

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM METEOROLOGIA

BRUNO RAFAEL GUIMARÃES JATOBÁ

**VARIABILIDADE DA COLUNA TOTAL DE GASES (SO₂, NO₂, CH₄ E CO) SOBRE
REGIÕES METROPOLITANAS SUL-AMERICANAS**

MACEIÓ - AL

2020

BRUNO RAFAEL GUIMARÃES JATOBÁ

**VARIABILIDADE DA COLUNA TOTAL DE GASES (SO₂, NO₂, CH₄ E CO) SOBRE
REGIÕES METROPOLITANAS SUL-AMERICANAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Ciências Atmosféricas – ICAT da
Universidade Federal de Alagoas como
requisito parcial para obtenção do Título
de Mestre em Meteorologia

Área de concentração: Geociências
Orientador: Dr. Glauber Lopes Mariano

MACEIÓ - AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 - 1767

J39v Jatobá, Bruno Rafael Guimarães.
Validade da coluna total de gases (SO₂, NO₂, CH₄ e CO) sobre regiões metropolitanas sul-americanas / Bruno Rafael Guimarães Jatobá. – 2021.
95 f. : il.

Orientador: Glauber Lopes Mariano.
Dissertação (mestrado em Meteorologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Ciências Atmosféricas. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 87-95.

1. Sensoriamento remoto. 2. Regressão quantílica. 3. *Mann Kendall*. I. Título.

CDU: 551.508.95 (8)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM METEOROLOGIA

CERTIFICADO DE APRESENTAÇÃO

N.º de ordem: MET-UFAL-MS-172.

*“VARIABILIDADE DA COLUNA TOTAL DE GASES (SO₂, NO₂, CH₄ E CO)
SOBRE REGIÕES METROPOLITANAS SUL-AMERICANAS”*

BRUNO RAFAEL GUIMARÃES JATOBA

Dissertação submetida ao colegiado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia da Universidade Federal de Alagoas - UFAL, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Meteorologia.

Aprovado pela Banca Examinadora composta por:

Prof. Dr. Glauber Lopes Mariano
(Orientador)

Prof. Dr. Heliofábio Barros Gomes
(Membro Interno)

Profa. Dra. Ericka Voss Chagas Mariano
(Membro Externo)

Prof. Dr. Marcelo Felix Alonso
(Membro Externo)

Agosto/2020

Dedico a Deus, minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me sustentado ao longo dessa jornada, pelas bênçãos e seu favor na minha vida. A ti rendo louvores e gratidão por ter finalizado mais essa etapa da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Glauber Lopes Mariano pela confiança e persistência do início ao fim do mestrado bem como o compartilhamento de conhecimento ao longo da orientação.

À banca (Prof. Dra Ericka Voss Chagas Mariano, Prof. Dr. Heliofabio Barros Gomes e Prof. Dr. Marcelo Felix Alonso) que aceitou o desafio de avaliar o presente trabalho.

Ao corpo docente da Pós Graduação e coordenação do ICAT.

Aos colegas de turma (Alexsandra, Clovis Isac, Dagmer, Rodrigo e Sherlly) pelo companheirismo e amizade.

Aos amigos que tive o prazer de conhecer e compartilhar bons momentos desde a graduação até a presente data: Dhiogo Santiago, Jose Marcelo e Rodrigo Lins

Aos colegas pesquisadores do laboratório: Isabele, Diogo, Paulo Antunes

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de pesquisa durante o período vigente do mestrado (2018-2020).

Aos meus pais (Gracielle e Marcio), irmãs (Ester, Isis e Lais) e toda minha parentela por terem compreendido os momentos de ausência por vários momentos.

“Todo ser que respira louve o SENHOR. Aleluia!”

(BIBLIA, Salmos 150, 6)

RESUMO

A poluição atmosférica é uma problemática encarada diariamente em regiões onde há uma intensificação das emissões de poluentes e diretamente está relacionada com a redução da qualidade de vida humana, pelo aumento de casos de doenças respiratórias. Dentre as fontes dos principais gases emitidos, as de origem antropogênica são as que mais impactam em áreas metropolitanas através das atividades industriais e tráfego de veículos, onde se destacam os dióxidos de enxofre (SO_2) e nitrogênio (NO_2), metano (CH_4) e monóxido de carbono (CO). As regiões metropolitanas do presente estudo possuem características distintas (topografia, vegetação e clima) e os problemas da poluição são atribuídos às concentrações antropogênicas próximo a Camada Limite Planetária bem como em algumas regiões está inserida em localidades próximo a cadeias montanhosas (Regiões Metropolitanas de La Paz e Santiago-RMLP e RMS, respectivamente). O objetivo principal do presente trabalho é realizar análise das concentrações mensais da coluna total de poluentes sob cinco regiões metropolitanas sul-americanas através de sensores acoplados a satélites. A metodologia consiste na utilização dos métodos de análise interquartilica, que investigará as tendências mensais em três quantis, e Mann Kendall, para as tendências anuais e mensais, ao longo de 2005 a 2019. Os dados utilizados deste estudo foram obtidos diretamente dos sensores AIRS e OMI com diferentes resoluções espacial e temporal (CH_4 e CO – $1^\circ \times 1^\circ$ e 12h, NO_2 – $0,25^\circ \times 0,25^\circ$ e diária, SO_2 – $0,125^\circ \times 0,125^\circ$ e diária). Os resultados mostraram que para a análise interquartilica houve uma maior quantidade de tendências (negativas e positivas) sob valores máximos (Q90) e mínimos (Q10) nas concentrações mensais de CH_4 , CO e SO_2 , por fim no NO_2 foi detectada sazonalidade de crescimento (março a junho) e diminuição (julho a fevereiro) nas Regiões Metropolitanas de Buenos Aires, Santiago e São Paulo-RMBA, RMS e RMSP, respectivamente. Para o teste de Mann Kendall, os resultados indicaram que ocorreu redução das concentrações dos quatro poluentes nas cinco regiões metropolitanas (anuais e mensais) e o aumento de tendências de crescimento, em 90% dos dados, algumas regiões podem ser atribuídas podem ser influenciadas por uma presença de tendências negativas sob os valores extremos.

Palavras-chave: Sensores, Regressão Quantílica, Mann Kendall

ABSTRACT

Air pollution is a problem faced daily in regions where there is an intensification of pollutant emissions and is directly related to the reduction in the quality of human life, due to the increase in cases of respiratory diseases. Among the sources of the main gases emitted, those of anthropogenic origin are those that most impact in metropolitan areas through industrial activities and vehicle traffic where sulfur dioxide (SO₂) and nitrogen (NO₂), methane (CH₄) and carbon monoxide (CO) are highlighted. The metropolitan regions of the present study have different characteristics (topography, vegetation and climate) and the pollution problems are attributed to anthropogenic concentrations close to the Planetary Boundary Layer as well as in some regions it is inserted in locations close to mountain ranges (RMLP and RMS). The main objective of this work is to carry out analysis of the monthly concentrations of the total pollutant column under five metropolitan South American regions through sensors coupled to satellites. The methodology consists in the use of interquartile analysis methods, which will investigate monthly trends in three quantiles, and Mann Kendall, for annual and monthly trends, from 2005 to 2019. The data used in this study were obtained directly from AIRS sensors and OMI with different spatial and temporal resolutions (CH₄ and CO - 1 ° x 1 ° and 12h, NO₂ - 0.25 ° x 0.25 ° and daily, SO₂ - 0.125 ° x 0.125 and daily). The results showed that for the interquartile analysis there was a greater amount of trends (negative and positive) under maximum (Q90) and minimum (Q10) values in the monthly concentrations of CH₄, CO and SO₂, finally in NO₂ growth seasonality was detected (March to June) and decrease (July to February) in RMBA, RMS and RMSP. For the Mann Kendall test, the results indicated that there was a reduction in the concentrations of the four pollutants in the five metropolitan regions (annual and monthly) and an increase in growth trends, in 90% of the data, some regions can be attributed can be influenced by a presence of negative trends under extreme values.

Keywords: Sensors, Quantile Regression, Mann-Kendall

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Espectro das absorções de vários gases na atmosfera. Fonte: Adaptado de NUNES (2017).	21
Figura 2 - Principais fontes e sumidouros de compostos de enxofre (em Tg/ano). Fonte: Adaptado de WALLACE e HOBBS (2005).	26
Figura 3 - Principais fontes e sumidouros de compostos de nitrogênio na atmosfera (valores em Tg/ano). Fonte: Adaptado de WALLACE e HOBBS (2005).	29
Figura 4 - Fontes e sumidouros de carbono (valores em 10^9 T/ano). Fonte: Adaptado de LE QUÉRÉ et al. (2018)	34
Figura 5 – Localização da área de estudo.	38
Figura 6 - Área de estudo: América do Sul (a), Argentina (b) e RMBA (c)	41
Figura 7 - Sistemas sinóticos associados com a precipitação em Buenos Aires. Fonte: Adaptado de REBOITA et al. (2015).	42
Figura 8 - Área de estudo: América do Sul (a), Bolívia (b) e RMLP (c).	43
Figura 9 - Poluição na RMLP. Fonte: Adaptado de CONSTATINE (2014).	45
Figura 10 - Área de estudo: América do Sul (a), Rio Grande do Sul (b) e RMPA (c).	46
Figura 11 - Área de estudo: América do Sul (a), Chile (b) e RMS (c).	47
Figura 12 - Poluição na RMS. Fonte: Adaptado de REUTERS (2020)	48
Figura 13 - Topografia da RMS. Fonte: Adaptado de JATOBÁ et al. (2015)	48
Figura 14 - Área de estudo: América do Sul (a), Estado de São Paulo (b) e RMSP (c).	50
Figura 15 - Boxplot de dados mensais de SO_2 sobre as cinco regiões metropolitanas da América do Sul e tendência dos quantis superiores e médio. Tendências estatisticamente significantes são destacadas com asterisco.	58
Figura 16 - Boxplot de dados mensais de NO_2 sobre as cinco regiões metropolitanas da América do Sul e tendência dos quantis superiores e médio. Tendências estatisticamente significantes são destacadas com asterisco.	59
Figura 17 - Boxplot de dados mensais de CH_4 sobre as cinco regiões metropolitanas da América do Sul e tendência dos quantis superiores e médio. Tendências estatisticamente significantes são destacadas com asterisco.	60
Figura 18 - Boxplot de dados mensais de CO sobre as cinco regiões metropolitanas da América do Sul e tendência dos quantis superiores e médio. Tendências estatisticamente significantes são destacadas com asterisco.	61
Figura 19 - Concentrações médias anuais de SO_2 para as cinco regiões metropolitanas da AS. Linha azul pontilhada descreve a tendência linear	65
Figura 20 - Gráficos das concentrações anuais de NO_2 para as cinco regiões metropolitanas da AS. Linha azul pontilhada descreve a tendência linear	66
Figura 21 – Gráficos das concentrações anuais de CH_4 para as cinco regiões metropolitanas da AS. Linha azul pontilhada descreve a tendência linear	67
Figura 22 - Concentrações anuais de CO para as cinco regiões metropolitanas da AS.	68
Figura 23 - Valores de percentil 90 da concentração médias anuais de SO_2 para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Linha de tendência em pontilhado.	72
Figura 24 - Valores de percentil 90 da concentração anuais de NO_2 para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Linha de tendência em pontilhado.	73
Figura 25 - Valores de percentil 90 da concentração anuais de CH_4 para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Linha de tendência em pontilhado.	74

Figura 26 - Valores de percentil 90 da concentração anuais de CO para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Linha de tendência em pontilhado.....75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média da atmosfera (desconsiderando a presença do vapor d'água em um ambiente não poluído). Fonte: Adaptado de GUIMARÃES (2016)	19
Tabela 2 - Padrões nacionais de qualidade do ar. Fonte: Adaptado de CONAMA (2018).	22
Tabela 3 - Níveis de atenção, alerta e emergência para poluentes e concentrações. Adaptado de CONAMA (2018)	23
Tabela 4- Liberação e consumo anual médio de CH ₄ (Tg=10 ⁹ g). Fonte: Adaptado de BARRY e CHORLEY (2013)	31
Tabela 5 - Classificação climática de Köppen-Geiger para Regiões Metropolitanas Sul-americanas. Fonte: Adaptado de KOTTEK et al. (2006)	39
Tabela 6 - Regiões Metropolitanas da América do Sul. Valores em negrito são as regiões que foram utilizadas neste estudo. Fonte: Adaptado de NATIONS (2018)	40
Tabela 7 - Média anual de concentrações de PM ₁₀ para cidades latino-americanas e caribenhas. Fonte: Adaptado de RODRÍGUEZ et al. (2016)	44
Tabela 8 - Média anual de concentrações de PM _{2,5} para cidades dos continentes americanos. Fonte: Adaptado de MEAD (2017)	44
Tabela 9 - As 10 maiores cidades no mundo. Fonte: Adaptado de NATIONS (2018)	50
Tabela 10 - Fontes dos dados utilizados	54
Tabela 11 - Informações sobre os sensores e gases analisados	54
Tabela 12 - Maiores tendências (negativas/positivas), conforme o quantil, nas cinco regiões metropolitanas para o SO ₂ . Em parênteses, o mês que as respectivas tendências ocorreram. .	62
Tabela 13 - Maiores tendências (negativas/positivas), conforme o quantil, nas cinco regiões metropolitanas para o NO ₂ . Em parênteses, o mês que as respectivas tendências ocorreram..	63
Tabela 14 - Maiores tendências (negativas/positivas), conforme o quantil, nas cinco regiões metropolitanas para o CH ₄ . Em parênteses, o mês que as respectivas tendências ocorreram..	63
Tabela 15 - Maiores tendências (negativas/positivas), conforme o quantil, nas cinco regiões metropolitanas para o CO. Em parênteses, o mês que as respectivas tendências ocorreram. .	63
Tabela 16 - Tendências mensais de SO ₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.	69
Tabela 17 - Tendências mensais de NO ₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.	69
Tabela 18 - Tendências mensais de CH ₄ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.	70
Tabela 19 - Tendências mensais de CO para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), ausência de tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.	71
Tabela 20 - Valores do percentil 90% (p90) e quantidade de extremos para SO ₂ e NO ₂ nas regiões analisadas no período de 2005 a 2019. Maiores valores em negrito.....	76
Tabela 21 - Valores do percentil 90 (p90) e quantidade de extremos para CH ₄ e CO nas regiões analisadas no período de 2005 a 2019. Maiores valores em negrito.	76
Tabela 22 - Valores extremos para o SO ₂ e NO ₂ , ambos em molec/cm ² . Maiores valores em negrito.....	77
Tabela 23 - Valores extremos para o CH ₄ e CO, ambos em ppb. Maiores valores em negrito	77

Tabela 24 - Valores de percentil 90 da concentração mensais de SO ₂ e NO ₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas entre 2005 a 2019. Maiores valores em negrito.	78
Tabela 25 – Valores de percentil 90 da concentração mensais de CH ₄ e CO para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas entre 2005 a 2019. Maiores valores em negrito	80
Tabela 26 – Tendências mensais do p90 de SO ₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.	80
Tabela 27 – Tendências mensais do p90 de NO ₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.	81
Tabela 28 – Tendências mensais do p90 de CH ₄ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.	82
Tabela 29 – Tendências mensais do p90 de CO para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.	82

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AIRS - Atmospheric Infra-Red Sounder

ASPS - Anticiclone Subtropical do Pacífico Sul

AS – América do Sul

CLP - Camada Limite Planetária

CH₄ - Metano

CO – Monóxido de Carbono

CO₂ - Dióxido de Carbono

COP21 - Conferência das Partes (Paris – França)

COP25 - Conferência das Partes (Madrid -Espanha)

CCM - Complexos Convectivos de Mesoescala

COV - Compostos Orgânicos Voláteis

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

ENVISAT - ENVironmental SATellite

EPA - Environmental Pollution Agency

EUA – Estados Unidos da América

GOME - Global Ozone Monitoring Experiment

GrADS - Grid Analysis and Display System

GEE – Gases de Efeito Estufa

GOSAT - Greenhouse Gases Observing SATellite h_ν $h\nu$ - Radiação solar

H₂O – Água

HCHO – Formaldeído

HDF-EOS5 - Hierarchical Data Format - Earth Observing System Version 5

HNO₃ - Ácido Nítrico

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HSO₃ – Sulfato de hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

IPCC – International Panel of Climate Changes

MAPS - Measurements of Atmospheric Pollution from Space

MOPPIT - Measurements of Pollution in the Troposphere

NASA - National Aeronautics and Spatial Administration

NCAR – National Center for Atmospheric Research

NCL – NCAR Command Language

NCDC - National Centers for Environmental Information

NetCDF - Network Common Data Form

NH₃ – Amônia

NO – Oxido de Nitrogênio

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

NO₂ – Dióxido de Nitrogênio

NOAA - National Oceanography and Atmospheric Administration

OH - Radical hidroxila

OMI - Ozone Monitoring Instrument

OMM - Organização Mundial da Meteorologia

O₂ – Oxigênio

O₃ – Ozônio

PAN - Nitratos de peroxiacil

PM - Materiais Particulados

PM_{2,5} – Material particulado fino PM₁₀ – Material particulado grosso

ppb – Parte por bilhão

ppm – Parte por milhão

RMBA – Região Metropolitana de Buenos Aires

RMLP – Região Metropolitana de La Paz

RMPA – Região Metropolitana de Porto Alegre

RMS - Região Metropolitana de Santiago

RMSP - Região Metropolitana de São Paulo

SCIAMACHY - SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric
CHartography

SO₂ - Dióxido de Enxofre

SO₃ – Trióxido de Enxofre

VCAN - Vórtices Ciclônicos de Altos Níveis

ZCAS – Zona de Convergência do Atlântico Sul

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivos	18
1.1.1 Geral	18
1.1.2 Específicos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	19
2.1 Atmosfera	19
2.2 Poluição atmosférica	21
2.2.1 Poluição urbana	21
2.2.2 Principais poluentes atmosféricos	25
2.2.2.1 Dióxido de Enxofre (SO ₂)	25
2.2.2.2 Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	28
2.2.2.3 Metano (CH ₄).....	30
2.2.2.4 Monóxido de Carbono (CO).....	33
2.3 Sensores acoplados a satélites	36
2.3.1 AIRS.....	36
3.3.2 OMI.....	36
3. METODOLOGIA	38
3.1 Área de estudo	38
3.1.1 América do Sul.....	38
3.1.3. Região Metropolitana de La Paz (RMLP).....	42
3.1.4. Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA).....	45
3.1.5. Região Metropolitana de Santiago (RMS)	47
3.1.6. Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).....	49
3.2 Regressão Quantílica (RQ)	51
3.3 Mann Kendall	52
3.3.1 Percentil, tau-kendall e p-valor	53
3.4 Dados utilizados	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1 Análise Interquantílica	57
4.1.1 Análise dos boxplots	57

4.1.2 Tendências das concentrações.....	62
4.2 Mann Kendall	64
4.2.1 Concentrações anuais	64
4.2.2 Tendências mensais.....	68
4.2.3 Percentil 90 (p90).....	71
5. CONCLUSÕES	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

A América do Sul (AS) é caracterizada de forma heterogênea (vegetação, topografia e clima) o que favorece a atuação de vários sistemas meteorológicos sinóticos com a formação de diferentes regimes de precipitação (REBOITA et al., 2015). Os regimes climáticos da AS, conforme Köppen e Geiger, são classificados em três tipos: a) Equatorial com os regimes de precipitação (úmido, verão seco e inverno seco), b) Árido com precipitações (estepe e desértico) e temperatura (árido frio), c) Temperado quente com as precipitações (úmido) e temperatura (verão quente e quente amenos) (KOTTEK et al., 2006).

A alteração da composição na atmosfera causa impacto sob a saúde humana, devido a prolongação de dias com valores extremos de poluentes nas regiões metropolitanas e ao aumento de focos de queimadas (FREITAS et.al, 2009). A intensificação da emissão de poluentes afeta diretamente a qualidade de vida da população e motiva desenvolvimento de metodologias que visem o controle dos índices de qualidade do ar e o combate à exposições prolongadas (MELO LISBOA, 2007a). Os principais centros metropolitanos sul-americanos registraram altas taxas de emissões de poluentes e causam problemas adversos à saúde (RODRÍGUEZ et al., 2016; MEAD, 2017).

Diante desse contexto, a análise de diferentes gases para estudos de poluição urbana é fundamental na investigação das emissões antropogênicas (indústrias e veículos) e suas consequências. Possibilita também conhecer as peculiaridades de cada poluente em relação à capacidade da formação de gases secundários, aos níveis críticos, à correlação direta com o aumento de problemas cardiorrespiratórios e à redução da visibilidade quando em altas concentrações (WALLACE e HOBBS, 2005; LEE et al., 2011; NUNES et.al, 2015; GUIMARÃES, 2016)

Os principais poluentes nos ambientes urbanos são emitidos naturalmente, através da queima de biomassa (incêndios florestais) e de atividades biológicas (mangues), e de forma antropogênica por indústrias e automóveis (GUIMARÃES, 2016). Dentre os principais poluentes primários antropogênicos que afetam diretamente os ambientes urbanos destacam-se os dióxidos de enxofre (SO₂) e de nitrogênio (NO₂), metano (CH₄) e monóxido de carbono (CO), tendo em vista que são emitidos através das atividades industriais e combustão veicular.

O SO_2 é o principal óxido de enxofre e é emitido de forma antropogênica (emissões industriais) e natural (atividades vulcânicas) (GEORGOULIAS et al., 2009) sendo altamente adverso a saúde devido aos efeitos relacionados à problemas cardiovasculares e respiratórios (CHEN et al., 2007). A formação do ozônio próximo à superfície causa efeitos adversos a saúde humana e está relacionada com intensidade da radiação solar em conjunto com a quantidade da concentração do dióxido de nitrogênio (NO_2) e os Compostos Orgânicos Voláteis (COV) (HAN et al., 2011). O NO_2 é um dos principais poluentes emitidos sob os centros urbanos, tendo como fonte principal as emissões veiculares (LAMSAL et al., 2013) e a exposição à altas taxas influencia na ocorrência de falecimentos por problemas cardiovasculares (CHEN et al., 2007). O CH_4 está presente na atmosfera pelas emissões de forma antropogênica (queima de biomassa e lixões/aterros sanitários) e de forma natural (plantações de arroz e em pântanos e mangues) (BARRY e CHORLEY, 2013). O CO é um importante óxido de carbono, emitido através do processo de combustão incompleta e pela reação química com o CH_4 (HEALD et al., 2004) com os problemas causados pela intensificação das emissões dessa espécie química impactando a saúde (problemas cardiovasculares) (CHEN et al., 2007).

O rápido crescimento econômico, associado às atividades industriais e o processo de urbanização tem como consequência a deterioração da qualidade do ar, causada pela intensificação das emissões veiculares nos grandes centros urbanos sul-americanos com população superior a 10 milhões de habitantes (KLUMPP et al., 2002; AKIMOTO, 2003). Diversos centros urbanos carecem de maiores informações de qualidade do ar através de monitoramento *in situ* sendo o sensoriamento remoto uma ferramenta utilizada para tentar sanar esses problemas.

Os sensores acoplados à satélites são ferramentas de sensoriamento remoto com grande aplicação na área de poluição atmosférica, pela utilidade na mensuração da concentração de poluentes sob grandes áreas. Possibilita realizar estudos para adquirir dados em regiões com ausência de uma rede de monitoramento (DUNCAN et al., 2016), além de complementar as demais formas de obtenção de dados (modelos computacionais e instrumentos específicos) (ZHAO e WANG, 2009).

A utilização de métodos estatísticos possibilita compreender as características das séries de dados e diagnosticar a variabilidade e as tendências de crescimento e de diminuição em diferentes regiões de estudo.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Analisar as concentrações mensais da coluna total de poluentes sob regiões metropolitanas da América do Sul através de sensores acoplados a satélites

1.1.2 Específicos

- VERIFICAR a variabilidade das concentrações de SO₂, NO₂, CH₄ e CO
- ANALISAR a variabilidade das tendências mensais nas regiões metropolitanas analisadas em três quantis (Q90, Q50 e Q10)
 - IDENTIFICAR os meses com maiores tendências negativas e positivas nas cinco regiões metropolitanas (Buenos Aires, La Paz, Porto Alegre, Santiago e São Paulo)
 - COMPARAR as tendências obtidas através de dois métodos estatísticos (Análise Interquantílica e Mann Kendall)

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Atmosfera

A atmosfera é um fluido composto por diferentes gases, que se mantém constante até 70 km de altura. Na troposfera, camada mais próxima à superfície terrestre, 99,9% do volume total da atmosfera é composto por nitrogênio e oxigênio (Tabela 1), devido ao longo tempo de residência (milhares de anos), enquanto outros gases que são variáveis correspondem a 0,01% e possui um menor tempo de vida na atmosfera (horas a centenas de anos) (WALLACE e HOBBS, 2005).

Tabela 1 - Composição média da atmosfera (desconsiderando a presença do vapor d'água em um ambiente não poluído). Fonte: Adaptado de GUIMARÃES (2016)

Gás	Símbolo	Concentração (ppm)	%
Nitrogênio	N ₂	7,80900 x 10 ⁵	78,09
Oxigênio	O ₂	2,09400 x 10 ⁵	20,94
Argônio	Ar	9,3 x 10 ³	0,93
Dióxido de Carbono	CO ₂	365	0,04
Neônio	Ne	18,2	
Hélio	He	5,2	
Metano	CH ₄	2	
Criptônio	Kr	1,2	
Hidrogênio	H ₂ O	0,5	
Oxido Nitroso	N ₂ O	0,5	
Monóxido de Carbono	CO	0,1	
Ozônio	O ₃	0,02	
Dióxido de Enxofre	SO ₂	0,001	
Dióxido de Nitrogênio	NO ₂	0,001	

Os gases que constituem a atmosfera são classificados de acordo com a fonte de emissão. Os de origem natural são emitidos principalmente através das atividades biológicas

(microrganismos), processo de digestão (gado), processo de polinização (vegetação), atividades vulcânicas, raios, suspensão de partículas (solo) e sais marinhos (oceanos), enquanto os antropogênicos são atribuídos ao consumo de combustíveis fósseis (veículos) e atividades em indústrias (MELO LISBOA, 2007b).

As emissões industriais e veiculares são as fontes antropogênicas que usualmente mais causam alterações na composição química da atmosfera, pela modificação do percentual padrão dos gases, além de reagir com os gases já presentes. O aumento da formação de gases secundários (ex.: ozônio - O_3 e ácido sulfúrico - H_2SO_4) é resultado da intensificação dos processos industriais e do tráfego urbano sob grandes metrópoles globais e agravado pelas características topográficas (montanhas) e localização (áreas acima do nível médio do mar e declives) (SHARMA et.al, 2009).

O efeito estufa é um processo atmosférico natural fundamentado pela interação de determinados gases que absorvem a radiação nas bandas do espectro infravermelho, principalmente dentro da janela atmosférica (8,5 a 13 μm), e são responsáveis pela regulação do aquecimento da atmosfera (HARTMANN, 1994). Detalhes da relação entre as bandas de radiação absorvidas pelos gases de efeito estufa pode ser visualizada na Figura 1. Destaca-se que o O_3 acima de 30 km (estratosfera) e abaixo de 25 km (troposfera) absorvem, respectivamente, radiação de onda curta e longa causando redução e aumento da temperatura em superfície.

