



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**



Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

**LIZETH BIBIANA CASTRO OLIVARES**

**CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE TENDÊNCIAS A LONGO PRAZO DE  
POLUENTES ATMOSFÉRICOS NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA,  
BRASIL**

**LONDRINA**

**2020**

**LIZETH BIBIANA CASTRO OLIVARES**

**CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE TENDÊNCIAS A LONGO PRAZO DE  
POLUENTES ATMOSFÉRICOS NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA,  
BRASIL**

**CHARACTERIZATION AND ANALYSIS OF LONG-TERM TRENDS OF  
ATMOSPHERIC POLLUTANTS IN THE METROPOLITAN REGION OF  
CURITIBA, BRAZIL**

Trabalho de conclusão de curso de Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patricia Krecl

**LONDRINA**

**2020**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Londrina**



---

LIZETH BIBIANA CASTRO OLIVARES

**CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE TENDÊNCIAS A LONGO PRAZO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS  
NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA, BRASIL**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 14 de Dezembro de 2020

Prof.a Patricia Krecl Abad, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Admir Creso De Lima Targino, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Ricardo Morales Betancourt, Doutorado - Universidad de Los Andes Colombia

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 14/12/2020.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar a força e determinação para empreender este caminho. Aos meus pais pela minha vida, pelo amor, a confiança e pelas palavras sábias quando eu mais precisei. Sem o apoio deles, eu não seria a pessoa que sou hoje.

Meu mais sincero agradecimento a minha orientadora Dr<sup>a</sup>. Patricia Krecl pela paciência e ensinamentos durante a elaboração deste documento. Graças a suas aulas e orientações, cada vez estou mais apaixonada pela ciência e pela minha profissão.

Ao Professor Dr. Admir Targino pela oportunidade de conseguir fazer o mestrado neste maravilhoso grupo de pesquisa. Os meus colegas do *Laboratory for Urban Air Pollution and Climate*, pelo companheirismo e colaboração. A meus amigos do mestrado pela amizade, por alegrar os meus dias e me dar suporte nesta nova experiência acadêmica, vocês foram minha família no Brasil. Gostaria de agradecer especialmente a meu amigo Andrés pelas aventuras compartilhadas, pela motivação, apoio e carinho.

Finalmente, agradeço às instituições que forneceram a informação para elaborar este trabalho: ao Instituto água e terra (IAT), anteriormente Instituto Ambiental de Paraná (IAP), pelos dados das estações de monitoramento da qualidade do ar e inventário de emissões industriais, à Secretaria de Meio Ambiente de Curitiba (SMMA) pelas bases de dados das indústrias, ao Departamento de Transporte de Paraná (DETRAN-PR) pela informação sobre a frota veicular e tipo de combustível, e ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) pela informação meteorológica da área de estudo.

## RESUMO

Este trabalho foca na caracterização e variabilidade espaço-temporal da qualidade do ar na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), e sua evolução ao longo do tempo. Foram estudados vários poluentes ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{MP}_{10}$ ), medidos em oito estações de monitoramento no período 2003-2017. A análise foi realizada através de descrição estatística das concentrações, variabilidade sazonal, ciclos diurnos, identificação de possíveis fontes de emissão com o método CBPF (do inglês *conditional bivariate probability function*), cálculo da tendência com o estimador não paramétrico de Theil-Sen e comparação com os padrões nacionais de qualidade do ar. Além disso, as tendências foram analisadas com relação à implementação de programas ou regulamentações para melhorar a qualidade do ar na RMC. As estações fortemente impactadas por emissões industriais (CSN e RPR-1) apresentaram as maiores concentrações médias anuais de  $\text{SO}_2$  (28-20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e  $\text{MP}_{10}$  (32-34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). No entanto, as estações altamente impactadas pelo trânsito rodoviário (PAR e UEG) mostraram altas concentrações médias anuais de  $\text{NO}_2$  (31-39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\text{NO}_x$  (63-86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e  $\text{CO}$  (0,8-0,6  $\text{mg}/\text{m}^3$ ). As duas estações localizadas em áreas residenciais (BOQ e STC) tiveram as maiores concentrações médias anuais de  $\text{O}_3$  (30-32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Inverno e verão foram as estações com maiores e menores concentrações dos poluentes, respectivamente, com exceção do  $\text{O}_3$  que apresentou o máximo na primavera. O  $\text{SO}_2$  não mostrou um padrão claro de variabilidade sazonal nem horária. Os ciclos diurnos de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{CO}$  foram associados ao padrão de tráfego veicular, com picos na manhã (08-10h) e na noite (19-20h), principalmente nos dias de semana. O  $\text{MP}_{10}$  apresentou as concentrações máximas ao meio dia (11-12h) e noite (22-23h). O  $\text{O}_3$  atingiu o máximo à tarde (14-15h) associado à radiação solar e a atividade química dos seus precursores, e um máximo secundário durante a madrugada (02-05h), provavelmente devido ao transporte regional de  $\text{O}_3$  e/ou seus precursores. Além disso, as concentrações de  $\text{O}_3$  foram maiores no fim de semana em relação aos dias de semana, devido à diminuição das concentrações dos precursores. Ao longo do tempo, foi observada uma diminuição estatisticamente significativa das concentrações de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{MP}_{10}$  na maioria das estações de monitoramento com uma queda anual de -6,5, -4,0, -4,2, -7,7 e -5,5%, respectivamente. Isso significa que os programas de redução e controle de emissões atmosféricas tiveram sucesso na diminuição das concentrações dos poluentes na RMC. No entanto, o  $\text{O}_3$  apresentou aumento significativo (+5,8%/ano) em algumas estações, associado possivelmente à diminuição das concentrações de  $\text{NO}_x$ , ao acréscimo das emissões de COVs pelo maior consumo de biocombustíveis pelos veículos, e ao aumento do transporte regional de  $\text{O}_3$ . A frequência de ultrapassagens dos padrões nacionais de qualidade do ar diminuiu ao longo do tempo, porém, todos os poluentes (com exceção do  $\text{CO}$ ) ainda registraram concentrações acima dos valores recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

**Palavras-chave:** análise de tendência, qualidade do ar, redes de monitoramento, políticas de controle de emissões.

## ABSTRACT

This work focuses on the characterization and spatio-temporal variability of the air quality in the Metropolitan Region of Curitiba (MRC) and its evolution over time. Several pollutants ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{PM}_{10}$ ) measured at eight monitoring sites were studied in the period 2003-2017. The analysis was performed through statistical description of the concentrations, seasonal variability, diurnal cycles, identification of possible emission sources with the conditional bivariate probability function (CBPF), trend calculations with the non-parametric Theil-Sen estimator and comparison with the air quality national standards. In addition, trends were analyzed with respect to the implementation of programs or regulations to improve the air quality in the MRC. The sites that were strongly impacted by industrial emissions (CSN and RPR-1) presented the highest mean annual concentrations of  $\text{SO}_2$  (28-20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and  $\text{PM}_{10}$  (32-34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). However, the monitoring sites highly impacted by traffic emissions (PAR and UEG) showed high mean annual concentrations of  $\text{NO}_2$  (31-39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\text{NO}_x$  (63-86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and  $\text{CO}$  (0.8-0.6  $\text{mg}/\text{m}^3$ ). Mean annual  $\text{O}_3$  concentrations were highest (30-32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) at the two residential sites (BOQ and STC). Winter and summer showed the highest and lowest pollutant concentrations, respectively; however,  $\text{O}_3$  peaked in springtime.  $\text{SO}_2$  concentrations presented no clear seasonal or diurnal cycle patterns. The diurnal cycles of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  and  $\text{CO}$  exhibited a similar pattern as the traffic volume, with peak values in the morning (8 am-10 am) and evening (7 pm-8 pm), mainly on weekdays.  $\text{PM}_{10}$  exhibited maximum concentrations at noon (11 am-12 am) and night (10 pm-11 pm).  $\text{O}_3$  reached its maximum in the afternoon (2 pm-3 pm), associated with solar radiation and the chemical reactions of its precursors, and a secondary maximum in the early morning (2 am-5 am), probably connected with the regional transport of  $\text{O}_3$  and/or its precursors. In addition,  $\text{O}_3$  concentrations were higher at weekends than on weekdays, due to the reduction in precursor concentrations. In the period 2003-2017, a statistically significant decrease in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{PM}_{10}$  concentrations was observed in most monitoring stations, with an annual reduction of -6.5, -4.0, -4.2, -7.7 and -5.5%, respectively. These results indicate that the emission reduction programs implemented over the years succeeded in improving the air quality in the MRC. However,  $\text{O}_3$  showed a significant increase (+5.8%/year) at some sites, mainly associated with a decrease in  $\text{NO}_x$  concentrations, an increase in VOC emissions (due to the higher consumption of biofuels by the vehicle fleet), and the increase in regional transport of  $\text{O}_3$ . The number of exceedances of the national air quality standards decreased over time. However, all pollutants, except for  $\text{CO}$ , still presented concentrations above the limit values recommended by the World Health Organization (WHO).

**Keywords:** Trend analysis, air quality, monitoring networks, emission control policies.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Localização da RMC no Estado do Paraná. ....	30
Figura 2- Composição da frota veicular na RMC no período 2003-2020 .....	31
Figura 3- Quantidade e tipos de indústrias com emissões atmosféricas na RMC. ....	32
Figura 4- Localização das estações de qualidade do ar e meteorológica, e indústrias com emissões atmosféricas.....	33
Figura 5- Localização de ASS, CSN, RPR e UEG. ....	35
Figura 6- Localização de BOQ. ....	36
Figura 7- Localização de CIC.....	37
Figura 8- Localização de PAR.....	38
Figura 9- Localização de STC.. ....	39
Figura 10- <i>Boxplot</i> das concentrações médias anuais de SO <sub>2</sub> no período 2003-2017.....	48
Figura 11- <i>Boxplot</i> das concentrações médias anuais no período 2003-2017 para NO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> .....	49
Figura 12- <i>Boxplot</i> das concentrações médias anuais de O <sub>3</sub> no período 2003-2017.....	50
Figura 13- <i>Boxplot</i> das concentrações médias anuais de CO no período 2003-2017. ....	51
Figura 14- <i>Boxplot</i> das concentrações médias anuais de MP <sub>10</sub> no período 2003-2017.....	52
Figura 15- Rosa de ventos por estação do ano para todo o período de estudo. ....	54
Figura 16- <i>Boxplot</i> das concentrações médias sazonais de SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , CO e MP <sub>10</sub> para o período 2003-2017.....	57
Figura 17- Ciclo diurno das concentrações dos poluentes no período 2003-2017.....	62
Figura 18- CBPF para concentrações altas de SO <sub>2</sub> (percentil 75) em CSN, RPR-1, ASS e UEG no período 2003-2017.....	64
Figura 19- <i>Polar plot</i> por hora das concentrações médias horárias de SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) em PAR no período 2003-2017.....	65
Figura 20- CBPF para todos os percentis das concentrações de NO <sub>x</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) em UEG no período 2003-2017. ....	67
Figura 21- CBPF de O <sub>3</sub> em BOQ para valores baixos (percentil 1-5) e valores altos (percentil 95-100) no período 2003-2017. ....	68
Figura 22- CBPF para todos os percentis das concentrações de CO (mg/m <sup>3</sup> ) em PAR no período 2003-2017. ....	69
Figura 23- CBPF para todos os percentis das concentrações de MP <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) em RPR-1 no período 2003-2012. ....	70

<b>Figura 24- CBPF para todos os percentis das concentrações de MP<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) em BOQ no período 2003-2017.</b>	<b>71</b>
<b>Figura 25- Variações diurnas das tendências de SO<sub>2</sub> no período 2003-2016</b>	<b>74</b>
<b>Figura 26- Ciclo médio diário das concentrações de SO<sub>2</sub> em PAR para anos selecionados</b>	<b>75</b>
<b>Figura 27- Tendência dessazonalizada das concentrações de O<sub>3</sub> na estação ASS e CSN.</b>	<b>78</b>
<b>Figura 28- Tendência dessazonalizada da relação NO/NO<sub>2</sub> na estação ASS e BOQ</b>	<b>80</b>
<b>Figura 29- Quantidade de ultrapassagens do padrão horário de NO<sub>2</sub></b>	<b>85</b>
<b>Figura 30- Quantidade de ultrapassagens do padrão diário de MP<sub>10</sub></b>	<b>87</b>
<b>Figura B1- Ciclo diário das concentrações de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO e MP<sub>10</sub></b>	<b>107</b>
<b>Figura C1- CBPF para valores altos de SO<sub>2</sub> (≥percentil 90) em RPR-2 no período 2012-2017</b>	<b>108</b>
<b>Figura C2- CBPF para as concentrações de SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>) do percentil (75-100) em BOQ detalhadas por hora no período 2003-2017</b>	<b>108</b>
<b>Figura C3- Polar plot por hora das concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>) em UEG no período 2003-2017</b>	<b>109</b>
<b>Figura C4- CBPF para valores altos de O<sub>3</sub> (percentil 95-100) em a) PAR e b) UEG no período 2003-2017</b>	<b>109</b>
<b>Figura C5- Polar plot das concentrações médias de NO<sub>x</sub> (µg/m<sup>3</sup>) na estação UEG no período 2003-2017</b>	<b>110</b>
<b>Figura C6- Polar plot das concentrações médias de MP<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) em UEG por hora no período 2003-2017</b>	<b>110</b>



