. Dentre todas as técnicas listadas, este trabalho optou por aplicar o filtro estatístico e o filtro meteorológico para estimar a concentração de fundo na estação do Pico do Jaraguá. O método de filtragem estatística foi escolhido por ser a técnica mais prática de ser aplicada, só dependendo dos próprios dados de medição. O métodos de filtragem meteorológico foi escolhido pela disponibilidade de dados meteorológico no mesmo local de medição de CO<sub>2</sub>.

Capítulo

5

# Resultados

Os resultados apresentados neste trabalho incluem a análise das estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP. O período analisado engloba os anos de 2019, 2020 e 2021. Através da metodologia de processamento de dados apresentada anteriormente, os dados brutos foram convertidos em dados horários para as análises.

# 5.1 Disponibilidade dos dados

Os dados brutos obtidos dos equipamentos são séries temporais. Aplica-se o procedimento de transformação de dados brutos para dados horários para todas as estações de medições. Esse procedimento é exemplificado para o Pico do Jaraguá (figura 5.1).



*Figura 5.1:* Dados brutos em segundos (gráfico superior) e dados tratados em média horária (gráfico inferior) da estação do Pico do Jaraguá em 2020.

È possível perceber que existe descontinuidade nas medições para os dados brutos. As interrupções estão relacionadas a procedimentos de calibração, problemas no equipamento, na infraestrutura do local ou na configuração do equipamento. Percebe-se também picos de altas e baixas concentrações de dióxido de carbono nos dados brutos. Os pontos extremos nos dados tratados não estão mais presentes ou foram atenuados, o que indica uma provável relação com os problemas na medição indicados acima, principalmente de configuração como troca do filtro e calibração. A atenuação está relacionada ao efeito da aplicação de média sobre um conjunto de dados.

Conforme descrito na seção 4.2, realizou-se o procedimento para obter os dados de média horária para as quatro estações de medições cujo resultado é mostrado na figura 5.2.



*Figura 5.2:* Dados de média horária das quatro estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP.

As quatro estações de medições foram instaladas de forma gradativa, por isso os períodos de medições são diferentes para cada um dos pontos de coleta. Comparando visualmente os dados de concentração de  $CO_2$  entre setembro de 2020 e dezembro de 2021, nota-se que as estações IAG-USP e UNICID possuem mais picos de altas concentrações quando comparadas às estação do Pico do Jaraguá e ICESP.

A partir dos dados de média horária elaborou-se um gráfico de disponibilidade para facilitar a visualização dos períodos com dados válidos. A figura 5.3 mostra que a estação do Pico do Jaraguá possui o maior intervalo de dados disponíveis e que a estação ICESP



é a que possui menor intervalo de dados disponíveis.

*Figura 5.3:* Gráfico de disponibilidade de dados das estações do projeto Metroclima entre 2019 e 2021.

As descontinuidades presentes nas quatro estações de medição são devidas aos problemas citados anteriormente. A maior interrupção nas medições do Pico do Jaraguá foi no início de 2021, decorrente de um problema no equipamento que necessitou troca de peças.

Deste ponto em diante, todas as análises utilizam as médias horárias. Na próxima seção são explorados os primeiros resultados das medições da concentração de  $CO_2$ .

### 5.2 Estatística básica

Nesta seção, estatísticas básicas dos dados de média horária são calculadas para as quatro estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICD e ICESP. O objetivo é obter uma visão abrangente do comportamento do dióxido de carbono na atmosfera de São Paulo. Esta análise é feita sob três óticas: anual, mensal e horária.

Para auxílio do estudo, utilizou-se os elementos estatísticos: médias anuais, mensais e horárias; porcentagem de horas válidas por horas totais; desvio padrão, mediana, máximo, mínimo e intervalo de confiança; densidade de probabilidade e; dispersão ("boxplot").

Define-se ponto atípico (*"outlier"* em inglês) segundo Tukey et al. (1977). Para este trabalho, uma medição é considerada atípica se for:

- superior à soma do terceiro quartil e 1,5 vezes o intervalo interquartil ou
- inferior à subtração do primeiro quartil e 1,5 vezes o intervalo interquartil



A figura 5.4 ilustra os conceitos visualmente.

Figura 5.4: Ilustração da definição de ponto atípico usando diagrama de caixas.

#### 5.2.1 Estatística anual

A tabela 5.1 exibe os dados anuais para cada uma das estações de medições.

Tabela 5.1 - Estatística anual de  $CO_2$  a partir de dados horários das estações de medições: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP.

ano	parâmetros	JARAGUÁ	IAG-USP	UNICID	ICESP
	horas válidas/horas anuais	8212/8760 (94%)	_	_	_
	média (ppm)	416,9	-	-	-
2019	desvio padrão (ppm)	$_{9,2}$	-	-	-
	mediana (ppm)	415,7	-	-	-
	máximo (ppm)	$532,\!5$	-	-	-
	mínimo (ppm)	390,7	-	-	-
	horas válidas/horas anuais	7478/8784~(85%)	5608/8784~(64%)	8267/8784~(94%)	2157/8784~(25%)
	média (ppm)	417,8	426,2	428,9	$424,\! 6$
2020	desvio padrão (ppm)	$^{8,1}$	19,9	18,7	10,4
	mediana (ppm)	417,1	419,4	$423,\!6$	$422,\!3$
	máximo (ppm)	468,2	560,9	$571,\!3$	$478,\! 6$
	mínimo (ppm)	$398,\!8$	400,5	402,0	404,0
	horas válidas/horas anuais	6157/8760~(70%)	8375/8760~(96%)	8070/8760~(92%)	4850/8760~(55%)
	média (ppm)	421,9	426,9	426,1	$425,\!4$
2021	desvio padrão (ppm)	7,9	20,2	14,9	10,2
	mediana (ppm)	420,9	420,0	422,0	$423,\!5$
	máximo (ppm)	484,5	562,0	522,7	505.2
	mínimo (ppm)	400,9	400,2	402,0	403,0

A estação Pico do Jaraguá possui o maior histórico de medições: três anos. No período analisado, a porcentagem de horas válidas foi de 94% para 2019, 85% para 2020 e 70% para 2021. As médias aumentaram com o tempo a uma taxa de 2,5 ppm/ano, elevando-se de 416,9 ppm (2019) até 421,9 ppm (2021). Este aumento é igual à taxa de aumento global

de 2,5 ppm/ano no mesmo período (NOAA, 2022). As medianas e os mínimos também registraram aumento. O desvio padrão para os três anos variou entre 7,9 ppm até 9,2 ppm.

A estação IAG-USP possui registros de 2020 e 2021. No período analisado, a porcentagem de horas válidas foi de 64% em 2020 e 96% em 2021. As médias, medianas e mínimos anuais não aumentaram significativamente com o tempo, porém o período é pequeno para conclusões sobre tendências anuais. O desvio padrão para os dois anos é similar (19,9 ppm para 2020 e 20,2 ppm para 2021).

A estação UNICID possui registros de 2020 e 2021. No período analisado, a porcentagem de horas válidas foi elevada, 94% em 2020 e 92% em 2021. As médias e medianas anuais reduziram com o tempo, os mínimos anuais permaneceram em 402 ppm, porém o período é pequeno para conclusões sobre tendências anuais. O desvio padrão para os dois anos variou entre 14,9 e 18,7 ppm.

A estação ICESP possui registros de 2020 e 2021. No período analisado, a porcentagem de horas válidas foi de apenas 25% em 2020 e 55% em 2021. As médias, medianas e mínimos anuais reduziram com o tempo, porém o período é muito pequeno para conclusões sobre tendências anuais. O desvio padrão para os dois anos foi de aproximadamente 10,4 ppm.

Comparando as estações de medições, percebe-se que o IAG-USP e a UNICID obtiveram as maiores médias e desvios padrões. Já a menor média e o menor desvio padrão ocorreram na estação do Pico do Jaraguá. Comparando a estação do Pico do Jaraguá com IAG-USP e UNICID, percebe-se que a média do Pico do Jaraguá é sempre inferior (2020 e 2021), porém seu desvio padrão é cerca de 2 vezes menor. O maior afastamento da cidade e a maior altitude do Pico do Jaraguá são possíveis explicações para estes resultados.

A estação ICESP possui baixo número de horas válidas por horas totais. Com essa ressalva, esta estação apresenta uma média próxima às estações IAG-USP e UNICID e um desvio padrão parecido com a estação do Pico do Jaraguá.

Analisando a mediana, a discrepância entre as estações é menor. A maior diferença foi de 6,5 ppm em 2020 e 2,9 ppm em 2021. Este é um indício de que os valores muito elevados (pontos atípicos) estão aumentando as médias. Além disso, percebe-se que as estações UNICID, IAG-USP e ICESP, em ordem decrescente, possuem as maiores diferenças entre suas respectivas médias e medianas. Isso indica que as estações mais urbanas devem apresentar mais pontos atípicos com concentrações elevadas, o que também contribuiu para o maior desvio padrão. Uma das hipóteses é a própria influência da cidade e seu intenso tráfego veicular. Ressalta-se que a maior influência urbana não é o único fator que interfere no desvio-padrão, a altura e altitude das estações também tem papel importante.

Em complemento, destaca-se que os pontos de mínimo são próximos entre as quatro estações de medição, com variação máxima de 5,2 ppm.

Uma outra forma de compreender a dispersão dos dados é analisando a sua distribuição. Segundo Giostra et al. (2011), uma atmosfera com concentração homogênea perde toda informação útil sobre fontes emissoras porque se aproxima de uma distribuição gaussiana. Ou seja, distribuições gaussianas indicam uma atmosfera mais misturada e mais próxima da concentração de fundo. Assim, afim de melhor analisar a distribuição dos dados, calculouse a densidade de probabilidade para cada uma das estações no ano de 2020 (figura 5.5).



Figura 5.5: Comparação da densidade de probabilidade para a concentração de  $CO_2$  em 2020 para as estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP. Dados da estação IAG-USP são de 30 março até 31 de dezembro de 2020. Dados da estação ICESP são de 14 agosto até 31 de dezembro de 2020. As demais estações não possuem grandes interrupções.

Através da figura 5.5, evidencia-se que o perfil de distribuição das medições no IAG-USP, UNICID e ICESP possuem uma distribuição lognormal mais assimétrica que no Pico do Jaraguá. Isto é, a densidade de probabilidade a partir da concentração de 430 ppm se torna superior para as estações urbanas, gerando um comportamento conhecido como "cauda longa". Desta forma, confirmam-se as análises anteriores sobre as estações mais urbanas apresentarem concentrações mais elevadas, provavelmente indicando a maior contribuição de fontes locais. Nota-se também que as estações Jaraguá e IAG-USP possuem curva de densidade de probabilidade mais alta para valores de concentração menores, levantando a hipótese de maior influência da vegetação.

Compara-se também os picos densidade de probabilidade da concentração de dióxido de carbono para cada uma das estações.

Estação de medição	Concentração de $CO_2$ [ppm]		
Pico do Jaraguá	417,7		
IAG-USP	415,4		
UNICID	417,3		
ICESP	419,0		

Tabela 5.2 - Concentração de  $CO_2$  com maior densidade de probabilidade.

Nota-se que os valores são próximos entre si, maior diferença de 3,6 ppm. Este resultado indica que a concentração de dióxido de carbono que mais foi medida na cidade de São Paulo em 2020 está na faixa de 415,4 ppm a 419,0 ppm. A pequena diferença dos valores mais medidos entre as estações são um forte reforço de coerência das medições.

Da tabela 5.1, percebe-se que a média e mediana da concentração de dióxido de carbono no Pico do Jaraguá aumentou nos últimos três anos. Para visualizar a dispersão por ano, elaborou-se o gráfico de densidade de probabilidade para esta estação em função dos anos.



*Figura 5.6:* À esquerda, gráfico da densidade de probabilidade de concentração para os anos de 2019, 2020 e 2021 para a estação do Pico do Jaraguá. À direita, tabela das maiores densidade de probabilidade de concentração para cada um dos 3 anos e para a mesma localidade.