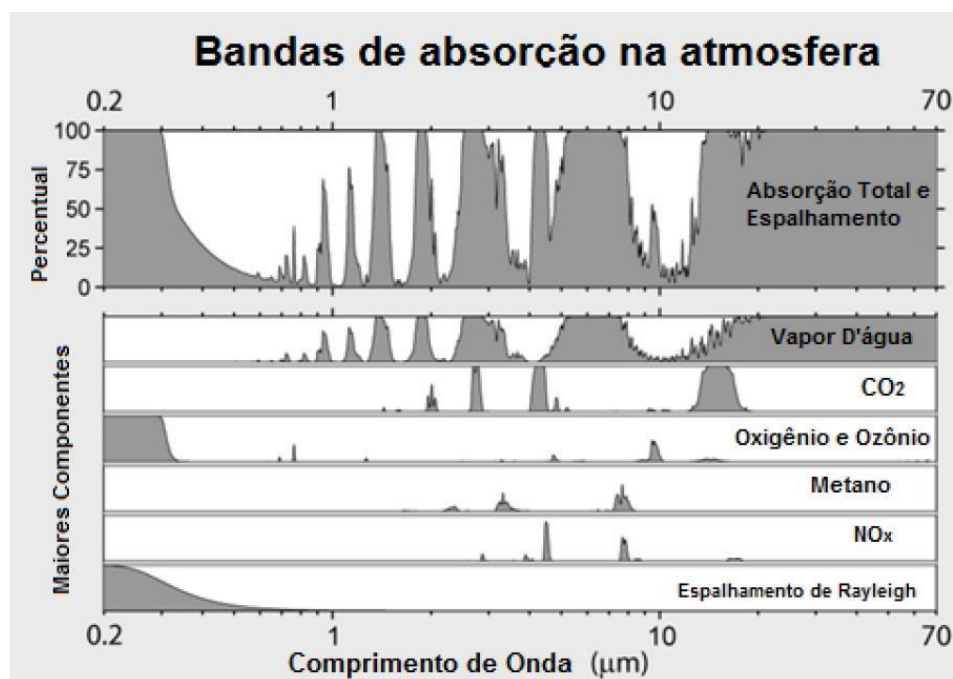


Figura 1 - Espectro das absorções de vários gases na atmosfera. Fonte: Adaptado de NUNES (2017).

A presença do vapor d'água (H_2O) varia conforme a condição do ar (0% para ar seco e entre 0 a 4% para ar úmido), a localização (4% para latitudes tropicais e de alguns décimos em polos e desertos) e a altitude (MELO LISBOA, 2007c). O vapor d'água tem um papel fundamental na composição da atmosfera por ser o principal responsável pelo efeito estufa natural e corresponde a 1% da composição total na atmosfera. Possui alta variabilidade espaço-temporal e é um elemento importante no ciclo hidrológico planetário, absorvendo a radiação solar nos espectros compreendidos entre 2,4-3,1 μm , 4,5-6,5 μm e maior do que 16 μm (BARRY e CHORLEY, 2013).

2.2 Poluição atmosférica

2.2.1 Poluição urbana

A poluição urbana é um grave problema ambiental enfrentado mundialmente nas grandes metrópoles urbanas, devido à intensificação das atividades industriais e das emissões veiculares, e representa um grande risco à saúde humana (KUMAR et al., 2004). O aumento anual do número de veículos é um dos principais fatores para o crescimento dos problemas

causados pela concentração de poluentes próxima a superfície pela superação constante dos limites estabelecidos pelos órgãos de meio ambiente (Tabela 2).

O aumento das emissões de poluentes atmosféricos afeta diretamente a qualidade de vida da população, pelo crescimento anual dos casos de doenças respiratórias, motivando diversos órgãos ambientais a desenvolverem metodologias que visam o controle dos valores extremos através da observação dos índices de qualidade do ar para cada espécie química e o combate à exposição prolongada (MELO LISBOA, 2007c).

A atualização dos padrões nacionais de qualidade do ar e dos níveis de valores extremos (atenção, alerta, emergência) ocorreram após 28 anos da Resolução CONAMA n° 03 de 28/06/1990 com a publicação da n° 491 de 19/11/2018 que houve aumento dos índices e das situações críticas (Tabela 3) de poluição (da ordem de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para mg/m^3) sendo agora listados na forma de Padrões de Qualidade do Ar Intermediários – P1 (anteriormente classificados na forma de padrões primário e secundário) e Final – PF, definido os apontados pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (Tabela 2) (INEA, 2016; CONAMA, 2018).

Tabela 2 - Padrões nacionais de qualidade do ar. Fonte: Adaptado de CONAMA (2018).

Poluente Atmosférico	Período	PI-1	PI-2	PI-3	PF	
		mg/m^3	mg/m^3	mg/m^3	mg/m^3	ppm
Material Particulado - PM_{10}	24 h	120	100	75	50	-
	Anual ^{1*}	40	35	30	20	-
Material Particulado - $\text{PM}_{2,5}$	24 h	60	50	37	25	-
	Anual ^{1*}	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre - SO_2	24 h	125	50	30	20	-
	Anual	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio - NO_2	1 h ^{2*}	260	240	220	200	-
	Anual ^{1*}	60	50	45	40	-
Ozônio - O_3	8 h ^{3*}	140	130	120	100	-
Fumaça	24 h	120	100	75	50	-
	Anual ^{1*}	40	35	30	20	-
Monóxido de Carbono - CO	8 h ^{3*}	-	-	-	-	9

Partículas Totais em	24 h	-	-	-	240
Suspensão - PTS					
	Anual ^{4*}	-	-	-	80
Chumbo - Pb	Anual ^{5*}	-	-	-	0,5

PI – Padrões de qualidade do ar intermediários e PF – Padrão de qualidade do ar final. 1* - Média aritmética anual, 2* – Média horaria, 3* – Máxima média móvel obtida no dia, 4* - Média geométrica anual, 5* – Medido nas partículas torais em suspensão

Tabela 3 - Níveis de atenção, alerta e emergência para poluentes e concentrações. Adaptado de CONAMA (2018)

Nível	Poluentes e concentrações					
	Material Particulado		CO	O ₃	NO ₂	SO ₂
	PM ₁₀	PM _{2,5}				
	mg/m ³ (24h)		ppm (8h)	mg/m ³ (24h)	mg/m ³ (24h)	mg/m ³ (24h)
Atenção	800	250	125	15	200	1.130
Alerta	1.600	420	210	30	400	2.260
Emergência	2.100	500	250	40	600	3.000

Os poluentes mais estudados, do ponto de vista da sua influência no ambiente urbano e diretamente emitidos para a atmosfera, são os Óxidos de Nitrogênio (NO_x = NO + NO₂), Dióxido de Enxofre (SO₂), Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de carbono (CO₂), Metano (CH₄), Compostos Orgânicos Voláteis (COV), Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e Materiais Particulados (PM) que sofrem ação pela dispersão e interagem com os elementos meteorológicos (precipitação e radiação solar) os quais reagem formando gases secundários como o ozônio (O₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e nitratos de peroxiacil (PAN) (GUIMARÃES, 2016).

Diversos encontros e conferências sobre meio ambiente, reunindo representantes governamentais e cientistas, ocorreram nos últimos anos para elaborar e revisar metas a serem atingidas para redução dos níveis extremos dos poluentes emitidos sobre os centros urbanos. Pode-se destacar, dentre diversas conferências, o Acordo de Paris - França (COP21), realizado em 2015, o qual mostrou a necessidade da elaboração de um acordo que vise reduzir as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) pelos países desenvolvidos e em desenvolvimento

(RAJAMANI, 2016). Na COP 24 (Katowice – Polônia), realizada três anos após a conferência anterior, reafirmaram a necessidade de limitar para um aumento da temperatura inferior a 2°C contando com a ratificação de um acordo por 185 membros da UNFCC (United Nations Framework Convention on Climate Changes) e firmaram compromisso conjunto para redução das emissões dos GEE, com a elaboração de relatório até o ano de 2024 de forma que contribua para a minimização do impacto do aquecimento global (ANDRADE, 2018; COZIER, 2019).

No ano de 2019, ao final da COP 25 (Madri – Espanha) os representantes de 200 países desejavam expor compromissos mais ousados para a redução dos GEE mas não chegaram a um consenso, perante os anseios de cientistas e ativistas ambientais; o fracasso dessa reunião se deveu principalmente à regulação dos créditos de carbono (G1, 2019). Estudos em diferentes regiões globais mostraram que o maior uso de transporte individual (carros) em detrimento do transporte coletivo (ônibus, trem e metrô) influencia no aumento da poluição atmosférica devido à intensidade do tráfego (SILVA et al., 2018). No Brasil, o incentivo para o uso do biodiesel em 2007 influenciou na diminuição das emissões de dióxido de carbono (CO₂) (CORONADO et.al, 2009).

Cenários futuros mostraram que até o ano de 2050, as emissões urbanas de CO₂ na China irão atingir 2,384 x 10⁸ toneladas, 5 vezes maior do que em relação a 2007, e sugere-se o investimento no uso de carros elétricos e biocombustível (OU et.al, 2010). Na Índia, os cenários para 2050 de emissão de O₃ mostraram que haveria um aumento de 2 ppb (4%) na parte norte e diminuição de 1,4 ppb (3%) na parte sul (POMMIER et al., 2018).

A poluição do ar nos EUA causa, em média, 200.000 mortes anuais pelas emissões de material particulado fino com diâmetro menor do que 2,5 μm (PM_{2,5}) e pela concentração elevada de ozônio troposférico (CAIAZZO et al., 2013) e na Índia causa 600.000 falecimentos/ano (LIU et al., 2018). No Brasil, segundo o relatório elaborado pelo Copenhagen Consensus Center em 2015, a poluição causa anualmente 490.000 mortes (LARSEN, 2015).

A redução da qualidade de vida da população, em centros densamente urbanizados, é impactada através da intensidade das emissões antropogênicas e motiva a elaboração de relatórios para diagnosticar os níveis de cada poluente, com o objetivo de prevenir a ocorrência de valores extremos (SHARMA et.al, 2009). O agravamento dos problemas de saúde na Índia é motivado pela maior exposição de PM₁₀, SO₂ e CO₂ com destaque ao material particulado grosso, diâmetro maior do que 10 μm , o qual já possui valores anuais elevados na região (HOSAMANE e DESAI, 2013).

Recentemente, problemas causados pela intensificação da poluição atmosférica representam uma adversidade quanto aos impactos na economia e na sociedade, tendo em vista a correlação direta com doenças que afetam a saúde humana (LI et.al., 2020). Um estudo realizado em 2016 pela Organização Mundial de Saúde mostrou que houve um aumento de 8% na poluição do ar global entre 2008 a 2013 e anualmente causa 1,8 milhões de falecimentos por doenças pulmonares (SAMAD e VOGT, 2020).

O melhoramento da qualidade do ar, causada pela redução drástica das emissões veiculares e industriais no ano de 2020, devido a pandemia do Covid 19, foi observada em um estudo realizado pelo Centro de Pesquisa de Energia e Ar Limpo que compararam os níveis pré-pandêmico (antes de fevereiro/2020) e pós-pandemia (até abril/2020) na China. Quando comparado com os dados de 2019, os níveis de NO_2 e $\text{PM}_{2,5}$ decaíram (38% e 34%) e nos países europeus houve registros de diminuição de fevereiro a maio (THE GUARDIAN, 2020).

2.2.2 Principais poluentes atmosféricos

2.2.2.1 Dióxido de Enxofre (SO_2)

Poluente atmosférico emitido por fontes naturais (erupções vulcânicas) e antropogenicamente (combustíveis fósseis e queima de biomassa). Devido à reações químicas que ocorrem na atmosfera, possui a capacidade de formar gases secundários (H_2SO_4 e SO_3), com influência das condições meteorológicas (interação com a precipitação) sendo um dos principais responsáveis pela ocorrência de chuva ácida (NUNES et.al, 2015). O rápido processo de oxidação na atmosfera (Eq. 1 a 3) influencia na formação de aerossóis e na deposição ácida que resulta numa maior exposição da população urbana à problemas de saúde e na redução da visibilidade (LEE et al., 2011). As fontes e sumidouros dos compostos de enxofre podem ser visualizados através da Figura 2.

2007). Metade das emissões globais sofre oxidação na forma de sulfato enquanto a outra é perdida na forma de deposição seca e úmida, tornando-se importante para os processos de precipitação (chuva e neblina), devido à permanência na camada limite (até 1 km de altura) que varia conforme a localização da medição, a estação climática e a hora do dia (AMIRI et al., 2018).

As emissões vulcânicas são grandes fontes de gases (efeito estufa, traços, aerossóis) sendo o SO₂ um precursor dos aerossóis de sulfato (CARN et al., 2005). Os vulcões são os principais contribuintes de dióxido de enxofre natural e emitem anualmente entre 30 e 110 Tg. Grandes erupções vulcânicas, como as que ocorreram em 1982 (El Chichón no México) e 1991 (Pinatubo nas Filipinas), lançaram grande quantidade para a atmosfera e fez aumentar o interesse científico no monitoramento desse gás (GEORGOULIAS et al., 2009).

Estudos anteriores, através do monitoramento por satélite, mostraram que as erupções vulcânicas citadas anteriormente acrescentaram na baixa estratosfera da ordem de 10⁶ toneladas influenciando no resfriamento de 1°C na temperatura superficial global (VERNIER et al., 2011; NEELY et al., 2013). MARIANO et al. (2010) ressaltaram a sua influência no processo de formação das nuvens na estratosfera, dando origem a aerossóis de sulfato que reflete a radiação solar nesta região atmosférica, absorvendo a radiação de onda longa (ROL), e causa o resfriamento em superfície

O aumento das emissões antropogênicas na troposfera impacta diretamente a saúde humana (problemas respiratórios) bem como na contaminação do solo e degradação de monumentos, causado pela deposição úmida na forma de chuva ácida (através do processo de reação da água com o H₂SO₄) (BARRY e CHORLEY, 2013). Estudos mostraram que as emissões globais de SO₂ diminuíram na década de 1970 porém aumentaram entre os anos de 2000 a 2005, gerando impactos que tem liderado uma imposição no controle das emissões nos países desenvolvidos (GEORGOULIAS et al., 2009; KLIMONT et al., 2013). Entre os anos de 2005 a 2014, as concentrações globais de SO₂ variaram de 3 x 10⁴ ton/ano a 4 x 10⁶ ton/ano abrangendo fontes naturais e antropogênicas (FIOLETOV et al., 2016).

2.2.2.2 Dióxido de Nitrogênio (NO₂)

Poluente atmosférico, oriundo da conversão do óxido de nitrogênio (NO), emitido de forma natural (raios e oxidação da amônia - NH₃) quanto de forma antropogênica (combustíveis fósseis, queima de biomassa e aviões) (WALLACE; HOBBS, 2005).

O NO₂ é formado através da reação fotoquímica do NO com o O₃ troposférico (Eq. 4) e as altas concentrações são atribuídas à maior incidência da radiação ao meio-dia. O dióxido de nitrogênio corresponde à metade das emissões dos óxidos de nitrogênio (NO_x) (CASTELLANOS e BOERSMA, 2012).



O NO₂ desempenha uma importante função em vários processos atmosféricos e traz consequências na estabilidade do meio ambiente, devido à influência nas mudanças climáticas e na saúde da população (WALLACE e HOBBS, 2005). As principais fontes e sumidouros de nitrogênio podem ser visualizadas na Figura 3

O dióxido de nitrogênio é caracterizado como um gás altamente reativo na atmosfera com curto tempo de residência e lidera a produção de aerossóis de nitrato na CLP (KROTKOV et al., 2016). Esses fatores tornam necessário sua quantificação de concentração mais precisa para compreender a influência sobre a qualidade do ar e de sua contribuição para o efeito estufa (BOERSMA et al., 2008).

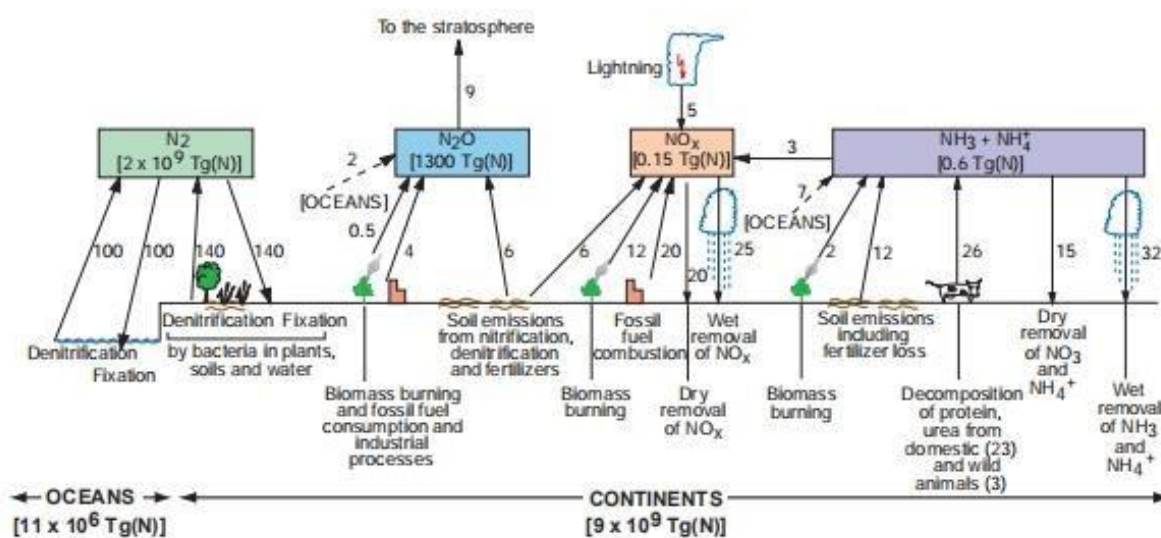


Figura 3 - Principais fontes e sumidouros de compostos de nitrogênio na atmosfera (valores em Tg/ano). Fonte: Adaptado de WALLACE e HOBBS (2005)

A emissão de NO_2 para a atmosfera é proveniente de fontes natural (plantas) e antrópica (veículos automotores). Destaca-se que as emissões veiculares e da quantidade de radiação solar incidente implica numa grande variabilidade diurna (HERRON-THORPE et al., 2010). Dentre as consequências causadas pela intensificação das emissões, tem-se como consequência a formação da chuva ácida através do ácido nítrico (HNO_3) (Eq. 5), do smog fotoquímico e na depleção do ozônio estratosférico (MELO LISBOA e SCHIRMER, 2008; GUIMARÃES, 2016).



A obtenção de dados das emissões mundiais dos óxidos de NO_x , através de sensores acoplados à satélites, vem sendo uma ferramenta extremamente útil para a quantificação dessa espécie química, principalmente quando há ausência de uma rede de monitoramento em superfície (DUNCAN et al., 2016) e ao longo das últimas décadas vem sendo aplicado na implementação de inventários (ZHAO e WANG, 2009). Os dados de coluna total de NO_2 têm sido amplamente utilizados para detectar mudanças na concentração, em escala regional e global, sendo bem comparado com dados observacionais, obtidos por estações e instrumentos acoplados à aeronaves (MELO LISBOA e SCHIRMER, 2008; LAMSAL et al., 2014).

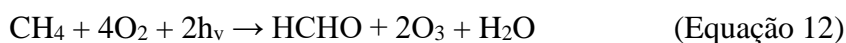
Estudos com dados de coluna atmosférica mostraram que durante 10 anos (Janeiro/1997 a dezembro/2006), através do uso de sensores a bordo dos satélites GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) (1997 a 2002) e SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY) (2003 a 2006), os resultados mostraram que houve aumento das emissões extremas na cidade de Pequim - China (+9,6%/ano) enquanto de diminuição em Ohio – EUA (-4,3%/ano), Alemanha (-1.4%/ano) e na bacia do rio Pó - Itália (-1,0%/ano) (STAVRAKOU et al., 2008). As comparações entre dados obtidos por satélites comparado com os de estações nos Estados Unidos mostraram que os dados de coluna troposférica indicaram que a concentração foi 35% menor em relação aos dados observados entre 2004 e 2007 (GRUZDEV e ELOKHOV, 2009).

A utilização dos dados de NO₂ diretamente do sensor OMI/Aura, quando comparado com os dados observacionais de 25 estações do EPA (Environment Pollution Agency) na costa leste da Califórnia (EUA), resultou em uma forte correlação ($r=0,93$) e mostrou uma grande confiabilidade na aplicação em estudos para detectar a variabilidade espacial em áreas urbanas (BECHLE et.al, 2013). Entre 2005 a 2015 foram detectados diminuição e aumento nas concentrações de NO₂, respectivamente, nos Estados Unidos (-80%) e na Índia (+50%) (KROTKOV et al., 2016). Em um estudo realizado no continente asiático, foram detectadas taxas de aumento e diminuição das concentrações de NO₂ em diferentes cidades de Bangladesh, Índia, Paquistão, China, Japão e Coreia do Sul (DUNCAN et al., 2016). Entre 2004 e 2015 foram analisados dados da coluna troposférica e os resultados apresentaram tendência positiva (+10.6%/ano), de 2005 a 2011, e negativa (-6.4%/ano) entre 2012 a 2015 (ZHANG et al., 2017).

2.2.2.3 Metano (CH₄)

O metano é um composto carbônico orgânico e hidrocarboneto com estrutura simples e baixa reatividade, quando comparado com os compostos orgânicos voláteis (COV), sendo emitido de forma natural (bactérias, ruminantes, decomposição anaeróbia em regiões pantanosas e depósitos fosseis) e antropogênica (lixo, queimadas, plantações de arroz, extração de carvão, petróleo e gás natural) (ZHANG et al., 2017). As plantações de arroz e áreas altamente úmidas representam 40% do total das emissões (Tabela 4) enquanto de forma antropogênica correspondem a 60% (BARRY e CHORLEY, 2013) As Equações 6 a 11

descrevem o processo de oxidação do CH₄ pela influência do radical hidroxila (OH), NO_x e radiação solar (h_v) enquanto na Equação 12 mostra a sumarização das reações anteriores (GUIMARÃES, 2016)



Conforme o relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), o metano é um importante gás de efeito estufa com alto poder reativo e influência no aquecimento global a uma taxa de absorção de calor de 25 vezes maior do que o CO₂ (GUIMARÃES, 2016). Estimativas recentes mostraram que o total emitido anualmente varia entre 5 e 6 x 10⁸ toneladas, tendo como mecanismo principal de remoção na atmosfera o radical hidroxila (OH⁻) (GUIMARÃES, 2016). A destruição do CH₄ pelo OH⁻ na troposfera representa uma perda de 90% e mostra a sensibilidade quanto às mudanças de valores do radical hidroxila (BOUSQUET et al., 2011).

Tabela 4- Liberação e consumo anual médio de CH₄ (Tg=10⁹ g). Fonte: Adaptado de BARRY e CHORLEY (2013)

	Média	Varição
<i>Liberação (Fontes)</i>		
Áreas Úmidas	115	100-200

Arrozais	110	25-170
Digestão de mamíferos	50	65-110
Prospecção do gás	45	25-50
Queima de biomassa	40	20-80
Térmites	40	10-100
Lixões e aterros	40	20-70
Total	530	265-780
<i>Consumo (Sumidouros)</i>		
Solo	30	15-30
Reação com OH ⁻	500	400-600
Total	530	415-630

O CH₄ possui um tempo de vida na atmosfera de 10 anos e tem um papel importante nas mudanças climáticas, devido a influência das atividades humanas, e abrange uma escala temporal longa que varia de séculos a milênios (BERGAMASCHI et al., 2013).

O projeto EDGAR4, inventário para emissões antropogênicas, mostrou redução das emissões no continente europeu, mantendo os níveis nos Estados Unidos e aumento nos países emergentes, especialmente na China de 1990 a 2005 (BOUSQUET et al., 2011).

Medições por aviões mostraram que na troposfera (até 4 km) houve aumento das emissões de metano; no leste da Amazônia (Santarém e Manaus) registraram em média 34 ppb, máximo de 200 ppb com emissões médias diárias de 27 mg/m² (MILLER et al., 2007).

Estudos com dados observacionais verificaram que houve uma redução da concentração global de CH₄ entre as décadas de 1980 e 1990 onde na região tropical teve máximo em 1991, enquanto em 1992 houve uma queda bem acentuada em áreas úmidas (pântanos) que tem uma grande contribuição na variabilidade interanual das emissões de metano, em torno de 12 Tg/ano (BOUSQUET et al., 2006). Entre 2007 e 2008, foram detectados aumento e diminuição, consecutivamente, em regiões do hemisfério Norte (+7,7 e -3,8 ppb/ano) e de latitudes tropicais (+8,9 e -5 ppb) (DLUGOKENCKY et al., 2009). De 2006 a 2008 as emissões globais apresentaram diminuição e aumento, respectivamente, no ano de 2006 (-7 Tg) e nos dois anos

seguintes (+21 e +18 Tg), quando comparado ao período de 1999 a 2006 (BOUSQUET et al., 2011).

A utilização do sensor SCIAMACHY, a bordo do satélite ENVISAT (ENVironmental SATellite), mostraram aumento das emissões de CH₄ sob o continente sul-americano e africano associadas a queimadas e em áreas úmidas na região tropical, enquanto na Ásia (Índia, China e sudeste asiático) é relacionada com as emissões em culturas de arroz no terceiro trimestre a cada ano (FRANKENBERG et al., 2006; DLUGOKENCKY et al., 2009).

Entre junho de 2009 a dezembro de 2010, foram utilizadas estimativas da concentração de metano pelo sensor GOSAT (Greenhouse Gases Observing SATellite) para detecção das emissões globais e os resultados variaram entre 510 a 2.016 Tg/ano (FRASER et al., 2013). A comparação entre os dados do sensor SCIAMACHY e duas fontes observacionais (projeto de inventário global EDGAR e da EPA) mostraram que as concentrações de CH₄ do sensor (30 ±1,3 Tg/ano) foram maiores do que as do EDGAR (25,8 Tg/ano) e do EPA (28,3 Tg/ano) (WECHT et al., 2014). Dados de coluna total obtidos do GOSAT em 2015 em um estudo para detectar queima de biomassa na região da Indonésia durante o período de El Niño mostraram que a maior quantidade de focos de queimadas aumentou a concentração regional de gases de efeito estufa com valores maiores do que 35 ppb em condições de céu claro (PARKER et al., 2016).

2.2.2.4 Monóxido de Carbono (CO)

O CO é um poluente emitido de forma natural (queimadas florestais) e antropogênica (atividades industriais e consumo de combustível fóssil) (GUIMARÃES, 2016). Em alta concentração afeta a composição química da troposfera pela fácil oxidação na atmosfera, associada a reação com NO_x e é um dos responsáveis para a formação do O₃ troposférico que influencia na ocorrência de problemas relacionados à doenças respiratórias (EDWARDS et al., 2004). A causa de falecimentos é motivada pela interação do CO com a hemoglobina que dificulta o transporte de oxigênio da corrente sanguínea para outras partes do corpo (GUIMARÃES, 2016).

A formação dessa espécie química na atmosfera ocorre através da reação de oxidação com o CH₄ e hidrocarbonetos não-metano, além de um importante sumidouro de OH⁻ e

contribui na concentração dos gases de efeito estufa (O_3 e CH_4) (GEORGE et al., 2009). Tem papel fundamental na distribuição dos demais oxidantes atmosféricos com importantes implicações na climatologia devido ao tempo de residência (semanas a meses) que varia conforme a localização e o período do ano, além de ser importante traçador de transporte de poluentes (LOGAN et al., 1981; NOVELLI et al., 1998). As principais fontes e sumidouros do carbono podem ser visualizados na Figura 4.