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Impactos dos poluentes atmosféricos na saúde e no ambiente.....	19
Tabela 2- Estudos de tendências da qualidade do ar no Brasil .....	23
Tabela 3- Evolução dos fatores de emissão do PROCONVE para os poluentes analisados neste estudo. ....	25
Tabela 4- Evolução dos fatores de emissão do PROMOT .....	26
Tabela 5- Padrões de qualidade do ar no Brasil .....	29
Tabela 6- Estações de monitoramento, poluentes analisados e localização. ....	34
Tabela 7- Intervalos para interpretação dos CBPF .....	44
Tabela 8- Variáveis meteorológicas por estação do ano durante todo o período de estudo. ....	53
Tabela 9- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de SO <sub>2</sub> . ....	73
Tabela 10- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de NO <sub>2</sub> .....	76
Tabela 11- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de NO <sub>x</sub> . ...	77
Tabela 12- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de O <sub>3</sub> .....	78
Tabela 13- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de CO. ....	81
Tabela 14- Tendência das concentrações médias mensais dessazonalizadas de MP <sub>10</sub> .....	82
Tabela A1- Estatística descritiva das concentrações médias anuais dos poluentes em µg/m <sup>3</sup> (para CO em mg/m <sup>3</sup> ) nas oito estações de monitoramento para o período 2003-2017..	105

## SUMARIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1 Poluentes atmosféricos monitorados</b> .....	<b>14</b>
3.1.1 Características dos poluentes atmosféricos .....	14
3.1.2 Impactos dos poluentes sobre a saúde, meio ambiente e estruturas.....	18
<b>3.2 Estudos de tendência de poluentes atmosféricos</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3 Programas para reduzir as emissões atmosféricas</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4 Padrões da qualidade do ar</b> .....	<b>28</b>
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1 Área de estudo</b> .....	<b>30</b>
<b>4.2 Monitoramento da qualidade do ar</b> .....	<b>32</b>
4.2.1 Estações de monitoramento .....	32
4.2.2 Princípio de medição dos poluentes nas estações de monitoramento .....	39
<b>4.3 Informação de emissões industriais</b> .....	<b>41</b>
<b>4.4 Dados meteorológicos</b> .....	<b>41</b>
<b>4.5 Tratamento de dados</b> .....	<b>41</b>
4.4.1 Validação dos dados.....	41
4.4.2 Análise estatística descritiva .....	42
4.4.3 Variabilidade sazonal dos poluentes .....	42
4.4.4 Ciclos diurnos da concentração dos poluentes.....	43
4.4.5 Identificação das possíveis fontes de emissão .....	43
4.4.6 Avaliação das tendências de longo prazo das concentrações dos poluentes .....	44
4.4.7 Ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar .....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>47</b>
<b>5.1 Análise estatística descritiva</b> .....	<b>47</b>
<b>5.2 Variabilidade sazonal dos poluentes e meteorologia</b> .....	<b>52</b>
<b>5.3 Ciclo diurno da concentração de poluentes</b> .....	<b>58</b>
<b>5.4 Identificação das possíveis fontes de emissão</b> .....	<b>63</b>
<b>5.5 Tendências das concentrações dos poluentes</b> .....	<b>72</b>
<b>5.6 Ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar</b> .....	<b>83</b>
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>88</b>
<b>7. RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>90</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE A- ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS POLUENTES .....</b>	<b>105</b>
<b>APÊNDICE B- CICLO DIÁRIO DOS POLUENTES NO PERÍODO 2003-2012 .....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICE C- GRÁFICOS CBPF .....</b>	<b>108</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O monitoramento sistemático das concentrações dos poluentes atmosféricos é uma ferramenta importante para gerenciar a qualidade do ar (EPA, 2019), já que permite indicar se as cidades ou países estão cumprindo com os padrões estabelecidos (LANG *et al.*, 2019), e determinar as prioridades de ação e controle para prevenir os efeitos nocivos sobre a saúde da população e o meio ambiente (EPA, 2019). Esse monitoramento é obrigatório em países desenvolvidos e em alguns países em desenvolvimento, como o Brasil, Colômbia, Chile, China, Índia, México e Peru (IQAir, 2020). No entanto, a implementação das estratégias para aliviar os impactos está relacionada com a disponibilidade de informação, infraestrutura e as capacidades técnicas nas redes de monitoramento (HSU *et al.*, 2013).

Avaliar os efeitos da poluição do ar sobre a saúde em países em desenvolvimento é difícil porque o monitoramento ambiental e as bases de dados de doenças são deficientes (SOUZA, 2018; BRIGGS, 2003). Isso é preocupante porque essas regiões são as mais poluídas e precisam de maior atenção para diminuir os impactos na saúde humana (SHAH *et al.*, 2013). Por exemplo, Bangladesh, Paquistão, Mongólia, Afeganistão e Índia foram os países mais poluídos do mundo em 2019, usando como indicador a concentração média anual de material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>, partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 µm) que atingiu valores entre 58,1 e 83,3 µg/m<sup>3</sup> (IQAir, 2020). Comparativamente, o valor médio anual recomendado pela OMS é de 10 µg/m<sup>3</sup> (OMS, 2018).

A América Latina e Caribe é a região em desenvolvimento mais urbanizada do mundo (80% de população urbana, segundo UNITED NATIONS, 2018), com escassos dados de poluição do ar e de qualidade variável, dificultando primeiro: a avaliação da qualidade do ar, e segundo: a implementação de estratégias para melhorar a qualidade do ar (HSU *et al.*, 2013).

A informação histórica completa sobre qualidade do ar permite analisar a variação temporal e espacial das concentrações dos poluentes atmosféricos (*e.g.* MASIOL *et al.*, 2017), caracterizar e avaliar a tendências ao longo prazo<sup>1</sup> das concentrações (CARSLAW, 2015; JASSIM *et al.*, 2018), identificar as causas da mudança nas emissões dos poluentes, e os padrões diurnos e sazonais de suas concentrações atmosféricas (CARVALHO *et al.*, 2015; LANG *et al.*, 2019). A análise de tendência de pode também ser usada para identificar possíveis fontes de emissão de poluentes atmosféricos (MALBY *et al.*, 2013), e como evidência da eficácia das intervenções políticas (PÉREZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016;

---

<sup>1</sup>Segundo os artigos consultados (68) sobre tendências da qualidade do ar, se considera longo prazo a análise de informação de 5 a 46 anos. O valor médio destes estudos foi de 14 anos de dados avaliados.

RIBEIRO *et al.*, 2016; ANDRADE *et al.*, 2017; LYU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2019). Também pode ser aplicada como ferramenta para formular novas políticas públicas, dando suporte técnico e científico para que as medidas estabelecidas pelo governo local estejam focadas nos poluentes e fontes de emissão mais críticos. Adicionalmente, a medição a longo prazo é a única abordagem possível para detectar mudanças nas emissões naturais ou antropogênicas nos processos e sumidouros atmosféricos (DAVULIENE *et al.*, 2019).

O comportamento da tendência das concentrações dos poluentes depende da mudança das emissões, da química atmosférica e da variação interanual e sazonal das condições meteorológicas (RIBEIRO *et al.*, 2016; GRANGE *et al.*, 2018). Essa dependência dificulta avaliar o grau de eficiência das medidas para reduzir a poluição do ar (YAN *et al.*, 2016), levando a conclusões errôneas sobre o que está causando a tendência observada. Por exemplo, a influência das variáveis meteorológicas sobre a redução da concentração dos poluentes pode ser muito maior do que a influência dos programas de controle de emissões, já que as condições meteorológicas frequentemente obscurecem as tendências (GRANGE *et al.*, 2018).

No caso da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), existem poucos estudos sobre análise de tendências de poluentes atmosféricos (CASTELHANO, 2018; CASTELHANO, 2019). Nestes estudos foram avaliadas as concentrações de ozônio (O<sub>3</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) durante nove anos (2005-2014) em três estações da RMC, uma residencial e duas industriais.

Curitiba, a capital do estado do Paraná e da região metropolitana, tem uma das economias mais fortes da região sul do Brasil, devido às suas indústrias de alimentos, móveis, minerais não-metálicos, madeira, produtos químicos, produtos farmacêuticos e couro. Todos esses setores juntos representam 15% do produto interno bruto (PIB), sendo a quinta cidade com melhor PIB do Brasil e a primeira no estado (IBGE, 2019a). A área industrial está localizada a sudoeste do centro da cidade, a sota-vento dos ventos (KRECL *et al.*, 2019).

Curitiba é reconhecida no mundo inteiro por ser pioneira na implementação do sistema de transporte rápido de ônibus (BRT, pelas siglas no inglês) em 1974 (BRT DATA, 2019). Porém, a quantidade média diária de passageiros transportados por ônibus em Curitiba diminuiu em 60% entre 2011 e 2018 (URBS, 2019), provavelmente devido à maior taxa de propriedade de veículos particulares per capita do Brasil (0,63 veículos por habitante) (SCHILTE, 2016).

Com relação à qualidade do ar na RMC, os padrões primários diários e anuais dos poluentes atmosféricos (Resolução CONAMA N° 03/90) foram atendidos, segundo o último relatório publicado pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) em 2015. Porém, algumas estações reportaram ultrapassagens do limite médio horário de O<sub>3</sub>.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar temporal e especialmente os poluentes medidos nas estações de monitoramento da RMC e a tendência ao longo prazo no período de 2003-2017. Os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Avaliar a variação temporal e espacial do SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), O<sub>3</sub>, monóxido de carbono (CO) e MP<sub>10</sub>.
- Estudar a variabilidade sazonal e o ciclo diurno para dias da semana e fins de semana.
- Identificar as possíveis fontes de emissão dos poluentes.
- Calcular a tendência da concentração dos poluentes atmosféricos e estabelecer uma relação com os programas de redução de emissões atmosféricas.
- Comparar as concentrações dos poluentes atmosféricos com os padrões de qualidade do ar.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Poluentes atmosféricos monitorados

A poluição do ar representa o maior risco ambiental para a saúde, já que cerca de sete milhões de pessoas morreram devido à exposição a poluição do ar no ano 2016 (OMS, 2020). Os impactos dos poluentes atmosféricos na saúde e no meio ambiente são diferentes segundo as suas características físico-químicas. As principais características, fontes de emissão e impactos do SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO e MP são descritas na próxima secção.

##### 3.1.1 Características dos poluentes atmosféricos

- Dióxido de enxofre

O SO<sub>2</sub> é um gás incolor altamente reativo que apresenta sabor a níveis superiores a 0,3 ppmv e forte odor em níveis maiores que 0,5 ppmv (JACOBSON, 2002). As Reações 1 e 2 apresentam a formação química do SO<sub>2</sub> e trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), respectivamente (SEINFELD; PANDIS, 2006):



O SO<sub>2</sub> é um precursor do sulfato e do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que gera a deposição ácida (JACOBSON, 2002; BURNS *et al.*, 2011), já que o SO<sub>3</sub> produzido na Reação 2 reage rapidamente com a água (Reação 3):



As principais fontes de emissão do SO<sub>2</sub> são os processos de combustão incompleta de combustíveis fósseis (principalmente carvão e óleos pesados) que contenham enxofre, em usinas termoeletricas e instalações industriais (FENGER; TJELL, 2009; LUVSAN *et al.*, 2012). Além disso, é emitido pelos processos de extração de minérios, a fabricação de celulose e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e a queima de biomassa (GARG *et al.*, 2006; STAUDT, 2012). Entre as fontes naturais destacam as erupções vulcânicas e os processos biológicos como a oxidação de sulfeto de

dimetila (DMS) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) (JACOBSON, 2002; STREETS *et al.*, 2009). O DMS é a maior fonte natural de enxofre e sua emissão ocorre sobre os oceanos pelo fitoplâncton (LUCAS *et al.*, 2005).