A curva de densidade de probabilidade se deslocou para a direita com o passar dos anos. Consequentemente, os picos da figura 5.6 se deslocaram para direita. Portanto, percebe-se uma tendência de aumento da concentração de dióxido de carbono atmosférico. A tabela da figura 5.6 mostra os valores das concentrações mais medidas para cada um dos três anos do Pico do Jaraguá. A taxa de deslocamento dos picos é de 3,1 ppm/ano.

#### 5.2.2 Estatística mensal

Passa-se das análises anuais para as mensais. Para isso, apresenta-se as medições de  $CO_2$  em função dos meses através dos diagramas de caixas (figura 5.7).



*Figura 5.7:* Diagrama de caixas em função dos meses para os anos de 2019, 2020 e 2021 para as estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP. Dados horários.

A figura 5.7 mostra que o Pico do Jaraguá tem uma menor dispersão dos dados quando comparada às estações IAG-USP e UNICID. As estações IAG-USP e UNICID possuem mais pontos atípicos (pontos pretos), que são medições de alta concentração provavelmente relacionados a fontes locais urbanas. Os dados da estação ICESP apresentam dispersão similar a do Pico do Jaraguá. Levanta-se a hipótese de que a altitude de ambas promove maior diluição, evitando altas concentrações.

Os diagramas de caixas evidenciam a dispersão dos dados mensais. Entretanto, para compreender o comportamento médio mensal, elaborou-se a figura 5.8. Para o cálculo das médias, compara-se os resultados de todos os dados versus quando os pontos atípicos são removidos.



Figura 5.8: Média mensal das concentrações de dióxido de carbono, com intervalo de confiança de 95% (reamostragem bootstrap), para as estações de medição do Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP. O gráfico superior contém todos os dados horários, sem remoção de pontos atípicos ("outliers"), o gráfico inferior contém os dados sem os pontos atípicos (sem "outliers").

A curva verde, referente ao Pico do Jaraguá, é a que apresenta menor concentração média mensal. Durante os meses, a curva sofre oscilações, mas fica evidente que há uma tendência de aumento. No início de 2019, as concentrações médias mensais eram de aproximadamente 415 ppm. Após 3 anos, o valor da concentração passou a ser 422 ppm. As oscilações com redução de concentração ocorreram durante outono ou inverno, já as com aumento da concentração ocorreram na primavera. Entretanto, o período de três anos é curto para maiores conclusões e afirmações sobre as flutuações.

A partir de 2020 é possível comparar o comportamento da estação do Pico do Jaraguá com as outras estações. Inicialmente, percebe-se que há uma grande diferença de concentração no outono e inverno (principalmente no gráfico com pontos atípicos - todos os dados). Porém essa diferença se reduz significativamente no final da primavera e durante o verão, onde há sobreposição do intervalo de confiança. Levanta-se a hipótese de que nas estações do ano mais quentes há uma maior e mais rápida dispersão dos gases e uma maior atuação da fotossíntese, favorecendo uma maior homogeneidade atmosférica.

Como próximos passos para melhor entendimento da dispersão dos gases, sugere-se um estudo aprofundado do comportamento da camada limite planetária na cidade de São Paulo e como esta pode influenciar significativamente nos resultados, principalmente nas estações mais elevadas, como é o caso do Pico do Jaraguá.

As estações IAG-USP, UNICID e ICESP apresentam comportamento similar entre si durante todo o ano. Nota-se altas concentrações durante o outono e inverno (430 ppm - todos os dados, 425 ppm - sem pontos atípicos) e uma menor concentração durante a primavera e o verão (422 ppm). Além disso, destaca-se que mesmo com a remoção dos pontos atípicos, há picos de concentração para as estações mais urbanas. Exemplos desses picos são os meses junho-2021 e maio-2022.

Portanto, conclui-se que a remoção dos pontos atípicos altera significativamente as médias das estações IAG-USP e UNICID, principalmente no outono e inverno. Porém, a remoção dos pontos atípicos não altera significativamente o resultado para as estações do Pico do Jaraguá e ICESP. Esse resultado é coerente com o observado na figura 5.7.

#### 5.2.3 Estatística horária

Por fim, passa-se das análises mensais para as horárias. O estudo das estatísticas em função das horas do dia é extremamente importante devido aos ciclos diurnos do  $CO_2$ 



(Wang et al., 2010). Assim, calcula-se as médias em função das horas do dia.

*Figura 5.9:* Diagrama de caixas da concentração de  $CO_2$  em função das horas do dia para cada uma das quatro estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP.

Analisando a figura 5.9, percebe-se novamente que as estações IAG-USP e UNICID possuem pontos atípicos com maiores concentrações que os das estações do Pico do Jaraguá e ICESP. Esses pontos atípicos se intensificam principalmente no período noturno. No período diurno há uma nítida redução das concentrações de dióxido de carbono - observada nos pontos atípicos e nas medianas. Nas estações do IAG-USP e UNICID, percebe-se visualmente o achatamento da intervalo interquartil durante o dia, representando uma menor dispersão dos dados.

A redução da concentração observada nas quatro estações de medição no período diurno está provavelmente relacionada a dois fatores: processo de fotossíntese das plantas que absorvem dióxido de carbono da atmosfera durante o dia e ao aumento da altura da camada limite planetária no período diurno provocando dispersão do CO<sub>2</sub>.

Outro ponto interessante é que as estações UNICID e ICESP apresentam pontos de elevação da concentração de  $CO_2$  entre às 6 e 9 horas da manhã, período de intenso tráfego de veículos. Este comportamento torna-se nítido na figura 5.10.



Para melhor distinguir o comportamento com e sem os pontos atípicos, calculou-se as médias nesses dois cenários para cada uma das estações.

*Figura 5.10*: Gráfico das médias horárias com e sem pontos atípicos com intervalo de confiança de 95% para cada uma das quatro estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP. Dados disponíveis nos anos de 2020 e 2021.

A primeira imagem da figura 5.10 ilustra graficamente as médias horárias da estação do Pico do Jaraguá. Percebe-se que entre as 7 h e 19 h há uma intensa redução da concentração de  $CO_2$ . O menor valor é atingido entre as 13 h e 14 h, já as maiores concentrações ocorrem em dois momentos: às 6 h e às 21 h. A amplitude média é de 12 ppm. A exclusão dos pontos atípicos provocou uma pequena redução da concentração de  $CO_2$ , com a maior diferença ocorrendo no período noturno, 1 ppm aproximadamente.

Para a estação IAG-USP também há uma intensa redução da concentração de  $CO_2$  entre as 6 h e 22 h. O menor valor é atingido entre as 14 h e 15 h, já as maiores concentrações ocorrem às 5 h e 6 h da manhã. A amplitude média é de 23 ppm (sem pontos atípicos). A exclusão dos pontos atípicos provocou uma pequena redução da concentração de  $CO_2$ , a maior diferença ocorre no período noturno, 4 ppm aproximadamente.

Para a estação UNICID há uma redução da concentração de  $CO_2$  entre as 8 h e 19 h. O menor valor é atingido entre as 13 h e 14 h, já as maiores concentrações ocorrem às 7 h da manhã. Destaca-se que o pico de concentração é mais pronunciado, com elevação de 7,5 ppm. A amplitude média é de 16 ppm (sem pontos atípicos). A exclusão dos pontos atípicos provocou uma redução da concentração de CO<sub>2</sub>, com a maior diferença ocorrendo no período noturno, 5 ppm aproximadamente.

Para a estação ICESP há uma redução da concentração de  $CO_2$  entre as 9 h e 18 h. Entretanto, essa redução é menos acentuada que a elevação matinal. O menor valor é atingido às 15 h, já as maiores concentrações ocorrem às 8h da manhã. A amplitude média é de 12 ppm. A exclusão dos pontos atípicos provocou uma pequena redução da concentração de  $CO_2$ , com a maior diferença ocorrendo no período noturno, 2 ppm aproximadamente.

A tabela 5.3 resume as informações sobre o comportamento horário das quatro estações.

Tabela 5.3 - Comparativo de parâmetros relacionados às médias horárias sem pontos atípicos. Estações do Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP.

	JARAGUÁ	IAG-USP	UNICID	ICESP
	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
máxima matinal (hora)	422~(6~h)	$435~(5~{\rm h})$	432 (7 h)	432 (8 h)
mínima (hora)	411 (13 h)	412 (15 h)	417 (14 h)	420 (15 h)
amplitude	12	23	16	12
patamar noturno (pn)	421	432	425	423
elevação do pn	1	3	7	9
depressão do pn	10	20	8	3

A figura 5.11 sobrepõe os resultados das quatro estações eliminando os pontos atípicos.



*Figura 5.11:* Gráfico das médias horárias sem pontos atípicos com intervalo de confiança de 95% para cada uma das quatro estações de medição: Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP. Dados disponíveis nos anos de 2020 e 2021.

Apesar de todas as estações de medição se situarem na cidade de São Paulo, percebe-se

que o resultado de concentração média é diferente para cada uma. A estação do Pico do Jaraguá é a que apresenta menores médias durante todo o dia. Analisando especificamente o período noturno, percebe-se que a estação IAG-USP é a que possui maiores concentrações, cerca 12 ppm a mais que o Pico do Jaraguá. Em seguida, tem-se a estação UNICID com 5 ppm a mais e por fim a estação ICESP com apenas 2 ppm a mais.

Com relação aos picos matinais, o valor mais elevado é do IAG-USP. Entretanto, as maiores elevações em relação aos níveis noturnos são da estação ICESP (+9 ppm) e UNI-CID (+7 ppm). Esses picos matinais ocorrem em momentos diferentes para cada uma das estações. A estação IAG-USP tem o pico mais cedo, às 5 h da manhã. O pico mais tarde ocorre para a ICESP, às 8 h da manhã.

As quatro estações de medição apresentam redução da concentração de CO2 no período diurno. As estações com mais vegetação próxima (Pico do Jaraguá e IAG-USP) são as que apresentam menores valores de mínima. Inclusive entre às 12 h e 18 h, há uma sobreposição das concentrações dessas duas estações de medição.

Por fim, lembra-se que há uma diferença entre os pontos de medição em função das estações do ano, figura 5.8. Durante a primavera/verão, tem-se médias próximas entre as quatro estações de medição, entretanto no inverno os valores das estações mais urbanas são superiores. Afim de melhor entender esse comportamento, comparou-se a curva de concentração média em função das horas para as estações no inverno (meses de junho e julho de 2021) versus final da primavera e início do verão (novembro e dezembro de 2021).



*Figura 5.12:* Gráfico das médias horárias sem pontos atípicos para os meses de junho e julho de 2021 versus novembro e dezembro de 2021. Calculou-se o intervalo de confiança de 95% para as estações de medição Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP.

A figura 5.12 mostra que os meses de junho e julho apresentam concentrações noturnas

superiores às concentrações de novembro e dezembro de 2021 para as estações IAG-USP e UNICID. Nota-se também que há um aumento mais rápido da concentração de dióxido de carbono após às 16h para os meses de junho e julho. Esses dois fatores distanciam as médias mensais das estações IAG-USP e UNICID da estação do Pico do Jaraguá, conforme observado na figura 5.8. As principais hipóteses para esse comportamento noturno estão relacionadas a menor altura da camada limite no inverno (com dispersão).

# 5.3 Correlação entre as estações

Uma das formas de analisar a relação estatística entre duas variáveis é através da correlação. Nesta seção, a correlação de Pearson é usada entre as medições de concentração de CO<sub>2</sub> para as estações do Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP (figura 5.13).



*Figura 5.13:* Gráficos de dispersão da concentração de  $CO_2$  e cálculo de correlação entre as estações de medição do Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP para 2020 e 2021.

O gráfico de dispersão é formado por diversos pontos, onde cada ponto representa uma concentração de  $CO_2$  medida na mesma hora em duas estações de medição. Isto é, consegue-se comparar se duas localidades possuem valores de concentração diferentes ou não. Usa-se o conceito de eixo de simetria nas análises. O eixo de simetria representa a reta em que os valores entre duas estações de medição são idênticos.