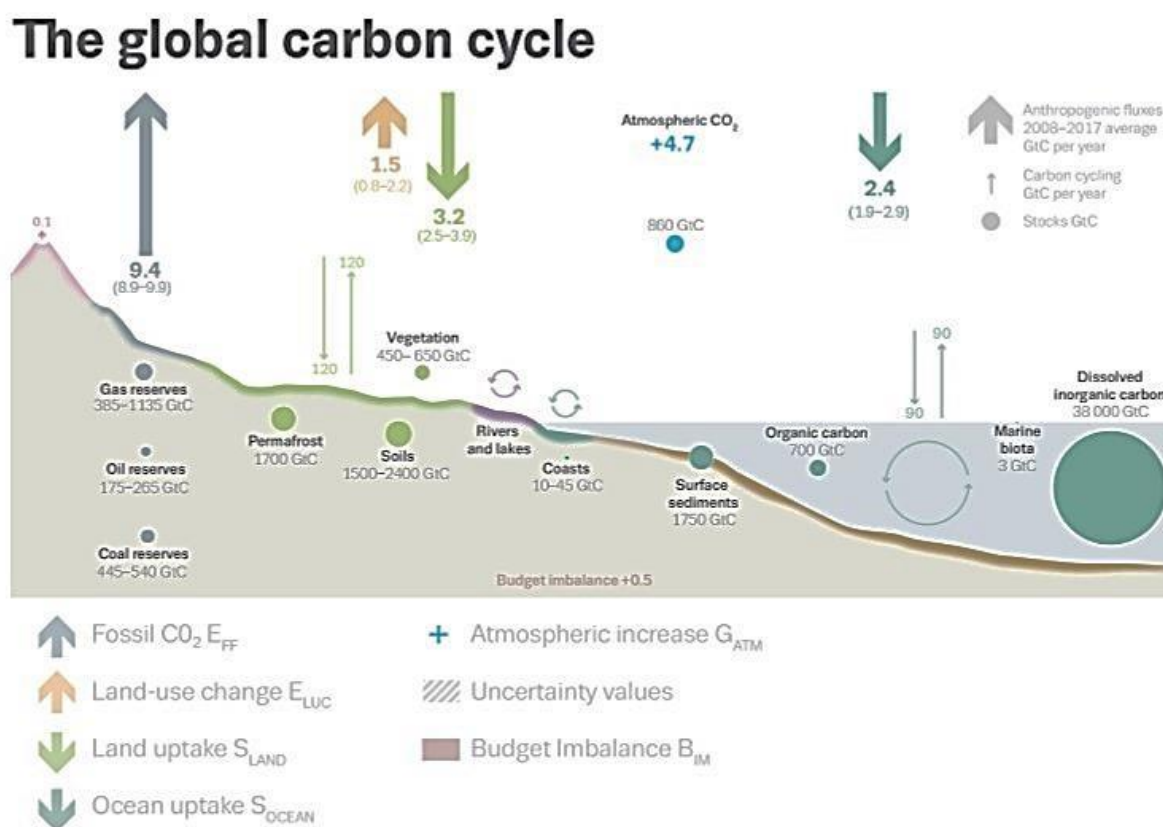


Figura 4 - Fontes e sumidouros de carbono (valores em 10^9 T/ano). Fonte: Adaptado de LE QUÉRÉ et al. (2018)

De acordo com o IPCC (International Panel on Climate Changes), o CO é classificado como um GEE indireto que forma secundariamente o smog fotoquímico, cujo poluente formado mais importante é o O_3 (Eq. 13 a 18) (GUIMARÃES, 2016).

As Equações 13 e 14 descrevem o processo de oxidação do CO pelo radical hidroxila (OH^\cdot).

Equações 15 a 17 descrevem a formação do ozônio troposférico através dos NO_x . Por fim, a Eq. 18 mostra a reação de formação do dióxido de carbono e ozônio através do monóxido de carbono e oxigênio.



A interação do CO com a radiação solar compreende na absorção dos espectros infravermelho termal ($4,7 \mu\text{m}$) e de onda curta ($2,3 \mu\text{m}$) (KOPACZ et al., 2010). As primeiras medições desse gás por sensores acoplados a satélite foram iniciadas com o MAPS (Measurements of Atmospheric Pollution from Space) e posteriormente pelo MOPITT (Measurements of Pollution in The Troposphere) que resultou numa melhora (cerca de 10%) em relação ao anterior (YURGANOV et al., 2008).

Medições de satélite mostraram que as altas concentrações de CO sob a América do Sul e a África são atribuídas a queima de biomassa (incêndios florestais), enquanto na Austrália e no sudeste da Ásia estão relacionadas, respectivamente, as plumas vulcânicas que viajam ao longo do hemisfério Sul na estação seca (verão) e as emissões industriais (WALLACE e HOBBS, 2005).—Entre 2002 a 2011, os resultados de tendências anuais da coluna total global de CO, através do MOPITT, foram de -4,0%/ano (Oeste da Europa), -4,6%/ano (Estados Unidos), 1,2%/ano (Leste da Ásia), -5,3%/ano (Austrália), -5,6%/ano (Península Indo-China), -6,7%/ano (Indonésia) e -3%/ano (América do Sul) (YIN et al., 2015).

2.3 Sensores acoplados a satélites

2.3.1 AIRS

O sensor AIRS (Atmospheric Infra-Red Sounder) está acoplado ao satélite Aqua da NASA (National Aeronautics and Spatial Administration) inicialmente projetado para o melhoramento da previsão do tempo bem como no estudo do ciclo hidrológico e balanço de energia. Desde 2002 fornece informações sobre vários gases de efeito estufa e são úteis para a realização de estudos que possibilitem a compreensão dos processos dinâmicos, radiativos e químicos da atmosfera (CHAHINE et al., 2006).

No estudo da poluição, o AIRS fornece um banco de dados diários de concentração da coluna total de CO, CH₄ e CO₂ cobrindo o espectro do infravermelho (3,74 a 4,61 μm, de 6,20 a 8,22 μm e de 8,8 a 15,4 μm). O satélite se encontra em órbita polar a 1650 km de altura, cruzando nos horários de 1h30 e 13h30 (HERRON-THORPE et al., 2012).

Devido ao aumento da cobertura de monitoramento global do satélite, houve a necessidade de diminuir a resolução espacial através da alteração no algoritmo do sensor, com a inclusão dos processos de céu claro, reduzindo de 13,5 x 13,5 km para 45 x 45 km (WORDEN et al., 2013). Maiores detalhes acerca do sensor AIRS (estruturas física e matemática, parâmetros utilizados) podem ser obtidos em AUMANN et al. (2003) e JIANG et al. (2009).

3.3.2 OMI

O sensor OMI (Ozone Monitoring Instrument) está a bordo do satélite Aura da NASA e monitora diariamente alguns poluentes (SO₂, NO₂ e O₃) e aerossóis (NASA, 2019a). Inicialmente, o desenvolvimento de produtos foi motivado para a compreensão de diversas mudanças no clima do planeta (balanço da radiação terrestre, qualidade do ar, camada de ozônio e composição na atmosfera) e colabora para a definição de estratégias para a elaboração de pesquisas científicas que culminem na redução dos efeitos adversos a saúde devido aos valores extremos dos poluentes (NASA, 2019b). O sensor possui um banco de dados, disponível a partir de 2004 e está localizado numa órbita a 705 km de altura. Possui passagem a cada 100 min entre 13h40 a 13h50 com uma resolução espacial de 13 km x 24 km obtendo dados de 1300 a 1445 estações a cada hora (BOERSMA et al., 2008; LAMSAL et al., 2014).

No monitoramento de coluna total do SO₂ pelo sensor OMI na CLP são utilizados quatro comprimentos de onda e configurado no algoritmo do sensor, devido a presença de ruídos atribuídos à alta sensibilidade. Houve uma atualização em 2014, que incluiu a análise de componentes principais, e reduziu os erros, quando filtrado nas bandas espectrais de 310,5 a 340 nm (KROTKOV et al., 2016).

Para o NO₂, o sensor cobre as bandas espectrais do ultravioleta ao visível (264 e 504 nm) (LAMSAL et al., 2014) e no ano de 2017 houve uma atualização no algoritmo para os produtos de dióxido de nitrogênio que possibilitou o ajuste nas bandas espectrais para a densidade da coluna e a implementação de alta resolução espacial a partir de um modelo global de transporte químico (KROTKOV et al., 2017).

3. METODOLOGIA

3.1 Área de estudo

3.1.1 América do Sul

O continente sul-americano está localizado entre latitudes baixas e médias (12°N a 55°S), com uma área de 17.850.568 km² (Fig. 5) e apresenta topografia e vegetação diversificadas, com destaque a Cordilheira dos Andes (Chile) que abrange boa parte da costa oeste do continente e o deserto do Atacama (Chile), onde a atuação de diferentes sistemas sinóticos colaboram para a heterogeneidade climática e consequentemente o regime pluviométrico (REBOITA et al., 2015).

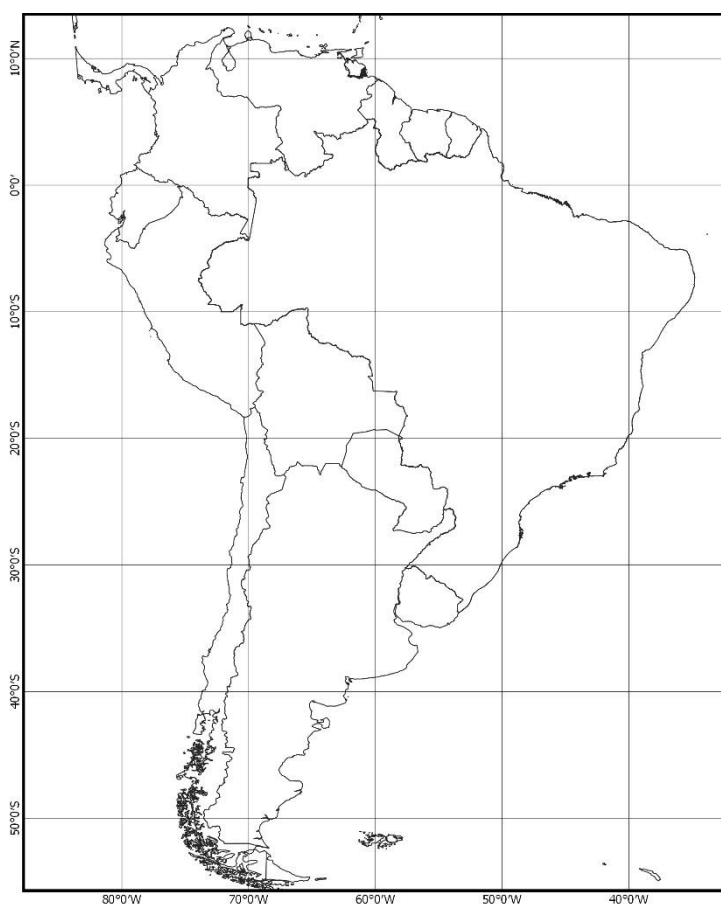


Figura 5 – Localização da área de estudo.

A classificação de Koppen e Geiger são descritos em siglas que contém informações quanto ao clima (primeira letra), precipitação (segunda letra) e temperatura (terceira letra). Maiores detalhes sobre os regimes climáticos em diferentes regiões da AS pode ser obtidos em KOTTEK et al. (2006).

Para o presente estudo serão analisadas cinco regiões metropolitanas situadas na América do Sul, tendo em vista que se espera uma grande quantidade da concentração e emissões dos poluentes a serem analisados. A saber:

- Região Metropolitana de Buenos Aires - Argentina (RMBA);
- Região Metropolitana de La Paz - Bolívia (RMLP);
- Região Metropolitana de Porto Alegre - Brasil (RMPA);
- Região Metropolitana de Santiago – Chile (RMS);
- Região Metropolitana de São Paulo - Brasil (RMSP).

A utilização dessas cinco regiões metropolitanas, no presente estudo, é motivada pelas características climáticas (Tabela 5) e topográficas diferentes (ex: RMLP e RMS estão situadas próximo a cadeias montanhosas). Os climas subtropicais e mediterrâneo, segundo a classificação Koppen-Geiger, são caracterizados por precipitações mínimas no verão inferior a 40 mm com temperaturas mínimas entre -3°C a 18°C enquanto para o clima equatorial são respectivamente 60 mm e maior do que 18°C.

Tabela 5 - Classificação climática de Köppen-Geiger para Regiões Metropolitanas Sul-americanas.
Fonte: Adaptado de KOTTEK et al. (2006)

Região	Clima	Descrição
Metropolitana		
RMBA	Subtropical Cfb	C (Temperado), f (Úmido), b (Verão curto e fresco)
RMLP	Equatorial Af	A (Árido), f(Úmido)
RMPA	Subtropical Cfa	C (Temperado), f (Úmido), a (Verão quente)
RMS	iterrâneo Csb	C (Temperado), s (Chuvas de inverno), b (Verão curto e fresco)
RMSP	Subtropical Cfb	C (Temperado), f (Úmido), b (Verão curto e fresco)

Tabela 6 - Regiões Metropolitanas da América do Sul. Valores em negrito são as regiões que foram utilizadas neste estudo. Fonte: Adaptado de NATIONS (2018)

Classificação	Cidade	População (em 10 ⁶ hab)
1°	São Paulo (Brasil)	21,695
2°	Buenos Aires (Argentina)	14,967
3°	Bogotá (Colômbia)	10,574
4°	Lima (Peru)	10,391
5°	Santiago (Chile)	6,680
6°	Belo Horizonte (Brasil)	5,972
7°	Brasília (Brasil)	4,470
8°	Porto Alegre (Brasil)	4,094
9°	Fortaleza (Brasil)	3,977
10°	Medelin (Colômbia)	3,934
11°	Manaus (Brasil)	3,754
12°	Curitiba (Brasil)	3,579
13°	Assunção (Paraguai)	3,222
14°	Campinas (Brasil)	3,210
15°	Caracas (Venezuela)	2,935
16°	Guayaquil (Equador)	2,899
17°	Cali (Colombia)	2,726
18°	Goiânia (Brasil)	2,565
19°	Belém (Brasil)	2,280
20°	Barranquilla (Colômbia)	2,218
21°	Maracaibo (Venezuela)	2,179
22°	Manaus (Brasil)	2,171
23°	Vitória (Brasil)	2,003
24°	Valência (Venezuela)	1,860
25°	Baixada Santista (Brasil)	1,853
26°	Quito (Equador)	1,822
27°	La Paz (Bolívia)	1,814
28°	Montevideú (Uruguai)	1,737

3.1.2. Região Metropolitana de Buenos Aires (RMBA)

A RMBA ($34^{\circ}35'59''$ S, $58^{\circ}22'55''$ W) (Fig. 6) é o 2º maior centro metropolitano sul-americano (Tabela 6) e, conforme o último relatório das Nações Unidas em 2018, possui uma população de 14.967.000 de habitantes (NATIONS, 2018) numa área de 3.627 km² (VENEGAS et.al, 2016) com uma densidade de 4.126,55 hab/km².

A classificação climática da RMBA, conforme Köppen-Geiger, é o clima subtropical Cfb e descrito com mais detalhes na Tabela 5. A precipitação apresenta um regime de grande variabilidade regional com médias mensais máximas em outubro-março e mínimas em junho-agosto (SCARDILLI e LLANO, 2018). Durante o verão apresenta intensificação da convecção, devido a maior incidência da radiação solar e conseqüentemente maior aquecimento na superfície. Esta convecção é influenciada pela atuação de sistemas sinóticos associados a precipitação: Ciclones Extratropicais e Frentes Frias (Fig. 7) (REBOITA et al., 2015).

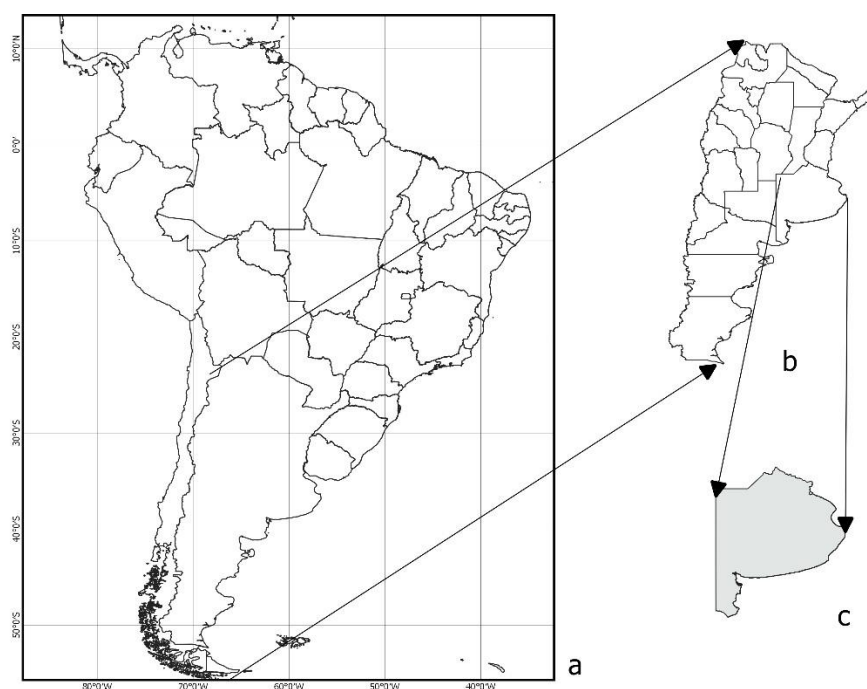


Figura 6 - Área de estudo: América do Sul (a), Argentina (b) e RMBA (c)

O aumento da taxa de concentração dos poluentes na região está relacionado às emissões por fontes estacionárias (indústrias) e móveis (veículos), desfavorecida pela topografia no interior da região e favorecida pelo aumento da dispersão próximo ao litoral, com as concentrações diárias normalmente não ultrapassando os valores limites estabelecidos pelos órgãos de meio ambiente (ABRUTZKY et al., 2013).

Estudo realizado para a análise de emissões de CO e NO_x, comparando os dados por modelos numéricos observados em 4 estações na cidade de Buenos Aires, mostraram que durante a tarde os picos das concentrações horárias médias foram, respectivamente, 4,5 ppm e 0,42 mg/m³ (VENEGAS et.al, 2016) Entre 2010 e 2014, dados de três estações para NO₂ registraram nos horários de tráfego veicular mais intenso um aumento de 20% na concentração desse gás, quando comparado os dias de semana com os de final de semana. Foi constatado ainda que o período do inverno apresentou maiores concentrações devido ao desfavorecimento da dispersão dos poluentes nesse período (MATARAZZO et.al, 2018).

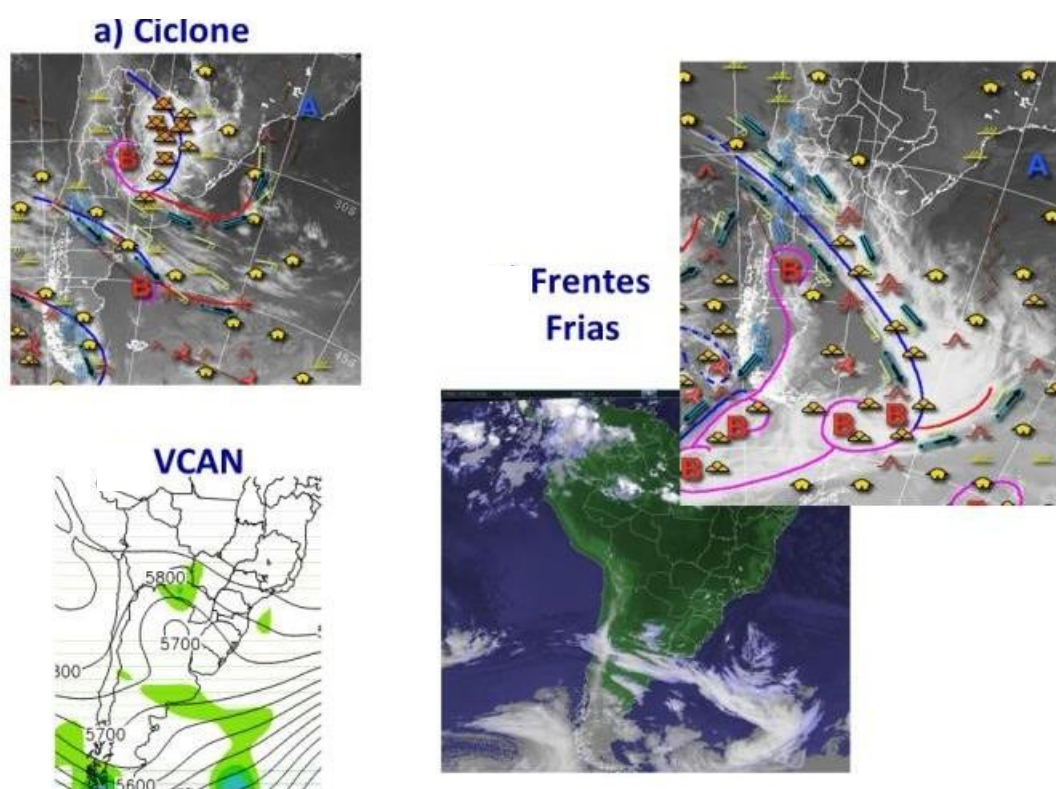


Figura 7 - Sistemas sinóticos associados com a precipitação em Buenos Aires. Fonte: Adaptado de REBOITA et al. (2015).

3.1.3. Região Metropolitana de La Paz (RMLP)

A RMLP (16°29'39" S, 68°8' 51" W) (Fig. 8) é a 27^a maior região metropolitana da América do Sul (Tabela 6) com uma população de 1.814.000 habitantes (NATIONS, 2018) em uma área de 3.240 km² com uma densidade demográfica de 559,88 hab/km².

A classificação climática da RMBA, conforme Köppen-Geiger, é o equatorial Af e descrito com mais detalhes na Tabela 5. A precipitação varia entre 350 a 700 mm/ano e durante

o verão aumenta a incidência da radiação solar em superfície e intensifica a convecção influenciada pelo levantamento topográfico do ar úmido a oeste da Cordilheira dos Andes oriundo da bacia amazônica. Os sistemas sinóticos atuantes nessa região são os Complexos Convectivos de Mesoescala (CCM) que aumentam os índices de precipitação durante o verão e na primavera, Frentes Frias e VCANs durante todo o ano (REBOITA et al., 2015).

Estudo realizado entre 2010 a 2014, para várias cidades da América Latina e Caribe, destacou que a cidade de La Paz foi o 5º maior emissor de PM_{10} entre os países da América do Sul em 2013 (Tabela 7) e o segundo maior poluidor de $PM_{2,5}$ entre os centros metropolitanos das Américas em 2017 (Tabela 8). O problema da poluição (Fig. 9) nessa região de estudo é caracterizado pelo aumento do número de veículos entre 2007 a 2017 o que motivou a elaboração de estratégias que visassem à redução das emissões. A topografia nesta região (cercada por montanhas) desfavorece a dispersão dos poluentes para camadas superiores devido a circulação do vento ocorrer no interior do vale aumentando assim a concentração próxima a superfície. A restrição do uso de veículos em algumas datas específicas no ano e com o aumento no uso de bicicletas resultou na queda da taxa de poluição (60- 70%) (FARTHING, 2017; PELEGI, 2017).

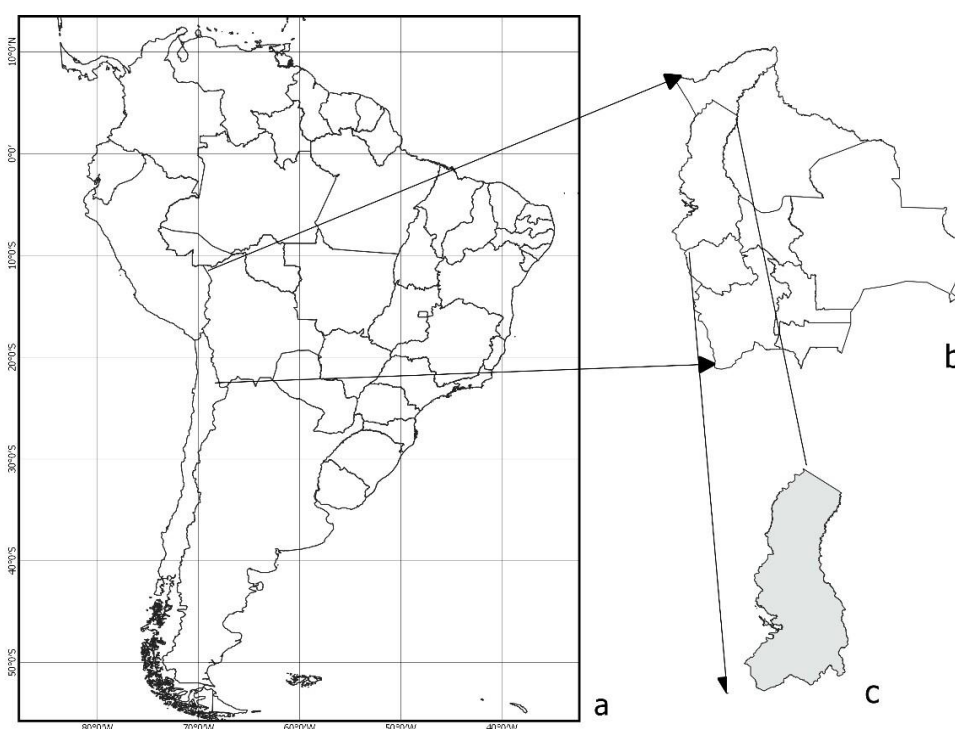


Figura 8 - Área de estudo: América do Sul (a), Bolívia (b) e RMLP (c).