- Óxidos de nitrogênio

Os NO<sub>x</sub> fazem parte de um conjunto que agrupa sete diferentes formas de oxidação do nitrogênio atômico. Porém, o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) são as principais espécies químicas formadas durante os processos de combustão em alta temperatura. Os óxidos de nitrogênio são originados pela queima de combustíveis que contêm nitrogênio. O NO constitui 85-99% das emissões de NO<sub>x</sub> (CHO *et al.*, 2014; REŞITOĞLUET *et al.*, 2015). O NO é oxidado progressivamente pelo O<sub>3</sub> na atmosfera, formando NO<sub>2</sub> (FENGER; TJELL, 2009) através da Reação 4:



A produção de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) é a principal fonte não energética de emissões de NO<sub>x</sub>, devido à oxidação catalítica da amônia (NH<sub>3</sub>) que libera NO<sub>x</sub> no processo (GARG *et al.*, 2006), como se mostra nas Reações 5-7:



O NO é um gás incolor e um radical livre importante. Suas principais fontes naturais são a nitrificação e desnitrificação nos solos, a fixação biológica de nitrogênio, e descargas elétricas na atmosfera (GALLOWAY *et al.*, 2004; LAGZI *et al.*, 2013).

O NO<sub>2</sub> é um poluente gasoso de cor marrom com forte odor. A sua principal fonte é a oxidação de NO (VELLINGIRI *et al.*, 2016) como foi mostrado na Reação 4.

O NO<sub>x</sub> é precursor do O<sub>3</sub> em presença de radiação solar (*hν*) (OKE *et al.*, 2017). A energia fornecida pelos fótons da radiação UV (0,37–0,42 μm) fotodissocia o NO<sub>2</sub> em NO e um radical atômico de oxigênio (Reação 8):





O radical de oxigênio resultante da Reação 8 é altamente reativo e reage rapidamente com o O<sub>2</sub> para formar O<sub>3</sub> (Reação 9):



onde *M* é outra molécula envolvida na absorção da energia excedente; na maioria dos casos, é simplesmente O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>.

Além disso, o NO<sub>x</sub> é precursor do HNO<sub>3</sub> e partículas de nitrato como o radical nitrato (NO<sub>3</sub>) (JACOBSON, 2002; MONKS *et al.*, 2015). Esses processos químicos acontecem pelas reações entre o NO<sub>2</sub> e o radical hidroxila (OH) e o O<sub>3</sub>, respectivamente (Reações 10 e 11) (SEINFELD; PANDIS, 2006):



- Ozônio

O O<sub>3</sub> troposférico é um poluente gasoso secundário relativamente incolor, irritante e forte oxidante fotoquímico. É formado por reações fotoquímicas entre os seus precursores, principalmente NO<sub>x</sub> (Reações 8 e 9) e COV em presença de radiação solar. Os hidrocarbonetos (HC) podem interromper a relação de Leighton (o O<sub>3</sub> e NO são formados e destruídos continuamente ao longo do tempo), já que os COV podem oxidar o NO a NO<sub>2</sub> e, portanto, causar um acúmulo do O<sub>3</sub> gerado na Reação 9 (OKE *et al.*, 2017).

A química do O<sub>3</sub> troposférico é não linear e depende do regime químico; em áreas onde os COV são abundantes em relação ao NO<sub>x</sub> (NO<sub>x</sub> limitante), reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> diminui os níveis de O<sub>3</sub> mais rápido do que se fossem reduzidas as emissões de COV. Porém, quando tem condições limitadas de COV, reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> aumenta a concentração de O<sub>3</sub> devido à formação reduzida de HNO<sub>3</sub> (OKE *et al.*, 2017). Controlar os níveis de O<sub>3</sub> em cidades é um grande desafio devido à química complexa de sua formação, sua dependência das emissões dos precursores e as condições meteorológicas (temperatura, umidade e radiação solar) (GABUSI; VOLTA, 2005). O O<sub>3</sub> troposférico também pode ser transportado

verticalmente desde a estratosfera e horizontalmente de regiões produtoras de ozônio (MONKS *et al.*, 2015).

- Monóxido de carbono

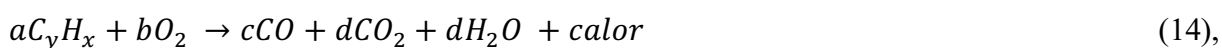
O CO é um poluente gasoso, tóxico, incolor, não irritante e inodoro. Depois do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o vapor d'água, o CO é o gás variável mais abundante na atmosfera (JACOBSON, 2002). Além disso, desempenha um papel importante na fotoquímica atmosférica por meio da sua reação com o OH (Reação 12) que é altamente reativo (SEINFELD; PANDIS, 2006):



O CO é um dos principais precursores do O<sub>3</sub> em ambientes ricos em NO<sub>x</sub> (CRUTZEN; ZIMMERMANN, 1991; SRIVASTAVA; SHEEL, 2013), segundo a Reação 13:



A maior fonte de emissão são os processos de combustão incompleta que usam combustíveis derivados do petróleo (FENGER; TJELL, 2009), como a produção de energia, plantas industriais, tratamento de resíduos, atividade agrícola e escapamento de veículos (GRANIER *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2012; ZIA *et al.*, 2015). Por exemplo, as principais fontes de emissão de CO a nível global foram no ano de 2011 as seguintes: queima de biomassa pelo setor residencial (35,1%), indústrias (33,4 %) e transporte (23,4%) (ZHONG *et al.*, 2016). A Reação 14 apresenta o processo de combustão incompleta do HC (SEINFELD; PANDIS, 2006):



onde C<sub>y</sub>H<sub>x</sub> é um hidrocarboneto com *y* e *x* átomos de carbonos e hidrogênios respectivamente, e *a*, *b*, *c* e *d* representam o número de moléculas.

As principais fontes naturais incluem o metabolismo das plantas, metano (CH<sub>4</sub>) (Reação 15) e hidrocarbonetos não metano (HCNM), reações fotoquímicas na troposfera e a atividade biológica nos oceanos (STUBBINS *et al.*, 2006; KHALIL; RASMUSSEN, 1990):



- Material particulado

O MP é geralmente classificado em função do tamanho da partícula, que é definido de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico ( $d_a$ )<sup>2</sup>. O  $d_a$  pode variar desde 1 nm até 100  $\mu\text{m}$  (OKE *et al.*, 2017). Por exemplo, PTS são todas as partículas com  $d_a \leq 100 \mu\text{m}$ , e o MP<sub>10</sub> são as partículas de até 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro (SEINFELD; PANDIS, 2006). A composição química também é importante para o estudo do MP, já que pode ser uma mistura complexa de compostos orgânicos (carbono elementar e orgânico) e inorgânicos (como nitratos e sulfatos), que varia segundo as fontes de emissão (JACOBSON, 2002; SEINFELD; PANDIS, 2006). O MP é emitido por fontes naturais (erupções vulcânicas, atividade sísmica e incêndios florestais) e antropogênicas (processos de combustão artificial e alguns processos industriais) (PIRES *et al.*, 2008). Em áreas urbanas, o MP pode ser emitido pelo escapamento de veículos, desgaste da superfície da estrada, pneus, freios e da poeira ressuspensa nas ruas devido à turbulência mecânica (WÄHLIN *et al.*, 2006). Também pode ser formado através de reações complexas entre poluentes gasosos, como os compostos orgânicos voláteis (COV), HCNM e NO<sub>x</sub> (KROLL; SEINFELD, 2008).

### 3.1.2 Impactos dos poluentes sobre a saúde, meio ambiente e estruturas

A poluição do ar é uma das principais causas de morte e doença em todo o mundo. Os efeitos na saúde variam desde o aumento de internações hospitalares e visitas às emergências, até o aumento do risco de morte prematura (OMS, 2019). Além de afetar severamente a saúde, os poluentes citados anteriormente têm impactos no clima, vegetação, ecossistemas e infraestrutura (Tabela 1).

---

<sup>2</sup>O  $d_a$  é o diâmetro de uma esfera teórica com densidade de 1  $\text{g}/\text{cm}^3$ , que sedimenta com uma velocidade igual à partícula em estudo (DECARLO *et al.*, 2004).

Tabela 1-Impactos dos poluentes atmosféricos na saúde e no ambiente.

(Continua)

<b>Poluente</b>	<b>Impactos na saúde</b>	<b>Referência</b>	<b>Impacto no ambiente e infraestrutura</b>	<b>Referência</b>
Dióxido de enxofre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Causa alto risco de mortalidade por câncer de pulmão e doenças cardiovasculares.</li> </ul>	POPE <i>et al.</i> , (2002); CHEN <i>et al.</i> (2012); BRAVO <i>et al.</i> (2016).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reage com outros compostos na atmosfera para formar partículas finas (sulfatos), que causam: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Diminuição da visibilidade;</li> <li>- Chuva ácida;</li> <li>- Formação de névoa;</li> <li>- Poluição fotoquímica;</li> <li>- Acidificação do solo;</li> <li>- Acidificação de ecossistemas aquáticos;</li> <li>- Impactos na biodiversidade.</li> </ul> </li> <li>• Causa danos em edificações e monumentos devido à chuva ácida e deposição do enxofre.</li> <li>• Contribui com o resfriamento do clima através do espalhamento radiação solar.</li> </ul>	EPA (2019c) BURNS <i>et al.</i> (2011) WILD (2009) BURNS <i>et al.</i> (2011) ZHAO <i>et al.</i> (2009) LAWRENCE <i>et al.</i> (2016) QIAN <i>et al.</i> (2019) BONAZZA <i>et al.</i> (2009) WARD (2009)
Óxidos de nitrogênio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gera morbidade respiratória, aumento da inflamação pulmonar, sensibilidade (particularmente nos asmáticos), tosse, diminuição da função e crescimento pulmonar em exposição a curto prazo.</li> <li>• Contribui no desenvolvimento da asma e aumenta a suscetibilidade a infecções respiratórias em exposição a longo prazo.</li> <li>• Agrava as doenças cardíacas.</li> </ul>	PEEL <i>et al.</i> (2013)  EPA (2019d)  BONINGARI; SMIRNIOTIS (2016).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contribuem com a eutrofização, acidificação e toxicidade nas plantas, afetando a biodiversidade e produtividade dos ecossistemas terrestres e aquáticos.</li> <li>• Contribuem com a deposição ácida a partir da formação de HNO<sub>3</sub> e nitratos.</li> <li>• Formam O<sub>3</sub> por fotólise de NOx.</li> </ul>	GAO <i>et al.</i> (2014); ZHU <i>et al.</i> (2015)  EPA (2019d) MONKS <i>et al.</i> (2015)
Ozônio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prejudica a função pulmonar e causa inflamação das vias aéreas.</li> </ul>	YANG; OMAYE (2009); MONKS <i>et al.</i> (2015); LEFOHN <i>et al.</i> (2018)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Causa danos à vegetação, como aumento da senescência e suscetibilidade a doenças, redução no crescimento, capacidade reprodutiva e rendimento das culturas.</li> <li>• Deteriora edifícios e estátuas com corrosão direta de vários materiais.</li> <li>• Aumenta o forçamento radiativo, já que absorve radiação no infravermelho (gás efeito estufa).</li> </ul>	MAUZERALL; WANG (2001); AVNERY <i>et al.</i> , (2011)  KUMAR e IMAM (2013)  MONKS <i>et al.</i> (2015); WU <i>et al.</i> (2008)

(Conclusão)