Os pontos que se situam nos arredores do eixo de simetria indicam alta probabilidade que ambas as estações estão observando os mesmos fenômenos atmosféricos. No caso de baixas concentrações, indica ausências de fontes locais ou presença de sumidouros em ambas as estações de medição, assim as duas localidades registram valores parecidos. Já no caso de altas concentrações, indica que uma fonte local ou um evento regional está afetando a concentração de ambas as estações, como as queimadas. Todavia, os pontos que se situam distantes da reta de simetria indicam que uma das estações está sofrendo os efeitos de uma fonte local, que só afeta uma das estações de medição. A figura 5.14 ilustra graficamente o discutido neste parágrafo.



*Figura 5.14:* Representação gráfica do posicionamento dos pontos de dispersão entre duas estações de medição.

A partir dessas premissas, os gráficos de dispersão da figura 5.13 são analisados.

O gráfico de dispersão entre a estação do Pico do Jaraguá e do IAG-USP apresenta muitos pontos próximos da reta de simetria. Entretanto também há pontos distantes,

IAC USP são superiores pos

principalmente os pontos em que os valores da estação IAG-USP são superiores aos da estação do Pico do Jaraguá. Esses pontos indicam que a estação IAG-USP é mais afetada por fontes locais que a estação do Pico do Jaraguá. A correlação de Pearson para essas duas estações é de 0,29, indicando uma fraca correlação.

O gráfico de dispersão entre a estação do Pico do Jaraguá e da UNICID é semelhante ao do Pico do Jaraguá e IAG-USP. Há muitos pontos próximos da reta de simetria, entretanto também há pontos distantes, principalmente os pontos em que os valores da estação UNICID são superiores aos da estação do Pico do Jaraguá. Esses pontos indicam que a estação UNICID é mais afetada por fontes locais que a estação do Pico do Jaraguá. A correlação de Pearson para essas duas estações é de 0,24, indicando uma fraca correlação.

O gráfico de dispersão entre a estação do Pico do Jaraguá e do ICESP apresenta uma maior simetria. Há muitos pontos próximos da reta de simetria e poucos pontos distantes. Percebe-se a formação de um "cone" que indica baixa dispersão para baixas concentrações e maior dispersão para altas concentrações. Nota-se mais pontos com alta concentração para a estação ICESP, porém a assimetria é bem inferior à observada nas estações IAG-USP e UNICID. A correlação de Pearson para essas duas estações é de 0,53, indicando uma média correlação.

Após analisar as estações do Pico do Jaraguá, passa-se às outras estações. O gráfico de dispersão entre a estação do IAG-USP e do UNICID apresenta uma grande simetria. Há muitos pontos próximos da reta de simetria e poucos pontos distantes. Percebe-se a formação de um "cone" que indica baixa dispersão para baixas concentrações e maior dispersão para altas concentrações. É interessante notar que mesmo os pontos de alta concentração se posicionam próximos do eixo de simetria, indicando que estas duas estações são afetadas pelas mesmas fontes locais - levanta-se a hipótese de tráfego veicular. A correlação de Pearson para essas duas estações é de 0,79, indicando uma alta correlação.

O gráfico de dispersão entre a estação do IAG-USP e do ICESP apresenta uma baixa simetria. Há muitos pontos próximos da reta de simetria, entretanto também há pontos distantes, principalmente os pontos em que os valores da estação IAG-USP são superiores aos da estação ICESP. Esses pontos indicam que a estação IAG-USP é mais afetada por fontes locais que a estação ICESP. Levanta-se a hipótese que a maior altitude da estação ICESP pode ser um atenuante da influência das fontes locais. A correlação de Pearson para essas duas estações é de 0,6, indicando uma media/alta correlação. Por fim, o gráfico de dispersão entre a estação da UNICID e do ICESP apresenta uma baixa simetria. Há muitos pontos próximos da reta de simetria, entretanto também há pontos distantes, principalmente os pontos em que os valores da estação UNICID são superiores aos da estação ICESP. Esses pontos indicam que a estação UNICID é mais afetada por fontes locais que a estação ICESP. A correlação de Pearson para essas duas estações é de 0,65, indicando uma média/alta correlação.

Além da influência de fontes locais próximas as estações de medição, nota-se que a altura e altitude da tomada de ar e, consequentemente, a diluição do  $CO_2$  na atmosfera afetaram os resultados de correlação. Esperava-se que a correlação entre a estação ICESP e Pico do Jaraguá (R=0,5) fosse tão baixa quanto as observadas com as estações UNICID (R=0,24) e IAG-USP (R=0,29). Levanta-se a hipótese que a maior altitude do ICESP contribua significativamente para uma atmosfera mais misturada e, finalmente, com maior similaridade à estação do Pico do Jaraguá. Esse resultado é interessante visto que as duas estações possuem características urbanas diferentes.

Em seguida, decide-se investigar com mais profundidade os pontos distantes do eixo de simetria e entender em que momento ocorrem.

Para melhor compreender se há influência das horas do dia sobre o posicionamento dos pontos no gráfico de dispersão, calculou-se a correlação entre as estações de medição em função das horas do dia. A figura 5.15 exibe o resultado para as seis combinações entre as estações de medição.



*Figura 5.15:* Correlação de Pearson em função das horas do dia para as combinações entre as estações Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP nos anos de 2020 e 2021.

A figura 5.15 mostra que os valores de correlação variam ao longo do dia. Para as correlações que envolvem a estação do Pico do Jaraguá, nota-se que no período entre 10h e 18h os valores são bem superiores aos valores noturnos. Como exemplo, a correlação JARAGUÁ/IAG-USP (curva azul) possui valor nulo durante a madrugada e atinge valores próximos de 0,7 durante o dia.

Para as outras estações, percebe-se que as variações de correlação são menos intensas, porém na estação ICESP é possível notar o mesmo comportamento da estação do Pico do Jaraguá, com aumento da correlação no período diurno. A única correlação que tem um comportamento oposto é o par IAG-USP/UNICID, em que se percebe uma redução da correlação no período diurno.

Após a identificação desse padrão de comportamento em função do período do dia, reproduz-se o gráfico de dispersão entre as estações do Pico do Jaraguá e IAG-USP dividindo os pontos em dois períodos: diurno (10h-18h) e noturno (19h-9h). Os resultados são exibidos na figura 5.16.



*Figura 5.16:* Gráficos de dispersão da concentração de  $CO_2$  para as estações de medição Pico do Jaraguá e IAG-USP no período diurno (10h e 18h) e no período noturno (19h e 9h). Dados dos anos de 2020 e 2021.

Através da análise da figura 5.16 é possível perceber que os pontos distantes do eixo de simetria ocorrem no período noturno onde não há influência da fotossíntese da vegetação (sumidouro). Por fim, destaca-se que a correlação entre às 10h e 18h é relativamente alta (0,64), já a correlação entre as 19h e 9h é praticamente nula (0,07).

Além de investigar a influência horária, opta-se por também analisar se as estações do ano podem interferir na dispersão das mediações de concentração de  $CO_2$ .

Para melhor compreender se há influência das estações do ano sobre o posicionamento dos pontos no gráfico de dispersão, calculou-se a correlação entre as estações de medição em função dos meses do ano. A figura 5.17 exibe o resultado para as seis combinações entre as estações de medição.



*Figura 5.17:* Correlação de Pearson em função dos meses para as combinações entre as estações Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP para anos de 2020 e 2021.

A figura 5.17 mostra que os valores de correlação se alteram ao longo dos meses. Para as correlações que envolvem a estação do Pico do Jaraguá ou ICESP, nota-se que no período entre setembro e março (meses mais quentes) os valores são bem superiores aos valores entre abril e agosto (meses mais frios). Como exemplo, a correlação UNICID/ICESP (curva marrom) possui valor aproximado de 0,8 entre setembro e março e valor inferior a 0,5 entre abril e agosto.



Figura 5.18: Gráficos de dispersão da concentração de  $CO_2$  para as estações de medição Pico do Jaraguá e IAG-USP em dois períodos: de outubro até março (meses mais quentes) e de abril até setembro (meses mais frios). Dados dos anos de 2020 e 2021.

Através da análise da figura 5.18 é possível confirmar que os pontos distantes do eixo de simetria ocorrem de forma mais intensa entre os meses de abril e setembro. Por fim, destaca-se que a correlação entre outubro e março, meses mais quentes, é relativamente alta (0,59). Já a correlação entre abril e setembro, meses mais frios, é baixa (0,21).

## 5.4 Análise espectral

A análise espectral, também conhecida como análise no domínio da frequência, é uma poderosa forma de identificar, descrever e analisar séries temporais. Em complemento à análise temporal utilizada na seção anterior, a análise espectral permite uma melhor compreensão de padrões cíclicos. Por isso, os dados medidos também serão analisados no domínio da frequência.

Neste trabalho, os dados de média horária, validados segundo procedimento do capítulo 4.2, são pontos discretos. Por isso, é aplicada a técnica de Transformada Rápida de Fourier (Fast Fourier Transform – FFT em inglês) para a conversão da série temporal em espectral. Destaca-se que a transformada rápida de Fourier necessita de dados sem interrupções, assim adotou-se uma interpolação linear para preencher a ausência de dados.

Como os dados utilizados são horários, a frequência amostral da série (fa) é igual a 1/3600 Hz. Portanto, a frequência de corte máxima (fc=fa/2) da análise será de 1/7200 Hz, o que significa que será possível identificar fenômenos com ciclos de no mínimo 2 horas de duração. O período considerado compreende os anos de 2020 e 2021.

Inicia-se as análises com os gráficos espectrais dos dados do Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP. Na Figura 5.19, observa-se a presença de dois picos bem definidos nas quatro estações de medição. As frequências desses dois picos são:  $2, 31 \cdot 10^{-5}$  Hz e  $1, 16 \cdot 10^{-5}$  Hz. Essas duas frequências correspondem a eventos com comprimento de onda igual a 24 e 12 horas, respectivamente. Estes mesmos ciclos foram encontrados no artigo de Tchepel e Borrego (2010) para o monóxido de carbono e material particulado 10 (PM<sub>10</sub>).



*Figura 5.19:* Gráfico da Transformada Rápida de Fourier para os dados das estações Pico do Jaraguá, IAG-USP, UNICID e ICESP nos anos de 2020 e 2021

O principal ciclo natural do dióxido de carbono está associado ao movimento de rotação do planeta Terra com duração de 24 horas aproximadamente. Esse ciclo está diretamente relacionado à presença e ausência de luz solar, que por sua vez, impacta o processo de absorção e liberação de dióxido de carbono pela vegetação. A vegetação realiza respiração e fotossíntese durante o dia e apenas respiração durante a noite, a figura 5.20 ilustra o fluxo turbulento (FC) desses processos para região de mata atlântica (Freitas, 2012).


*Figura 5.20*: Ciclo médio diário de fluxo turbulento para período chuvos e seco na região de mata atlântica nos anos de 2008 à 2010 (Freitas, 2012).

Esse ciclo de 24 horas acaba ditando as principais atividades humanas como indústria, comércio, transporte de pessoas e de carga.

O ciclo de 12 horas está relacionado a eventos que ocorrem de 12 em 12 horas. Um exemplo presente nas cidades é o tráfego veicular que possui um pico no período da manhã e um pico no final do dia. Esse deslocamento, também conhecido como migração pendular, pode ter forte influência nesse ciclo de 12 horas. No artigo de Ibarra-Espinosa et al. (2018), encontra-se a emissão horária de CO para a cidade de São Paulo em função dos dias da semana. A figura 5.21 exibe dois picos com espaçamento de aproximadamente 12 horas.



*Figura 5.21*: Emissão de CO (g/h) por hora do dia e dia da semana. Adaptado de Ibarra-Espinosa et al. (2018).