Tabela 7 - Média anual de concentrações de PM₁₀ para cidades latino-americanas e caribenhas. Fonte: Adaptado de RODRÍGUEZ et al. (2016)

Classificação	Cidade	Valor (µg/m ³)
1°	Cuidad Juarez (Mexico)	130
2°	Lima (Peru)	94
3°	Nuevo Leon (Mexico)	88
4°	Jalisco (Mexico)	87
5°	Toluca (Mexico)	82
6°	La Paz (Bolivia)	82

Tabela 8 - Média anual de concentrações de PM_{2,5} para cidades dos continentes americanos. Fonte: Adaptado de MEAD (2017)

Classificação	Cidade	Valor (µg/m ³)
1°	Lima (Peru)	48
2°	La Paz (Bolivia)	44
3°	Santiago (Chile)	29
4°	Caracas (Venezuela)	25
5°	Bogotá (Colômbia)	24

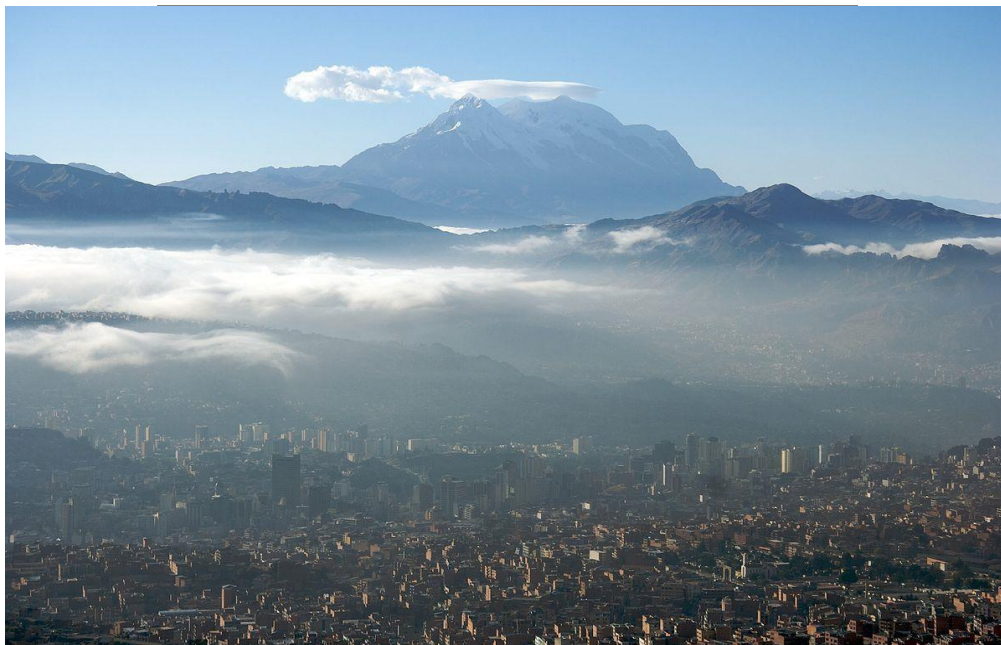


Figura 9 - Poluição na RMLP. Fonte: Adaptado de CONSTATINE (2014)

3.1.4. Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA)

A RMPA (Fig. 7) ($30^{\circ}1'58''$ S, $51^{\circ}13'48''$ W) é o 4° maior centro urbano no Brasil e o 8° maior da América do Sul (Tabela 6). Localizada no centro-leste do estado do Rio Grande do Sul na região Sul do Brasil é composta por 31 cidades e cobre uma área de $9.825,61 \text{ km}^2$ (TEIXEIRA et.al, 2008) com 4.094.000 de habitantes (NATIONS, 2018) e densidade demográfica de $416,66 \text{ hab/km}^2$. A classificação climática da RMPA, conforme Köppen-Geiger, é o clima subtropical úmido Cfa (Tabela 5)

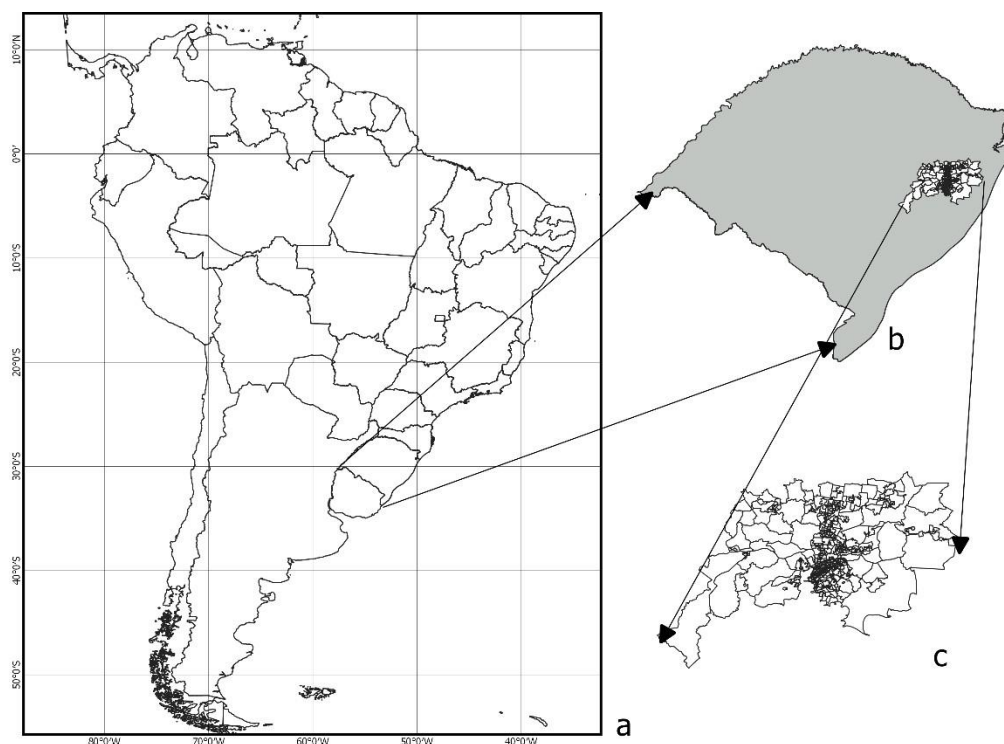


Figura 10 - Área de estudo: América do Sul (a), Rio Grande do Sul (b) e RMPA (c).

Como característica climatológica, por estar entre latitudes médias e tropicais, destaca-se o contraste nos regimes de precipitação e de temperatura em diferentes estações. A presença de topografia irregular, além de eventos interanuais (ex.: La Niña e El Niño) causam oscilações da precipitação sob a região (GRIMM, 2009). No estado do Rio Grande do Sul, a precipitação é praticamente homogênea e bem distribuída ao longo do ano. A precipitação tem maior intensidade no inverno, devido ao aumento da atividade convectiva sobre a topografia da região e a influência de frentes pelas condições baroclínicas, que intensifica os centros de baixa pressão. No verão, a intensificação da precipitação é influenciada pela formação da ZCAS sobre a região Sul, associada a um sistema de monção (GRIMM, 2009).

Na maior parte do Rio Grande do Sul, o regime de precipitação possui maiores valores na parte sudeste do estado, onde os máximos de precipitação ocorrem entre julho a setembro (GRIMM, 2009). Os problemas de poluição na RMPA estão associados às atividades industriais e mais importante pelas fontes móveis (veículos) (TEIXEIRA et.al, 2008).

3.1.5. Região Metropolitana de Santiago (RMS)

A RMS (Fig. 11) é o 5º maior centro metropolitano da AS ($33^{\circ}26'16''S$, $70^{\circ}39'1''W$), com uma população de 6.680.000 de habitantes (Tabela 6) e cobre uma área de 1.400 km² com densidade demográfica de 4.771,43 hab/km². A região está situada a 500 m acima do nível do mar, localizada na zona central do Chile sob um vale entre os rios Maipo e Mapocho. A leste é cercada pela Cordilheira dos Andes (4500 m) e a oeste por outras cadeias montanhosas (1500 m) (ARAYA. et al., 2014).

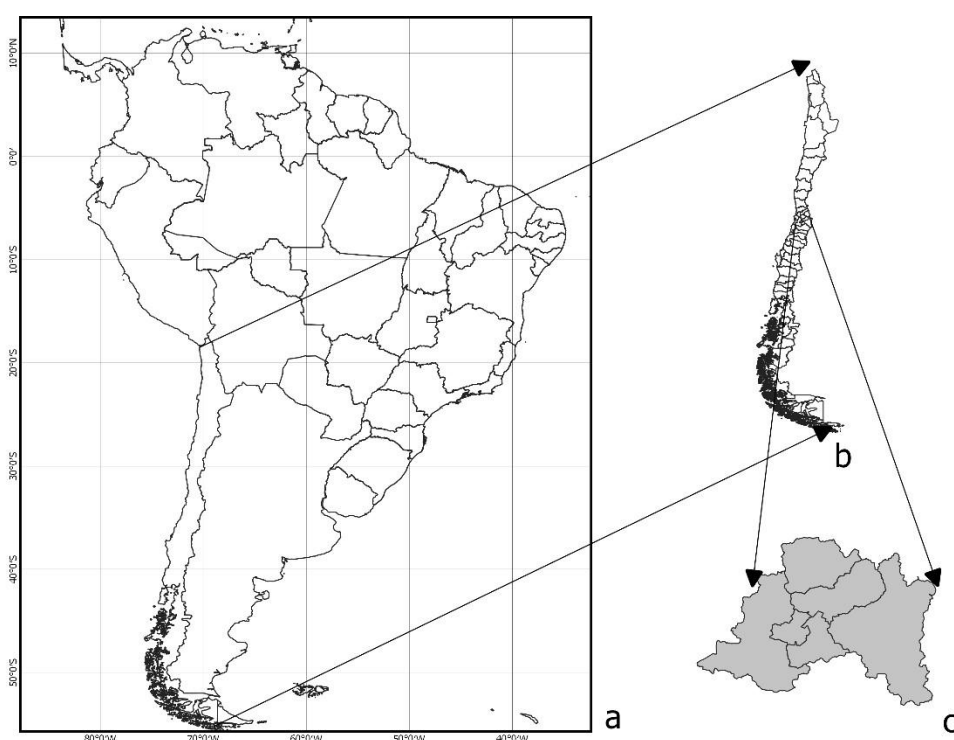


Figura 11 - Área de estudo: América do Sul (a), Chile (b) e RMS (c).

A classificação climática da RMS, conforme Köppen-Geiger, é do tipo Mediterrâneo Csb (Tabela 5). O regime de precipitação nessa região é influenciado principalmente pela atuação do Anticiclone Subtropical do Pacífico Sul, caracterizado pelos movimentos subsidentes durante o inverno à oeste dos Andes. No verão este sistema está localizado mais a norte e faz com que seja maior a quantidade de eventos de precipitação. Entretanto, durante o inverno com o deslocamento da ASPS mais ao sul há o impedimento dos movimentos convectivos resultando no desfavorecimento da precipitação, dificultando a atuação de frentes frias e ciclones durante esse período (REBOITA et al., 2015).

A poluição na RMS (Fig.12) é influenciada pela localização geográfica entre montanhas (Fig. 13), que dificulta a circulação do ar nessa região. No período do inverno (abril a agosto), em conjunto com as condições atmosféricas, ocorre a inibição da dispersão dos poluentes emitidos por fontes móveis (veículos) e fixas (indústrias e uso de chaminés em residências) (GARCIA-CHEVESICH et al., 2014).



Figura 12 - Poluição na RMS. Fonte: Adaptado de REUTERS (2020)

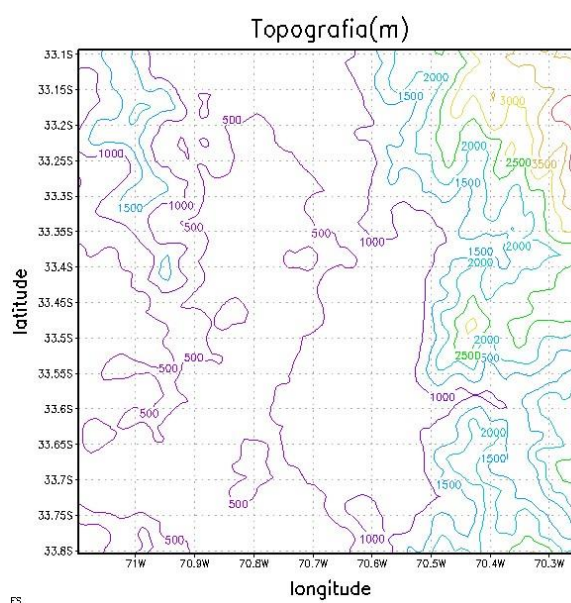


Figura 13 - Topografia da RMS. Fonte: Adaptado de JATOBA et al. (2015)

3.1.6. Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

A RMSP (23°33'1" S, 46°38'2" W) (Fig. 14) é o maior centro urbano do Brasil e da América do Sul (Tabela 6) e o quarto maior do mundo (Tabela 9). Localizada na região sudeste do Brasil, cobre uma área de 7.976,46 km², com uma população aproximada de 22 milhões de habitantes (21.571.281). Essa região é composta por 39 cidades e possui densidade demográfica de 2.704,27 hab/km² (EMPLASA, 2019).

A RMSP é influenciada pela formação de um centro de alta pressão durante o inverno sobre o Oceano Atlântico o que causa ventos fracos próximos ao litoral (DA SILVA JUNIOR e ANDRADE, 2013). A classificação climática da RMSP, conforme Köppen-Geiger, é de clima subtropical Cfb (Tabela 5). Em relação ao regime de chuva na cidade de São Paulo, a precipitação gira em torno de 2.000 mm/ano (costa) e entre 1250 a 1400 mm/ano (interior), motivado pela atuação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) e de frentes frias no início da estação chuvosa (verão). No inverno a precipitação é reduzida e ocorre em regiões próximas ao litoral e no interior (NUNES et.al, 2009).

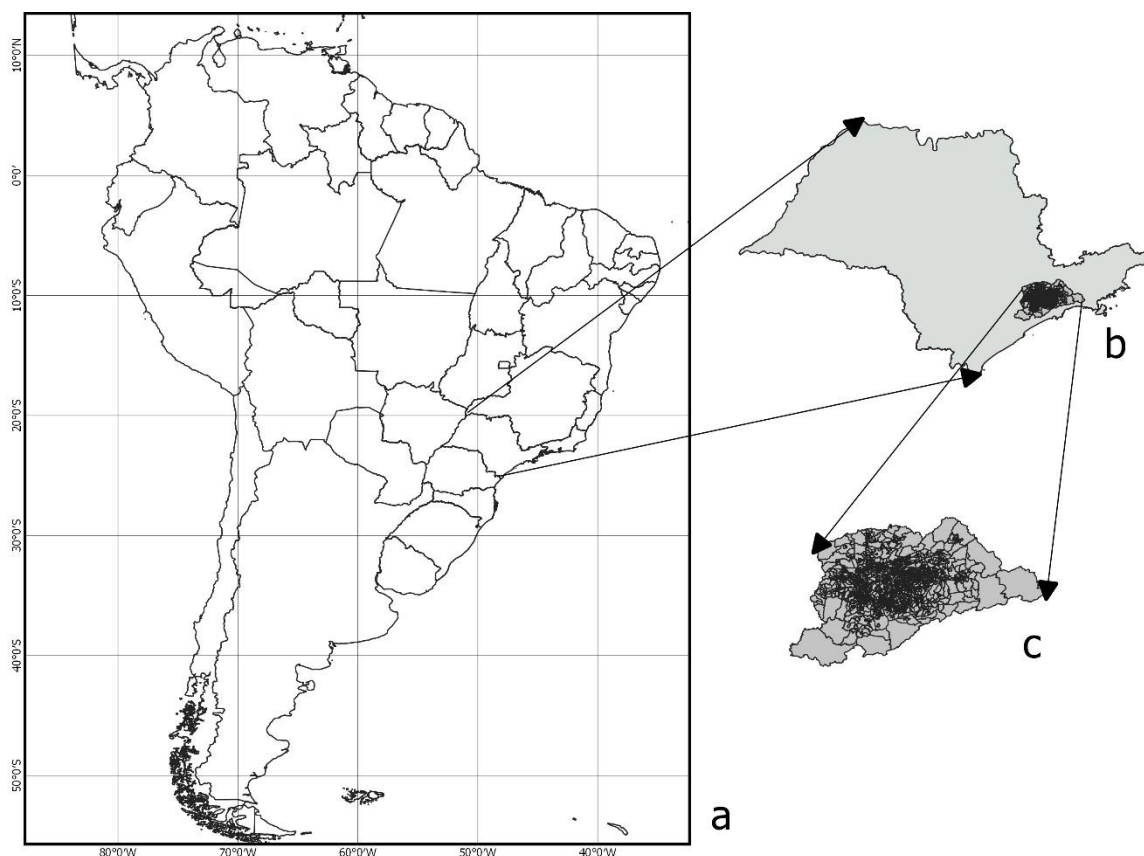


Figura 14 - Área de estudo: América do Sul (a), Estado de São Paulo (b) e RMSP (c).

A poluição nesta região é um desafio, devido às altas concentrações causadas pelas emissões veiculares que frequentemente excedem os valores padrões, e motiva o desenvolvimento de pesquisas e monitoramento para análise dos níveis dos poluentes atmosféricos (DA SILVA JUNIOR e ANDRADE, 2013) atribuído às condições anticiclônicas que desfavorece a dispersão de poluentes na camada próxima à superfície pela limitação do processo de convecção e, conseqüentemente, ocorre diminuição da concentração de poluentes (NUNES et.al., 2009).

Tabela 9 - As 10 maiores cidades no mundo. Fonte: Adaptado de NATIONS (2018)

Classificação	Cidade	População (em 10 ⁷ hab)
1°	Tóquio (Japão)	3,7468
2°	Delhi (Índia)	2,8514

3°	Shangai (China)	2,5582
4°	São Paulo (Brasil)	2,1650
5°	Cidade do Mexico (México)	2,1581
6°	Cairo (Egito)	2,0076
7°	Mumbai - Bombaim (Índia)	1,9980
8°	Pequim (China)	1,9618
9°	Dhaka (Bangladesh)	1,9578
10°	Osaka (Japão)	1,9281

3.2 Regressão Quantílica (RQ)

A regressão quantílica visa observar mudanças na distribuição dos dados em uma série temporal, fornecendo detalhes que vão além das análises realizadas em cima dos valores médios (FAN e CHEN, 2016). A importância de se utilizar essa técnica consiste na vantagem em não pressupor nenhuma distribuição de probabilidade, não sofrendo influência de correlações seriais e permitindo uma análise integral da mudança da distribuição dos dados (DHAKAL e THARU, 2018)

RQ é um método estatístico frequentemente utilizado em estudos climatológicos para fornecer informações em relação a uma série temporal de forma completa, obtendo diversas vantagens quanto a maior robustez quando comparado a testes clássicos (Regressão simples e teste de Mann-Kendall), tendo em vista que somente realizam tendência em relação à média e assumindo que os dados sigam uma distribuição normal (LIJUN e ZHE, 2015; FAN e CHEN, 2016; HUANG et al., 2017). Algumas aplicações voltadas à poluição podem ser lidas em XU e LIN (2018) e RAHMATI et al. (2019).

A equação 19, representa a função quantil condicional linear, onde Y é a amostra da variável, i é o nível do quantil (Q05, Q25, Q50, Q75, Q99), β_i e X_i são os coeficientes de regressão linear relativo ao nível do quantil expressado por $\beta_i = \beta_1(i) + \beta_2(i) + \dots + \beta_m(i)$.

A equação 20 apresenta a função que descreve a minimização da RQ linear onde p_i é o valor absoluto que é definido por $p_i = (i/z) - (1 - i)$ e n é o tamanho da série temporal analisada.

Na equação 21 o quantil como sendo uma função linear temporal onde $\beta_0(i)$ é a interceptação, $\beta_1(i)$ é o coeficiente de tendência, t é o período e ε o erro

$$Q_Y(i, x_i) = X_i + \beta_i \quad (\text{Equação 19})$$

$$\sum_{i=1}^n p_i (y_1 - x_i^T \beta) \quad (\text{Equação 20})$$

$$Q(iVt) = \beta_0(i) + t\beta_1(i) + \varepsilon \quad (\text{Equação 21})$$

Esta metodologia é usada para fornecer tendências de valores extremos em uma amostra de dados entre 0,01 (Q1) e 0,99 (Q99), representando respectivamente os quantis inferior e superior (DHAKAL e THARU, 2018). A aplicação desse método em estudos de poluição consiste na realização de tendências das concentrações, analisando possíveis mudanças ao longo do tempo com o aumento (tendência positiva) ou o decréscimo (tendência negativa) (MUNIR et al., 2013).

3.3 Mann Kendall

Teste estatístico largamente utilizado em vários estudos de climatologia e aconselhado para estudos de tendências de precipitação pela Organização Mundial da Meteorologia (OMM). Consiste em um método não-paramétrico para determinar a tendência temporal e a significância de uma série de dados, cuja vantagem é a não-dependência de uma distribuição normal e não sofrer influência de mudanças repentinas em séries não-homogêneas (SALVIANO et.al, 2016)

Este método é construído com base no cálculo da variável S (desvio padrão), para n quantidade de dados, sendo calculada a partir da soma dos sinais (*sgn*) da diferença entre os dados futuros (x_j) e presentes (x_i) (Eq. 22 e 23). Para uma quantidade de dados maior ou igual a 10 ($n \geq 10$), o desvio padrão pode ser aferido com a distribuição normal, no qual a variância (Eq. 24) em que t_i é a quantidade de repetições de determinada extensão i. Por fim, o índice Z_{MK} (Eq. 25). para uma distribuição normal, indica o valor médio igual a zero bem como mostra as tendências de crescimento (positivo) e decréscimo (negativo).

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{sgn}(x_j - x_i) \quad (\text{Equação 22})$$

$$\text{sgn}(x_j - x_i) = \begin{cases} +1, & x_j > x_i \\ 0, & x_j = x_i \\ -1, & x_j < x_i \end{cases} \quad (\text{Equação 23})$$

$$\text{Var}(S) = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{i=1}^n i(i-1)(2i+5)}{18} \quad (\text{Equação 24})$$

$$\begin{cases} Z_{MK} = \frac{S-1}{\sqrt{\text{Var}(S)}}, & \text{para } S > 0 \\ Z_{MK} = 0, & \text{para } S = 0 \\ Z_{MK} = \frac{S+1}{\sqrt{\text{Var}(S)}}, & \text{para } S < 0 \end{cases} \quad (\text{Equação 25})$$

3.3.1 Percentil, tau-kendall e p-valor

Percentil (Eq. 26) é uma variável estatística que consiste em dividir uma amostra (n) em cem partes ($i_n/100$) e calculado de forma que o valor encontrado seja o limite (lp_i) de 1% a 99% dos dados ($i=1,2,\dots,99$) com base na soma das frequências (f) anteriores da classe P_i , a amplitude (h) da classe P_i e a frequência da classe P_i (F_{p_i}) (FONSECA e MARTINS, 2011)

$$P_i = lp_i + \frac{\left(\frac{i_n}{100} - \sum f\right)h}{F_{p_i}} \quad (\text{Equação 26})$$

P-valor consiste em valores que atribuem significância estatísticas ou não de tendências bem como detectar que não há tendência nas séries de dados descritos pelos seguintes critérios: p-valor $\leq 0,05$ (tendência estatisticamente significativa), $0,05 < \text{p-valor} < 0,5$ (tendência estatisticamente insignificantes) e p-valor $\geq 0,5$ (sem tendência) (SALVADOR, 2017), representando a probabilidade quando uma hipótese H_0 seja verdadeira .

Tau de Kendall (τ) é um coeficiente de correlação que relaciona um conjunto (n) de pares concordantes (n_c) e discordantes (n_d) (Eq. 27) e associa a probabilidade (Equação 28) de duas variáveis ordinais e que sejam concordantes, variando de -1 a 1 com as máximas concordâncias inversa (-1), direta (1) e sem concordância (0), não sendo influenciado pela variância ou por pontos discrepantes (outliers) (SALVADOR, 2017).

$$\tau = \frac{n_c - n_d}{\frac{1}{2}n(n-1)} \quad (\text{Equação 27})$$

$$\tau = \text{prob}[(x - x') - (y - y')] \quad (\text{Equação 28})$$

3.4 Dados utilizados

Os dados utilizados são do nível 3 (CH₄, CO e NO₂) e 2G (SO₂), disponibilizados conforme a Tabela 10, nos formatos NetCDF4 (*Network Common Data Form*) e HDF-EOS5 (*Hierarchical Data Format - Earth Observing System Version 5*) para o período de 2005 a 2019. Os dados de dióxido de enxofre se assemelham aos obtidos por NUNES et.al. (2015), motivado pela ausência de dados nas regiões de estudo na tentativa de usar o nível 3. Foram utilizadas as variáveis CO_VMR_A_CT, CH₄_VMR_A_CT, NO₂ Tropospheric Column Density Screened for Cloud Fraction <30% e ColumnAmountSO₂_PBL.

Mais detalhes sobre os sensores utilizados, com detalhes sobre os gases analisados, comprimentos de onda, resoluções (espacial e temporal), unidades e técnicas implementadas, podem ser obtidas na Tabela 11.

Tabela 10 - Fontes dos dados utilizados

Poluentes	Links
CH ₄ e CO	https://disc.gsfc.nasa.gov/datasets/AIRS3STD_006/summary
NO ₂	https://disc.gsfc.nasa.gov/datasets/OMNO2d_003/summary
SO ₂	https://disc.gsfc.nasa.gov/datasets/OMSO2G_003/summary

Tabela 11 - Informações sobre os sensores e gases analisados

Sensor	Gases analisados	Comprimento de onda	Resolução		Técnicas utilizadas	Unidades
			Espacial	Temporal		
AIRS	CH ₄ e CO	6,20 a 8,22 μm (CH ₄)	1°x1°	12h	Optimal Sensitivity Profile (OSP)	ppb
		3,74 a 4,61 μm (CO)				

OMI	NO ₂ e SO ₂	264 e 504 nm (NO ₂)	0,25°x 0,25°	Diária	Pixel Averaging	molec/cm ²
		310,8 a 314,4 nm (SO ₂)	0,125°x 0,125°		Band Residual Difference (BRD)	

Foram utilizados os softwares CDO (*Climate Data Operators*) (MARTINS, 2014a) e GrADS (*Grid Analysis and Display System*) (MARTINS, 2014b) para, respectivamente, juntar e extrair os dados diários dos poluentes analisados nas cinco regiões metropolitanas sul-americanas selecionadas para este estudo

A plataforma R (<https://www.rstudio.com/>) foi utilizada para a realização do tratamento estatístico e composição dos gráficos. Para análise de extremos foram definidos os quantis 10 (mínimo), 50 (médio) e 90 (máximo) para diagnosticar as tendências de aumento e diminuição da concentração dos valores ao longo da série temporal analisada. A apresentação dos resultados na forma de boxplot sintetiza essas informações para todos os meses do ano de forma que seja verificado tanto a questão do aumento/diminuição como também a variabilidade dos dados. Os valores das tendências estão na forma de porcentagem, em azul para as tendências positivas e vermelho nas negativas.

O boxplot consiste em um tipo de gráfico na forma de caixas, contendo 50% dos dados (Q25 e Q75) e uma mediana (Q50), com “caudas” que representam os valores máximos e mínimos (extremos) além de pontos discrepantes (outliers), os quais decidimos não avaliar nesse estudo. A significância estatística das tendências foi estimada por amostragem bootstrap, ao nível de significância de 10%. Para mais detalhes, indicamos a leitura de (DHAKAL e THARU, 2018).

Os resultados obtidos com esta metodologia consistem primeiramente na apresentação dos gráficos de boxplot para os quatro poluentes e nas cinco regiões metropolitanas e em seguida mostrar os meses com maiores valores de tendências (negativas e positivas) para cada quantil, na forma de tabelas.

Para o Mann Kendall foi utilizado o software ClimAp 3.0, programa desenvolvido em linguagem Python, voltado para estudos climatológicos de precipitação e temperatura e índices de extremos (SALVADOR, 2017) tendo como objetivo adapta-los para o estudo de poluição,

tendo em vista a possibilidade na utilização neste software de qualquer variável. Foi realizado a climatologia dos 15 anos de dados para cada sensor.

Os resultados consistem na apresentação de gráficos de linha dos valores das concentrações anuais de SO₂, NO₂, CO e CH₄ para RMBA, RMLP, RMPA, RMS e RMSP. Os parâmetros estatísticos utilizados foram o coeficiente de correlação Tau-Kendall (τ), p-valor e percentil 90 (p90) respectivamente para detectar as tendências (negativas e positivas), verificar a significâncias e identificar o valor que 90% dos dados estão abaixo do valor encontrado. Os valores mensais (p-valor e tau-kendall) estão resumidos na forma de tabelas.