<b>Poluente</b>	<b>Impactos na saúde</b>	<b>Referência</b>	<b>Impacto no ambiente e infraestrutura</b>	<b>Referência</b>
Monóxido de carbono	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interfere na absorção do oxigênio pela hemoglobina, resultando em privação de oxigênio.</li> <li>• Causa dor de cabeça, náusea e tontura em exposição a curto prazo.</li> <li>• Gera lesões no cérebro e coração, enxaquecas, alterações nas funções cerebrais e transtornos de humor em exposição a longo prazo.</li> <li>• Causa rapidamente convulsões, coma e morte quando se apresentam altas concentrações.</li> <li>• Afeta o cérebro em desenvolvimento de fetos e crianças.</li> </ul>	<p>SMITHLINE <i>et al.</i> (2003)</p> <p>KAO; NAÑAGAS (2005)</p> <p>LEVY (2015).</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Afeta a capacidade de oxidação da troposfera ao reagir com o radical OH, contribuindo na formação dos gases de efeito estufa CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e O<sub>3</sub>, hidroclorofluorocarbonetos (HCFCs) e hidrofluorocarbonetos (HFCs).</li> </ul>	SEINFELD; PANDIS (2006)
Material particulado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumenta a morbidade e mortalidade cardiovascular aguda e reduz a expectativa de vida em exposição a curto e longo prazo, respectivamente.</li> <li>• Causa câncer de pulmão, mortalidade cardiopulmonar e redução da função pulmonar em exposição a longo prazo a MP<sub>2,5</sub>.</li> <li>• Aumenta o risco de infecciones respiratórias e morte por doenças respiratórias em bebês e crianças.</li> <li>• Pode-se depositar no trato respiratório e atingir o cérebro através dos nervos olfativos, dependendo do tamanho do MP.</li> <li>• Pode causar doenças e danos no sistema nervoso central.</li> </ul>	<p>BROOK <i>et al.</i> (2010)</p> <p>POPE <i>et al.</i> (2002); ANDREÃO <i>et al.</i> (2018)</p> <p>GOUVEIA <i>et al.</i> (2018); SOUZA (2018).</p> <p>PHALEN <i>et al.</i> (2010)</p> <p>BLOCK <i>et al.</i> (2012)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gera efeito direto no clima alterando o forçamento radiativo, devido a que o MP pode absorver ou espalhar radiação segundo a composição química</li> <li>• Causa efeito indireto no clima, já que o MP pode ser núcleo de condensação das nuvens, criando gotículas menores.</li> <li>• Diminui o albedo quando se deposita na superfície de neve e gelo, já que ao escurecer estas superfícies, baixa a refletividade.</li> </ul>	<p>OKE; <i>et al.</i> (2017); ACKERMAN <i>et al.</i> (2000);</p> <p>HIGHWOOD; KINNERSLEY (2006)</p> <p>SEINFELD; PANDIS, (2006)</p>

Fonte: Autoria própria (2020)

### 3.2 Estudos de tendência de poluentes atmosféricos

Os principais objetivos da análise de tendência ao longo prazo das concentrações de poluentes atmosféricos são: i) avaliar suas variações temporais, ii) analisar a influência das variáveis meteorológicas, iii) determinar a variabilidade sazonal e o ciclo médio diurno para dias da semana e fins de semana, iv) estabelecer uma relação entre as medidas governamentais para reduzir as emissões atmosféricas e as tendências de poluentes atmosféricos, v) analisar a distribuição espacial dos poluentes, e vi) determinar a influência do transporte regional nas concentrações.

A análise da variação temporal das concentrações dos poluentes atmosféricos pode ser realizada com vários métodos estatísticos paramétricos e não paramétricos. Por exemplo, regressão linear (e.g. CARVALHO *et al.*, 2015; DAVULIENE *et al.*, 2019; RAVINDRA *et al.* 2020), regressão exponencial, logarítmica, de potência e de segundo e terceiro grau (e.g. RIBEIRO *et al.*, 2016), regressão de mínimos quadrados (e.g. ANTTILA; TUOVINEN, 2010; SUN *et al.*, 2020), teste de tendência de Mann-Kendall (e.g. GUERREIRO *et al.*, 2014; DAVULIENE *et al.*, 2019; SARKAR *et al.*, 2019), estimador de Theil-Sen (e.g. GUERREIRO *et al.*, 2014; GRANGE *et al.*, 2018; JASSIM *et al.*, 2018; SARKAR *et al.*, 2019; VU *et al.*, 2019), modelo de média móvel integrada autoregressiva (ARIMA) (e.g. ANTTILA; TUOVINEN, 2010; KUTZNER *et al.*, 2018) e teste F (e.g. SINGH *et al.*, 2018).

A correlação entre as variáveis meteorológicas (temperatura, umidade relativa, velocidade e direção de vento) com as concentrações dos poluentes nas diferentes estações do ano pode ser determinada usando coeficientes de correlação como Pearson (e.g. CHEN *et al.*, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2016; NOGUEIRA; *et al.*, 2017; SARKAR *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2019) ou Spearman (e.g. JASSIM *et al.*, 2018). As concentrações são também analisadas segundo a estação do ano para determinar a variação sazonal dos poluentes (e.g. CARVALHO *et al.*, 2015; RATTIGAN *et al.*, 2016; NOGUEIRA; *et al.*, 2017; JASSIM *et al.*, 2018), e de acordo ao ciclo médio diurno para dias da semana e fins de semana das concentrações médias horárias dos poluentes durante todo o período de análise (e.g. CARVALHO *et al.*, 2015; MASIOL *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2018).

O vínculo entre os programas de redução de emissões e as concentrações dos poluentes é analisado através de diferentes técnicas. Grange *et al.* (2018) e Vu *et al.* (2019) usaram a técnica de “*random forest*” para reduzir a influência da meteorologia na tendência de longo prazo dos poluentes, e assim realmente determinar a eficácia dos planos de ação na redução dos níveis de poluição do ar na Suíça e Pequim, respectivamente. Lyu *et al.* (2017) estudaram o

efeito das medidas de controle sobre a qualidade do ar em Hong Kong (China) só considerando períodos com velocidade do vento menores a 2 m/s, minimizando assim o efeito do transporte regional de poluentes.

O estudo da influência do transporte regional na tendência ao longo prazo pode ser realizado com análise de trajetórias das massas de ar e análise de agrupamentos (por exemplo, a distância euclidiana) (e.g. HIRDMAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2015; SARKAR *et al.*, 2019).

A informação usada nos estudos de tendências pode ser fornecida pelas estações das redes de monitoramento oficiais da qualidade do ar, que monitoram principalmente MP<sub>10</sub>, MP<sub>2,5</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> e CO. No entanto, há trabalhos que estudaram outros poluentes que não estão regulamentados. Por exemplo, Singh *et al.* (2018) determinaram as variações sazonais e diurnas das concentrações atmosféricas de *black carbon* (BC) em 21 estações oficiais do Reino Unido no período 2009-2011, e as tendências ao longo prazo em sete das 21 estações durante 2009–2016. Guerreiro *et al.* (2014) analisaram a qualidade do ar na Europa de 2002 a 2011 considerando as concentrações de benzo(a)pireno, SO<sub>2</sub>, MP<sub>10</sub>, MP<sub>2,5</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, benzeno e metais pesados, registradas nas estações oficiais da rede de monitoramento, seguindo as regulamentações da União Europeia<sup>3</sup>. Outros estudos usaram informação de estações não oficiais. Por exemplo, Sarkar *et al.* (2019) e Chen *et al.* (2016) avaliaram as tendências ao longo prazo de MP<sub>2,5</sub> e BC em uma estação montanhosa de alta altitude na região oriental do Himalaia na Índia, e em uma estação urbana de fundo em Pequim, China, respectivamente. Kreyling *et al.* (2003) determinaram a tendência da concentração em massa de MP<sub>2,5</sub> e número de partículas em uma estação urbana em Erfurt, Alemanha, no período 1991-2001.

Os estudos de tendências desenvolvidos no Brasil focaram principalmente na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) com sete estudos. Além disso, no estado do Espírito Santo (ES- Vitória e Anchieta), no Rio de Janeiro (cidade e região metropolitana RMRJ), e na RMC (Tabela 2) foram conduzidos mais estudos de tendências. Os poluentes analisados foram os regulamentados no Brasil e que são medidos nas estações de monitoramento da qualidade do ar: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO, MP<sub>10</sub>, MP<sub>2,5</sub> e PTS,

---

<sup>3</sup> Diretivas da União Europeia relacionadas com a qualidade do ar (Diretiva 2008/50/EC sobre qualidade do ar ambiente e ar mais limpo na Europa e Diretiva 2004/107/EC acerca de metais pesados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente)

Tabela 2- Estudos de tendências da qualidade do ar no Brasil

Referência	Área de estudo	Estações avaliadas	Poluentes	Período de estudo	Objetivos
Carvalho <i>et al.</i> (2015)	RMSP	22	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , CO, e MP <sub>10</sub>	1996-2009	Avaliar a eficiência das políticas de controle de emissões veiculares e industriais e determinar os padrões sazonais das concentrações.
Pérez-Martínez <i>et al.</i> (2015)	RMSP	-	NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , CO e MP <sub>10</sub> ,	2000-2013	Avaliar as tendências das concentrações com relação ao aumento do uso de combustível e mudança nos fatores de emissão veicular.
Ribeiro <i>et al.</i> (2016)	RMSP	18	CO	1996-2013	Avaliar a tendência ao longo prazo, os períodos mais importantes de variação na concentração, a distribuição espacial, e a correlação entre as concentrações e variáveis meteorológicas.
Zeri <i>et al.</i> (2016)	RMSP	22	SO <sub>2</sub> e CO	1996-2012	Avaliar a variabilidade temporal das concentrações dos poluentes determinando os harmônicos mais fortes que influenciam os sinais.
Andrade <i>et al.</i> (2017)	RMSP	-	SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO e MP <sub>10</sub>	1982-2015	Determinar a relação entre as regulamentações e intervenções políticas e a mudança nas emissões e concentrações dos poluentes.
Nogueira <i>et al.</i> (2017)	RMSP	1	NO <sub>2</sub> , NO, O <sub>3</sub> , CO formaldeído e acetaldeído	2012 - 2016	Avaliar as tendências sazonais e a correlação entre as variáveis meteorológicas e concentrações. Analisar a mudança no perfil de consumo de combustível e o efeito na concentração de poluentes.
Schuch <i>et al.</i> (2019)	RMSP	22	O <sub>3</sub>	1996-2017	Analisar a variabilidade temporal das concentrações e os fatores que determinam a tendência.
Freitas <i>et al.</i> (2016)	Vitória	3	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e MP <sub>10</sub>	2001-2006	Avaliar as variações temporais das concentrações e impactos da poluição do ar na morbidade respiratória e cardiovascular de crianças e adultos.
Galvão <i>et al.</i> (2020)	Anchieta	7	SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , MP <sub>10</sub> e MP <sub>2,5</sub>	2012-2018	Identificar as tendências e os padrões espaciais e temporais dos poluentes desde a paralisação de uma planta de pelotização.
Gioda <i>et al.</i> (2016)	RMRJ	14	MP <sub>10</sub> e PTS	1968-2013	Avaliar as variações temporais (sazonais) das concentrações e a relação das tendências dos poluentes e os programas de fontes fixas e móveis para melhorar a qualidade do ar.
Gois <i>et al.</i> (2017)	Rio de Janeiro	4	CO	2010-2014	Avaliar a variabilidade temporal da concentração do poluente.
Castelhana (2018)	RMC	2	NO <sub>2</sub> e O <sub>3</sub>	2005-2014	Avaliar as tendências das concentrações dos poluentes.
Castelhana (2019)	RMC	2	SO <sub>2</sub>	2005-2014	Analisar o comportamento temporal do SO <sub>2</sub> .

Fonte: Autoria própria (2020)



### 3.3 Programas para reduzir as emissões atmosféricas

No Brasil, foram desenvolvidos diversos programas e estratégias para controlar a poluição do ar, enfocados principalmente na redução das emissões veiculares (transporte rodoviário) e indústrias. Os principais programas são descritos a seguir.

#### a) Fontes veiculares

- Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE)

O foco do programa é reduzir as emissões dos automóveis, caminhões, ônibus e máquinas rodoviárias e agrícolas, a partir de estabelecer limites e prazos de emissão de poluentes atmosféricos (CO, COV, NO<sub>x</sub>, MP), exigências tecnológicas para controlar a poluição atmosférica das fontes móveis, e reduzir o teor de enxofre de combustíveis como o óleo diesel. O PROCONVE foi implementado a nível nacional pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no ano 1986 através da Resolução CONAMA N° 018/1986.

O controle pelo PROCONVE é diferenciado segundo o Peso Bruto Total (PBT) dos veículos, com implementação separada para leves (Fases L) e pesados (Fases P) (Tabela 3). O PBT para os veículos leves (automóveis e utilitários) e pesados (ônibus e caminhões) deve ser, inferior (ou igual) e superior a 3.856 kg, respectivamente (IBAMA, 2011).

Os limites de emissão dos veículos leves foram inicialmente estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 18/1986, que indicou as fases L1, L2 e L3. As fases L4 e L5 foram especificadas pela Resolução CONAMA N° 315/2002. Em 2009, o CONAMA aprovou a Resolução N° 415, que introduziu a fase L6 que entrou em vigor em 2013. Na Resolução N° 492/2018 foram estabelecidas as fases L7 e L8.