Além dos dois primeiros picos na figura 5.19, nota-se um terceiro e quarto pico para todas as estações com exceção da estação do Pico do Jaraguá. Esses picos possuem menor amplitude que os dois primeiros. As frequências deles são:  $3,47 \cdot 10^{-5}$  Hz e  $4,63 \cdot 10^{-5}$  Hz. Essas duas frequências correspondem a eventos com comprimento de onda igual a 8 e 6 horas, respectivamente. Afim de comparar os resultados obtidos, aplicou-se a Transformada rápida de Fourier a uma estação de medição urbana fora de São Paulo. A estação do projeto Megacity, em Los Angeles no sitio Caltech, foi selecionada para comparação.

Apresenta-se o gráfico para a estação urbana Caltech, em Los Angeles - EUA. Os dados são do ano de 2016 e estão disponíveis em https://megacities.jpl.nasa.gov.



Figura 5.22: Gráfico da Transformada Rápida de Fourier para os dados da Caltech, Los Angeles - EUA. Dados do ano de 2016.

Novamente, percebe-se a presença dos ciclos de 24, 12, 8 e 6 horas. Com os picos de 24 e 12 horas com maior aplitude que os demais. Resultado similar às estações mais urbanas do projeto Metroclima.

Portanto, através da análise da Transformada Rápida de Fourier foi possível identificar que os ciclos predominantes e mais intensos são de 24 e 12 horas. Os ciclos de 8 e 6 horas apareceram nas estações de medições mais urbanas (IAG-USP, UNICID, ICESP e Caltech-LA), porém com menor amplitude. Indicando uma possível relação com as fontes urbanas locais.

A partir dos conceitos que originam os picos de 24 e 12 horas, decidiu-se calcular a fração da amplitude entre eles. O objetivo é estimar a influência da vegetação (predominante no ciclo de 24 horas) versus a do tráfego de veículos (predominante no ciclo de 12 horas). É importante ressaltar que esta é apenas uma primeira estimativa e que existem outros fatores que influenciam as amplitudes desses dois picos que não estão sendo considerados.

Estações	Amplitude 12 h [ppm]	Amplitude 24 h [ppm]	Amplitude 12 h/Amplitude 24 h
Pico do Jaraguá	1,58	4,79	0,33
IAG	1,75	9,20	$0,\!19$
UNICID	4,43	5,91	0,75
ICESP	$2,\!45$	2,93	0,84

Tabela 5.4 - Amplitude dos picos originados da Transformada rápida de Fourier.

A primeira conclusão da tabela 5.4 é que em todas as estações de medição a amplitude relacionada ao ciclo de 24 horas é superior ao de 12 horas, indicando que a vegetação influência todas as localidades. Em segundo lugar, através da fração entre a amplitude do pico de 12 horas e do pico de 24 horas (quarta coluna da tabela 5.4), é possível perceber que as estações ICESP e UNICID sofrem maior influência do ciclo de 12 horas. Isso traz fortes indícios que estas duas estações de medição sofrem maior influência do tráfego veicular e menor influência da vegetação. Por fim, é importante relembrar que os ciclos de 12 e 24 horas podem ser influenciados por outros fatores além da vegetação e tráfego veicular que não estão sendo considerados nesta estimativa inicial. Isso pode ser uma das explicações da fração de amplitudes do Pico do Jaraguá ser maior que do IAG-USP, uma vez que o resultado esperado seria o Pico do Jaraguá com o menor valor de fração.

### 5.5 Concentração de fundo

Os principais resultados relacionados as técnicas de estimativa da concentração de fundo são exibidos nesse capítulo. O principal objetivo é a validação do Pico do Jaraguá como estação de concentração de fundo urbana para a cidade de São Paulo .

#### 5.5.1 Filtro estatístico

Um dos métodos mais simples de ser aplicado é a filtragem estatística. Esse processo de filtragem não depende de nenhum outro parâmetro além dos próprios dados de  $CO_2$  medidos. Ou seja, diferentemente dos outros métodos listados no capítulo 4.3, a filtragem estatística não depende de dados secundários como dados meteorológicos, de algum traçador, da estabilidade da atmosfera, dentre outros. Uma de suas principais vantagens

é a rapidez do processamento dos dados, podendo-se obter resultados da concentração de fundo quase em tempo real.

Dos métodos de filtro estatístico, a técnica que utiliza a variabilidade dos dados como critério de filtragem é encontrada em muitos relatos na literatura, como em Verhulst et al. (2017). A estabilidade das medições de dióxido de carbono é usada como indicador de concentração de fundo. Portanto, através desta abordagem se deseja estimar a concentração de fundo para a estação do Pico do Jaraguá em São Paulo e, consequentemente, estimar a contribuição da cidade para a concentração de  $CO_2$  atmosférico. A escolha do Pico do Jaraguá foi detalhada no capítulo 4.3.

Inspirado no trabalho desenvolvido em Los Angeles (Verhulst et al., 2017), adotou-se três critérios de filtragem de dados baseados em sua variabilidade:

- 1. Pequena variação dentro de um intervalo de 1 hora.
- 2. Pequena variação entre as médias horárias.
- 3. Os dois primeiros critérios satisfeitos por uma sequência de horas.

A aplicação desses três critérios remove os dados de medição relacionados à emissões locais, pois estas causam grande variabilidade da concentração de dióxido de carbono. Outros eventos que provocam alterações na variabilidade dos dados também são excluídos pela aplicação desses critérios, como transporte de dióxido de carbono que chega a cidade devido às queimadas, por exemplo.

Para a definição dos valores a serem usados nos critérios do filtro estatístico, elaborouse a figura 5.23. O intuito é definir qual o desvio padrão aceito em um intervalo de 1 hora (critério 1) e qual a variação aceita entre horas (critério 2).

Analisou-se a dispersão do desvio padrão da concentração de CO<sub>2</sub> para definição do critério 1. Adotou-se um valor de dispersão máximo de 1,25 ppm. Este limite captura a parte da distribuição que mais se aproxima de uma distribuição normal (valores à esquerda do limite em verde) e descarta a parte da distribuição log-normal (valores à direita do limite em verde - conhecido como "cauda longa").

Para a definição do critério 2, analisou-se a distribuição da variação de hora em hora da concentração de  $CO_2$ . Adotou-se o módulo da variação entre horas como parâmetro e optou-se por utilizar as 40% menores variações (40<sup>o</sup> percentil), determinando o módulo do limite máximo de variação igual a 1,25 ppm.



*Figura 5.23:* Dispersão do desvio padrão horário (figura ao topo) versus módulo da dispersão da variação hora em hora (figura lateral) do Pico do Jaraguá. A tabela mostra a porcentagem de dados que atenderam os critérios 1 e 2 para diversos parâmetros.

Como resultado, 25,5% dos dados atendem a ambos os critérios simultaneamente.

Para a definição do critério 3, analisou-se diversas configurações de horas consecutivas, representadas pela variável "p". Os valores variaram de 1 a 6 horas consecutivas. Como exemplo, quatro horas consecutivas significam que os critérios 1 e 2 são atendidos por quatro horas consecutivas. Já uma hora consecutiva é um caso particular e significa que não há influência do critério 3. O objetivo da análise é acompanhar a evolução dos dez maiores intervalos sem dados afim de evitar grandes espaçamentos provocados pelo critério 3, assim como feito em Verhulst et al. (2017).



*Figura 5.24:* Quantidade de dias sem informação dos dez maiores intervalos sem dados para o Pico do Jaraguá. Cada cor representa uma quantidade de horas consecutivas ("p") para o critério 3 ("p"varia de 1 até 6 horas).

A figura 5.24 mostra que há um aumento significativo do espaçamento dos dados de 3 para 4 horas consecutivas, principalmente no segundo, terceiro, quarto e quinto maiores intervalos (indicado pela seta sobre a curva amarela). Devido a este comportamento e visando evitar grande períodos sem dados, adotou-se 3 horas consecutivas como parâmetro para o critério 3.

Por fim, apresenta-se a quantidade de dados que atendem aos três critérios em função do critério 3. A figura 5.25 indica que, para o parâmetro de 3 horas consecutivas, restam 7,4% dos dados medidos.



*Figura 5.25:* Porcentagem dos dados que atendem aos três critérios em função do critério 3 para o Pico do Jaraguá.

Como comparativo, Verhulst et al. (2017) utilizou 0,5 ppm como máxima variação do desvio padrão, 0,25 ppm como máxima variação entre horas e 4 horas para o período de horas consecutivas (critério 3). Percebe-se que os parâmetros adotados neste trabalho são de concentrações maiores, porém os critérios foram similares. Levanta-se a hipótese de que a região considerada neste trabalho apresenta maiores variações naturais ou é mais influenciada por fontes locais.

Após a aplicação dos três critérios, obteve-se 7,4% dos dados medidos. Esses dados são considerados como pontos de concentração de fundo. Em seguida, aplicou-se uma técnica de "suavização da curva" sobre os dados. O algoritmo utilizado foi o "CCG Curve Filtering", desenvolvido por Thoning et al. (1989) para gases de efeito estufa de longa vida, como o  $CO_2$ . O código é mantido pelo Laboratório de monitoramento e diagnóstico do clima (Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory - CCG/CMDL) da NOAA. A versão do CCG-CRV usado neste trabalho está disponível em https://gml.noaa.gov/aftp/user/thoning/ccgcrv/.

A técnica se baseia nas seguintes etapas (Thoning et al., 2018; NOAA, 2012):

- 1. Encontrar uma função polinomial e harmônica que seja ajustada aos dados.
- Suavizar os resíduos da função ajustada com um filtro passa-baixa usando FFT (Transformada Rápida de Fourier) e um valor de corte definido.

- Calcular o inverso da FFT do filtro passa-baixa para obter dados suavizados no domínio do tempo.
- 4. Determinar a curva suavizada combinando a função com os dados filtrados.

A figura 5.26 exibe os pontos medidos (em preto), os pontos que atenderam aos três critérios - considerados concentração de fundo (em vermelho) - e a curva suavizada através da técnica CCGCRV (em azul).



*Figura 5.26:* Série temporal de todos os dados (em preto), dos dados filtrados pelo método estatístico - considerados concentração de fundo (em vermelho) - e da curva suavizada dos dados de concentração de fundo através da técnica CCGCRV (em azul) para o Pico do Jaraguá.

A partir da curva suavizada, é possível realizar uma regressão linear afim de obter a tendência da taxa de aumento da concentração de  $CO_2$ . O resultado da regressão linear apresentou uma taxa de aumento de 3,2 ppm/ano, superior à medida sem tratamento.

A figura 5.26 mostra que os pontos em vermelho se situam na região mais inferior dos pontos pretos. Não se encontram pontos em vermelho acima de 430 ppm, forte indício de que o filtro removeu os valores atípicos. Com relação à distribuição temporal, percebe-se que há menos pontos de concentração de fundo (vermelhos) durante o verão.

Investigando os possíveis motivos do filtro estatístico ter removido mais medições durante o verão, nota-se que tanto a dispersão do desvio padrão quanto do módulo dispersão



da variação hora em hora são diferentes para esta estação do ano.

Figura 5.27: Dispersão do desvio padrão horário e do módulo da dispersão da variação hora em hora no Pico do Jaraguá em função das quatro estações do ano.

Na figura 5.27, a curva relativa ao verão é a única com moda acima de 1 ppm para o critério 1, ou seja, o filtro de 1,25 ppm aplicado remove uma maior quantidade de dados desta estação do ano em relação às outras. Para o critério 2, percebe-se um comportamento parecido: considerando o intervalo menor que 1,25 ppm, há menos dados da variação entre horas no verão. Para trabalhos futuros, levanta-se a possibilidade de aplicar critérios diferentes em função da estação do ano.

#### 5.5.2 Filtro meteorológico

O filtro meteorológico é muito utilizado por se basear em parâmetros atmosféricos para avaliar a estabilidade e a poluição da atmosfera. O princípio consiste em avaliar as condições meteorológicas para saber se há condições favoráveis para a manutenção da concentração de fundo ou não. Fatores como direção do vento, velocidade do vento e temperatura do ar afetam muito a difusão e dispersão de gases (Zhang e Song, 2017).