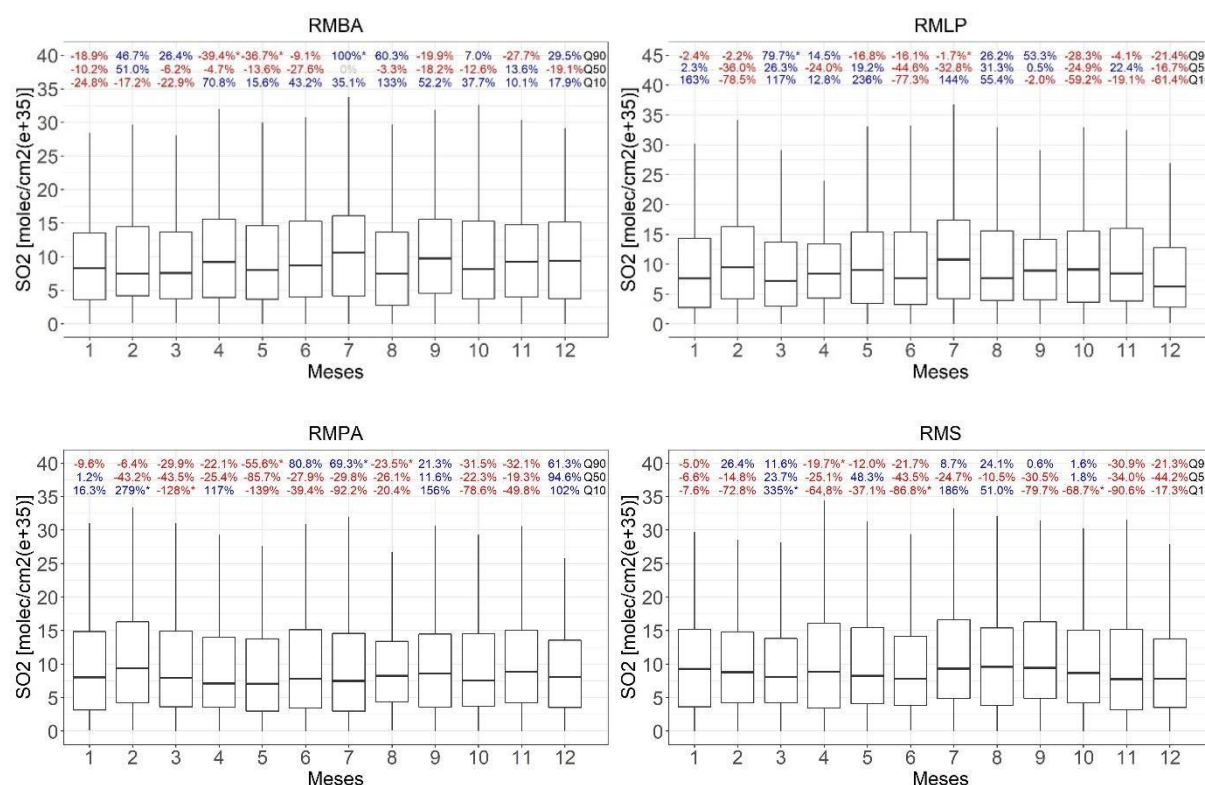
Foi adotado o limite de confiança de 95%, representado pelo $\alpha=0,05$, que indica a probabilidade de 5% a rejeição de uma hipótese nula quando verdadeira.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Interquantílica

4.1.1 Análise dos boxplots

Os gráficos de boxplot para SO₂ (Fig. 15) apresentaram um maior alongamento das caudas superiores mostrando uma maior quantidade com altos valores (acima do 3º quartil – Q75) e uma menor quantidade de valores mínimos (abaixo do 1º quartil – Q25) de janeiro a dezembro em todas as regiões metropolitanas entre 2004 a 2019. Observamos que 50% dos dados (entre o primeiro e terceiro quartil), em todas as regiões metropolitanas, tem uma variabilidade entre 3-18 x 10³⁵ molec/cm², com o deslocamento da mediana alcançando maiores valores nos meses de julho (RMBA e RMLP).



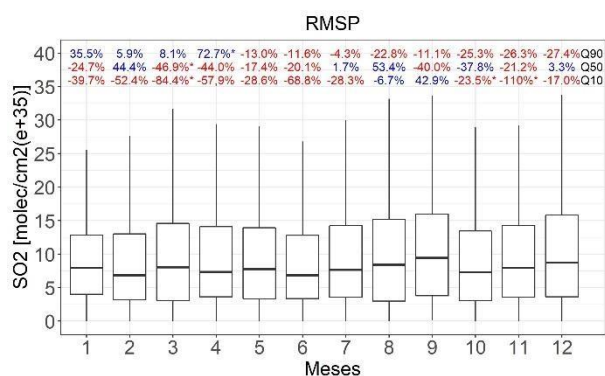
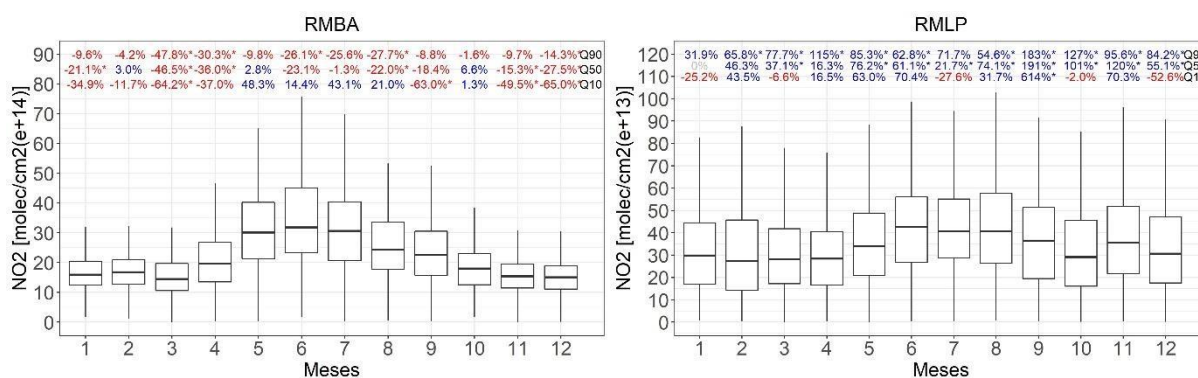


Figura 15 - Boxplot de dados mensais de SO₂ sobre as cinco regiões metropolitanas da América do Sul e tendência dos quantis superiores e médio. Tendências estatisticamente significantes são destacadas com asterisco.

Para a análise das concentrações das colunas totais de NO₂ (Fig. 16) é possível notar uma sazonalidade bem definida das concentrações das regiões RMBA, RMS e RMSP com maiores valores de abril a setembro. Os meses que apresentaram a cauda superior mais alongada indicam que os dados médios de concentração de NO₂ não estão bem distribuídos, devido a valores mais altos estarem acima do terceiro quartil.

No boxplot observamos uma alta variabilidade das concentrações onde 50% dos dados variaram entre 2 e 45 x 10¹⁴ molec/cm², com as medianas alcançando maiores valores nos meses de junho e julho (RMBA e RMSP). Para as RMBA, RMS e RMSP, houve um aumento das concentrações e da variabilidade entre os meses de março a junho enquanto diminuição entre os meses de julho a fevereiro.



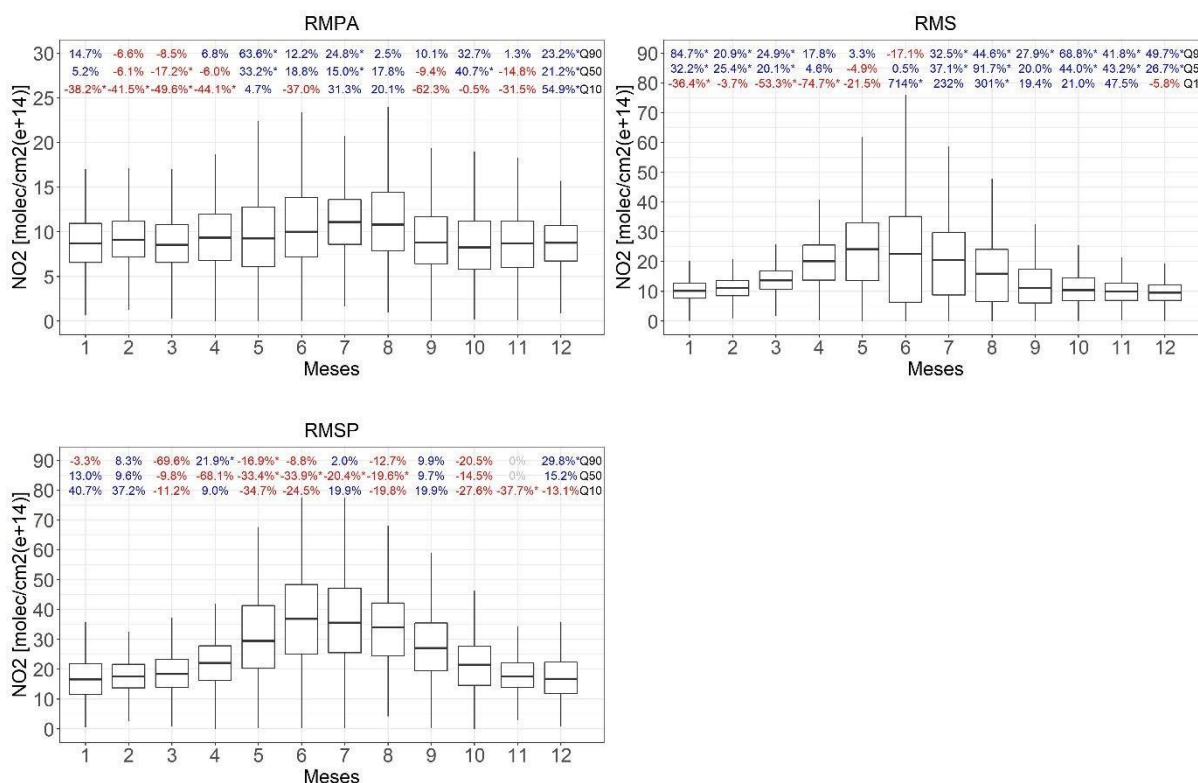


Figura 16 - Boxplot de dados mensais de NO₂ sobre as cinco regiões metropolitanas da América do Sul e tendência dos quantis superiores e médio. Tendências estatisticamente significantes são destacadas com asterisco.

Para CH₄ (Fig. 17), foi possível observar uma não uniformidade quanto a variabilidade dos valores de concentração, devido as caudas superiores (RMBA e RMS) e inferiores (RMLP, RMPA e RMSP) estarem mais alongadas, o que mostra que há um grande número de altos valores (hastes superiores) e baixos valores (hastes inferiores).

Nota-se que em 50% dos dados, em todas as regiões metropolitanas analisadas, as concentrações têm variabilidade entre 3 e 18 ppb, com o deslocamento da mediana alcançando maiores valores no mês de maio e junho (RMLP). Na RMLP, entre os meses de março a julho houve aumento da concentração e nos demais meses ocorreram diminuição. Na RMS, de abril a outubro e de novembro a março, respectivamente, houve queda e aumento das concentrações. Nas RMBA, RMPA e RMSP a variabilidade das concentrações nos meses de novembro e dezembro possuíram um leve aumento.

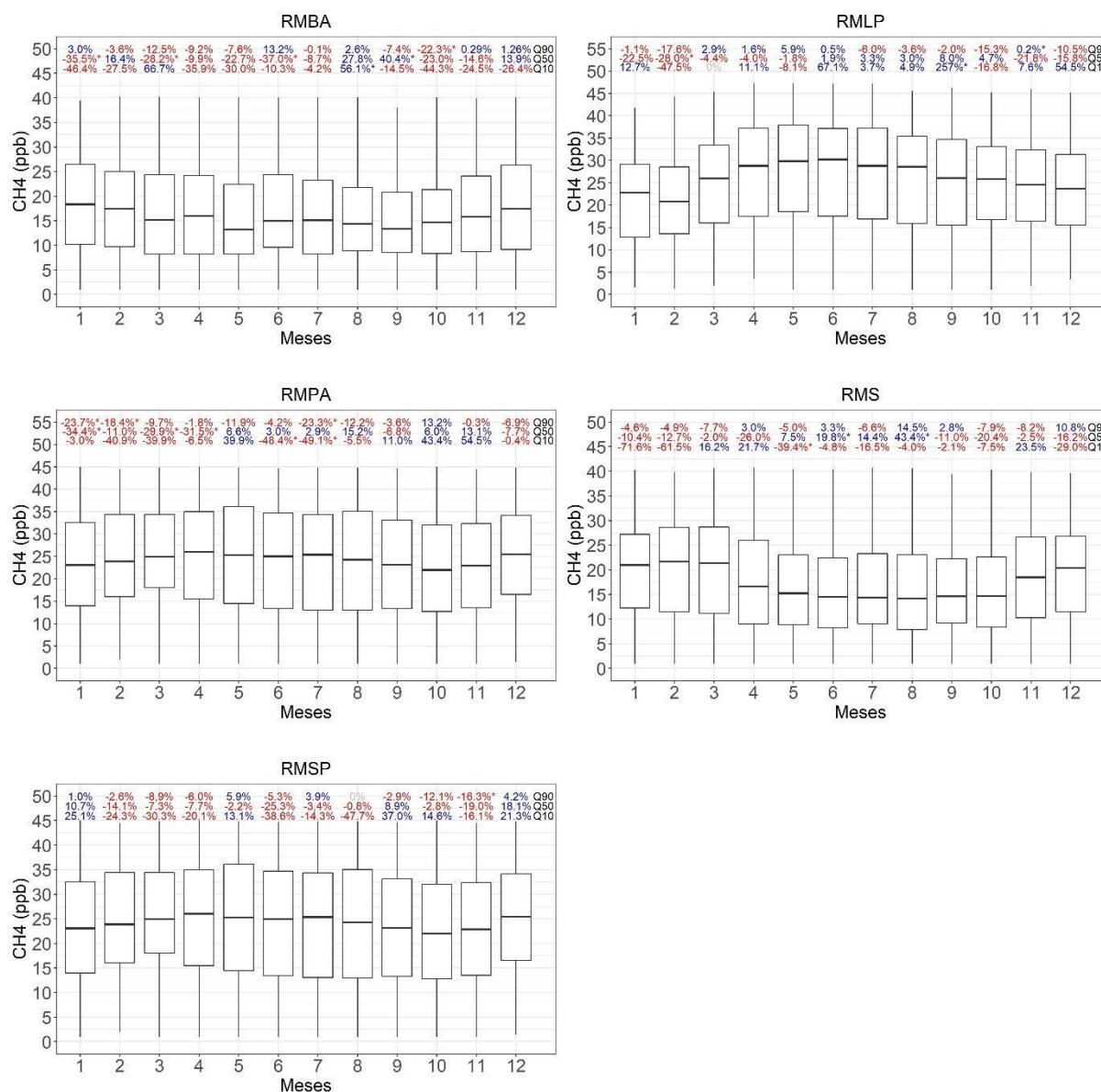


Figura 17 - Boxplot de dados mensais de CH₄ sobre as cinco regiões metropolitanas da América do Sul e tendência dos quantis superiores e médio. Tendências estatisticamente significativas são destacadas com asterisco

Para a coluna total de CO (Fig. 18), em todas as regiões metropolitanas analisadas, foi possível observar uma variabilidade uniforme das concentrações, com alguns meses apresentando um leve aumento nas hastas superiores, com destaque principalmente nas regiões RMPA (julho) e RMS (junho a setembro), e inferiores, RMLP (julho e agosto) e RMSP (novembro e dezembro).

Analisando o boxplot, podemos observar que 50% dos dados tem uma variabilidade entre 10 e 35 ppb, com o deslocamento da mediana entre 15 e 25 ppb e uma diminuição mais

evidente de maio a agosto (RMS). Nas RMLP e RMPA, entre março e maio, ocorreu aumento da concentração e nos demais meses observa-se uma diminuição.

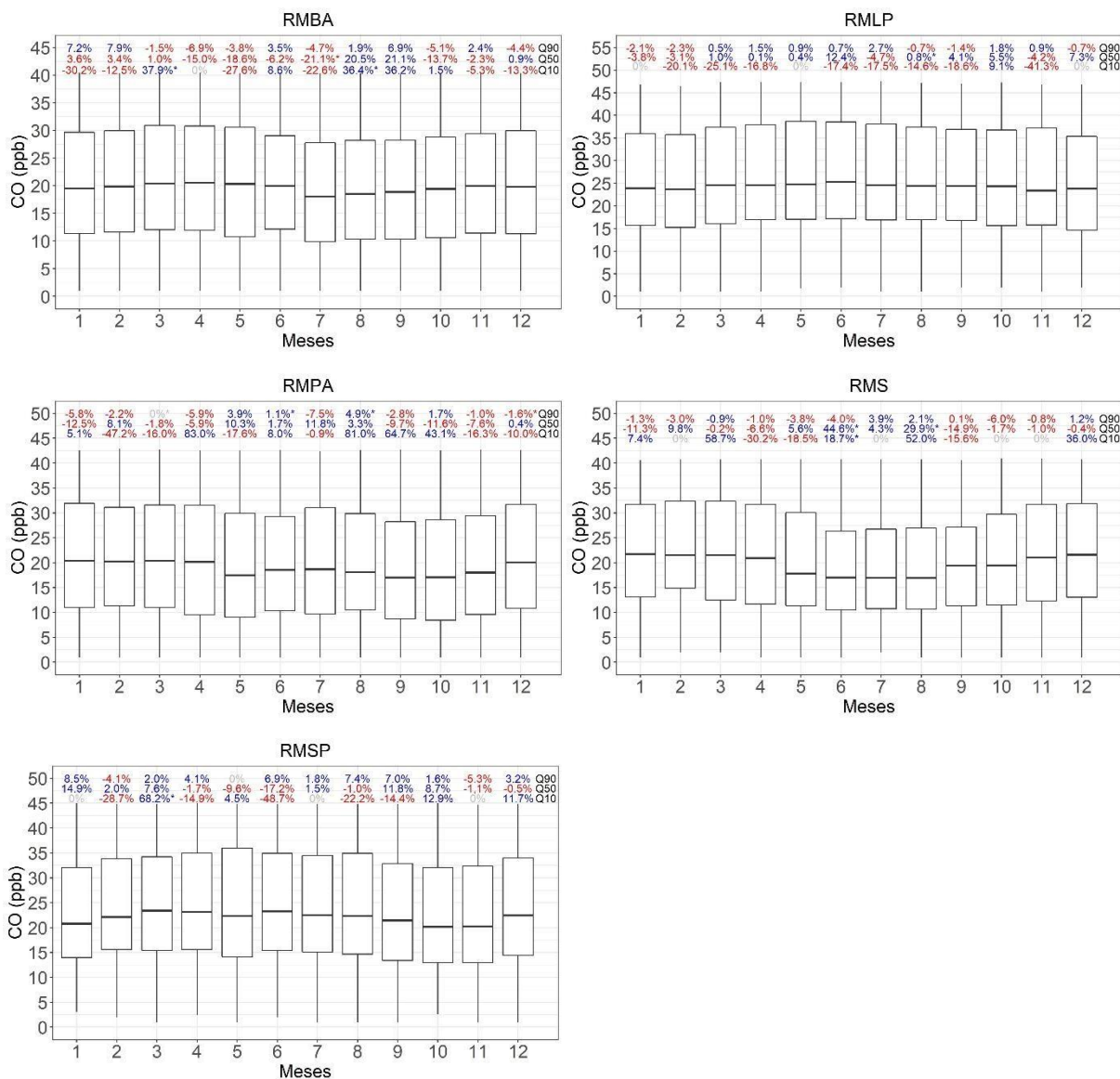


Figura 18 - Boxplot de dados mensais de CO sobre as cinco regiões metropolitanas da América do Sul e tendência dos quantis superiores e médio. Tendências estatisticamente significantes são destacadas com asterisco.

4.1.2 Tendências das concentrações

As tabelas a seguir descrevem os maiores/menores valores das tendências mensais negativas e positivas dos quatro gases sob as cinco regiões metropolitanas. Os valores descritos nas quatro tabelas foram obtidos através das 4 figuras anteriores, com o objetivo de destacar os máximos/mínimos valores e quando ocorreram as tendências positivas e negativas. No caso da RMBA, na primeira linha, para SO₂ (Figura 15) as porcentagens enfatizam o aumento (tendência positiva) ou decréscimo (tendência negativa) dos valores de concentração máximas (Q90), médias (Q50) e mínimas (Q10). Destaca-se, portanto, nesta região metropolitana, no quantil 90, a tendência de dobrar as concentrações dos maiores (100%) e mínimos (133%) valores ao longo da série analisando (Tabela 12).

A análise Interquantílica mensal (Fig. 15-18) implica que nos meses com tendências maiores no Q10, comparado com os demais quantis (Q50 e Q90), ocorreram aumento da variabilidade dos mínimos valores além de aumento/diminuição da concentração dos valores máximos e médios, nos casos de tendências positivas/negativas. Nos meses onde Q50 e Q90 as tendências foram maiores do que o Q10, indicando que a variabilidade dos maiores e médios valores está diminuindo, além de aumento (tendência positiva) e diminuição (tendência negativa) das concentrações. Como exemplo, respectivamente para os dois casos, as tendências foram maiores no mês de janeiro para RMSP (40,7%) (Fig.17) e RMPA (-23,7% e -34,4%) (Fig. 15).

Tabela 12 - Maiores tendências (negativas/positivas), conforme o quantil, nas cinco regiões metropolitanas para o SO₂. Em parênteses, o mês que as respectivas tendências ocorreram.

Regiões	Maiores tendências					
	Q90		Q50		Q10	
	Negativas	Positivas	Negativas	Positivas	Negativas	Positivas
RMBA	39,4% (abr)	100% (jul)	27,6% (jun)	51% (fev)	-24,8% (jan)	133% (ago)
RMLP	28,3% (out)	79,7% (mar)	44,6% (jun)	26,3% (mar)	78,5% (fev)	236% (mai)
RMPA	55,6% (mai)	61,3% (dez)	85,7% (mai)	94,6% (dez)	139% (mai)	279% (fev)
RMS	30,9% (nov)	26,4% (fev)	44,2% (dez)	48,3% (mai)	90,6% (nov)	335% (mar)

RMSP	27,4% (dez)	72,7% (abr)	46,9% (mar)	53,4% (ago)	110% (nov)	42,9% (set)
-------------	----------------	-------------	-------------	-------------	------------	-------------

Tabela 13 - Maiores tendências (negativas/positivas), conforme o quantil, nas cinco regiões metropolitanas para o NO₂. Em parênteses, o mês que as respectivas tendências ocorreram.

Regiões	Maiores tendências					
	Q90		Q50		Q10	
	Negativas	Positivas	Negativas	Positivas	Negativas	Positivas
RMBA	-47,8% (mar)	-	-46,5% (mar)	6,6% (out)	-65% (dez)	48,3% (mai)
RMLP	-	183% (set)	-	191% (set)	-52,6% (dez)	70,4% (jun)
RMPA	-8,5% (mar)	63,6% (mai)	-17,2% (mar)	33,2% (mai)	-62,3% (set)	54,9% (dez)
RMS	-17,1% (jun)	84,7% (jan)	-4,9% (mai)	91,7% (ago)	-74,7% (abr)	714% (jun)
RMSP	-69,6% (mar)	29,8% (dez)	-68,1% (abr)	15,2% (dez)	-37,7% (nov)	40,7% (jan)

Tabela 14 - Maiores tendências (negativas/positivas), conforme o quantil, nas cinco regiões metropolitanas para o CH₄. Em parênteses, o mês que as respectivas tendências ocorreram.

Regiões	Maiores tendências					
	Q90		Q50		Q10	
	Negativas	Positivas	Negativas	Positivas	Negativas	Positivas
RMBA	-22,3% (out)	3% (jan)	-37% (jun)	40,4% (set)	-46,4% (jan)	56,1% (ago)
RMLP	-17,6% (fev)	5,9% (mai)	-28% (fev)	8% (set)	-47,5% (fev)	257% (set)
RMPA	-23,7% (jan)	13,2% (out)	-34,4% (jan)	15,2% (ago)	-49,1% (jul)	54,5% (out)
RMS	-8,2% (nov)	14,5% (ago)	-26% (abr)	43,4% (ago)	-71,6% (jan)	23,5% (nov)
RMSP	-16,3% (nov)	5,9% (mai)	-25,3% (jun)	18,1% (dez)	-38,6% (jun)	37% (set)

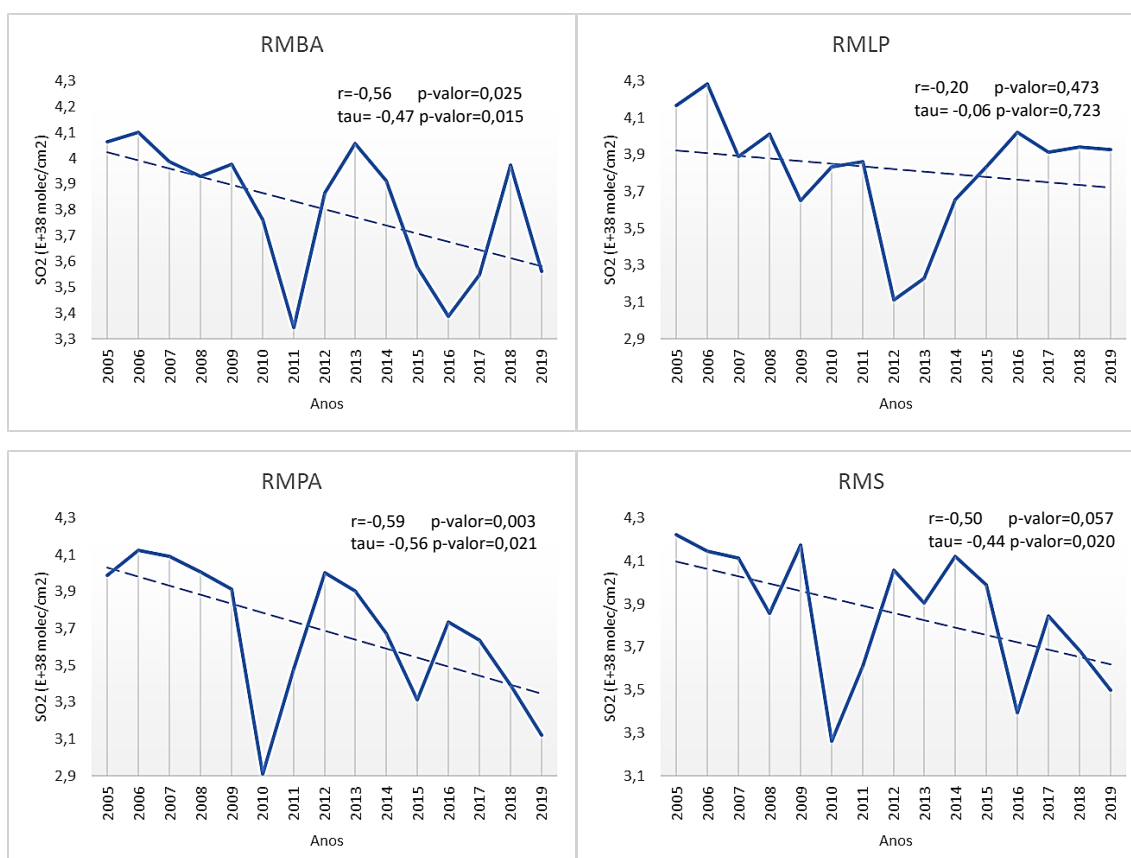
Tabela 15 - Maiores tendências (negativas/positivas), conforme o quantil, nas cinco regiões metropolitanas para o CO. Em parênteses, o mês que as respectivas tendências ocorreram.

Regiões	Maiores tendências					
	Q90		Q50		Q10	
	Negativas	Positivas	Negativas	Positivas	Negativas	Positivas
RMBA	-6,9% (abr)	7,9% (fev)	-21,2% (jul)	21,1% (set)	-30,2% (jan)	36,4% (ago)
RMLP	-2,3% (fev)	2,7% (jul)	-4,2% (nov)	12,4% (jun)	-20,1% (fev)	7,3% (dez)
RMPA	-7,5% (jul)	4,9% (ago)	-12,5% (jan)	11,8% (jul)	-47,2% (fev)	83% (abr)
RMS	-6% (out)	3,9% (jul)	-14,9% (set)	44,6% (jun)	-30,2% (abr)	58,7% (mar)
RMSP	-5,3% (nov)	8,5% (jan)	-17,2% (jun)	14,9% (jan)	-48,7% (jun)	68,5% (mar)

4.2 Mann Kendall

4.2.1 Concentrações anuais

A análise de tendência climática através do teste de Mann Kendall nas concentrações anuais de dióxido de enxofre (Fig.19) apontaram tendências negativas, com maior valor na RMBA ($\tau=-0,56$) e somente na RMLP não houve tendência e significância nas concentrações ($p\text{-valor}=0,723$). Para o NO_2 (Fig. 20) houve tendências negativas (RMBA, RMPA e RMS) e positiva (RMLP), com maiores valores na RMS ($\tau=-0,56$) e RMLP ($\tau=0,71$); somente na RMPA e RMS os dados anuais não foram significativos ($p\text{-valor}\geq 0,1$). Para o CH_4 (Fig. 21) ocorreram tendências negativas (RMLP, RMPA, RMS e RMS), com um maior valor na RMLP ($\tau=-0,60$) dentre as quais somente na RMBA e RMPA não foram significativas. Para o CO (Fig. 22) em todas as regiões metropolitanas não ocorreram tendências ($p\text{-valor}>0,5$).