Com relação aos veículos pesados, a Resolução CONAMA N° 18/1986 estabeleceu as fases P1, P2, P3, P4 e P5. As fases P6 e P7 foram estabelecidas pela Resolução CONAMA N° 315/2002 e 403/2008, respectivamente. Recentemente, foi aprovada a nova Resolução CONAMA N° 490/2018 que designa a fase PROCONVE P8.

Tabela 3- Evolução dos fatores de emissão do PROCONVE para os poluentes analisados neste estudo.

Fase	Ano do veículo	Veículos leves - PROCONVE		
		CO (g/km)	MP (g/km)	NO <sub>x</sub> <sup>a</sup> (g/km)
L1	≤1991	24,00	-	2,00
L2	1992–1996	12,00	-	1,40
L3	1997–2006	2,00	-	0,60
L4	2007–2009 <sup>b</sup>	2,00	0,05	0,25 <sup>c</sup> /0,60 <sup>d</sup>
L5	2010–2012 <sup>c</sup>	2,00	0,05	0,12 <sup>c</sup> /0,25 <sup>d</sup>
L6	2013-2021 <sup>f</sup>	1,30	0,03	0,08
L7 <sup>g</sup> Passageiro	2022-2024	1,00	0,006 <sup>h</sup>	0,08
Comercial	2022-2024	-	0,006 <sup>i</sup> /0,02 <sup>d</sup>	0,14 <sup>i</sup> /0,32 <sup>d</sup>
L8 <sup>g</sup> Passageiro <sup>j</sup>	≥2025	0,20 a 0,40	0,02 a 0,08 <sup>h</sup>	0,02 a 0,08
Comercial <sup>d</sup>	≥2025	1,00	0,009 a 0,02	0,17 a 0,32
Comercial <sup>k</sup>	≥2025	0,60	0,11/0,14	0,11/0,14

Fase	Ano do veículo	Veículos pesados - PROCONVE		
		CO (g/kWh)	MP (g/kWh)	NO <sub>x</sub> (g/kWh)
P1	≤1990 <sup>l</sup>	14,00	-	18,00
P2	1991–1993	11,20	-	14,40
P3	1994–1997	4,90	0,40 <sup>m</sup>	9,00
P4	1998–2000	4,00	0,15 <sup>n</sup>	7,00
P5	2006 <sup>o</sup>	2,10	0,1 ou 0,13 <sup>p</sup>	5,00
P6	2009 <sup>q</sup>	1,50	0,02	3,50
P7	2012	1,50	0,02	2,00
P8 <sup>r</sup>	-	1,50	0,01	0,40

<sup>a</sup>As fases L7 e L8 consideraram a somatória de gases orgânicos não metano (MOG) e NO<sub>x</sub> como um só.

<sup>b</sup>A proporção de veículos novos necessários para atender aos padrões da fase IV foi de 40% em 2005, 70% em 2006 e 100% em 2007.

<sup>c</sup>Somente para veículos a gasolina ou etanol.

<sup>d</sup>Somente para veículos a diesel.

<sup>e</sup>A proporção de veículos novos necessários para atender aos padrões da fase V foi de 40% em 2008, 70% em 2009 e 100% em 2010. (Isso nunca foi implementado para veículos movidos a diesel devido à falta de combustível com baixo teor de enxofre).

<sup>f</sup>Para todos os veículos movidos a diesel, a implementação do ciclo Otto para novos modelos foi o 1/1/2014, e para os outros registros o 1/1/2015.

<sup>g</sup>As fases L7 e L8 determinam os limites máximos de emissão por categoria de veículo. Além disso, os valores da fase L8 dependem do nível de emissão a qual pertence a configuração de veículo que deve ser especificado pelo fabricante, e/ou importador.

<sup>h</sup>Aplicável a veículos equipados com motores de ignição por centelha e motores do ciclo Diesel.

<sup>i</sup>Aplicável somente a veículos equipados com motores de ignição por centelha

<sup>j</sup>Veículos leves de passageiros e comerciais leves até 1700 kg de massa para ensaio.

<sup>k</sup>Veículos leves comerciais de ignição por centelha, acima de 1700 kg de massa para ensaio.

<sup>l</sup>Normas voluntárias aplicáveis apenas a motores diesel.

<sup>m</sup>Multiplicação por um fator de 1,7 para motores abaixo de 85 kW.

<sup>n</sup>0,25 g / kWh para motores de até 0,7 L, velocidade nominal acima de 3000 rpm.

<sup>o</sup>No 2004 para ônibus urbanos e 2005 para micro-ônibus.

<sup>p</sup>Para motores com menos de 0,75 dm<sup>3</sup> de volume varrido por cilindro e uma velocidade nominal de potência superior a 3000 rpm.

<sup>q</sup>A implementação dos padrões PROCONVE P6 foi adiada até 2013, porque o combustível com baixo teor de enxofre não estava disponível; os padrões do P5 permaneceram em vigor até o final de 2011.

<sup>r</sup>Segundo os procedimentos de ensaio de emissão do "World Harmonized Stationary Cycle - WHSC".

Fonte: Adaptado de Pérez-Martínez *et al.* (2015) e Ministério de Meio Ambiente (2009)

Após a primeira fase do PROCONVE, em 1992, as emissões veiculares dos poluentes regulamentados apresentaram uma redução de aproximadamente 70% no Brasil (CARVALHO *et al.*, 2015). Por exemplo, a emissão média de CO de um veículo leve era de 54 g/km em 1986 e diminuiu aproximadamente para 0,4 g/km em 2016 (IBAMA, 2016). Ribeiro *et al.* (2016) afirmaram que o PROCONVE foi capaz de diminuir a concentração atmosférica de CO na RMSP na taxa de 0,7 a 0,3% ao mês, de 1996 a 2013. Além disso, Carvalho *et al.* (2015) concluíram que a redução nas concentrações de CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e MP<sub>10</sub> na RMSP no período 1996-2009, esteve principalmente ligada à implementação do PROCONVE, responsável pela redução de 90% e 80% nas emissões de veículos leves e pesados, respectivamente.

- Programa de Controle de Emissões de Motocicletas (e similares) (PROMOT)

O PROMOT foi instituído pela Resolução N° 297/2002 do CONAMA em 2002 para complementar o controle do PROCONVE. Os primeiros limites para emissões de gases poluentes pelo escapamento para motocicletas e veículos similares novos foram baseados na Diretiva das Comunidades Europeias N° 97/24/EC (MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE, 2009) e vigorou a partir de 2003 (Tabela 4). As Resoluções CONAMA 342/2003 e 297/2002 complementaram a Resolução N° 297/2002 para a fixação das 3 fases (M1, M2 e M3) do PROMOT. A Resolução CONAMA 432 de 2011 e 456 de 2013 instituíram a fase M4.

Tabela 4- Evolução dos fatores de emissão do PROMOT

Fase	Ano do veículo	Ciclomotores, motocicletas e similares - PROMOT	
		CO (g/km)	NO <sub>x</sub> (g/km)
M1	2003-2005	6,00 <sup>a</sup> /13,00 <sup>b</sup>	0,30 <sup>b</sup>
M2	2006-2008	1,00 <sup>a</sup> /5,50 <sup>b</sup>	0,30 <sup>b</sup>
M3 <sup>b</sup>	2009	2,00	0,15
M4	2014 <sup>a, b</sup>	1,00 <sup>a</sup> -2,00 <sup>b</sup>	0,15
	2016 <sup>b</sup>	2,00	0,13 <sup>c</sup> ou 0,17 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Somente para ciclomotores.

<sup>b</sup>Somente para motocicletas e similares

<sup>c</sup>Velocidades máximas < 130 km/h

<sup>d</sup>Velocidades máximas ≥ 130 km/h

Fonte: Adaptado de Pérez-Martínez *et al.* (2015) e Ministério de Meio Ambiente (2009)

Uma das principais limitações dos fatores de emissão do PROMOT e PROCONVE é a falta de especificação da fração do MP. Com relação às emissões veiculares pelo escapamento, o MP está principalmente distribuído em partículas ultrafinas (PUF, partículas com diâmetro aerodinâmico menor a 0,1 µm) e MP<sub>2,5</sub>. O tamanho das partículas nas emissões está relacionado com o tipo de combustível usado. Por exemplo, para motores à gasolina, as emissões são

majoritariamente PUF (LUO *et al.*, 2015), enquanto os motores diesel emitem tanto PUF como MP<sub>2,5</sub> (QIAN *et al.*, 2018).

- O Plano de Controle de Poluição Veicular (PCPV)

A Resolução CONAMA N°418/2009 estabelece os critérios e considerações para a elaborar o PCPV em cada estado brasileiro, seguindo as diretrizes do PRONAR e do PROCONVE (SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, 2019). O objetivo do PCPV é desenvolver estratégias para reduzir a poluição veicular, considerando a evolução da tecnologia veicular e o desenvolvimento de novos procedimentos de inspeção (IAP, 2011). Por exemplo, cada estado deve estabelecer meios claros e objetivos para controlar a emissão de poluentes e o consumo de combustíveis, incluindo um Programa de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso (I/M), em base no inventário de emissões de fontes móveis. O objetivo do I/M é diminuir o consumo de combustível e reduzir as emissões de poluentes e ruído, melhorando a qualidade do ar nas cidades.

Com relação ao estado de Paraná, a Resolução SEMA N° 066/2010 dispõe a aprovação e publicidade do PCPV (SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, 2019). Mesmo que a resolução do PCPV seja do ano 2009 e que o Programa I/M deveria ter sido implementado no Estado do Paraná em 2013, o programa ainda não está funcionando no Estado.

## **b) Fontes estacionárias**

O estado do Paraná possui várias regulamentações sobre limites de emissão de poluentes atmosféricos (SO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, CO e MP) de fontes industriais:

- Resolução CONAMA N° 382/2006: Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas a partir do ano 2007. Os limites são específicos para cada tipo de fonte ou combustível utilizado.

- Resolução CONAMA N° 436/2011: Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 2 de janeiro de 2007. Para a maioria dos segmentos da indústria, os limites foram igualados, ou seja, as fábricas antigas modernizaram e diminuíram substancialmente suas emissões, equiparando-se às fábricas novas.

– Resolução SEMA N° 016/2014: Define os padrões de emissão atmosférica por tipo de fonte estacionária potencialmente poluidora para o estado do Paraná. Também foi regulamentado que as atividades potencialmente poluidoras devem atender aos padrões estaduais de emissão, medir as emissões e informar periodicamente ao IAP.

Além disso, existe um programa focado nas duas fontes de emissão (veicular e industrial):

- Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR)

O PRONAR foi criado pela Resolução CONAMA N° 05/1989 para a proteger a saúde, o bem-estar da população e melhorar a qualidade de vida. Neste programa foram estabelecidos limites máximos de emissão por tipo de fonte (industrial ou veicular) e de poluente, os padrões de qualidade do ar e a classificação de áreas conforme o nível de qualidade do ar. Além disso, determinou a implantação da rede nacional de monitoramento da qualidade do ar e dos inventários de fontes de emissões de poluentes atmosféricos. Também foram estabelecidos critérios nacionais para a elaboração de planos de emergência para episódios agudos de poluição do ar, antes existentes apenas no Estado de São Paulo (MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE, 2005). Como forma de instrumentalizar as medidas, o PRONAR incorporou programas que já estavam em funcionamento em 1989, tais como:

- PRONACOP: Programa Nacional de Controle da Poluição Industrial<sup>4</sup>
- PROCONVE
- Programa Nacional de Avaliação da Qualidade do Ar
- Programa Nacional de Inventário de Fontes Poluidoras do Ar
- Programas Estaduais de Controle da Poluição do Ar.

### **3.4 Padrões da qualidade do ar**

No Brasil, os padrões de qualidade do ar foram estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 491/2018, que revogou e substituiu a Resolução CONAMA n° 3/1990. Como os dados das estações de monitoramento são de anos anteriores à nova Resolução, neste estudo foram considerados os padrões das duas resoluções (Tabela 5).

---

<sup>4</sup> O PRONACOP ainda não foi implementado no Brasil. A única informação sobre este programa está na resolução do PRONAR.