Esses fatores citados podem indicar quando há concentração de poluentes através da estabilidade atmosférica (movimentos ascendentes menos intensos) ou quando há grande

movimentação em condições de instabilidade atmosférica. A dispersão dos gases é essencial para diminuir os efeitos de fontes locais urbanas. Em atmosferas instáveis, os valores observados tendem a se aproximar da concentração de fundo regional (sem influência humana).

Tsutsumi et al. (2006) investigaram a relação entre velocidade do vento e concentração de  $CO_2$  na ilha Yonagunijima - Japão. Como resultado, todos os dados com velocidade do vento inferiores a 2 m/s foram descartados para a estimativa da concentração de fundo.

Pu et al. (2014) utilizaram uma combinação de técnicas para estimar a concentração de fundo. Três filtros são aplicados: eliminar dados de medições quando há alta concentração de carbono negro ("black carbon"), eliminar dados de medições quando houver precipitações (chuvas), quando a origem da massa de ar é de regiões com intensa atividade humana e eliminar dados de medições quando há ventos calmos (inferiores a 2 m/s).

Fang et al. (2014) estudaram a influência de fontes e sumidouros para a estimativa da concentração de fundos. Os parâmetros velocidade e direção do vento foram utilizados em estações de medições na China com dados coletados entre 2009 e 2012. Para a velocidade do vento, uma escala que classifica sua intensidade - a escala de Beaufort (tabela 5.5) - foi utilizada com intuito de eliminar os ventos calmos. As médias de concentração de  $CO_2$  foram calculadas em função da direção do vento afim de eliminar as direções com maiores concentrações.

Este trabalho optou por replicar a técnica de filtragem meteorológica apresentada por Fang et al. (2014) para dos dados da estação do Pico do Jaraguá.

Inicialmente, analisou-se os dados do Pico do Jaraguá segundo a direção do vento por estação do ano. Os resultados são exibidos na figura 5.28.



Figura 5.28: Média da concentração de  $CO_2$  pela direção do vento e estação do ano (barras azuis). Número de medições pela direção do vento e estação do ano (pontos amarelos). Média da concentração de  $CO_2$  em uma dada estação do ano (linha vermelha) para o Pico do Jaraguá.

A figura 5.28 mostra a média da concentração de  $CO_2$  em função da direção do vento e da estação do ano (barras azuis), o número de medições em função da direção do vento e da estação do ano (pontos amarelos) e a média da concentração de  $CO_2$  em função da estação do ano (linha vermelha). O intuito da análise é identificar as direções com maiores concentrações de dióxido de carbono afim de eliminá-las do cálculo da concentração de fundo. As direções com maiores concentrações (arcos descritos no sentido horário) são:

- verão direções sul-sudeste (SSE) até oeste (O);
- outono direções sul-sudeste (SSE) até oeste-sudoeste (OSO);
- inverno direções sul (S) até oeste (O);
- primavera direções sul-sudoeste (SSO) até leste (E).



Figura 5.29: Direções com alta concentração de  $CO_2$  em vermelho para o Pico do Jaraguá.

O critério utilizado foi verificar se a concentração de dióxido de carbono em uma dada direção é maior que a média da estação do ano. Os valores superiores foram descartados. A figura 5.29 torna visual o descrito anteriormente.

Dentre as quatro estações do ano, a primavera é a que apresenta um padrão diferente. Uma das hipóteses levantadas é a ocorrência de queimadas. Dados do "Programa Queimadas" do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais mostram que os meses de julho, agosto, setembro e outubro são os meses com maior média histórica de focos de queimadas no estado de São Paulo. Em especial, os anos entre 2019 e 2021, o mês de setembro foi recordista com 4789 focos de incêndios detectados neste estado (IPEN, 2022). Assim, a maior incidência de queimadas no estado de São Paulo nesse período pode ser uma explicação para o altas concentrações em diversas direções na primavera.

Após a análise da direção do vento, estudou-se a velocidade do vento. Para isso, converteu-se a velocidade do vento para valores da escala de Beafourt (tabela 5.5) e calculou-se as médias para as quatro estações do ano (tabela 5.5.2).

Escala	Designação	Velocidade [m/s]	
0	Calmo	menor que $0,3$	
1	Aragem	0,3 a 1,5	
2	Brisa leve	1,5 a 3,3	
3	Brisa fraca	3,3 a 5,4	
4	Brisa moderada	5,4 a $7,9$	
5	Brisa forte	$7,9 \ a \ 10,7$	
6	Vento fresco	$10,7 a \ 13,8$	
7	Vento forte	maior que $13,8$	

Tabela 5.5 - Escala de Beaufort.

Tabela 5.6 - Média da concentração de  $CO_2$  [ppm] pela escala Beaufort e estação do ano para o Pico do Jaraguá.

escala beaufort	verão	outono	inverno	primavera	número de medições	
0	421,1	416,7	417,7	426		menor que 20
1	418,5	417,2	418,8	422,4		entre 20 e 80
2	417,3	415,2	416,2	420,9		entre 80 e 140
3	420,5	416,8	413,3	421,9		entre 140 e 500
4	-	-	417,2	417,6		entre 500 e 1000
6	-	-	-	423,8		maior que 1000

Da análise dos resultados apresentados na tabela 5.5.2, percebe-se que a maioria dos dados se concentram na escala 1 e 2 (região verde escura). Nota-se também que a média de concentração se reduz da escala 1 para a escala 2 nas quatro estações do ano, seguindo a hipótese que ventos mais intensos favorecem a dispersão dos gases. Dito isto, adotou-se eliminar os dados das escalas 0 e 1 conforme feito em Fang et al. (2014).

Com relação a quantidade de dados que atendem aos critérios, tem-se:

- 30,1% dos dados atenderam ao critério da escala de Beaufort (maiores que escala 1);
- 33,7% dos atenderam ao critério da direção do vento;
- 12,1% dos dados atenderam ambos os critérios.

A figura 5.30 exibe os pontos medidos (em preto), os pontos que atenderam aos dois critérios meteorológicos - considerados concentração de fundo (em vermelho) - e a curva suavizada através da técnica CCGCRV (em azul).



*Figura 5.30*: Série temporal de todos os dados (em preto), dos dados filtrados pelo método meteorológico - considerados concentração de fundo (em vermelho) e da curva suavizada através da técnica CCGCRV (em azul) para o Pico do Jaraguá.

Analisando a figura 5.30, percebe-se pontos em vermelho com altas concentrações e com uma maior variabilidade da curva suavizada (em relação ao método estatístico). Esses dois pontos são indícios de que a estimativas da concentração de fundo pode conter erros. Entre os motivos levantados, põem-se em dúvida se a utilização da escala de Beaufort é a melhor abordagem para classificar em função da velocidade do vento. Nota-se da tabela 5.5.2 que a maioria dos dados se concentraram na escala 1 ou 2 e quase não há dados na escala 3. Sugere-se que uma outra forma de dividir os dados seja adotada afim de melhor caracteriza-lo. Com o intuito de compreender a dispersão da concentração de  $CO_2$ , elaborou-se a figura 5.31.



*Figura 5.31:* Gráfico de dispersão da concentração de  $CO_2$  pela velocidade do vento para o Pico do Jaraguá.

Nota-se que a escala 2 de Beaufort (1,5 m/s até 3,3 m/s) engloba uma grande faixa que possivelmente contém emissões locais. Percebe-se também que conforme a velocidade do vento aumenta, há uma convergência da concentração de dióxido de carbono em torno de um valor. Sugerindo que esse valor, cerca de 417 ppm, seja uma boa aproximação da concentração de fundo para o período de 2019 até 2021 (Massen e Beck, 2011).

Como continuação deste trabalho, sugere-se que uma outra divisão da velocidade do vento seja adotada afim de verificar melhora nos resultados.

#### 5.5.3 Estação de concentração de fundo urbana

Este capítulo tem como objetivo utilizar os resultados obtidos anteriormente para quantificar a contribuição urbana da cidade de São Paulo sobre a região do Pico do Jaraguá. Como explicado no capítulo 4.3, o Pico do Jaraguá foi escolhido por apresentar características mais favoráveis a concentração de fundo. Assim, a principal hipótese a ser validada é se a estação do Pico do Jaraguá pode ser utilizada como estação de concentração de fundo urbana.

O excesso de dióxido de carbono atmosférico pode ser definido com a diferença entre a concentração observada e a concentração de fundo regional (Verhulst et al., 2017).

 $C_{excesso} = C_{observada} - C_{concentracão-de-fundo}$ 

Baseado nos resultados anteriores, optou-se pelo método do filtro estatístico para calcular as médias da concentração de fundo e compara-las com as observadas.

Para o cálculo da média foi utilizado os dados em vermelho da figura 5.26. Para um número de medições horárias inferior a oito em um dado intervalo de tempo, a média é descartada. Além da média, o desvio padrão, a contagem de dados e o intervalo de confiança foram calculados mensalmente e anualmente. O intervalo de confiança de 95% foi calculado através da técnica de reamostragem bootstrap. Resultados completos são apresentados no anexo C.

As figuras 5.32 e 5.33 exibem as médias anuais e mensais, respectivamente.



Figura 5.32: À esquerda, gráfico das médias anuais da concentração observada e de fundo (filtro estatístico) para o Pico do Jaraguá. Intervalo de confiança de 95%. À direita, tabela das médias, desvios padrões e contagens de medições.

Os resultados anuais mostram que a concentração observada é maior que a concentração de fundo. Em média, 3,9 ppm maior - sendo a menor diferença ocorrida no ano de 2020 (3,5 ppm) e a maior ocorrida em 2019 (4,3 ppm). A quantidade de horas da concentração observada é muito superior a da concentração de fundo, isto se deve a técnica de filtragem que exclui medição que não atendem aos critérios. Por sua vez, o desvio padrão é menor na concentração de fundo, resultado esperado visto que a técnica de filtragem busca reduzir a variabilidade das medições. Ambas concentrações anuais aumentaram com o tempo a uma taxa parecida. A concentração de fundo aumentou 2,8 ppm/ano enquanto a concentração observada aumentou 2,5 ppm/ano. Estes valores são próximos a taxa de aumento global de 2,5 ppm/ano no mesmo período (NOAA, 2022).



*Figura 5.33*: Gráfico das médias mensais da concentração de  $CO_2$  observada e de fundo (filtro estatístico) para o Pico do Jaraguá. Intervalo de confiança de 95% (reamostragem bootstrap). Dados completos no anexo C.1

A figura 5.33 mostra as médias mensais da concentração de fundo (linha azulada) abaixo das médias mensais da concentração observada (linha alaranja). A diferença entre as duas linhas varia entre os meses. A diferença média é de 4,1 ppm, sendo o valor mínimo de 0,5 ppm e o máximo de 7,0 ppm. O intervalo de confiança da concentração de fundo é maior em alguns meses como abril e dezembro de 2019 ou janeiro e fevereiro de 2020, isto se deve em parte à menor quantidade de horas válidas nesses meses.

Destaca-se que a diferença mínima ocorreu em abril de 2020, primeiro mês completo de quarentena no Brasil devido a pandemia de COVID-19. Neste mês há a sobreposição do intervalo de confiança das duas medições. Para comparação, abril de 2020 foi o mês que apresentou maior redução de número de acidentes não fatais no trânsito paulistano versus 2019, queda de 39% (Infosiga-SP, 2022). Yadav et al. (2021) exibe resultado similar: redução da concentração de CO<sub>2</sub> nas cidades de Los Angeles e Washington DC durante os 3 primeiros meses da quarentena.

Os três meses que apresentaram menor diferença entre a concentração observada e a concentração de fundo foram: abril-2020 (0,5 ppm), maio-2020 (2,3 ppm) e junho-2020

(2,3 ppm). Comparando novamente com os dados de acidentes não fatais (Infosiga-SP, 2022), esses foram os três meses que apresentaram maior redução versus 2019: abril-2020 (-39%), maio-2020 (-28%) e junho-2020 (-20%). Isto gera fortes indícios de que a redução de circulação de veículos ocasionada pela pandemia impactou diretamente a redução da concentração de CO<sub>2</sub>, aproximando-se da concentração de fundo.