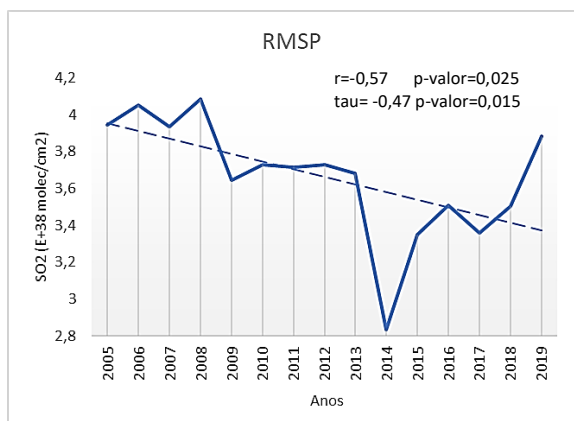
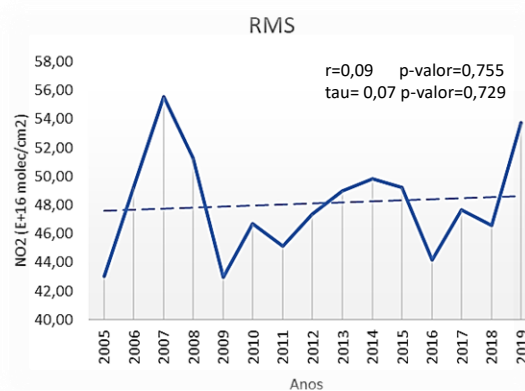
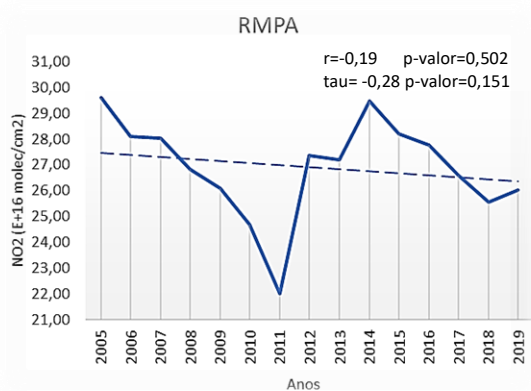
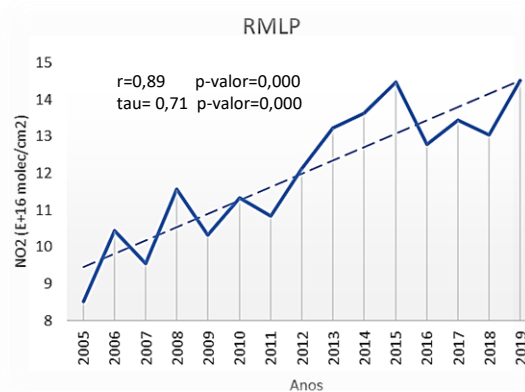
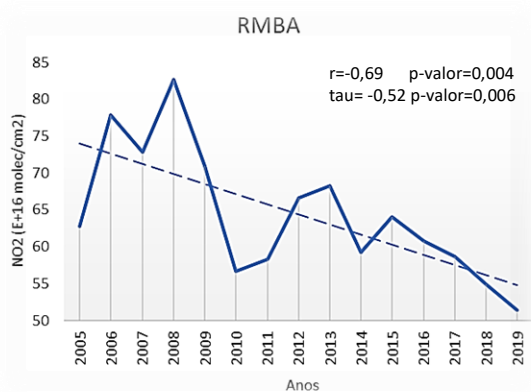


Figura 19 - Concentrações médias anuais de SO₂ para as cinco regiões metropolitanas da AS. Linha azul pontilhada descreve a tendência linear



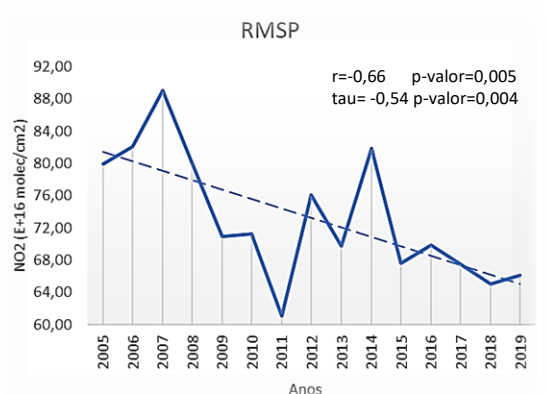
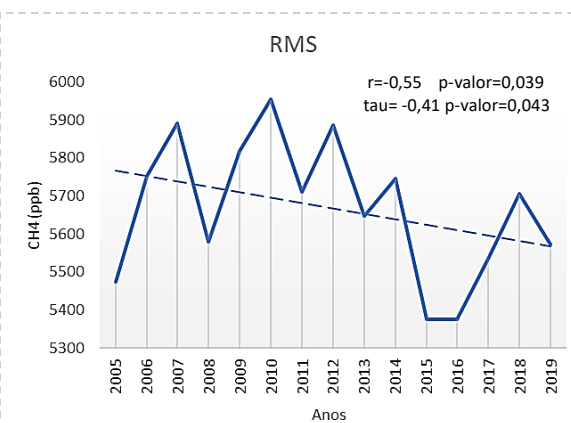
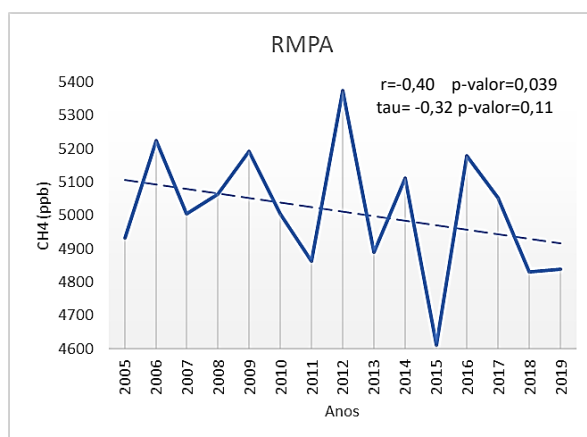
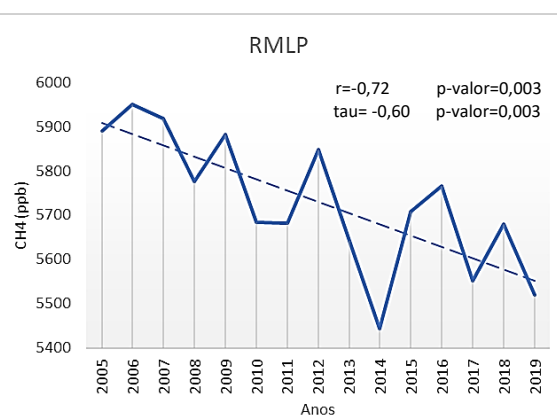
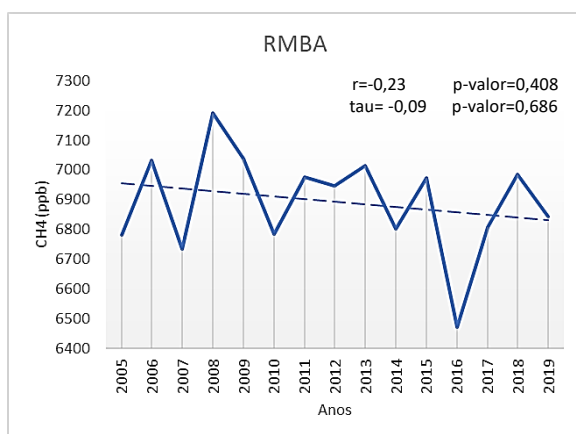


Figura 20 - Gráficos das concentrações anuais de NO₂ para as cinco regiões metropolitanas da AS. Linha azul pontilhada descreve a tendência linear



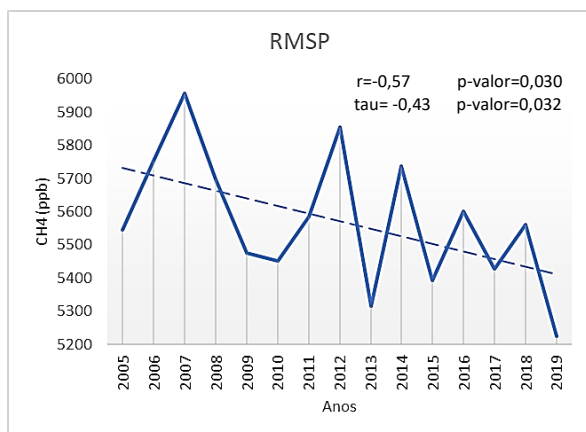
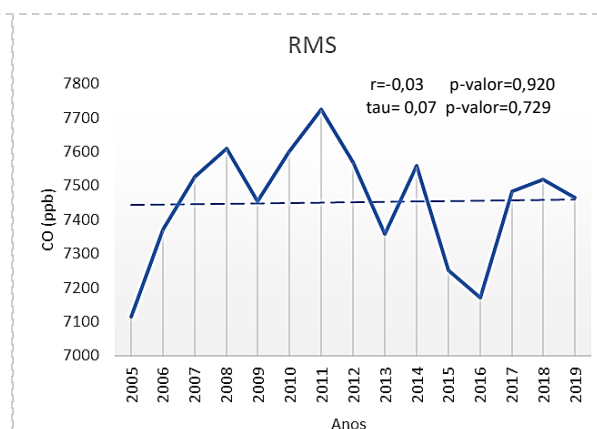
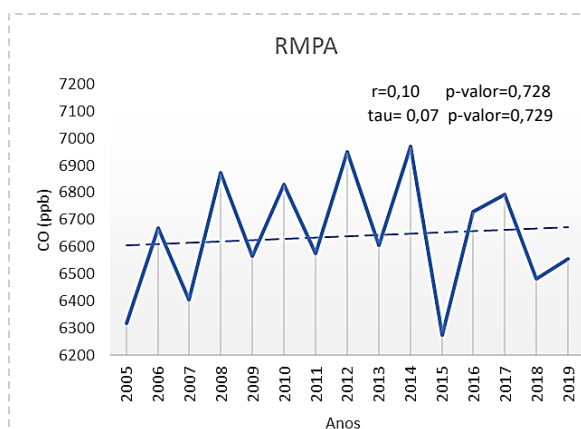
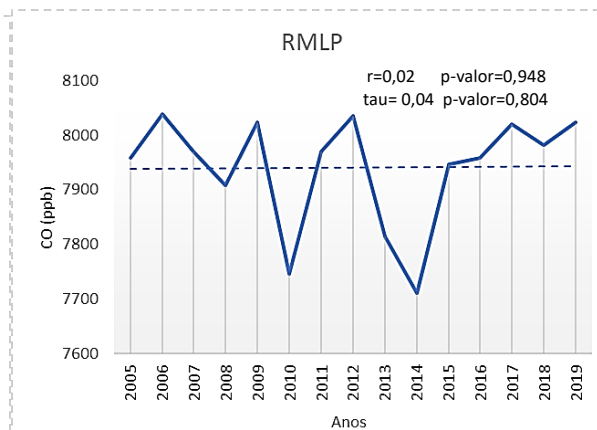
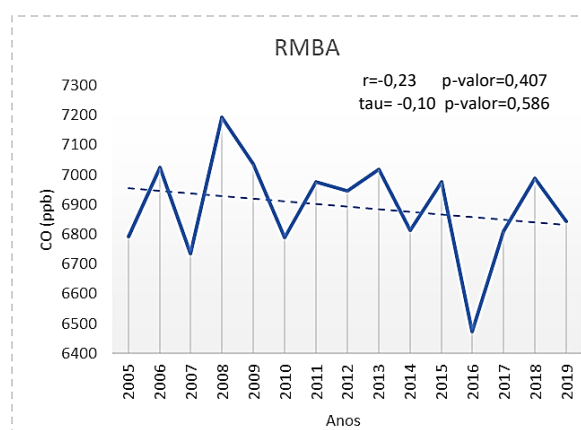


Figura 21 – Gráficos das concentrações anuais de CH₄ para as cinco regiões metropolitanas da AS. Linha azul pontilhada descreve a tendência linear



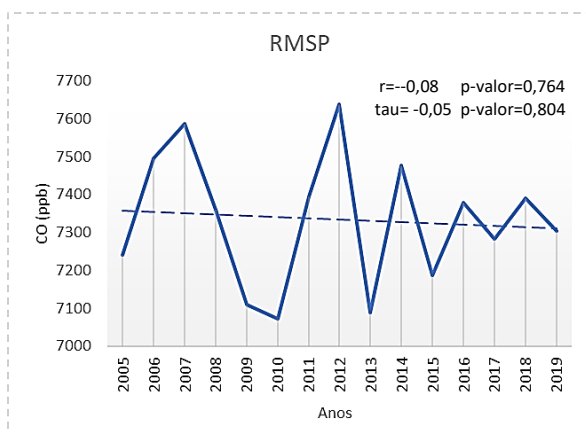


Figura 22 - Concentrações anuais de CO para as cinco regiões metropolitanas da AS.

4.2.2 Tendências mensais

As tabelas abaixo descrevem as tendências (negativas e positivas) mensais, com base os valores de τ e da significância das concentrações (p-valor) dos quatro gases sob as cinco regiões metropolitanas. Para o SO_2 (Tabela 16), as tendências mensais foram majoritariamente negativas em todas as regiões metropolitanas sendo maiores (destaque em negrito) nos meses de maio (RMBA), julho (RMPA), outubro (RMLP) e dezembro (RMS e RMSP). Conforme o p-valor, as significâncias estatísticas ($p\text{-valor} \leq 0,05$) estiveram nos meses de janeiro (RMSP), maio (RMBA e RMPA), junho (RMBA), julho (RMPA) e dezembro (RMSP).

As significâncias estatísticas sob tendências negativas mostram que nestas regiões metropolitanas as chances das séries de concentrações de dióxido de enxofre de serem aleatórias é menor que 5%. Destaca-se que estas significâncias estatísticas ocorreram em períodos de meses quentes (verão - RMSP) e frios (outono e inverno - RMBA e RMPA).

Tabela 16 - Tendências mensais de SO₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.

	RMBA		RMLP		RMPA		RMS		RMSP	
	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor
Jan	0,01	0,961	-0,16	0,400*	-0,16	0,400*	0,20	0,299*	-0,39	0,042**
Fev	0,24	0,216*	-0,16	0,400*	-0,16	0,400*	-0,07	0,729	-0,10	0,586
Mar	0,09	0,656	0,18	0,347*	-0,14	0,458*	0,01	0,961	-0,30	0,125*
Abr	-0,37	0,054*	-0,28	0,151*	-0,37	0,054*	-0,30	0,125*	-0,10	0,586
Mai	-0,60	0,002**	0,09	0,656	-0,41	0,033**	-0,10	0,586	-0,03	0,882
Jun	-0,47	0,015**	-0,28	0,151*	-0,35	0,067*	-0,26	0,181*	-0,12	0,520
Jul	0,09	0,656	0,26	0,181*	-0,62	0,001**	-0,05	0,805	-0,05	0,805
Ago	0,01	0,961	0,24	0,216*	-0,20	0,299*	-0,09	0,656	-0,09	0,656
Set	-0,37	0,054*	-0,05	0,805	-0,14	0,458*	-0,28	0,151*	-0,28	0,151*
Out	-0,12	0,520	-0,31	0,102*	-0,28	0,151*	-0,24	0,216*	-0,24	0,216*
Nov	-0,14	0,458*	-0,07	0,729	-0,01	0,961	-0,10	0,586	-0,10	0,586
Dez	-0,26	0,181*	-0,05	0,805	0,10	0,568	-0,33	0,083*	-0,49	0,012**

Para o NO₂ (Tabela 17), as tendências mensais foram majoritariamente negativas (RMBA e RMSP), positivas (RMLP, RMPA) e igualmente negativas e positivas (RMS), sendo maiores (destaque em negrito) nos meses de março (RMBA), abril (RMPA) e maio (RMSP) e agosto (RMLP, RMS).

As significâncias estatísticas sob tendências negativas (RMBA, RMPA e RMSP) e positivas (RMLP e RMS) mostram que nestas regiões metropolitanas as chances das séries de concentrações de NO₂ de serem aleatórias é menor que o teste de hipótese em 5%. Destaca-se que estas significâncias estatísticas ocorreram em períodos de meses quentes (verão – RMLP, primavera – RMBA e RMLP) e frios (outono – RMLP e RMSP, inverno – em todas as regiões metropolitanas).

Tabela 17 - Tendências mensais de NO₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.

	RMBA		RMLP		RMPA		RMS		RMSP	
	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor
Jan	-0,35	0,067*	0,14	0,458*	-0,16	0,400*	-0,03	0,882	0,09	0,656
Fev	0,10	0,586	0,24	0,216*	-0,24	0,216*	-0,05	0,805	-0,01	0,961
Mar	-0,56	0,004**	0,30	0,125*	-0,41	0,033**	-0,26	0,181*	-0,20	0,299*
Abr	-0,54	0,005**	0,58	0,003**	-0,43	0,026**	-0,37	0,054*	-0,01	0,961
Mai	-0,14	0,458*	0,49	0,012**	0,35	0,067*	-0,20	0,299*	-0,71	0,000**
Jun	-0,24	0,216	0,58	0,003**	0,05	0,805	-0,14	0,458*	-0,62	0,001**
Jul	-0,43	0,026**	0,33	0,083*	0,05	0,805	0,10	0,586	-0,07	0,729
Ago	-0,37	0,054*	0,62	0,001**	0,12	0,520	0,39	0,042**	-0,56	0,004**
Set	-0,16	0,400*	0,58	0,003**	-0,03	0,882	0,12	0,520	-0,12	0,520

Out	-0,03	0,882	0,56	0,004**	0,12	0,520	0,35	0,067*	-0,26	0,181*
Nov	-0,39	0,042**	0,54	0,005**	0,01	0,961	0,26	0,181*	-0,35	0,067*
Dez	-0,35	0,067*	0,39	0,042**	0,03	0,882	0,10	0,586	0,07	0,729

Para o CH₄ (Tabela 18) foram observadas tendências mensais majoritariamente negativas em todas as regiões metropolitanas, sendo maiores (destaque em negrito), em ordem, nos meses de fevereiro (RMLP), junho (RMSP), agosto (RMPA e RMS) e outubro (RMBA). De acordo com os p-valor, as significâncias estatísticas estiveram sob fevereiro (RMLP), abril (RMSP), junho (RMSP), agosto (RMS) e outubro (RMBA).

As significâncias estatísticas sob tendências negativas (RMBA, RMLP e RMSP) e positivas (RMS) mostram que nestas regiões metropolitanas as chances das series de concentrações de dióxido de enxofre de serem aleatórias é menor que 5%. Destaca-se que estas significâncias estatísticas ocorreram em períodos de meses quentes (primavera – RMBA, verão - RMLP) e frios (outono - RMSP, inverno - RMS e RMSP).

Tabela 18 - Tendências mensais de CH₄ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.

	RMBA		RMLP		RMPA		RMS		RMSP	
	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor
Jan	0,12	0,520	-0,20	0,299	-0,20	0,299*	-0,16	0,400*	0,18	0,347*
Fev	0,31	0,102*	-0,60	0,002**	-0,22	0,255*	-0,26	0,181*	-0,31	0,102*
Mar	0,14	0,458*	-0,03	0,882	-0,12	0,520	0,10	0,586	-0,26	0,181*
Abr	-0,28	0,151*	0,30	0,125*	-0,30	0,125*	-0,31	0,102*	-0,50	0,009**
Mai	-0,30	0,121*	0,22	0,255*	-0,18	0,347*	0,07	0,729	0,16	0,400*
Jun	-0,10	0,619	-0,26	0,181*	0,01	0,961	0,24	0,216*	-0,39	0,042**
Jul	-0,24	0,216*	-0,09	0,656	-0,05	0,805	0,03	0,882	0,05	0,805
Ago	0,29	0,136*	-0,03	0,882	0,31	0,102*	0,39	0,042**	-0,05	0,805
Set	0,13	0,486*	-0,14	0,458*	0,01	0,961	-0,33	0,083*	0,03	0,882
Out	-0,50	0,009**	-0,22	0,255*	0,01	0,961	-0,28	0,151*	-0,01	0,961
Nov	-0,21	0,274*	-0,22	0,255*	0,18	0,347*	-0,28	0,151*	-0,24	0,216*
Dez	-0,14	0,458*	-0,35	0,067*	-0,16	0,400*	-0,16	0,400*	-0,14	0,458*

Para o CO (Tabela 19) as tendências mensais foram negativas (RMBA, RMLP e RMSP), e igualmente positivas e negativas (RMPA e RMS), sendo maiores (destaque em negrito) nos meses de janeiro (RMSP), junho (RMLP), agosto (RMPA, RMS) e outubro (RMBA). Somente no mês de outubro ocorreu significância estatística na RMBA.

A significância estatística sob a tendência negativa somente no mês de outubro na RMBA mostra que as chances da série de concentração de CO de ser aleatória é menor que o teste de hipótese em 5%.

Tabela 19 - Tendências mensais de CO para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), ausência de tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.

	RMBA		RMLP		RMPA		RMS		RMSP	
	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor
Jan	0,14	0,458*	0,12	0,520	-0,20	0,299*	-0,14	0,458*	0,35	0,067*
Fev	0,31	0,102*	-0,12	0,520	0,14	0,458*	-0,22	0,255*	-0,28	0,151*
Mar	0,14	0,458*	-0,03	0,882	-0,07	0,729	0,10	0,586	-0,20	0,299*
Abr	-0,28	0,151*	0,10	0,586	-0,24	0,216*	-0,31	0,102*	-0,26	0,181*
Mai	-0,35	0,067*	-0,01	0,961	-0,22	0,255*	0,18	0,347*	0,09	0,656
Jun	-0,12	0,520	-0,30	0,125*	0,05	0,805	0,28	0,151*	-0,30	0,125*
Jul	-0,24	0,216*	0,03	0,882	-0,05	0,805	0,10	0,586	0,12	0,520
Ago	0,30	0,125*	-0,05	0,805	0,35	0,067*	0,35	0,067*	-0,16	0,400*
Set	0,12	0,520	-0,07	0,729	0,09	0,656	-0,33	0,083*	0,12	0,520
Out	-0,47	0,015**	0,12	0,520	0,03	0,882	-0,18	0,347*	0,16	0,400*
Nov	-0,20	0,299*	-0,18	0,347*	0,01	0,961	0,07	0,729	-0,18	0,347*
Dez	-0,18	0,347*	-0,10	0,586	-0,12	0,520	-0,10	0,586	-0,05	0,805

4.2.3 Percentil 90 (p90)

A utilização do percentil 90 possibilita detectar os períodos com máximos valores das concentrações dos quatro poluentes do presente estudo para as cinco regiões metropolitanas.

A análise do percentil 90 anual para o SO₂ (Fig. 23) mostrou que, conforme os valores de τ e p-valor, ocorreram tendências negativas em todas as regiões e significâncias estatísticas somente nas RMBA e RMSP (p-valor \leq 0,05). Para o NO₂ (Fig. 24), as tendências em 90% dos dados foram negativas (RMBA e RMSP) e positivas (RMLP e RMPA) com significâncias estatísticas (RMBA e RMSP). Para o CH₄ (Fig. 25), exceto na RMBA, ocorreram tendências negativas sem significância estatística ($0,05 \leq$ p-valor < 0,5). Para o CO (Fig. 26) as tendências foram negativas (RMS) e positivas (RMSP), com significância estatística na RMSP (p-valor=0,013).

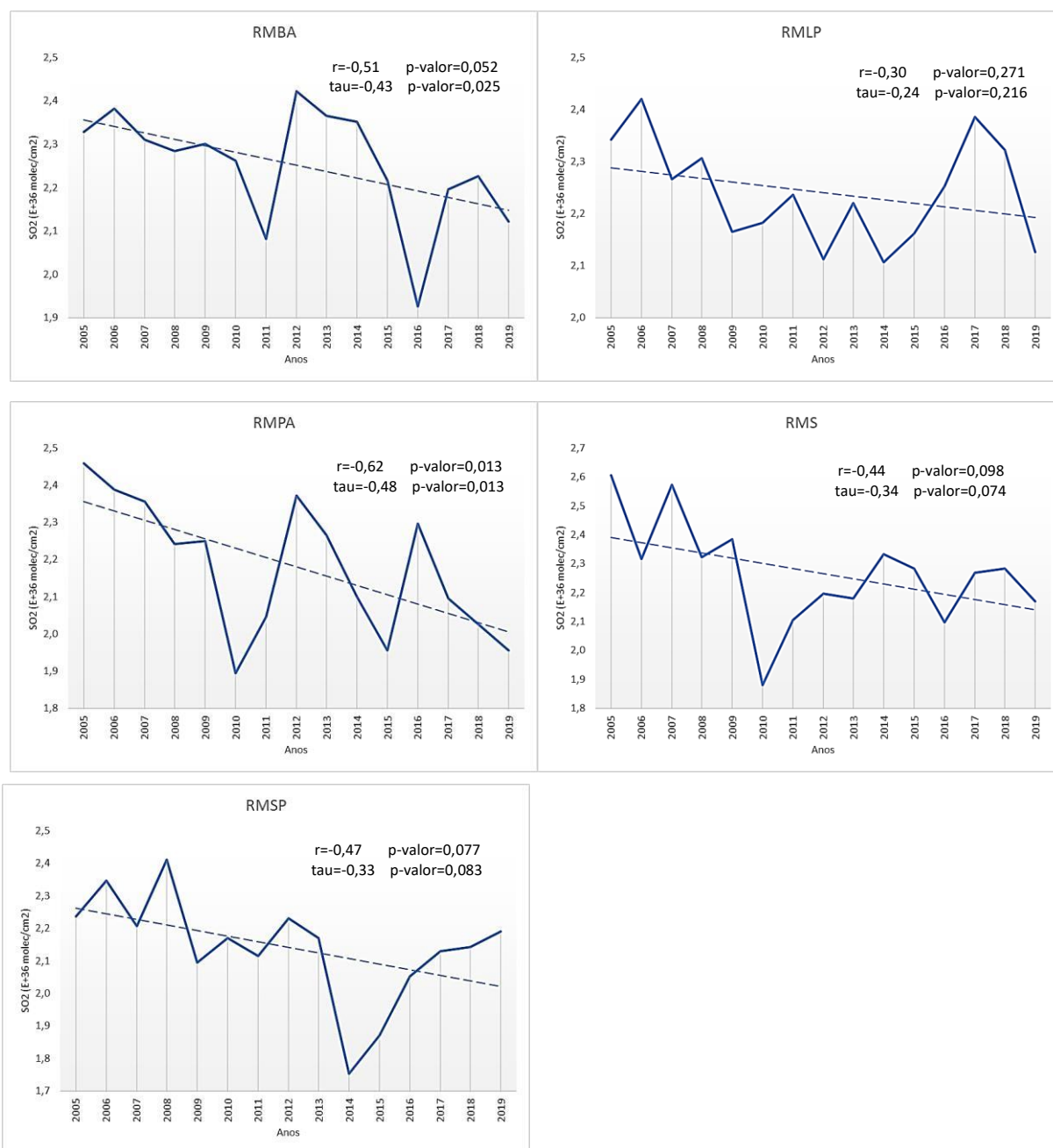


Figura 23 - Valores de percentil 90 da concentração médias anuais de SO_2 para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Linha de tendência em pontilhado.



Figura 24 - Valores de percentil 90 da concentração anual de NO₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Linha de tendência em pontilhado.