Tabela 5- Padrões de qualidade do ar no Brasil

<b>Poluente atmosférico</b>	<b>Período de referência</b>	<b>Resolução CONAMA n° 491/2018: PI-1 (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)<sup>1</sup></b>	<b>Resolução CONAMA n° 3/1990: padrão primário (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)<sup>1</sup></b>
SO <sub>2</sub>	24 horas	125	365
	Anual <sup>2</sup>	40	80
NO <sub>2</sub>	1 hora <sup>3</sup>	260	320
	Anual <sup>2</sup>	60	100
O <sub>3</sub>	1 hora <sup>3</sup>	-	160
	8 horas <sup>4</sup>	140	-
CO	1 hora <sup>3</sup>	-	40000
	8 horas <sup>4,5</sup>	10305	10000
MP <sub>10</sub>	24 horas	120	150
	Anual <sup>2</sup>	40	50
MP <sub>2,5</sub>	24 horas	60	-
	Anual <sup>2</sup>	20	-
PTS	24 horas <sup>5</sup>	240	240
	Anual <sup>2,5</sup>	80	80

Nota:

<sup>1</sup> Condições de referência de 25°C e 1 atm.

<sup>2</sup> Média geométrica para PTS; para as demais substâncias as médias são aritméticas.

<sup>3</sup> Média horária.

<sup>4</sup> Máxima média móvel obtida no dia.

<sup>5</sup> Valores da etapa final (PF) dos padrões da Resolução CONAMA n° 491/2018.

Fonte: Adaptado de Resolução CONAMA n° 491/2018 e n° 3/1990.

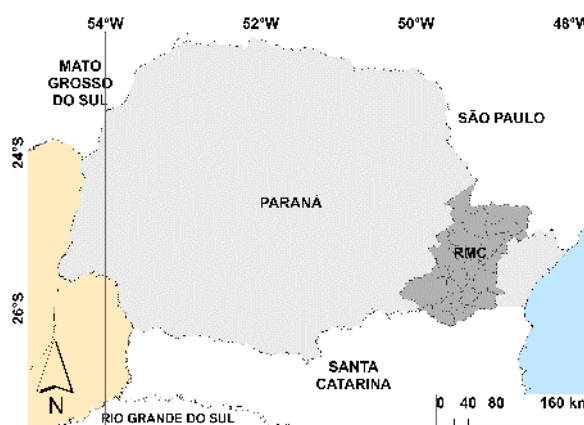
## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Área de estudo

A Região Metropolitana de Curitiba está localizada no leste do estado do Paraná, no sul de Brasil (Figura 1) com altitude média de 934 m.s.n.m. Foi criada em 1973 e está constituída por 29 municípios em uma área de 16.581 km<sup>2</sup> com uma população estimada de 3.654.960 habitantes para o ano 2019 (IBGE, 2019), da qual 53% reside no município de Curitiba.

Conforme a classificação de Köpen-Geiger, Curitiba tem um clima subtropical úmido com verões mais amenos (Cfb), com temperatura média anual de 17,4° C, precipitação acumulada média anual de 1,576 mm (chuva abundante nos meses de verão), umidade relativa média do ar de 81% e ventos com intensidade de 2,2 m/s predominantes do nordeste (INMET, 2018).

Figura 1- Localização da RMC no Estado do Paraná.



Fonte: Autoria própria (2020).

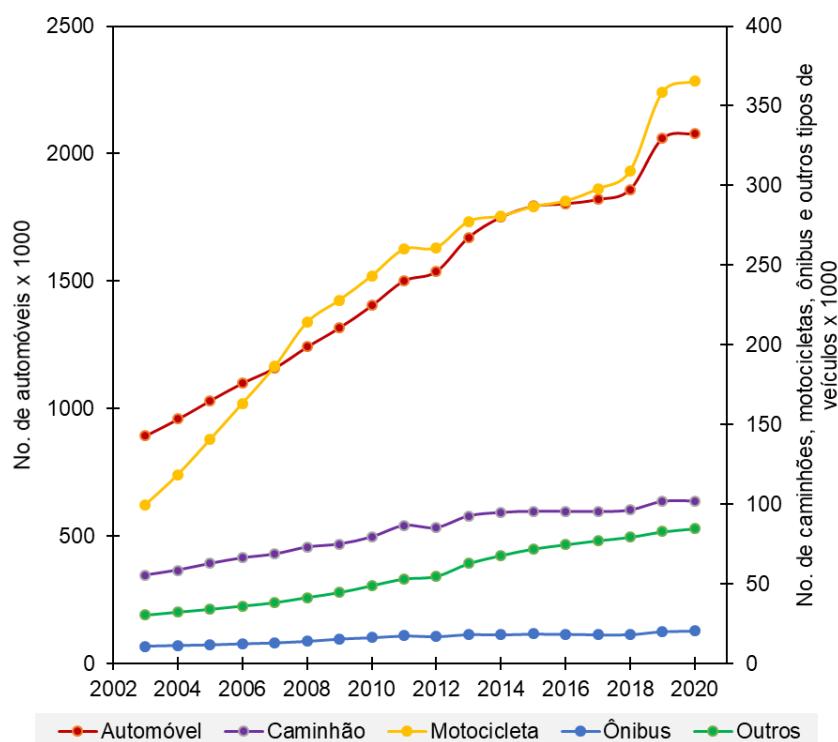
De acordo com o inventário estadual de emissões de poluentes atmosféricos de Paraná para o ano de 2013<sup>5</sup> (IAP, 2013), a RMC tem a maior população e emissões atmosféricas (emissão industrial + veicular) de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e CO (24.801, 35.488 e 167.068 ton/ano, respectivamente) das seis macrorregiões do estado. A porcentagem de emissões industriais mais veiculares na RMC com relação as outras macrorregiões do Paraná para os poluentes SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO e MP foi de 48, 44, 26 e 20%, respectivamente. Tanto em Curitiba como na região metropolitana, as emissões de MP são principalmente das indústrias (80%), e as emissões de CO dos veículos (83%). No entanto, as emissões de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> em Curitiba são principalmente

<sup>5</sup>Apesar de que esse inventário foi pioneiro no estado do Paraná, não foram consideradas as emissões oriundas de restaurantes e fontes de área como: queimadas de resíduos agrícolas e resíduos urbanos.

oriundas de fontes veiculares (76 e 79%) e na região metropolitana de fontes industriais (96 e 70%).

O impacto das fontes móveis na qualidade do ar está relacionado, por exemplo, com a e quantidade da frota veicular e o tipo de combustível utilizado. Na RMC, a frota de veículos aumentou 59% de dezembro de 2003 a setembro de 2020 (DENATRANPR, 2020), sendo que os automóveis, caminhões e motocicletas aumentaram 57%, 46% e 73%, respectivamente (Figura 2). Em setembro de 2020, o DENATRAN registrou 2.652.306 veículos em circulação na RMC, dos quais 41,8% usavam como combustível gasolina (gasolina misturada com 27% de etanol anidro), 40,9% gasolina, e 7,9% óleo diesel (misturado com 7% de biodiesel) (DENATRAN, 2020). Com relação ao óleo diesel, estão disponíveis as opções com teor de enxofre baixo (10 ppm) e alto (500 ppm); o primeiro é adequado apenas para veículos fabricados após o ano de 2012 (KRECL *et al.*, 2019). Quanto aos ônibus, a maioria da frota (87,7%) são equivalentes a Euro-III (KRECL *et al.*, 2019).

Figura 2- Composição da frota veicular na RMC no período 2003-2020



Fonte: Autoria própria com base em DENATRANPR (2020).

Das 2.182 indústrias com processos industriais associados a emissões atmosféricas localizadas no Paraná que são controladas pelo IAP<sup>6</sup>, 17% estão localizadas na RMC. Além

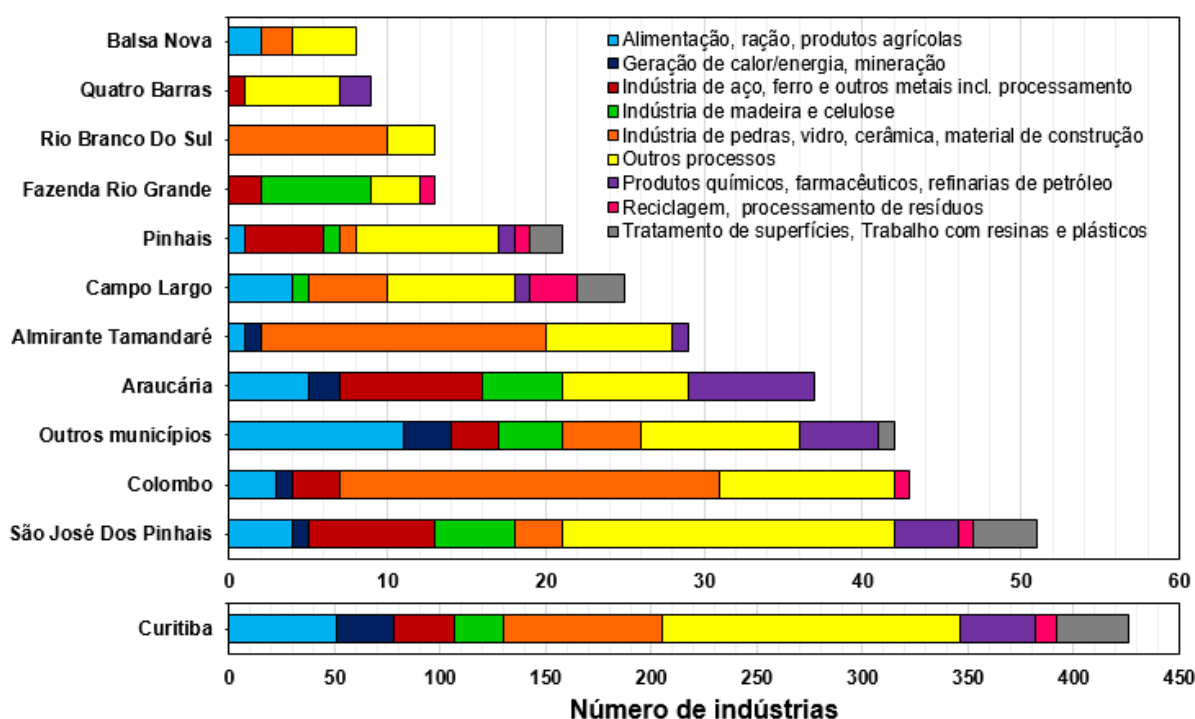
<sup>6</sup> Os empreendimentos industriais com área superior a 2.000m<sup>2</sup> de área construída e/ou com investimento total superior a 8.000 UPF/PR e com mais de 50 empregados continuam a serem licenciados pelo IAP.



disso, a Secretaria de Meio Ambiente de Curitiba (SMMA) tem o registro de 335 indústrias a mais localizadas em Curitiba.

Curitiba, São José dos Pinhais, Colombo e Araucária são os municípios com maior quantidade de indústrias com emissões atmosféricas na RMC (Figura 3). Em Curitiba, 21% das indústrias são controladas pelo IAP e 79% pela SMMA. As indústrias predominantes na região são indústrias de pedras, vidro, cerâmica e material de construção (19,9%), e de alimentação, ração e produtos agrícolas (11,4%).

Figura 3- Quantidade e tipos de indústrias com emissões atmosféricas na RMC.