A curva da concentração de fundo também mostra que os meses de setembro e outubro possuem as maiores concentrações anuais. Levanta-se a hipótese que o aumento de concentração nesses períodos possa estar relacionado às intensas queimadas que aumentariam a concentração regional e/ou com a difusão global das altas concentrações de  $CO_2$  no inverno do hemisfério Norte (Pales e Keeling, 1965).

Além das médias mensais e anuais, analisou-se as médias em função da hora do dia. A figura 5.34 exibe os resultados.



*Figura 5.34:* Gráfico das médias em função das horas do dia da concentração de  $CO_2$  observada e de fundo (filtro estatístico) para o Pico do Jaraguá. Intervalo de confiança de 95% (reamostragem bootstrap). Dados completos no anexo C.4

Comparando-se a curva alaranjada com a azulada, percebe-se que no período noturno a concentração observada é maior que a concentração de fundo, diferença de aproximadamente 5,5 ppm. Nota-se também que durante o período diurno as duas curvas se aproximam. Esta redução da concentração está provavelmente relacionada ao processo de fotossíntese da vegetação que absorve  $CO_2$  da atmosfera e ao aumento da altura da camada limite planetária que provoca dispersão do  $CO_2$ .

Estima-se também a influência da vegetação e do aumento da camada limite planetária

na concentração atmosférica de  $CO_2$ . Através da figura 5.34, calcula-se que a diferença entre maior e menor concentração de fundo diária é de 6,9 ppm enquanto a observada é de 12,0 ppm, ou seja, a amplitude teórica de uma atmosfera sem influência humana seria menor.

A figura 5.35 mostra a diferença absoluta entre a concentração observada e concentração de fundo, denominada concentração de excesso. Analisando o excesso horário, há uma grande redução entre 8 e 9 horas e um aumento gradual a partir das 15h. Destaca-se que a faixa entre 10h e 14h apresenta valores de concentração de excesso abaixo de 1 ppm, sendo o período em que a concentração observada mais se aproxima da concentração de fundo naturalmente. A faixa das 9h até as 17h apresenta valores iguais ou inferiores a 2,5 ppm. Os maiores valores de excesso ocorrem a partir das 20h até a meia noite, atingindo 7,1 ppm. No período da madrugada, o valor de excesso é de aproximadamente 5 ppm, atingindo um pico de 5,8 ppm às 7h da manhã.



Figura 5.35: Diferença das médias observadas e das médias de concentração de fundo de  $CO_2$  (excesso) em função das horas para o Pico do Jaraguá. Dados completos no anexo C.4

Assim, para a região do Pico do Jaraguá, uma forma simples de identificar a concentração de fundo regional diurna é analisando valores médios entre 10h e 14h. Levanta-se a hipótese que nesse período a atmosfera esteja mais misturada.

Finalmente, os resultados indicam que a estação do Pico do Jaraguá possui um excesso médio de dióxido de carbono de aproximadamente 4 ppm (mensal e anual) e que as emissões urbanas afetam a estação principalmente no período noturno. Em vista que esse excesso médio é relativamente pequeno e que no período diurno as diferenças são pequenas, concluise que a estação do Pico do Jaraguá pode ser utilizada como estação de concentração de

fundo urbana para a cidade de São Paulo.

Capítulo 5. Resultados

Capítulo

6

## Conclusões

Este trabalho é um dos primeiros estudos sobre a varição temporal e espacial da concentração de dióxido de carbono atmosférico na cidade de São Paulo através de medidas contínuas. Os dados utilizados são provenientes de medições experimentais que, assim como esta tese, estão inseridos no contexto do projeto temático da FAPESP: "Área Metropolitana de São Paulo: abordagem integrada mudanças climáticas e qualidade do ar, METROCLIMA MASP" - processo 2016/18438-0.

Este projeto teve como objetivos: analisar o comportamento do dióxido de carbono na atmosfera paulistana e realizar uma primeira estimativa da concentração de fundo para a região. Para alcança-los, estudou-se quatro pontos de medição na cidade de São Paulo: Pico do Jaraguá (-23,46; -46,77), IAG-USP (-23,56; -46,73), UNICID (-23,54; -46,56) e ICESP (-23,56; -46,67).

Desta forma, desenvolveu-se um fluxo de tratamento dos dados medidos em parceria com o Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt do IAG-USP). O préprocessamento das medições consiste na validação e agrupamento, sendo essencial para padronização e confiabilidade dos dados. O resultado final dessa etapa é a obtenção dos dados horários válidos usados para comparar as quatro localidades de medição.

A primeira análise dos dados teve o intuito de obter uma visão abrangente do comportamento da concentração de  $CO_2$ . Esta análise foi feita sob três óticas: anual, mensal e horária.

Na perspectiva anual, as estações mais urbanas (IAG-USP, UNICID e ICESP) apresentaram maiores médias que a estação do Pico do Jaraguá, indicando provável maior interferência das fontes de  $CO_2$  da cidade de São Paulo. Sendo esse resultado reforçado pela distribuição lognormal mais assimétrica para esses pontos de medição, sugerindo maior influência de fontes locais urbanas. Entretanto, as estações mais elevadas (Pico do Jaraguá e ICESP) possuem menor dispersão, levantando a hipótese que estações mais afastadas da superfície estão menos sujeitas a influência de fontes pontuais localizadas.

A taxa de aumento anual da concentração de dióxido de carbono foi calculada para a estação do Pico do Jaraguá para o período de 2019 a 2021. Obteve-se um valor de 2,5 ppm/ano, valor idêntico à taxa de aumento global reportado pelo NOAA (NOAA, 2022).

Na perspectiva mensal, percebeu-se que a sazonalidade influencia de forma diferente as quatro localidades. Observou-se maior proximidade dos resultados entre os pontos de medição na primavera e verão, no outono e inverno as estações urbanas apresentaram concentrações superiores as do Pico do Jaraguá. Esse resultado indica que nas estações do ano mais frias deve haver maior excesso de CO<sub>2</sub>.

Na perspectiva horária, percebeu-se uma redução da concentração no período diurno, as principais explicações para esse fenômeno envolvem a absorção de  $CO_2$  pela vegetação e a diluição gerada pelo aumento da camada limite. Ainda durante o período diurno, nota-se um comportamento muito parecido entre as estações do Pico do Jaraguá e do IAG-USP, as duas regiões com maior vegetação nos arredores. As estações UNICID e ICESP apresentaram nítida elevação da concentração entre as 6h e 9h, sugerindo forte influência do tráfego veicular. Os patamares médios noturnos estão no intervalo de 422 ppm até 433 ppm.

Uma análise da correlação de Pearson entre as estações de medição também foi realizada. Os resultados indicam que as maiores correlações são entre as estações urbanas e que há uma baixa correlação entre estações urbanas e a estação do Pico do Jaraguá. Em outras palavras, o comportamento da estação do Pico do Jaraguá é diferente dos outros pontos de medição mais urbanos. O comportamento entre as estações urbanas e a do Pico do Jaraguá se aproximam durante a primavera e verão, principalmente durante o dia.

Uma outra análise no domínio da frequência foi realizada. Através da Transformada Rápida de Fourier identificou-se dois ciclos predominantes para as concentrações de CO<sub>2</sub>: 24 horas e 12 horas. Esses ciclos estão provavelmente ligados a fatores naturais como respiração e fotossíntese da vegetação e altura da camada limite; e a fatores antrópicos como o tráfego veicular e atividades industriais.

Por fim, as últimas análises se direcionaram para realizar uma estimativa da concentração de fundo para a cidade de São Paulo. Para isso, aplicou-se os métodos de filtragem estatístico e meteorológico sobre os dados da estação do Pico do Jaraguá.

O método de filtragem estatístico utilizou três critérios para garantir a baixa variabilidade dos dados. Do total das medições do Pico do Jaraguá, apenas 7,4% atenderam aos requisitos. Os dados que atenderam aos requisitos são considerados concentrações de fundo e sobre eles aplicou-se uma técnica de suavização de curva afim de obter o comportamento do  $CO_2$  no decorrer dos anos. Os critérios aplicados eliminaram muitas medições, em especial os dados do verão que possuem maior variabilidade (tanto no desvio padrão de uma hora quanto na variação de hora para hora). Sugere-se para futuros trabalhos adotar parâmetros com maiores valores de concentração ou parâmetros que variam em função das estações do ano.

O método de filtragem meteorológica utilizou a velocidade e direção do vento para eliminar medições com provável influência de fontes locais. Do total das medições do Pico do Jaraguá, apenas 12,1% atenderam aos requisitos. Os dados que atenderam aos requisitos são considerados concentrações de fundo e sobre eles aplicou-se uma técnica de suavização de curva como feito para a filtragem estatística. Como resultado, obteve-se que as direções sul, sudoeste e oeste possuem as maiores concentrações. As medições que atenderam ao filtro meteorológico possuem uma variabilidade muito superior a filtragem estatística, indicando uma estimativa menos precisa. Entre os motivos levantados, põemse em dúvida a utilização da escala de Beaufort, sugere-se adotar uma classificação da velocidade do vento com intervalos menores. Finalmente, estima-se pela velocidade do vento um valor de concentração de fundo de aproximadamente 417 ppm entre 2019 e 2021.

Devido ao melhor desempenho do filtro estatístico, utilizou-se essa técnica para avaliar o impacto da cidade de São Paulo sobre a estação do Pico do Jaraguá. Para isso calculou-se o excesso de  $CO_2$  através da subtração da concentração medida pela concentração de fundo estimada. Os resultados mostram que o excesso médio de  $CO_2$  é de aproximadamente 4 ppm (mensal e anual), sendo o excesso mensal máximo de 7 ppm. Já o excesso em função das horas é pequeno durante o dia e menor que 1 ppm entre 10h e 14h. A noite o excesso de  $CO_2$  é maior com valores de 4,5 até 7 ppm de diferença.

O período de quarentena também afetou como a cidade influencia o Pico do Jaraguá. Os três primeiros meses de quarentena apresentaram os menores excessos de concentração de  $CO_2$ , sendo que o primeiro mês (abril de 2022) foi o único momento em que o excesso foi nulo - sobreposição do intervalo de confiança. Esse resultado é um forte indício que a restrição de pessoas neste período diminuiu a emissão antrópica (principalmente veicular) diminuindo a influência da cidade sobre o Pico do Jaraguá.

Portanto, o excesso de  $CO_2$  médio é relativamente pequeno na estação do Pico do Jaraguá. Assim, conclui-se que a estação do Pico do Jaraguá pode ser utilizada como estação de concentração de fundo urbana para a cidade de São Paulo.

Dentro do contexto do projeto Metroclima e considerando seus objetivos, sugere-se como continuação deste trabalho:

- aperfeiçoar as estimativas da concentração de fundo, com a exploração de novas técnicas e o aperfeiçoamento das apresentadas;
- avaliar a influência da cidade de São Paulo sobre a atmosfera. Recomenda-se comparar os resultados de uma estação de medição central urbana com a concentração de fundo estimada (Miles et al., 2021);
- estudar a camada limite na cidade de São Paulo e como esta influencia na dispersão dos gases atmosféricos;
- estudar as emissões biogênicas e como influenciam a concentração atmosférica;
- realizar um mapeamento das principais fontes da região metropolitana de São Paulo.

## Referências Bibliográficas

- Ashrafi K., Hoshyaripour G. A., A Model to Determine Atmospheric Stability and its Correlation with CO Concentration, International Journal of Environmental and Ecological Engineering, 2008, vol. 2, p. 96
- Brailsford G., et al., 2012 16th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT-2011)
- Breón F. M., Broquet G., Puygrenier V., Chevallier F., Xueref-Remy I., Ramonet M., Dieudonné E., Lopez M., Schmidt M., Perrussel O., Ciais P., An attempt at estimating Paris area CO2 emissions from atmospheric concentration measurements, Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, vol. 15, p. 1707
- CETESB, 2011. Inventário de emissões antrópicas de gases de efeito estufa diretos e indiretos do estado de São Paulo: comunicação estadual
- CETESB, 2022 Companhia Ambiental do Estado de São Paulo Qualidade do Ar Qualar. Acesso em: 26/04/2022. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/ar/qualar/.
- Ciais P., Sabine C., Bala G., Bopp L., Brovkin V., Canadell J., Chhabra A., DeFries R., Galloway J., Heimann M., et al., 2014 in , Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press pp 465–570
- Copernicus A. M. S., , 2019. Carbon dioxide levels are rising: is it really that simple? Acesso em: 28/02/2022. Disponível em: https://atmosphere.copernicus.eu/carbon-dioxide-levels-are-rising-it-really-simple.