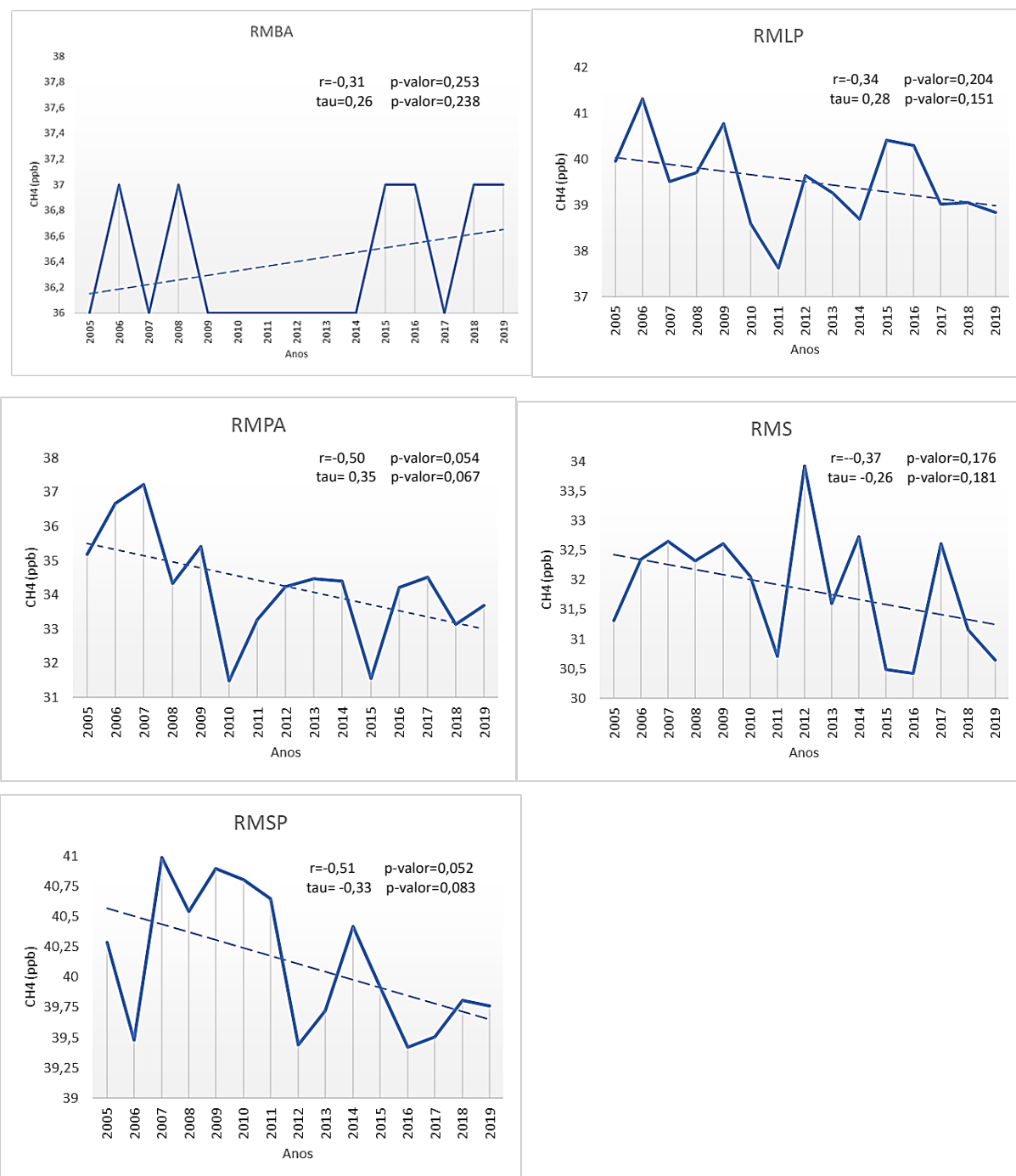


Figura 25 - Valores de percentil 90 da concentração anual de CH₄ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Linha de tendência em pontilhado.

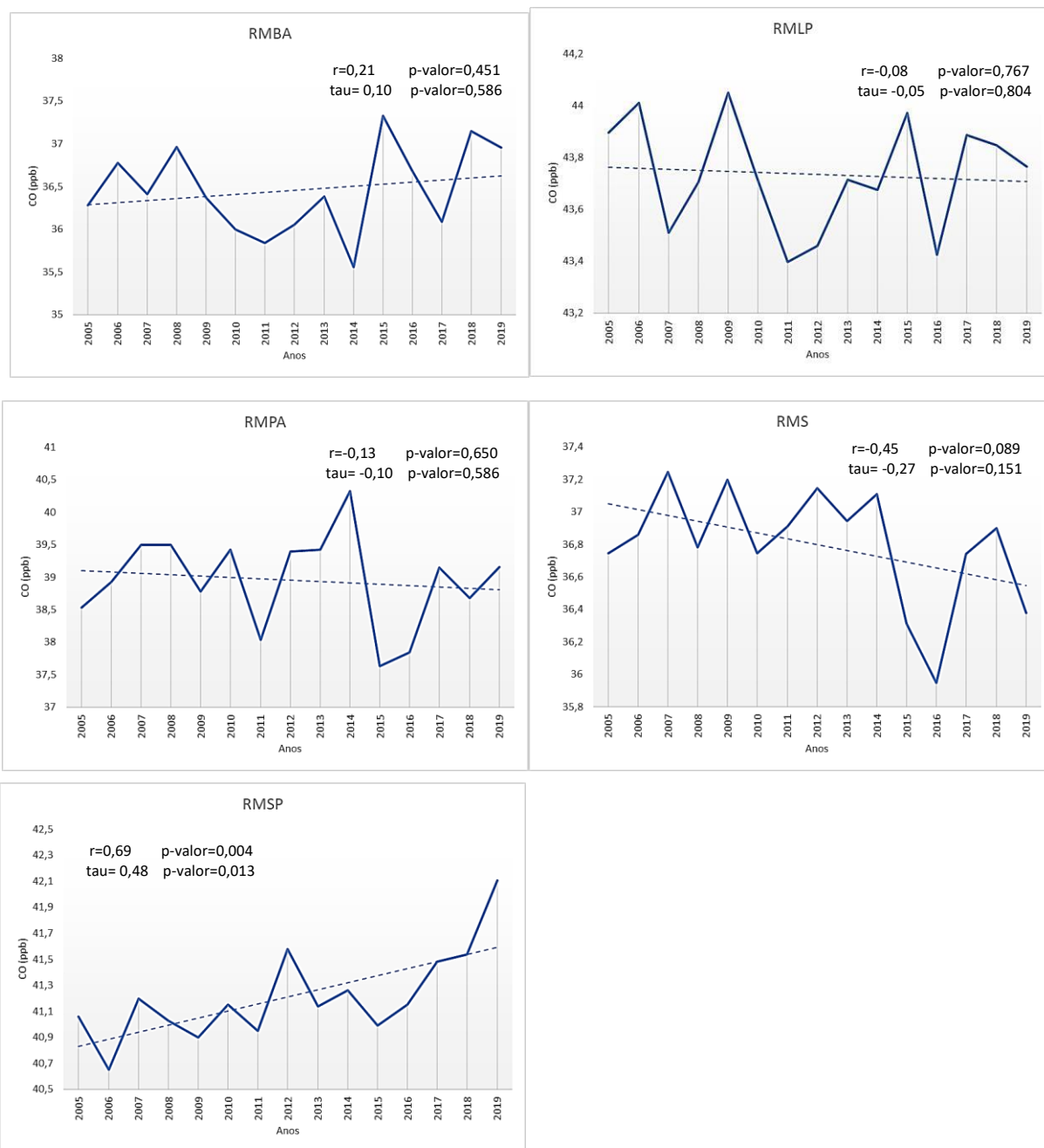


Figura 26 - Valores de percentil 90 da concentração anual de CO para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Linha de tendência em pontilhado.

Para o SO_2 (Tabela 20) foi observado que em 90% dos dados teve como maior valor ($2,28 \times 10^{36}$ molec/cm²) e identificado 544 casos acima do p90 (extremos) entre 2005 e 2019 na RMS e o menor valor ($2,16 \times 10^{36}$ molec/cm²) com 545 casos na RMSP. Para o NO_2 (Tabela 20) apresentou maior valor ($44,5 \times 10^{14}$ molec/cm²) com 441 casos extremos (RMSP) e o menor ($7,13 \times 10^{14}$ molec/cm²) sendo identificado 480 dados acima do p90 (RMBA). Para o CH_4 (Tabela 21) foi notado que em 90% teve como máximo valor (40,19 ppb) e detectado 346

valores extremos (RMSP) enquanto menor (31,75 ppb) com 346 casos (RMS). Para o CO (Tabela 21) na RMLP apresentou maior valor (43,73 ppb), com 473 casos, enquanto na RMBA houve o menor valor (36,31 ppb) com 506 casos.

Comparando as regiões metropolitanas com cada poluente mostra que há uma maior quantidade de valores extremos no dióxido de enxofre ao longo dos 15 anos (2005-2019) (Tabela 20).

Tabela 20 - Valores do percentil 90% (p90) e quantidade de extremos para SO₂ e NO₂ nas regiões analisadas no período de 2005 a 2019. Maiores valores em negrito.

	SO ₂ (e+36 molec/cm ²)		NO ₂ (e+14 molec/cm ²)	
	P90	Número de eventos acima de p90	P90	Número de eventos acima do p90
RMBA	2,25	548	39,2	441
RMLP	2,25	544	7,13	480
RMPA	2,2	546	15,7	411
RMS	2,28	544	30,1	460
RMSP	2,16	545	44,5	441

Tabela 21 - Valores do percentil 90 (p90) e quantidade de extremos para CH₄ e CO nas regiões analisadas no período de 2005 a 2019. Maiores valores em negrito.

	CH ₄ (ppb)		CO (ppb)	
	P90	Número de eventos acima de p90	P90	Número de eventos acima do p90
RMBA	36	483	36,31	506
RMLP	39,64	344	43,73	473
RMPA	34,34	412	39,24	490
RMS	31,75	482	36,89	540
RMSP	40,14	346	41,15	456

Foi observado nas medições da coluna total de SO₂ (Tabela 22), conforme o ano, que a quantidade de extremos foi em maior quantidade nos anos de 2005 (RMPA - 56 e RMS - 49), em 2006 (RMLP - 50 e RMSP - 47) e 2012 (RMBA - 46). Para o NO₂ (Tabela 22) foram maiores nos anos de 2007 (RMBA - 43), 2008 (RMSP - 46), 2014 (RMPA - 41), 2015 (RMS - 37) e 2019 (RMLP - 60). Para o CH₄ (Tabela 23) foi registrado maiores quantidades nos anos de 2006 (RMPA - 36), 2007 (RMSP - 32), 2008 (RMBA - 38), 2009 (RMLP - 32 e RMPA - 36) e 2012 (RMS - 40). Para o CO (Tabela 23) foram notados extremos em 2007 (RMS - 42), em 2008 (RMBA - 40), em 2009 (RMLP - 38 e RMS - 42) e 2014 (RMPA - 46).

Tabela 22 - Valores extremos para o SO₂ e NO₂, ambos em molec/cm². Maiores valores em negrito

	SO ₂					NO ₂				
	RMBA	RMLP	RMPA	RMS	RMSP	RMBA	RMLP	RMPA	RMS	RMSP
2005	41	40	56	49	43	16	2	22	14	39
2006	42	50	44	42	47	39	9	12	30	35
2007	38	38	46	46	38	43	12	24	37	42
2008	38	42	40	39	49	39	16	12	28	46
2009	41	27	41	46	34	42	21	30	27	27
2010	37	35	21	17	37	25	27	37	31	32
2011	27	36	28	29	34	25	34	26	36	26
2012	46	32	42	33	44	37	30	28	28	31
2013	40	34	38	34	37	35	38	26	36	24
2014	44	30	31	40	18	28	50	41	36	32
2015	37	35	25	37	23	23	47	34	37	24
2016	22	37	42	30	31	35	35	37	23	25
2017	31	43	34	36	36	27	51	29	34	22
2018	35	40	29	37	34	18	48	26	29	17
2019	29	25	29	29	40	9	60	27	34	19

Tabela 23 - Valores extremos para o CH₄ e CO, ambos em ppb. Maiores valores em negrito

	CH ₄					CO				
	RMBA	RMLP	RMPA	RMS	RMSP	RMBA	RMLP	RMPA	RMS	RMSP
2005	32	23	32	30	24	33	36	30	34	29
2006	36	30	36	35	18	39	35	30	36	23
2007	33	23	34	42	32	35	31	35	42	31
2008	38	25	28	35	27	40	31	34	35	29
2009	33	32	36	35	28	35	38	32	42	28
2010	29	15	20	34	24	30	31	35	33	29
2011	25	18	23	24	25	27	23	30	37	28
2012	29	24	29	40	21	30	27	36	41	34
2013	33	21	27	32	21	35	30	35	37	30
2014	22	22	28	39	24	24	30	46	41	32
2015	37	27	17	22	22	39	35	26	27	28
2016	35	26	27	25	19	37	26	26	31	30
2017	27	21	28	36	19	28	33	31	34	34
2018	37	18	20	26	23	37	34	31	37	34
2019	37	17	27	27	19	37	33	33	33	37

Os percentis 90 mensais dos quatro poluentes para as cinco regiões metropolitanas da AS podem ser visualizados nas tabelas 24 e 25.

Para o SO₂ (Tabela 24) os máximos valores (destaque em negrito) do percentil 90 ocorreram nos meses de julho (RMBA e RMPA), agosto (RMLP e RMSP) e setembro (RMPA).

A diferença entre os maiores e menores valores ao longo dos 12 meses foram de $0,67 \times 10^{36}$ molec/cm² (RMBA), $0,26 \times 10^{36}$ molec/cm² (RMLP), $0,28 \times 10^{36}$ molec/cm² (RMPA), $0,46 \times 10^{36}$ molec/cm² (RMS) e $0,22 \times 10^{36}$ molec/cm² (RMSP).

No trimestre DJF (dezembro a fevereiro), nos meses de janeiro e fevereiro houve, respectivamente, aumento e diminuição (RMBA), diminuição e aumento (RMLP e RMSP) e somente aumento (RMPA e RMS) quando comparado com dezembro. Para o período MAM (março a maio), ocorreu aumento e diminuição (RMBA), diminuição e aumento (RMLP, RMPA e RMS) e somente diminuição (RMSP). Já no JJA (junho a agosto) houve aumento e redução dos valores em agosto e setembro (RMBA, RMPA e RMS), somente aumento (RMLP e RMSP). Para o SON (setembro a novembro), houve somente aumento nos segundo e terceiro meses (RMBA), diminuição e aumento (RMLP, RMPA, RMS e RMSP).

Para o NO₂ (Tabela 24) os valores mais altos de p90 foram nos meses de junho (RMBA, RMS e RMSP), agosto (RMPA) e novembro (RMLP). A variação entre os maiores e menores percentis 90 foram $31,77 \times 10^{14}$ molec/cm² (RMBA), $1,35 \times 10^{14}$ molec/cm² (RMLP), $6,48 \times 10^{14}$ molec/cm² (RMPA), $31,29 \times 10^{14}$ molec/cm² (RMS) e $31,45 \times 10^{14}$ molec/cm² (RMSP).

Durante DJF, os p90 tiveram um comportamento de somente aumentar (RMBA) e diminuir (RMLP e RMSP) nos meses de janeiro e fevereiro, aumento e diminuição (RMPA, RMS), quando comparado com o mês de dezembro. Para MAM, observa-se que houve somente aumento (RMBA, RMPA, RMS e RMSP), diminuição e aumento (RMLP). No período JJA, ocorreu somente diminuição (RMBA, RMS e RMSP) aumento (RMPA) nos meses de julho e agosto, aumento e diminuição (RMLP). Para SON, nota-se diminuição em novembro e dezembro (RMBA, RMS e RMSP) enquanto diminuição no segundo mês e aumento no terceiro (RMLP e RMPA).

Tabela 24 - Valores de percentil 90 da concentração mensais de SO₂ e NO₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas entre 2005 a 2019. Maiores valores em negrito.

	SO ₂ (e+36 molec/cm ²)					NO ₂ (e+14 molec/cm ²)				
	RMBA	RMLP	RMPA	RMS	RMSP	RMBA	RMLP	RMPA	RMS	RMSP
Jan	2,350	2,065	2,187	2,303	2,055	25,04	6,85	13,66	16,79	26,81
Fev	2,159	2,287	2,308	2,322	2,181	25,09	6,42	13,64	16,18	26,31
Mar	2,032	2,207	2,189	2,159	2,227	23,45	6,51	13,34	20,70	27,63
Abr	2,396	2,146	2,185	2,062	2,196	33,39	6,33	15,43	32,41	33,44
Mai	2,213	2,322	2,211	2,166	2,091	52,53	6,67	16,84	42,70	49,30

Jun	2,056	2,278	2,208	2,070	2,004	55,51	7,44	17,82	46,60	57,76
Jul	2,486	2,312	2,309	2,327	2,184	51,84	7,67	18,05	41,62	56,05
Ago	2,260	2,325	2,195	2,154	2,270	42,38	7,45	19,17	29,55	50,80
Set	2,234	2,206	2,236	2,523	2,264	37,61	7,33	15,68	22,41	44,35
Out	2,303	2,129	2,118	2,338	2,077	29,50	6,66	14,62	18,38	34,30
Nov	2,296	2,315	2,215	2,359	2,142	23,75	7,86	15,01	16,21	28,62
Dez	2,181	2,217	2,027	2,262	2,233	23,24	7,18	12,69	15,31	28,43

Para o CH₄ (Tabela 25) os valores mais altos do percentil 90 estiveram nos meses de janeiro (RMPA), março (RMS), junho (RMBA, RMLP e RMSP). A diferença entre os maiores e menores valores foram de 4,36 ppb (RMBA), 8,19 ppb (RMLP), 3,18 ppb (RMPA), 6,32 ppb (RMS) e 1,73 ppb (RMSP).

No trimestre DJF, os valores de p90 nos segundo e terceiro meses ocorreram somente diminuição (RMBA, RMLP, RMPA), diminuição e aumento (RMS e RMSP); no MAM, ocorreu diminuição e aumento nos meses de maio e junho (RMBA e RMSP), somente aumento (RMLP e RMS), aumento e diminuição (RMPA); para JJA, houve diminuição e aumento nos meses de agosto e setembro (RMBA), somente diminuição (RMLP e RMS), aumento seguido de diminuição (RMPA) e somente diminuição (RMSP); no SON, aconteceram somente aumento (RMBA e RMS) e diminuição (RMSP) em novembro e dezembro, diminuição seguido de aumento (RMLP), aumento e diminuição (RMPA).

Para o CO (Tabela 25) observa-se que os maiores valores de p90 em cada região metropolitana foram janeiro (RMPA), março (RMBA e RMS) e maio (RMLP e RMSP). A variação ao longo dos 12 meses foi de 1,76 ppb (RMBA), 3,29 ppb (RMLP), 2 ppb (RMPA), 2,72 ppb (RMS) e 3,28 ppb (RMSP).

No período DJF, nota-se que houve aumento (RMBA) e diminuição (RMLP) dos valores de p90 nos dois últimos meses, aumento e diminuição (RMPA), diminuição e aumento (RMS e RMSP); no MAM, observa-se diminuição nos segundo e terceiro meses (RMBA e RMS), somente aumento (RMLP e RMSP), aumento e diminuição (RMPA); no trimestre JJA os valores do percentil 90 diminuiu no segundo mês e aumento no terceiro meses (RMBA), somente diminuição (RMLP) e aumento (RMPA), aumento e diminuição (RMS), diminuição e aumento (RMSP); no SON, houve decréscimo em outubro e aumento em novembro (RMBA e RMLP), aumento seguido de diminuição (RMPA), somente aumento (RMS) e diminuição (RMSP).

Tabela 25 – Valores de percentil 90 da concentração mensais de CH₄ e CO para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas entre 2005 a 2019. Maiores valores em negrito

	CH ₄ (ppb)					CO (ppb)				
	RMBA	RMLP	RMPA	RMS	RMSP	RMBA	RMLP	RMPA	RMS	RMSP
Jan	32,37	34,90	35,62	31,95	39,08	35,85	42,02	39,76	36,87	40,57
Fev	31,42	34,84	34,48	33,56	40,66	36,37	41,53	39,46	37,48	40,93
Mar	31,65	39,19	33,68	34,83	40,59	37,61	43,75	39,67	37,74	41,15
Abr	31,61	42,02	33,76	33,39	39,50	37,47	44,19	39,71	37,41	41,23
Mai	32,25	42,85	32,44	31,43	40,54	37,39	44,82	38,73	36,73	43,38
Jun	32,92	43,03	34,52	31,54	40,78	36,64	44,44	37,76	35,49	43,21
Jul	29,96	41,86	35,18	31,57	40,66	36,35	44,29	38,52	36,05	41,24
Ago	30,01	39,66	34,70	30,15	40,11	36,49	43,49	38,74	35,73	42,17
Set	28,56	39,53	33,31	28,51	40,20	36,11	43,68	37,43	35,02	41,18
Out	30,37	37,45	34,50	28,76	39,09	35,85	42,99	39,64	36,80	40,37
Nov	32,11	38,85	34,07	31,45	38,70	36,39	43,09	38,89	36,94	39,46
Dez	32,83	37,35	35,75	32,38	40,82	35,90	42,77	39,24	37,07	40,98

As tendências mensais dos p90 para o SO₂ (Tabela 26) foram majoritariamente negativas em todas as regiões metropolitanas sendo as maiores nos meses de abril (RMBA e RMS), julho (RMPA), agosto (RMSP) e outubro (RMLP).

As significâncias estatísticas sob tendências negativas em todas as regiões metropolitanas mostram que as chances de 90% dos dados de SO₂ de serem aleatórias é menor que 5%. Destaca-se que estas significâncias estatísticas ocorreram em períodos de meses quentes (primavera – RMLP, verão - RMSP) e frios (outono – RMBA e RMS, inverno – RMPA e RMSP).

Tabela 26 – Tendências mensais do p90 de SO₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.

	RMBA		RMLP		RMPA		RMS		RMSP	
	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor
Jan	-0,02	0,921	-0,02	0,921	-0,03	0,882	0,19	0,322*	-0,12	0,519
Fev	0,26	0,181*	-0,22	0,255*	0,13	0,488*	0,20	0,299*	-0,07	0,729
Mar	0,29	0,137*	0,31	0,113*	-0,24	0,216*	0,07	0,729	-0,17	0,372*
Abr	-0,54	0,005**	0,05	0,804	-0,18	0,347*	-0,41	0,033**	0,12	0,520
Mai	-0,50	0,009**	-0,22	0,255*	-0,42	0,029**	-0,11	0,552	-0,16	0,399*
Jun	-0,24	0,216*	-0,09	0,656	-0,20	0,299*	-0,24	0,216*	0,11	0,552
Jul	-0,05	0,804	0,2	0,299*	-0,59	0,002**	-0,09	0,654	0,20	0,298*
Ago	-0,02	0,921	0,2	0,299*	-0,21	0,276*	0,15	0,428*	-0,41	0,033**
Set	-0,24	0,216*	0,10	0,587	0,01	0,960	-0,14	0,458*	-0,14	0,458*
Out	0,13	0,488*	-0,42	0,029**	-0,18	0,347*	-0,15	0,427*	-0,16	0,399*
Nov	-0,12	0,520	-0,26	0,181*	-0,16	0,400*	-0,26	0,181*	-0,18	0,347*
Dez	-0,03	0,882	-0,15	0,428*	-0,05	0,804	-0,19	0,322*	-0,38	0,047**

Para o NO₂ (Tabela 27), as tendências mensais do p90 foram, em maior quantidade, negativas (RMBA e RMSP) e positivas (RMLP, RMPA e RMS) sendo maiores nos meses de março (RMBA), maio (RMSP), agosto (RMS), outubro (RMPA) e novembro (RMLP).

As significâncias estatísticas sob tendências negativas (RMBA, RMLP e RMSP) e positivas (RMPA, RMS e RMSP) destacam que nestas regiões metropolitanas as chances de 90% dos valores das concentrações de NO₂ de serem aleatórias é nula pelo teste de hipótese adotado (5%) e inserido no intervalo de confiança de 95%. Destaca-se que estas significâncias estatísticas ocorreram em períodos de meses quentes (primavera – RMBA, RMLP, RMPA e RMS, verão - RMSP) e frios (outono - RMSP, inverno - RMS e RMSP).

Tabela 27 – Tendências mensais do p90 de NO₂ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.

	RMBA		RMLP		RMPA		RMS		RMSP	
	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor
Jan	-0,28	0,151*	0,18	0,347*	0,2	0,299*	0,54	0,005**	-0,10	0,586
Fev	0,05	0,804	0,24	0,216*	-0,09	0,656	0,45	0,020*	0,18	0,347*
Mar	-0,47	0,015**	0,45	0,020**	-0,24	0,216*	0,37	0,054*	-0,06	0,766
Abr	-0,33	0,083*	0,47	0,015**	0,03	0,882	0,24	0,216*	0,27	0,165*
Mai	-0,16	0,400*	0,64	0,001**	0,43	0,026**	-0,13	0,488*	-0,48	0,012**
Jun	-0,45	0,020**	0,47	0,015**	0,07	0,729	-0,37	0,054*	-0,2	0,299*
Jul	-0,41	0,033**	0,50	0,009**	0,20	0,299*	0,28	0,151*	-0,14	0,457*
Ago	-0,37	0,054*	0,58	0,002**	-0,05	0,805	0,55	0,004**	-0,35	0,067*
Set	-0,12	0,520	0,62	0,001**	0,12	0,520	0,45	0,020**	-0,01	0,960
Out	0,03	0,882*	0,58	0,002**	0,43	0,026**	0,52	0,006**	-0,31	0,102*
Nov	-0,14	0,458*	0,68	0,000**	0,20	0,297*	0,43	0,026**	-0,16	0,400*
Dez	-0,01	0,960	0,35	0,067*	0,39	0,042*	0,28	0,151*	0,39	0,042**

Para o CH₄ (Tabela 28), as tendências mensais dos percentis 90 foram majoritariamente negativas em todas as regiões metropolitanas, sendo maiores nos meses de janeiro (RMBA e RMPA), fevereiro (RMLP), março (RMSP) e novembro (RMS).

As significâncias estatísticas sob tendências negativas (RMLP, RMPA e RMSP) enfatizam que nestas regiões metropolitanas as chances de 90% dos valores das concentrações de CH₄ de serem aleatórias são nulas. Destaca-se que estas significâncias estatísticas ocorreram em períodos de meses quentes (verão – RMLP e RMPA) e frios (outono - RMSP).

Tabela 28 – Tendências mensais do p90 de CH₄ para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.

	RMBA		RMLP		RMPA		RMS		RMSP	
	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor
Jan	0,25	0,180*	-0,01	0,960	-0,43	0,025**	-0,24	0,216*	0,20	0,299*
Fev	0,09	0,620	-0,62	0,001**	-0,26	0,181*	-0,12	0,520	-0,35	0,067*
Mar	0	1	-0,01	0,960	-0,22	0,255*	-0,29	0,125*	-0,39	0,042**
Abr	-0,22	0,253*	0,10	0,586	-0,07	0,729	-0,03	0,882	-0,20	0,299*
Mai	-0,22	0,249*	0,09	0,656	-0,22	0,255*	-0,01	0,960	0,28	0,151*
Jun	0,16	0,399*	0,01	0,960	0,01	0,960	0,21	0,255*	-0,20	0,299*
Jul	-0,17	0,371*	-0,18	0,347*	-0,31	0,102*	-0,14	0,460*	0,20	0,299*
Ago	0,19	0,322*	-0,12	0,520	-0,02	0,882	0,26	0,181*	-0,12	0,520
Set	0,16	0,399*	-0,16	0,400*	0,07	0,729	0,26	0,181*	0,07	0,729
Out	-0,21	0,274*	-0,41	0,033**	0,16	0,400*	-0,16	0,400*	-0,29	0,125*
Nov	0,15	0,426*	-0,20	0,299*	0,10	0,586	-0,35	0,067*	-0,35	0,067*
Dez	-0,21	0,274*	-0,24	0,216*	-0,01	0,960	0,33	0,083*	0,2	0,299*

Para o CO (Tabela 29), maior parte das tendências mensais de percentil 90 foram negativas (RMBA e RMS), positivas (RMLP e RMSP) e igualmente positivas e negativas (RMPA), sendo em maior quantidade nos meses de março (RMLP), abril (RMBA e RMPA), julho (RMS), agosto (RMSP) e outubro (RMPA e RMS).