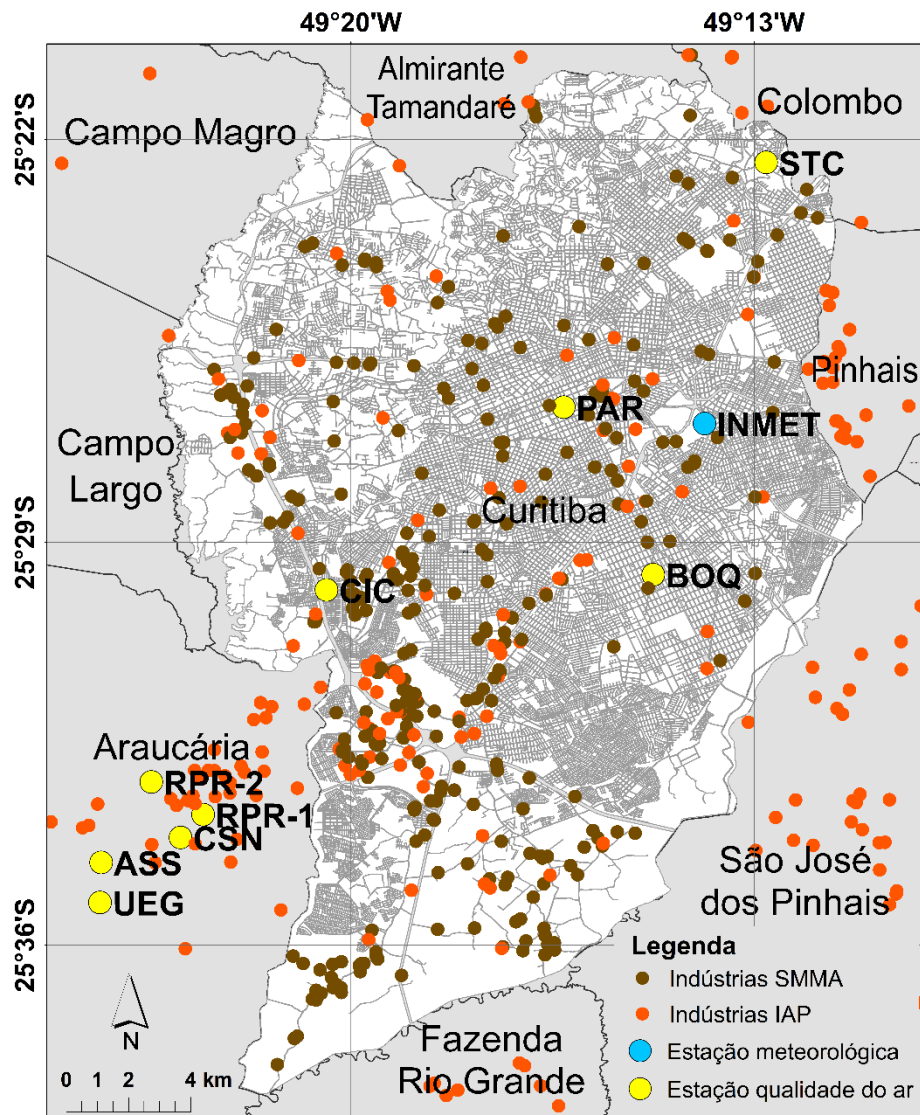
Fonte: Autoria própria com base em IAP (2018) e SMMA-Curitiba (2016).

## 4.2 Monitoramento da qualidade do ar

### 4.2.1 Estações de monitoramento

O monitoramento da qualidade do ar na RMC iniciou-se em 1985 com cinco estações manuais, e as primeiras estações automáticas foram instaladas em Curitiba em 1998 e em Araucária em 2000. Atualmente, há oito estações automáticas de amostragem do ar localizadas em dois dos 29 municípios (Curitiba e Araucária) da RMC (Figura 4). As atividades de operação e manutenção da rede de monitoramento foram terceirizadas pelo IAP no período 1999 até 2018, estando a cargo do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) (IEMA, 2014).

Figura 4- Localização das estações de qualidade do ar e meteorológica, e indústrias com emissões atmosféricas.



Fonte: Autoria própria (2020).

As estações de monitoramento foram classificadas pelo IAP em três categorias segundo o tipo de área de impacto:

- Industrial: área onde se esperam maiores concentrações de poluentes atmosféricos por emissões industriais.
- Urbana: área onde se esperam maiores concentrações de poluentes atmosféricos oriundos do tráfego veicular.
- Residencial: áreas suburbanas das cidades ou bairros residenciais onde mora a maior parte da população.

Este estudo analisou as concentrações médias horárias dos poluentes SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, MP<sub>10</sub><sup>7</sup> e CO das oito estações automáticas no período 2003-2017. No entanto, a estação RPR foi dividida em duas devido a que foi mudada de local em junho de 2012. A Tabela 6 apresenta os poluentes medidos em cada estação de monitoramento, a categoria e localização das estações nos municípios da RMC e o período de tempo analisado.

Tabela 6- Estações de monitoramento, poluentes analisados e localização.

Nome da estação	Abreviatura	Localização	Categoria	Poluentes analisados	Período
<b>Assis</b>	ASS	Araucária	Industrial	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , PTS	2004-2017
<b>Boqueirão</b>	BOQ	Curitiba	Residencial	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO, MP <sub>10</sub>	2003-2017
<b>Cidade Industrial</b>	CIC	Curitiba	Industrial	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO, MP <sub>10</sub>	2011-2017
<b>Companhia Siderúrgica Nacional</b>	CSN	Araucária	Industrial-veicular	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub>	2003-2017
<b>Ouvidor Pardinho</b>	PAR	Curitiba	Urbana	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO, MP <sub>10</sub>	2003-2017
<b>Repar</b>	RPR-1	Araucária	Industrial	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO, MP <sub>10</sub>	2003-06/2012
	RPR-2	Araucária	Industrial	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO, MP <sub>10</sub>	07/2012-2016
<b>Santa Cândida</b>	STC	Curitiba	Residencial	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub>	2004-2017
<b>Usina Elétrica a Gás</b>	UEG	Araucária	Urbana - Industrial	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO, MP <sub>10</sub>	2003-2017

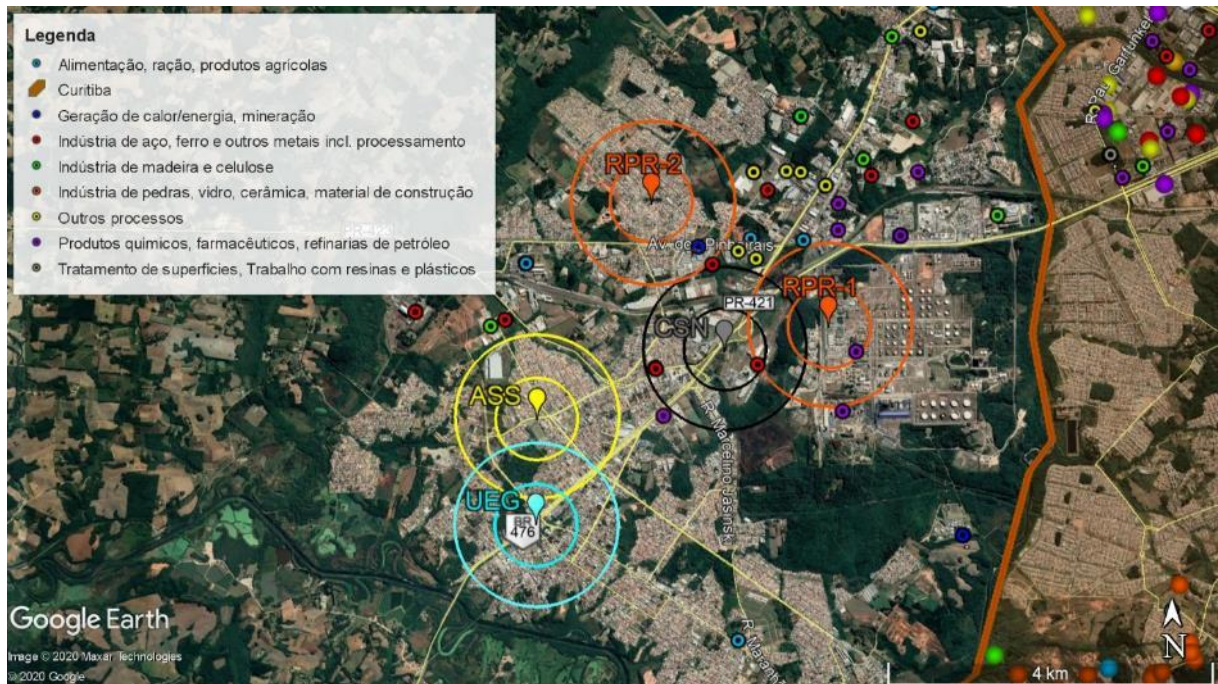
Fonte: Adaptado de IAP (2013).

Ao redor de cada estação de monitoramento foram traçados círculos de 500 e 1000 m de rádio para identificar as possíveis fontes de emissão local (indústrias e rodovias) dos poluentes analisados. As indústrias foram divididas segundo as categorias apresentadas na Figura 3. Cada estação apresenta características distintas que são descritas a seguir.

- **ASS.** Situada no bairro Fazenda Velha em Araucária, área majoritariamente urbana de baixa densidade populacional. As indústrias mais próximas estão localizadas a 1,3 km a noroeste e nordeste da estação (Figura 5). ASS encontra-se a 2,3, 3,0 e 1,3 km de distância das estações CSN, RPR (nova localização) e UEG, respectivamente. As vias ao redor da estação são maiormente classificadas como vias locais com baixo tráfego veicular. A via coletora mais próxima a ASS é a Rua Maria Prosdócimo Franceschi a 200 m.

<sup>7</sup> Mesmo que as estações tenham medições de PTS, para a análise de material particulado só foram usados os valores de MP<sub>10</sub>, já que as PTS incluem partículas que são muito grandes para serem inaladas e não tem um impacto na saúde relevante em comparação com o MP<sub>10</sub> (EPA, 2001).

Figura 5- Localização de ASS, CSN, RPR e UEG. Os círculos representam os rádios de 500 e 1000 m ao redor da estação. As bolinhas coloridas são as indústrias controladas pelo SMMA, e os pontos coloridos são as controladas pelo IAP.



Fonte: Autoria própria a partir de Google Earth (2020) e informações do IAP e SMMA.

- BOQ. Situada no bairro Boqueirão ao leste de Curitiba, dista 4 km do município São José dos Pinhais (Figura 6). A estação representa um local residencial de média densidade populacional, próxima a indústrias de pequeno porte como construção de móveis, radiadores e impressoras. Dentro do rádio de 500 m, se encontra uma academia de natação que tem um sistema de aquecimento de água (3 aquecedores) de combustão de lenha (SMMA-CURITIBA, 2016). A Av. Marechal Floriano Peixoto, que conecta o centro de Curitiba a Boqueirão e ao município vizinho, dista 360 m da estação de monitoramento.

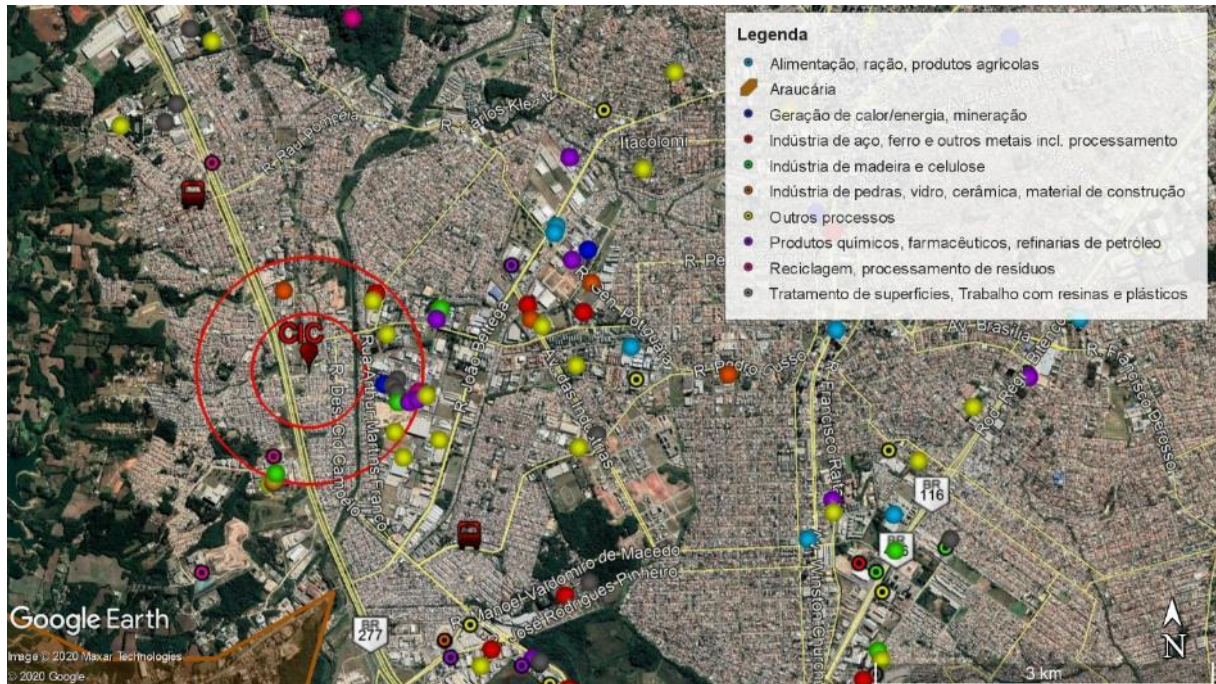
Figura 6- Localização de BOQ. Os círculos representam os rádios de 500 e 1000 m ao redor da estação. As bolinhas coloridas são as indústrias controladas pelo SMMA, e os pontos coloridos são as controladas pelo IAP.