- EEA., 2022 EEA Glossary. Acesso em: 28/02/2022. Disponível em European Environment Agency: https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eea-glossary.
- Erickson III D., Rasch P., Tans P., Friedlingstein P., Ciais P., Maier-Reimer E., Six K., Fischer C., Walters S., The seasonal cycle of atmospheric CO2: A study based on the NCAR Community Climate Model (CCM2), Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996, vol. 101, p. 15079
- Fang S., Tans P., Steinbacher M., Zhou L., Luan T., Comparison of the regional CO 2 mole fraction filtering approaches at a WMO/GAW regional station in China, Atmospheric Measurement Techniques, 2015, vol. 8, p. 5301
- Fang S., Zhou L., Tans P., Ciais P., Steinbacher M., Xu L., Luan T., In situ measurement of atmospheric CO 2 at the four WMO/GAW stations in China, Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, vol. 14, p. 2541
- Freitas H. C. d., A influência dos transportes advectivos na estimatitiva do balanço de CO2 do ecossistema: um estudo de caso para a mata atlântica com uso de técnicas micrometeorológicas, Universidade de São Paulo, 2012, Tese de Doutorado
- Gao S., Cong Z., Yu H., Sun Y., Mao J., Zhang H., Ma Z., Azzi M., Yang W., Jiang Y., et al., Estimation of background concentration of PM in Beijing using a statistical integrated approach, Atmospheric Pollution Research, 2019, vol. 10, p. 858
- Gillis J., A scientist, his work and a climate reckoning, The New York Times, 2010, vol. 21
- Giostra U., Furlani F., Arduini J., Cava D., Manning A., O'Doherty S., Reimann S., Maione M., The determination of a "regional" atmospheric background mixing ratio for anthropogenic greenhouse gases: A comparison of two independent methods, Atmospheric environment, 2011, vol. 45, p. 7396
- Hazan L., Tarniewicz J., Ramonet M., Laurent O., Abbaris A., Automatic processing of atmospheric CO2 and CH4 mole fractions at the ICOS Atmosphere Thematic Centre, Atmospheric Measurement Techniques, 2016, vol. 9, p. 4719
- Ibarra-Espinosa S., Ynoue R., O'Sullivan S., Pebesma E., Andrade M. d. F., Osses M., VEIN v0. 2.2: An R package for bottom-up vehicular emissions inventories, Geoscientific Model Development, 2018, vol. 11, p. 2209

- IBGE, 2015 Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios (PNAD). Acesso em: 28/02/2022. Disponível em: https://educa.ibge.gov.br/jovens/ conheca-o-brasil/populacao/18313-populacao-rural-e-urbana.html.
- IBGE, 2020 Frota de veículos Cidade de São Paulo. Acesso em: 28/02/2022. Disponível em: https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-paulo/pesquisa/22/28120.
- IBGE, 2021 Panorama cidades. Acesso em: 28/02/2022. Disponível em: https:// cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-paulo/panorama.
- Infosiga-SP, 2022 Governo do Estado de São Paulo Quantidade de Acidentes Não Fatais - Mês a Mês . Acesso em: 20/04/2022. Disponível em: http://www.respeitoavida. sp.gov.br/relatorios/.
- Instituto Ekos Brasil, 2013 Inventário de emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa do município de São Paulo de 2003 a 2009 com atualização para 2010 e 2011 nos setores energia e resíduos
- IPCC Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013, 1535
- IPEN, 2022. Programa Queimadas. Acesso em: 13/04/2022. Disponível em: https:// queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal-static/estatisticas\_estados/.
- JPL NASA, 2008. AIRS Atmospheric Infrared Sounder. Acesso em: 28/02/2022. Disponível em: https://airs.jpl.nasa.gov/news/111/ a-brief-history-of-carbon-dioxide-measurements/.
- JPL NASA, 2021. Megacities Carbon Project Acesso em: 28/02/2022. Disponível em: https://science.jpl.nasa.gov/projects/megacities-carbon-project/.
- Liu S., Fang S., Liang M., Ma Q., Feng Z., Study on CO data filtering approaches based on observations at two background stations in China, Science of the Total Environment, 2019, vol. 691, p. 675

- Massen F., Beck E.-G., 2011 in , The Economic, Social and Political Elements of Climate Change. Springer pp 509–522
- Megapoli, 2009. Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation. Acesso em: 28/02/2022. Disponível em: http://megapoli.info/.
- Miles N. L., Davis K. J., Richardson S. J., Lauvaux T., Martins D. K., Deng A., Balashov N., Gurney K. R., Liang J., Roest G., et al., The influence of near-field fluxes on seasonal carbon dioxide enhancements: results from the Indianapolis Flux Experiment (INFLUX), Carbon Balance and Management, 2021, vol. 16, p. 1
- NOAA, 2012 Curve Fitting Methods. Acesso em: 06/04/2022. Disponível em: https://gml.noaa.gov/ccgg/mbl/crvfit/index.html.
- NOAA, 2021.a Global Monitoring Laboratory. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Full Record. Acesso em: 28/02/2022. Disponível em: https://gml.noaa.gov/ccgg/ trends/.
- NOAA, 2021.b Global Monitoring Laboratory. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Growth Rate. Acesso em: 28/02/2022. Disponível em: https://gml.noaa.gov/ccgg/ trends/gr.html.
- NOAA, 2022 Annual mean global growth rate of CO2. Acesso em: 06/04/2022. Disponível em: https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/gl\_gr.html.
- Observatóio do Clima, 2019 Sistema de Estimativa de Emissão de Gases do Efeito Estufa
- Pales J. C., Keeling C. D., The concentration of atmospheric carbon dioxide in Hawaii, Journal of Geophysical Research, 1965, vol. 70, p. 6053
- Pu J.-J., Xu H.-H., He J., Fang S.-X., Zhou L.-X., Estimation of regional background concentration of CO2 at Lin'an Station in Yangtze River Delta, China, Atmospheric Environment, 2014, vol. 94, p. 402
- Reimann S., Schaub D., Stemmler K., Folini D., Hill M., Hofer P., Buchmann B., SimmondsP. G., Greally B. R., O'Doherty S., Halogenated greenhouse gases at the Swiss HighAlpine Site of Jungfraujoch (3580 m asl): Continuous measurements and their use for

regional European source allocation, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004, vol. 109

- Rella C., Accurate greenhouse gas measurements in humid gas streams using the Picarro G1301 carbon dioxide/methane/water vapor gas analyzer, White paper, Picarro Inc, Sunnyvale, CA, USA, 2010
- Ruckstuhl A. F., Henne S., Reimann S., Steinbacher M., Vollmer M. K., O'Doherty S., Buchmann B., Hueglin C., Robust extraction of baseline signal of atmospheric trace species using local regression, Atmospheric Measurement Techniques, 2012, vol. 5, p. 2613
- Tchepel O., Borrego C., Frequency analysis of air quality time series for traffic related pollutants, Journal of Environmental Monitoring, 2010, vol. 12, p. 544
- Tchepel O., Costa A. M., Martins H., Ferreira J., Monteiro A., Miranda A. I., Borrego C., Determination of background concentrations for air quality models using spectral analysis and filtering of monitoring data, Atmospheric Environment, 2010, vol. 44, p. 106
- Thoning K. W., Tans P. P., Komhyr W. D., Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory: 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974–1985, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1989, vol. 94, p. 8549
- Thoning et al., 2018 CCG Python Curve Filtering documentation. Acesso em: 06/04/2022. Disponível em: https://gml.noaa.gov/aftp/user/thoning/ccgcrv/ccgfilt.pdf.
- Tsutsumi Y., Mori K., Ikegami M., Tashiro T., Tsuboi K., Long-term trends of greenhouse gases in regional and background events observed during 1998–2004 at Yonagunijima located to the east of the Asian continent, Atmospheric Environment, 2006, vol. 40, p. 5868
- Tukey J. W., et al., Exploratory data analysis. vol. 2, Reading, MA, 1977
- Verhulst K. R., Karion A., Kim J., Salameh P. K., Keeling R. F., Newman S., Miller J., Sloop C., Pongetti T., Rao P., Wong C., Hopkins F. M., Yadav V., Weiss R. F., Duren R. M., Miller C. E., Carbon dioxide and methane measurements from the Los Angeles

Megacity Carbon Project - Part 1: Calibration, urban enhancements, and uncertainty estimates, Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, vol. 17, p. 8313

- Wang Y., Munger J. W., Xu S., McElroy M. B., Hao J., Nielsen C. P., Ma H., CO2 and its correlation with CO at a rural site near Beijing: Implications for combustion efficiency in China, Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, vol. 10, p. 8881
- Yadav V., Ghosh S., Mueller K., Karion A., Roest G., Gourdji S. M., Lopez-Coto I., Gurney K. R., Parazoo N., Verhulst K. R., et al., The impact of COVID-19 on CO2 emissions in the Los Angeles and Washington DC/Baltimore metropolitan areas, Geophysical research letters, 2021, vol. 48, p. e2021GL092744
- Zhang J., Song X.-h., Air Pollution in Southern Hebei Meteorological Diffusion Condition Analysis, Hubei Agricultural Sciences, 2017

Apêndice

Apêndice A

# Estações de medição

As figuras A.1, A.2, A.3 e A.4 exibem imagens das quatro instalações de medição de  $CO_2$  usadas nesse trabalho para a cidade de São Paulo.



 $Figura \ A.1:$ Imagens da estação de medição do Pico do Jaraguá



 $Figura \ A.2:$ Imagens da estação de medição do IAG-USP



 $Figura \ A.3:$ Imagens da estação de medição UNICID



Figura A.4: Imagens da estação de medição ICESP
Apêndice B\_\_\_\_\_

## Valores de concentrações medidas

A tabela B.1 exibe as médias e desvio padrão mensais da concentração de dióxido de carbono para as quatro estação de medição na cidade de São Pulo utilizadas neste trabalho.