As significâncias estatísticas sob tendências negativas (RMPA) e positivas (RMPA e RMSP) evidencia que nestas regiões metropolitanas as chances de 90% dos valores das concentrações de CO de serem aleatórias é menor que 5%. Destaca-se que estas significâncias estatísticas ocorreram em períodos de meses quentes (primavera – RMPA) e frios (outono - RMPA, inverno - RMSP).

Tabela 29 – Tendências mensais do p90 de CO para as cinco regiões metropolitanas sul-americanas. Tendências sem significância estatística (*), tendências significativas (**), sem tendência (sem asterisco) e maiores em negrito para cada região.

	RMBA		RMLP		RMPA		RMS		RMSP	
	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor	τ	p-valor
Jan	0,26	0,181*	0,08	0,66	-0,26	0,181*	-0,20	0,298*	0,24	0,216*
Fev	0,10	0,586	-0,05	0,80	-0,10	0,586	-0,18	0,347*	-0,07	0,729
Mar	-0,01	0,960	-0,2	0,298*	0,12	0,520	-0,10	0,586	-0,29	0,125*
Abr	-0,29	0,125*	0,12	0,520	-0,39	0,042**	-0,14	0,458*	0,10	0,586
Mai	-0,14	0,458*	0,22	0,255*	0,14	0,458*	-0,03	0,882	0,10	0,586
Jun	0,10	0,586	0,01	0,960	-0,01	0,960	0,12	0,520	0,10	0,586
Jul	-0,21	0,255*	0,09	0,656	-0,22	0,255*	0,22	0,255*	0,10	0,586
Ago	0,16	0,400*	-0,05	0,804	0,22	0,255*	0,26	0,181*	0,38	0,047**
Set	0,16	0,400*	-0,14	0,458*	-0,31	0,102*	-0,12	0,520	0,28	0,151*
Out	-0,24	0,216*	0,07	0,729	0,39	0,042**	-0,22	0,255*	0,05	0,804
Nov	0,18	0,347*	-0,05	0,805	0,20	0,299*	0,01	0,960	-0,08	0,656
Dez	-0,22	0,255*	0,028	0,882	0,10	0,59	0,16	0,400*	0,31	0,102*

5. CONCLUSÕES

A análise interquantílica possibilitou a avaliação das tendências positivas e negativas em diferentes quantis nas RMBA, RMLP, RMPA, RMS e RMSP, para os quatro gases. As análises das tendências, obtidas no presente estudo, possibilitaram avaliar as concentrações extremas e médias bem como a variabilidade das concentrações das colunas totais desses gases em diversas regiões da América do Sul.

Para os dados de três gases (CH_4 , CO e SO_2) foi detectado um maior número de valores mínimos e máximos, respectivamente, abaixo do primeiro quartil (Q25) e acima do terceiro quartil (Q75) para os meses em que as caudas superiores e inferiores foram mais alongadas. Os gráficos de NO_2 para RMBA, RMS e RMSP foram os únicos que mostraram uma sazonalidade quanto ao crescimento, nos meses de março a junho e diminuição das concentrações de julho a fevereiro.

O teste de Mann Kendall mostrou que há uma maior quantidade de tendências positivas somente no NO_2 (RMLP – mês 12) (Tabela 17) enquanto negativas no SO_2 (RMBA – 10), NO_2 (RMBA – 9), CH_4 (RMLP – 8) e CO (RMBA e RMSP – 6) (Tabelas 16 a 19). Anualmente, as concentrações nas cinco regiões metropolitanas apresentaram maior tendência positiva na RMLP para o SO_2 ($\tau=0,71$) enquanto negativa na RMLP para o CH_4 ($\tau=-0,60$) (Figuras 19 e 22). Mensalmente foram maiores, respectivamente, ambos para o NO_2 na RMLP no mês de agosto ($\tau=0,62$) e na RMSP no mês de maio ($\tau=-0,71$) (Tabela 17), que estão em períodos frios (outono e inverno).

Os percentis 90 anuais apresentaram maiores valores na RMSP (NO_2 – $44,5 \times 10^{14}$ molec/ cm^2 e CH_4 – 40,14 ppb), RMLP (CO - 43,73 ppb) e RMS (SO_2 – $2,28 \times 10^{36}$ molec/ cm^2) (Tabelas 20 e 21) sendo os extremos (valores acima do p90) com maior quantidade, em todas as regiões metropolitanas, no SO_2 (544 a 548 casos) e especificamente em 2019 no NO_2 (RMLP – 60) (Tabela 22).

Há uma maior quantidade de tendências positivas em 90% dos dados somente no NO_2 (RMLP – mês 12) enquanto negativas no SO_2 (RMBA – 8), NO_2 (RMS – 10), CH_4 (RMLP e RMSP – 6) e CO (RMBA – 5) (Tabelas 26 a 29). Anualmente, as concentrações nas cinco regiões metropolitanas apresentaram maior tendência positiva na RMLP para o NO_2 ($\tau=0,77$)

enquanto negativa na RMSP para o NO_2 ($\tau=-0,71$) (Figura 24). Mensalmente foram maiores, respectivamente, ambos para RMLP para o NO_2 no mês de novembro ($\tau=0,68$) e para o CH_4 no mês de fevereiro ($\tau=-0,62$) (Tabelas 26 e 28), que estão em períodos quentes (primavera e verão).

No geral, pelos valores de τ e p-valor, os quatro gases apresentaram tendências de diminuição da concentração tanto anualmente como mensalmente e indicam que há uma melhoria da qualidade do ar nas cinco regiões metropolitanas sul-americanas.

Foi percebido que em 90% dos dados (p90), em algumas regiões (NO_2 – RMPA e RMS, CO – RMLP, RMPA, RMSP) apresentaram um aumento das tendências positivas em detrimento a redução das negativas (ex: NO_2 e SO_2 – RMPA) que pode ser atribuído a uma maior quantidade de tendências de diminuição nos 10% que estão inseridos acima do p90 (extremos) e indicam que haveria uma piora na qualidade do ar nestas áreas metropolitanas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRUTZKY, R. et al. Atmospheric pollution and mortality. A comparative study between two Latin American cities: Buenos Aires (Argentina) and Santiago (Chile). **International Journal of Environment and Health**, v. 6, n. 4, p. 363–380, 2013.

AKIMOTO, H. Global Air Quality and Pollution. **Science**, v. 302, n. 5651, p. 1716–1719, 2003.

AMIRI, N. et al. Stable sulfur isotope measurements to trace the fate of SO₂ in the Athabasca oil sands region. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 11, p. 7757–7780, 2018.

ANDRADE, J. **COP24: países definem regras para implementar Acordo de Paris**. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/internacional/noticia/2018-12/cop24-paises-definem-regras-para-implementar-acordo-de-paris>>.

ARAYA., R. T. et al. Inhaled and inspired particulates in Metropolitan Santiago Chile exceed air quality standards. **Building and Environment**, v. 79, p. 115–123, 2014.

AUMANN, H. H. et al. AIRS/AMSU/HSB on the aqua mission: Design, science objectives, data products, and processing systems. **IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing**, v. 41, n. 2 PART 1, p. 253–263, 2003.

BARRY, R. H.; CHORLEY, R. J. **Atmosfera, tempo e clima**. 9^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BECHLE, M. J.; MILLET, D. B.; MARSHALL, J. D. Remote sensing of exposure to NO₂: Satellite versus ground-based measurement in a large urban area. **Atmospheric Environment**, v. 69, n. 2, p. 345–353, 2013.

BERGAMASCHI, P. et al. Atmospheric CH₄ in the first decade of the 21st century: Inverse modeling analysis using SCIAMACHY satellite retrievals and NOAA surface measurements. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 118, n. 13, p. 7350–7369, 2013.

BOERSMA, K. F. et al. Validation of OMI tropospheric NO₂ observations during INTEX-B and application to constrain NO_x emissions over the eastern United States and Mexico. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 19, p. 4480–4497, 2008.

BOUSQUET, P. et al. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. **Nature**, v. 443, n. 7110, p. 439–443, 2006.

BOUSQUET, P. et al. Source attribution of the changes in atmospheric methane for 2006–2008. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 8, p. 3689–3700, 2011.

CAIAZZO, F. et al. Air pollution and early deaths in the United States. Part I: Quantifying the impact of major sectors in 2005. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 198–208, 2013.

CARN, S. A. et al. Quantifying tropospheric volcanic emissions with AIRS: The 2002 eruption of Mt. Etna (Italy). **Geophysical Research Letters**, v. 32, n. 2, p. 1–5, 2005.

CASTELLANOS, P.; BOERSMA, K. F. Reductions in nitrogen oxides over Europe driven by environmental policy and economic recession. **Scientific Reports**, v. 2, n. 2, p. 1–7, 2012.

CHAHINE, M. T. et al. Improving weather forecasting and providing new data on greenhouse gases. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 87, n. 7, p. 911–926, 2006.

CHEN, T. M. et al. Outdoor air pollution: Nitrogen dioxide, sulfur dioxide, and carbon monoxide health effects. **American Journal of the Medical Sciences**, v. 333, n. 4, p. 249–256, 2007.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018**. Disponível em: <http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895>.

CONSTATINE, G. **Cable cars reach new heights in Bolivia's capital**. Disponível em: <<https://thesustainablecity.wordpress.com/2014/11/12/cable-cars-reach-new-heights-in-bolivias-capital/>>.

CORONADO, C. R.; DE CARVALHO, J. A.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 2, p. 204–211, 2009.

COZIER, M. The 24 th United Nations Conference of Parties (COP 24) Climate Change Summit. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 9, n. 1, p. 6–9, 2019.

DA SILVA JUNIOR, R. S.; ANDRADE, M. D. F. Validação de poluentes fotoquímicos e inclusão do inventário de emissões no modelo de qualidade do ar WRF/CHEM, Para a região metropolitana de São Paulo. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 28, n. 1, p. 105–121, 2013.

DHAKAL, N.; THARU, B. Spatio-temporal trends in daily precipitation extremes and their connection with North Atlantic tropical cyclones for the southeastern United States. **International Journal of Climatology**, n. 38, p. 3822–3831, 2018.

DLUGOKENCKY, E. J. et al. Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 18, p. 3–7, 2009.

DUNCAN, B. N. et al. A space-based, high-resolution view of notable changes in urban NO_x pollution around the world (2005–2014). **Journal of Geophysical Research Oceans**, v. 120, n. X, p. 1–16, 2016.

EDWARDS, D. P. et al. Observations of carbon monoxide and aerosols from the Terra satellite: Northern Hemisphere variability. **Journal of Geophysical Research D: Atmospheres**, v. 109, n. 24, p. 1–17, 2004.

EMPLASA. **Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano S/A - Região Metropolitana de São Paulo**. Disponível em: <<https://www.emplasa.sp.gov.br/RMSP>>.

FAN, L.; CHEN, D. Trends in extreme precipitation indices across China detected using quantile regression. **Atmospheric Science Letters**, v. 17, n. 7, p. 400–406, 2016.

FARTHING, L. **Pollution levels in Bolivia plummet on nationwide car-free day.** Disponível em: <<https://www.theguardian.com/cities/2017/sep/03/bolivia-car-free-day-pollution>>.

FIOLETOV, V. E. et al. A global catalogue of large SO₂ sources and emissions derived from the Ozone Monitoring Instrument. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 18, p. 11497–11519, 15 set. 2016.

FONSECA, J. S.; MARTINS, G. DE A. **Curso de Estatística.** 6^a Ed. ed. São Paulo: Editora Atlas, 2011.

FRANKENBERG, C. et al. Satellite cartography of atmospheric methane from SCIAMACHY on board ENVISAT: Analysis of the years 2003 and 2004. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 111, n. 7, p. 1–18, 2006.

FRASER, A. et al. Estimating regional methane surface fluxes: The relative importance of surface and GOSAT mole fraction measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 11, p. 5697–5713, 2013.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; RODRIGUES, L. F. Modelagem numérica da composição química da atmosfera e seus impactos no tempo, clima e qualidade do ar. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 24, n. 2, p. 188–207, 2009.

G1. COP 25: veja repercussão do acordo que adiou para 2020 decisões sobre combate ao aquecimento global. Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/12/15/cop-25-veja-repercussao-do-acordo-que-adiou-para-2020-decisoes-sobre-combate-ao-aquecimento-global.ghtml>>.

GARCIA-CHEVESICH, P. A. et al. Respiratory disease and particulate air pollution in Santiago Chile: Contribution of erosion particles from fine sediments. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 202–205, 2014.

GEORGE, M. et al. Carbon monoxide distributions from the IASI / METOP mission : evaluation with other space-borne remote sensors To cite this version : HAL Id : hal-00429693 and Physics Carbon monoxide distributions from the IASI / METOP mission : evaluation with other spa. **Atmospheric Chemistry and Physics**, n. 9, p. 8317–8330, 2009.

GEORGOULIAS, A. K. et al. A study of the total atmospheric sulfur dioxide load using ground-based measurements and the satellite derived Sulfur Dioxide Index. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 9, p. 1693–1701, 2009.

GRIMM, A. M. **Clima da Região Sul do Brasil. In: Tempo e Clima no Brasil.** [s.l.] Oficina de Textos, 2009.

GRUZDEV, A. N.; ELOKHOV, A. S. Validating NO₂ measurements in the vertical atmospheric column with the OMI instrument aboard the EOS Aura satellite against ground-based measurements at the Zvenigorod Scientific Station. **Izvestiya - Atmospheric and Ocean Physics**, v. 45, n. 4, p. 444–455, 2009.

GUIMARÃES, C. DE S. **Controle e monitoramento de poluentes atmosféricos.** 1^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

HAN, S. et al. Analysis of the relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 11, n. 2, p. 128–139, 2011.

HARTMANN, D. L. **Global Physical Climatology**. [s.l.] Academic Press, 1994.

HEALD, C. L. et al. Comparative inverse analysis of satellite (MOPITT) and aircraft (TRACE-P) observations to estimate Asian sources of carbon monoxide. **Journal of Geophysical Research D: Atmospheres**, v. 109, n. 23, p. 1–17, 2004.

HERRON-THORPE, F. L. et al. Evaluation of a regional air quality forecast model for tropospheric NO₂ columns using the OMI/Aura satellite tropospheric NO₂ product. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 18, p. 8839–8854, 2010.

HERRON-THORPE, F. L. et al. Regional air-quality forecasting for the Pacific Northwest using MOPITT/TERRA assimilated carbon monoxide MOZART-4 forecasts as a near real-time boundary condition. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 12, p. 5603–5615, 2012.

HOSAMANE, S. N.; DESAI, G. P. Urban Air Pollution Trend in India - Present Scenario. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 8, p. 3738–3747, 2013.

HUANG, Q. et al. Quantile Regression Models and Their Applications: A Review. **Journal of Biometrics & Biostatistics**, v. 08, n. 03, 2017.

INEA. **Relatorio da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro - ano base 2015**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_dimfis_gear/documents/document/zwe w/mtmx/~edisp/inea0131852.pdf>.

JATOBÁ, B. R. G. et al. **Validação de resultados da simulação de poluentes químicos para a Região Metropolitana de Santiago usando o modelo WRF/Chem**. IX Workshop Brasileiro de Micrometeorologia. Santa Maria -RS: 2015

JIANG, G.; YAN, H.; MA, L. Intercalibration of SVISSR / FY-2C Infrared Channels Against MODIS / Terra and AIRS / Aqua Channels. v. 47, n. 5, p. 1548–1558, 2009.

KLIMONT, Z.; SMITH, S. J.; COFALA, J. The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000-2011 emissions. **Environmental Research Letters**, v. 8, n. 1, 2013.

KLUMPP, A. et al. **European network for the assessment of air quality by the use of bioindicator plants - the first year of EuroBionet**. Disponível em: <<https://www.osti.gov/etdweb/biblio/20276396>>.

KOPACZ, M. et al. Global estimates of CO sources with high resolution by adjoint inversion of multiple satellite datasets (MOPITT, AIRS, SCIAMACHY, TES). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 3, p. 855–876, 2010.

KOTTEK, M. et al. World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 15, n. 3, p. 259–263, 2006.

- KROTKOV, N. A. et al. Validation of SO₂ retrievals from the Ozone Monitoring Instrument over NE China. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 113, n. 16, p. 1–13, 2008.
- KROTKOV, N. A. et al. Aura OMI observations of regional SO₂ and NO₂ pollution changes from 2005 to 2015. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 7, p. 4605–4629, 2016.
- KROTKOV, N. A. et al. The version 3 OMI NO₂ standard product. **Atmospheric Measurement Techniques Discussions**, n. 2, p. 1–42, 2017.
- KUMAR, K. et al. Forecasting daily maximum surface ozone concentrations in brunei darussalam—an ARIMA modeling approach. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 54, n. 7, p. 809–814, 2004.
- LAMSAL, L. N. et al. Scaling relationship for NO₂ pollution and urban population size: A satellite perspective. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 14, p. 7855–7861, 2013.
- LAMSAL, L. N. et al. Evaluation of OMI operational standard NO₂ column retrievals using in situ and surface-based NO₂ observations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 21, p. 11587–11609, 2014.
- LARSEN, B. SPEAKER Bjorn Larsen Summary: White Paper Report by Bjorn Larsen. 2015.
- LE QUÉRÉ, C. et al. Global Carbon Budget 2018 (pre-print). **Earth System Science Data Discussions**, v. pre print, n. November, p. 1–54, 2018.
- LEE, C. et al. SO₂ emissions and lifetimes: Estimates from inverse modeling using in situ and global, space-based (SCIAMACHY and OMI) observations. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 116, n. 6, p. 1–13, 2011.
- LI, H.; WANG, J.; YANG, H. A novel dynamic ensemble air quality index forecasting system. **Atmospheric Pollution Research**, n. January, p. 1–13, 2020.
- LIJUN, F. A. N.; ZHE, X. Using quantile regression to detect relationships between large-scale predictors and local precipitation over northern china. **Advances in Atmospheric Sciences**, v. 32, n. April, p. 541–552, 2015.
- LIU, T. et al. Seasonal impact of regional outdoor biomass burning on air pollution in three Indian cities: Delhi, Bengaluru, and Pune. **Atmospheric Environment**, v. 172, n. October 2017, p. 83–92, 2018.
- LOGAN, J. A. et al. Tropospheric chemistry: A global perspective. v. 86, n. 1, p. 7210–7254, 1981.
- MARIANO, E. V.; PAES LEME, N. M.; ALVALÁ, P. . Medidas de Dióxido de Enxofre utilizando um Espectrofotômetro Brewer em Cubatão - SP, Brasil. p. 1–5, 2010.
- MARTINS, G. Introdução ao Climate Data Operators (CDO). 2014a.
- MARTINS, G. Introdução ao Grid Analysis and Display System (GrADS). 2014b.

MATARAZZO, B. N.; PINEDA ROJAS, A. L.; SAURRAL, R. I. **Análisis exploratorio de concentraciones de dióxido de nitrógeno observadas en la ciudad de Buenos Aires**. Anais do Congresso Argentino de Meteorologia 2018. **Anais...2018**

MEAD, V. **Pant by numbers: the cities with the most dangerous air, listed**. **The Guardian**. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/cities/datablog/2017/feb/13/most-polluted-cities-world-listed-region>>.

MELO LISBOA, H. **Efeitos causados pela poluição atmosférica**. In: **Controle de poluição atmosférica**. Santa Catarina: ENS/UFSC, 2007a.

MELO LISBOA, H. **Fontes de poluição atmosférica**. In: **Controle de poluição atmosférica**. Santa Catarina: ENS/UFSC, 2007b.

MELO LISBOA, H. **Introdução**. In: **Controle da poluição atmosférica**. Santa Catarina: ENS/UFSC, 2007c.

MELO LISBOA, H.; SCHIRMER, W. N. **Química da Atmosfera**. In: **Controle de poluição atmosférica**. 1ª Edição ed. Florianópolis: [s.n.].

MILLER, J. B. et al. Airborne measurements indicate large methane emissions from the eastern Amazon basin. **Geophysical Research Letters**, v. 34, n. 10, 2007.

MUNIR, S. et al. Quantifying temporal trends of atmospheric pollutants in Makkah (1997-2012). **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 647–655, 2013.

NASA. **About OMI**. Disponível em: <<https://aura.gsfc.nasa.gov/omi.html>>.

NASA. **Aura : Informing Policy Makers**. Disponível em: <https://aura.gsfc.nasa.gov/informing_policy_makers.html>.

NATIONS, U. **The world's cities in 2018**. Disponível em: <https://www.un.org/en/events/citiesday/assets/pdf/the_worlds_cities_in_2018_data_booklet.pdf>.

NEELY, R. R. et al. Recent anthropogenic increases in SO₂ from Asia have minimal impact on stratospheric aerosol. **Geophysical Research Letters**, v. 40, n. 5, p. 999–1004, 2013.

NOVELLI, P. C.; MASARIE, K. A.; LANG, P. M. Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 103, n. D15, p. 19015–19033, 1998.

NUNES, L. H.; VICENTE, A. K.; CANDIDO, D. H. **Clima da região sudeste do Brasil In: Clima e Tempo no Brasil**. [s.l.] Oficina de Textos, 2009. v. 38

NUNES, M. D. Influência da coluna total de ozônio na variabilidade da radiação ultravioleta sobre o sul da América do Sul. **Universidade Federal de Pelotas**, p. 1–111, 2017.

NUNES, M. D.; MARIANO, G. L.; MARIANO, E. V. Extremos na Concentração de Dióxido de Enxofre na Camada Limite Planetária no Sul da América do Sul - Comparação Entre Megacidades. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**, v. 38, p. 127–136, 2015.

OU, X.; ZHANG, X.; CHANG, S. Scenario analysis on alternative fuel/vehicle for China's future road transport: Life-cycle energy demand and GHG emissions. **Energy Policy**, v. 38, n. 8, p. 3943–3956, 2010.

PARKER, R. J. et al. Atmospheric CH₄ and CO₂ enhancements and biomass burning emission ratios derived from satellite observations of the 2015 Indonesian fire plumes. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 15, p. 10111–10131, 2016.

PELEGI, A. **Cidades da Bolívia celebram dia sem carro em prol do meio ambiente**. Disponível em: <<https://diariodotransporte.com.br/2017/09/05/cidades-da-bolivia-celebram-dia-sem-carro-em-prol-do-meio-ambiente>>.

POMMIER, M. et al. Impact of regional climate change and future emission scenarios on surface O₃ and PM_{2.5} over India. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 1, p. 103–127, 2018.

RAHMATI, O. et al. Predicting uncertainty of machine learning models for modelling nitrate pollution of groundwater using quantile regression and UNEEC methods. **Science of the Total Environment**, v. 688, p. 855–866, 2019.

RAJAMANI, L. AMBITION and DIFFERENTIATION in the 2015 Paris AGREEMENT: INTERPRETATIVE POSSIBILITIES and UNDERLYING POLITICS. **International and Comparative Law Quarterly**, v. 65, n. 2, p. 493–514, 2016.

REBOITA, M. S. et al. Entendendo o tempo e o clima na América do Sul. **Terrae Didactica**, v. 8, n. 1, p. 34, 2015.

REUTERS. **Winter pollution raises coronavirus threat for murky Chilean cities**. Disponível em: <<https://br.reuters.com/article/idUSKBN22C2U2>>.

RODRÍGUEZ, H. R. et al. Air pollution management and control in Latin America and the Caribbean: Implications for climate change. **Revista Panamericana de Salud Publica/Pan American Journal of Public Health**, v. 40, n. 3, p. 150–159, 2016.

SALVADOR, M. DE A. CLIMAP – APLICATIVO PARA ANÁLISE DE DADOS CLIMÁTICOS-VERSÃO 3.0. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 20, p. 349–374, 2017.

SALVIANO, M. F.; GROppo, J. D.; PELLEGRINO, G. Q. Análise de Tendências em Dados de Precipitação e Temperatura no Brasil Trends Analysis of Precipitation and Temperature Data in Brazil. p. 64–73, 2016.

SAMAD, A.; VOGT, U. Urban Climate Investigation of urban air quality by performing mobile measurements using a bicycle (MOBAIR). **Urban Climate**, v. 33, n. May, p. 100650, 2020.

SCARDILLI, A. S.; LLANO, M. P. **ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES ATMOSFÉRICAS ASOCIADAS A LAS SECUENCIAS EXTREMAS DE PRECIPITACIÓN EN LA CIUDAD DE BUENOS AIRES**. Anais do Congresso Argentino de Meteorologia. **Anais...2018** Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tws.2012.02.007>>

SHARMA, P.; CHANDRA, A.; KAUSHIK, S. C. Forecasts using Box-Jenkins models for the

ambient air quality data of Delhi City. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 157, n. 1–4, p. 105–112, 2009.

SILVA, N. A. B. et al. Estudo da Influência da Taxa de Ocupação na Emissão de Gases Poluentes para o Transporte Individual e Coletivo Tatiana Rolim Soares Ribeiro maioria dos casos apresentam um valor mínimo , isto é , somente o condutor do veículo . Tal fato veículo . E o SETT. n. November, 2018.

STAVRAKOU, T. et al. Assessing the distribution and growth rates of NO_x emission sources by inverting a 10-year record of NO₂ satellite columns. **Geophysical Research Letters**, v. 35, n. 10, p. 1–5, 2008.

TEIXEIRA, E. C.; FELTES, S.; DE SANTANA, E. R. R. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Quimica Nova**, v. 31, n. 2, p. 244–248, 2008.

THE GUARDIAN. **Air pollution in China back to pre-Covid levels and Europe may follow**. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/environment/2020/jun/03/air-pollution-in-china-back-to-pre-covid-levels-and-europe-may-follow>>.

VENEGAS, L. E.; MAZZEO, N. A.; RIOJAS, A. L. P. Evaluation of an Emission Inventory and Air Pollution in the Metropolitan Area of Buenos Aires. **Intechopen**, p. 267–288, 2016.

VERNIER, J. P. et al. Major influence of tropical volcanic eruptions on the stratospheric aerosol layer during the last decade. **Geophysical Research Letters**, v. 38, n. 12, p. 1–8, 2011.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. **Atmospheric Science - An introductory survey**. 2^a ed. [s.l.] Elsevier, 2005.

WECHT, K. J. et al. Journal of Geophysical Research : Atmospheres of SCIAMACHY satellite data. **J. Geophys. Res. Atmos. Res.**, p. 7741–7756, 2014.

WORDEN, H. M. et al. Decadal record of satellite carbon monoxide observations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 2, p. 837–850, 2013.

XU, B.; LIN, B. What cause large regional differences in PM_{2.5} pollutions in China? Evidence from quantile regression model. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 447–461, 2018.

YANG, K. et al. Retrieval of large volcanic SO₂ columns from the Aura Ozone Monitoring Instrument: Comparison and limitations. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 112, n. 24, p. 1–14, 2007.

YIN, Y. et al. Decadal trends in global CO emissions as seen by MOPITT. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 23, p. 13433–13451, 2015.

YURGANOV, L. N. et al. Global AIRS and MOPITT CO measurements: Validation, comparison, and links to biomass burning variations and carbon cycle. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 113, n. 9, p. 1–14, 2008.

ZHANG, L. et al. Spatial and temporal evaluation of long term trend (2005–2014) of OMI retrieved NO₂ and SO₂ concentrations in Henan Province, China. **Atmospheric Environment**, v. 154, p. 151–166, 2017.

ZHAO, C.; WANG, Y. Assimilated inversion of NO_x emissions over east Asia using OMINO₂ column measurements. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 6, p. 1–5, 2009.