	JARAGUÁ			IAG-USP		UNICID			ICESP			
	( ))			( 11			( );			( );		
mês	média	DP []	contagem	média	DP []	contag.	média	DP	contag.	média	DP	contag.
	[ppm]	[ppm]	[noras]	[ppm]	[ppm]	[noras]	[ppm]	[ppm]	[noras]	[ppm]	[ppm]	
jan-19	415,5	11,1	507	-	-	0	-	-	0	-	-	0
Iev-19	410,	10,3	008 749	-	-	0	-	-	0	-	-	0
mar-19	410,4	10,	743	-	-	0	-	-	0	-	-	0
abr-19	410,7	9,5	742	-	-	0	-	-	0	-	-	0
mai-19	417,3	9,1	(43 600	-	-	0	-	-	0	-	-	0
jun-19	415,2	8,0 6 0	090	-	-	0	-	-	0	-	-	0
Jul-19	414,2	6,9 C.C	744	-	-	0	-	-	0	-	-	0
ago-19	414,4	6,6 C 7	721	-	-	0	-	-	0	-	-	0
set-19	418,4	0,7 11 4	720 667	-	-	0	-	-	0	-	-	0
out-19	421,3	11,4	007	-	-	0	-	-	0	-	-	0
100-19	419,	7,9	639 700	-	-	0	-	-	0	-	-	0
dez-19	419,	9,4	700 COD	-	-	0	422,	8, 10.7	275	-	-	0
jan-20	416,4	8,7	692 501	-	-	0	431,9	18,7	(3)	-	-	0
iev-20	418,7	9,4	591	-	-	0	429,9	17,1	043 709	-	-	0
mar-20	417,8	8,3	643	432,1	12,3	29	426,4	18,4	703	-	-	0
abr-20	413,7	6,2	662	424,5	18,	557	429,2	13,2	504	-	-	0
mai-20	414,	6,4	744	427,3	21,3	730	430,2	19,7	742	-	-	0
jun-20	416,2	6,5	620	433,2	28,8	512	444,4	27,8	718	-	-	0
jul-20	417,1	6,3	738	427,4	20,1	711	427,6	15,8	742	-	-	0
ago-20	419,6	7,7	734	427,	19,5	739	426,4	15,9	737	426,5	10,2	418
set-20	420,4	6,5	717	423,1	10,8	125	430,2	23,2	606	425,5	8,3	216
out-20	421,5	9,3	498	427,5	22,2	744	426,2	16,1	678	426,9	11,8	567
nov-20	421,2	8,3	618	422,3	13,6	720	422,6	10,1	720	423,	9,3	621
dez-20	421,9	9,4	221	422,5	14,	741	421,8	$9,\!6$	737	421,	10,	335
jan-21	-	-	0	423,7	16,4	719	422,4	11,5	742	422,	8,2	587
fev-21	-	-	0	425,5	$16,\!6$	669	423,8	10,3	671	422,5	$9,\!6$	270
mar-21	422,6	8,9	416	427,3	17,1	744	425,6	$11,\!6$	568	423,6	$^{8,3}$	560
abr-21	417,8	$^{6,6}$	711	418,6	12,4	720	417,7	$7,\!4$	638	419,	5,7	685
mai-21	418,7	$7,\!4$	659	434,5	27,	472	429,5	20,8	729	440,5	19,2	122
jun-21	422,8	7,	582	427,9	20,8	638	427,8	15,3	719	-	-	0
jul-21	420,5	$^{6,2}$	743	431,8	26,	744	430,7	$19,\!8$	679	425,	$^{8,3}$	513
ago-21	421,7	$^{5,7}$	731	434,	30,9	744	431,1	19,3	657	427,7	11,	444
set-21	426,9	9,	700	431,8	20,	720	431,4	16,1	688	-	-	0
out-21	426,3	$^{7,1}$	249	424,9	$12,\!5$	744	425,8	$^{9,7}$	740	-	-	0
nov-21	423,	$^{7,9}$	631	422,5	$14,\! 6$	720	422,6	$^{9,4}$	632	-	-	0
dez-21	422,3	8,	735	423,2	$14,\!4$	741	424,5	$11,\!4$	607	-	-	0

 Tabela B.1 - Tabela dos dados mensais das médias, desvio padrões (DP) e contagens para

 concentração de  $CO_2$  nas quatro estações na cidade de São Paulo . Tabela base para figura

 5.8.

 .
 .

 .
 .

Apêndice C.

## Valores do filtro estatístico

\_\_\_\_\_

Os principais agrupamentos temporais relativos ao filtro estatístico são exibidos nesta seção.



Figura C.1: Gráfico das médias por estação do ano da concentração de  $CO_2$  observada e de fundo (filtro estatístico) do Pico do Jaraguá. Intervalo de confiança de 95% (reamostragem bootstrap). Dados completos na tabela C.2

	c	oncentração de f (filtro estatístic	undo co)	co	excesso		
mês	média [ppm]	desvio padrão [ppm]	contagem [horas]	média [ppm]	desvio padrão [ppm]	contagem [horas]	diferença das médias [ppm]
jan-19	402,8	1,2	5	$415,\!5$	11,1	567	12,7
fev-19	409,7	$3,\!9$	5	416,	10,3	558	$^{6,2}$
mar-19	$413,\!6$	$^{5,5}$	37	$416,\!4$	10,	743	2,8
abr-19	413,	$5,\!6$	15	416,7	9,5	720	$^{3,7}$
mai-19	411,1	$^{5,4}$	22	$417,\!3$	$^{9,1}$	743	$^{6,2}$
jun-19	410,2	$^{4,5}$	42	$415,\!2$	$^{8,6}$	690	5,
jul-19	411,2	$3,\!3$	77	$414,\!2$	6,9	744	3,
ago-19	411,5	$^{3,2}$	142	$414,\!4$	$^{6,6}$	721	2,9
$\operatorname{set-19}$	415,2	$3,\!3$	95	$418,\!4$	6,7	720	$^{3,2}$
out-19	414,2	$^{3,4}$	68	$421,\!3$	$11,\!4$	667	7,
nov-19	414,5	$^{3,4}$	45	419,	7,9	639	$^{4,5}$
dez-19	412,3	5,7	17	419,	9,4	700	6,7
jan-20	$413,\!6$	6,7	12	416, 4	8,7	692	2,8
fev-20	412,1	5,7	9	418,7	9,4	591	$6,\!6$
mar-20	414,5	2,9	15	$417,\!8$	$^{8,3}$	643	$^{3,3}$
abr-20	413,2	5,2	53	413,7	$^{6,2}$	662	,5
mai-20	411,7	$^{4,6}$	106	414,	$^{6,4}$	744	$^{2,3}$
jun-20	$413,\!9$	$^{4,2}$	92	416,2	$^{6,5}$	620	$^{2,3}$
jul-20	414,4	$^{4,2}$	112	417,1	6,3	738	2,7
ago-20	414,8	$3,\!8$	101	$419,\! 6$	7,7	734	4,8
set-20	$416,\! 6$	$^{3,5}$	102	$420,\!4$	$^{6,5}$	717	$_{3,8}$
out-20	417,	3,7	35	$421,\!5$	9,3	498	$^{4,5}$
nov-20	416,3	$3,\!8$	23	$421,\!2$	$^{8,3}$	618	4,9
dez-20	417,7	$^{3,4}$	5	$421,\!9$	9,4	221	4,2
jan-21	-	-	-	-	-	-	-
fev-21	-	-	-	-	-	-	-
mar-21	409,	$,\!6$	3	$422,\!6$	$^{8,9}$	416	$13,\!6$
abr-21	414,4	$^{5,5}$	32	$417,\!8$	$^{6,6}$	711	3,4
mai-21	415,5	$^{4,6}$	37	418,7	$7,\!4$	659	$^{3,2}$
jun-21	417,	$3,\!3$	47	$422,\!8$	7,	582	$5,\!8$
jul-21	417,4	$^{3,4}$	91	420,5	$^{6,2}$	743	$^{3,1}$
ago-21	419,	$^{3,4}$	110	421,7	$^{5,7}$	731	2,7
set-21	420,8	$^{4,2}$	75	$426,\!9$	9,	700	6,1
out-21	422,	2,9	28	$426,\!3$	7,1	249	4,3
nov-21	418,5	$4,\!3$	49	423,	$7,\!9$	631	4,5
dez-21	416,4	4,8	24	$422,\!3$	8,	735	5,9

Tabela C.1 - Tabela dos dados mensais das médias, desvio padrões e contagens das concentrações de fundo (método estatístico) e das concentrações observadas do Pico do Jaraguá. Tabela base para figura 5.33.

	C	oncentração de f	undo	cc	excesso			
		(filtro estatistic	co)		-			
	média	desvio padrão	contagem [horas]	média d [ppm]	desvio padrão	contagem	diferença	
estações do ano	r 1				[mmma]	[horag]	das médias	
	[ppm]	[ppm]			[bbm]	[noras]	[ppm]	
2019-1-Verão	406,3	$^{4,6}$	10	415,7	10,7	1125	9,5	
2019-2-Outono	412,7	$^{5,5}$	74	416,8	$9,\!6$	2206	$^{4,1}$	
2019-3-Inverno	411,2	$^{3,5}$	261	414,6	7,4	2155	$^{3,4}$	
2019-4-Primavera	414,7	$^{3,4}$	208	419,5	9,	2026	4,8	
2020-1-Verão	412,7	$5,\!9$	38	418,	9,2	1983	$5,\!4$	
2020-2-Outono	412,4	4,8	174	415,1	7,3	2049	2,7	
2020-3-Inverno	414,4	4,1	305	417,7	7,	2092	$^{3,3}$	
2020-4-Primavera	$416,\! 6$	$^{3,6}$	160	421,	7,9	1833	$^{4,4}$	
2021-1-Verão	417,7	$^{3,4}$	5	421,9	9,4	221	4,2	
2021-2-Outono	414,7	5,	72	419,3	7,7	1786	$^{4,5}$	
2021-3-Inverno	418,1	$^{3,5}$	248	421,6	6,3	2056	$^{3,5}$	
2021-4-Primavera	420,3	$^{4,2}$	152	425,3	$^{8,5}$	1580	5,	
2022-1-Verão	416,4	4,8	24	422,3	8,	735	5,9	

Tabela C.2 - Tabela dos dados por estação do ano das médias, desvio padrões e contagens das concentrações de fundo (método estatístico) e das concentrações observadas do Pico do Jaraguá.

Tabela C.3 - Tabela dos dados anuais das médias, desvio padrões e contagens das concentrações de fundo (método estatístico) e das concentrações observadas do Pico do Jaraguá. Tabela base para figura 5.32.

	C	oncentração de f (filtro estatístic	undo co)	сс	excesso		
ano	média [ppm]	desvio padrão [ppm]	contagem [horas]	média [ppm]	desvio padrão [ppm]	contagem [horas]	diferença das médias [ppm]
2019	412,7	4,2	570	416,9	9,2	8212	4,3
2020	414,4	4,5	665	417,9	8,1	7478	$^{3,5}$
2021	418,2	$^{4,4}$	496	421,9	$7,\!9$	6157	$^{3,8}$

 $Tabela\ C.4$ - Tabela em função das horas das médias, desvio padrões e contagens das concentrações de fundo (método estatístico) e das concentrações observadas do Pico do Jaraguá. Tabela base para figura 5.34

	C	oncentração de f (filtro estatístic	undo co)	сс	excesso		
horas	média [ppm]	desvio padrão [ppm]	contagem [horas]	média desvio padrão [ppm] [ppm]		contagem [horas]	diferença das médias [ppm]
0	417,0	3,8	88	421,8	7,8	905	4,8
1	417,0	$^{3,6}$	89	421,5	$7,\!5$	906	$^{4,5}$
2	417,1	4,1	101	421,7	8,0	907	$^{4,6}$
3	417,2	3,7	98	421,5	$7,\!8$	905	4,3
4	$416,\!8$	$3,\!9$	104	421,9	$^{8,3}$	904	5,2
5	416,7	$3,\!9$	116	422,4	$^{8,2}$	902	$5,\!6$
6	416,7	$^{4,1}$	101	422,4	$^{8,1}$	903	5,7
7	$415,\!8$	$3,\!9$	83	421,7	8,0	901	$5,\!8$
8	415,7	$^{3,6}$	62	420,4	$7,\!6$	901	4,7
9	$416,\! 6$	$3,\!8$	34	418,6	$7,\!3$	905	1,9
10	$416,\! 6$	$^{5,2}$	26	416,1	$^{7,4}$	909	$0,\!5$
11	$414,\!4$	$^{5,5}$	25	413,4	6,9	914	1,0
12	412,7	4,8	38	411,8	$^{6,5}$	917	0,9
13	411,2	$^{3,5}$	61	411,1	$^{7,0}$	920	$^{0,2}$
14	410,4	$4,\!3$	119	411,0	$^{6,4}$	925	$0,\!6$
15	410,4	4,3	143	411,8	$7,\!3$	920	$1,\!5$
16	411,3	4,9	114	413,4	$^{7,0}$	916	$^{2,2}$
17	$413,\!6$	$^{5,1}$	36	416,1	$^{7,0}$	913	$^{2,5}$
18	415,2	$^{3,2}$	16	418,6	6,7	914	$^{3,4}$
19	416,1	$^{5,0}$	23	420,7	$7,\!5$	914	$^{4,5}$
20	415,1	4,9	46	422,3	$^{8,2}$	913	$^{7,1}$
21	$415,\!8$	$4,\!6$	68	422,9	$^{8,5}$	913	$^{7,1}$
22	416,3	$^{4,7}$	71	423,0	$_{9,0}$	913	6,7
23	416,4 4,3		69	422,5	8,4	909	$^{6,1}$