Fonte: Autoria própria a partir de Google Earth (2020) e informações do IAP e SMMA.

- CIC. Situada no bairro Cidade Industrial de Curitiba, dentro do distrito industrial da cidade (Figura 7). As nove categorias das indústrias podem ser observadas ao redor de CIC, dominada pela categoria de produtos químicos, farmacêuticos e refinarias de petróleo (três localizadas no rádio de 1 km e quatro a menos de 3 km de distância). Além disso, os terminais de ônibus Caiuá e CIC distam 1,9 km da estação CIC.

Figura 7- Localização de CIC. Os círculos representam os rádios de 500 e 1000 m ao redor da estação. As bolinhas coloridas são as indústrias controladas pelo SMMA, e os pontos coloridos são as controladas pelo IAP.



Fonte: Elaborado própria a partir de Google Earth (2020) e informações do IAP e SMMA.

- CSN. Situada na frente da Rodovia do Xisto (BR476), com alto tráfego veicular, dentro da Companhia Siderúrgica Nacional em Araucária (Figura 5). Essa área tem complexos industriais próximos de grande porte como Repar, Araucária Nitrogenados e CONPAR, localizados a menos de 1 km da estação CSN.
- PAR. Localizada no centro de Curitiba na Praça Ouvidor Pardini em uma área de urbanização densa e verticalizada com poucas áreas verdes (Figura 8) e grande fluxo veicular. Está próxima das avenidas Silva Jardim e Sete de Setembro que formam a via estrutural sul, caracterizada por ser uma das maiores vias de circulação de ônibus da capital. No rádio de 500 m, está situada a Associação Hospitalar de Proteção à Infância que tem um sistema de aquecimento de água (10 aquecedores) que usa GLP como combustível (SMMA-CURITIBA, 2016); no rádio de 1 km, está localizada uma indústria produtora de tintas para impressão.

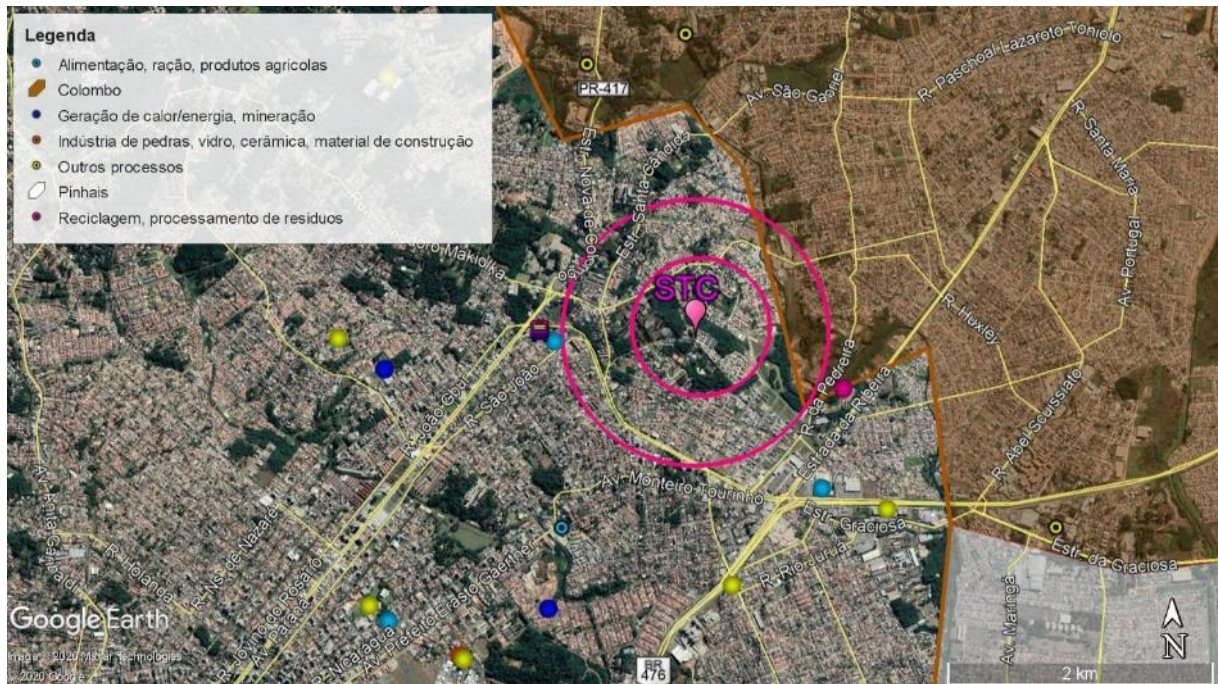
Figura 8- Localização de PAR. Os círculos representam os rádios de 500 e 1000 m ao redor da estação. As bolinhas coloridas são as indústrias controladas pelo SMMA, e os pontos coloridos são as controladas pelo IAP.



Fonte: Autoria própria a partir de Google Earth (2020) e informações do IAP e SMMA.

- RPR. No período 2003-2012, a estação estava localizada no complexo da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Repar), e a menos de 1 km da Companhia siderúrgica Nacional e da Indústria Araucária Nitrogenados (Figura 5). Em 2012, a estação mudou para a Unidade de Saúde Doutor Silvio Skraba, também na zona industrial de Araucária, a 2,6 km de Repar.
- STC. Localizada no norte da cidade de Curitiba com densidade de construções habitacionais de baixa para média, e a menos 700 m do município de Colombo (Figura 9). O terminal de ônibus de Santa Cândida está a 1,1 km em direção oeste, e a rodovia interestadual BR476 está a 1,2 km ao sudeste da estação. As indústrias mais próximas a STC estão situadas a 1,1 km.

Figura 9- Localização de STC. Os círculos representam os rádios de 500 e 1000 m ao redor da estação. As bolinhas coloridas são as indústrias controladas pelo SMMA, e os pontos coloridos são as controladas pelo IAP.



Fonte: Autoria própria a partir de Google Earth (2020) e informações do IAP e SMMA.

- UEG. Localizada sobre a Rodovia do Xisto, BR476, na região central de Araucária, a 3,3 km ao sudoeste de uma zona de alta atividade industrial (Figura 5).

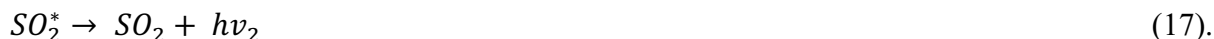
#### 4.2.2 Princípio de medição dos poluentes nas estações de monitoramento

Os poluentes foram monitorados continuamente com disponibilização de concentrações médias horárias. A continuação se descreve o princípio de medição para cada um dos poluentes monitorados na rede de qualidade do ar da RMC.

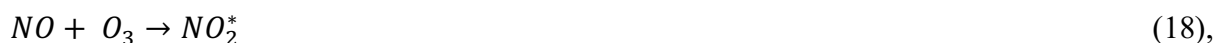
- Dióxido de enxofre: é medido pelo método de fluorescência ultravioleta. A radiação ultravioleta (UV, representada como  $h\nu_1$ ) é pulsada em uma câmara de reação que contem ar e  $SO_2$ , excitando alguns elétrons do  $SO_2$  ( $SO_2^*$ ). O  $SO_2^*$  decai rapidamente para o estado fundamental com emissão de fótons no UV (330 nm,  $h\nu_2$ ), que são medidos por um tubo fotomultiplicador (MATTHIAS, 2004). O sinal é proporcional à concentração de  $SO_2$  no ar. Esse processo acontece pelas Reações 16 e 17:







- Óxidos de nitrogênio: são medidos pelo método de quimiluminescência, quando o NO reage com O<sub>3</sub> são geradas algumas moléculas de NO<sub>2</sub> em estado excitado (NO<sub>2</sub>\*), emitindo radiação ao retornar ao estado fundamental (RAMACHANDRAN, 2005). Esse processo acontece pelas Reações 18 e 19:



Essa radiação é detectada e medida com um tubo fotomultiplicador, que produz um sinal de tensão proporcional à intensidade de radiação. A luminescência emitida ( $hv$ ) é linearmente proporcional à concentração de NO na amostra se existir suficiente O<sub>3</sub> para reagir com o NO. A concentração real de NO<sub>2</sub> é calculada como a diferença entre as leituras de NO<sub>x</sub> e NO.

- Ozônio: é medido pelo método de fotometria UV não-dispersiva. Igual que a medição do CO, está relacionada com a lei de Beer-Lambert (Equação 20) e a propriedade do O<sub>3</sub> de absorver facilmente fótons na região do UV (RAMACHANDRAN, 2005; MATTHIAS, 2004).

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha lc} \quad (20),$$

onde  $I_1$  é a intensidade da radiação após a absorção do poluente,  $I_0$  a intensidade da radiação quando a concentração do poluente é zero,  $\alpha$  o coeficiente (molar) de absorção do poluente,  $l$  a distância que a radiação atravessa pelo meio, e  $c$  a concentração do poluente.

- Monóxido de carbono: é medido pelo método de fotometria infravermelha não-dispersiva, baseado na lei de Beer-Lambert (Equação 20) e a propriedade do CO para absorver facilmente fótons com comprimento de onda de 4,6  $\mu$ m. A concentração de CO é proporcional à quantidade de radiação absorvida (MATTHIAS, 2004).

- Material particulado (MP<sub>10</sub>): é medido pelo método de radiação beta que depende da diminuição quase exponencial do número de partículas beta transmitidas através de uma

amostra fina à medida que a espessura do depósito aumenta (BALTENSBERGER *et al.*, 2011). As partículas betas são emitidas como uma distribuição de energia contínua por uma fonte de radioisótopos e um contador de elétrons mede sua intensidade.

### **4.3 Informação de emissões industriais**

A informação usada neste trabalho relacionada às indústrias com emissões atmosféricas localizadas na RMC foi obtida das bases de dados do IAP e da SMMA. Essa informação foi usada para determinar as indústrias que pudessem ter maior influência nas concentrações dos poluentes atmosféricos em cada uma das estações de monitoramento.

### **4.4 Dados meteorológicos**

As estações de monitoramento da qualidade do ar da RMC também registram variáveis meteorológicas: temperatura do ar (T), umidade relativa (UR), precipitação (Pre), pressão atmosférica (P), nebulosidade (N), radiação solar global (RS), e velocidade e direção do vento (VV e VD). No entanto, a informação coletada, pode não ser representativa da escala regional, especialmente as medições de vento, devido à interferência de edificações próximas as estações de monitoramento. Por isso foram usados os dados da estação meteorológica do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) localizada em Curitiba (Figura 4). As estações meteorológicas do INMET obedecem aos critérios de instalação recomendados pela Organização Meteorológica Mundial (OMM).

Foram utilizados valores mensais de T, UR, Pre, P e N para a análise e avaliação das concentrações dos poluentes com relação às condições meteorológicas durante o período 2003-2017. No entanto, o vento foi caracterizado a partir de dados horários devido a melhor representatividade dessa escala temporal. Igualmente, foram usados valores horários de RS para calcular a dose de energia solar (Des).

### **4.5 Tratamento de dados**

#### **4.4.1 Validação dos dados**

Na operação de uma rede de estações de monitoramento da qualidade do ar, sempre acontecem falhas na obtenção de dados, devido à calibração, manutenção dos analisadores ou

simplesmente por falta de energia (PINDER *et al.*, 2019). Por isso, a adoção de critérios de representatividade de dados é muito importante. O não atendimento a esses critérios para uma determinada estação ou período significa que as falhas de medição ocorridas comprometem a interpretação real do resultado obtido (CETESB, 2018).

Pequenos aumentos da incerteza no cálculo das concentrações podem ser aceitáveis, dependendo do tipo de avaliação. Por exemplo, a média horária é mais sensível aos valores ausentes do que a concentração média anual (ETC/ACM, 2012). Para valores médios anuais, a incerteza é inferior a 10% (no nível de confiança de 95%) para cobertura de dados de 30% ou mais. Porém, para valores médios mensais, a incerteza excede 10% para coberturas de dados de 50% ou menos. Por exemplo, uma subestimação sistemática de 8% pode ser observada para uma cobertura de dados de 75% nos valores mensais (ETC/ACM, 2012).

Por tanto, se estabeleceu o critério de pelo menos 75% dos dados horários e diários válidos para calcular a média diária e mensal respectivamente, e pelo menos 50% das médias mensais válidas para calcular a média anual.

A estação RPR operou entre 01/01/2003 e 30/06/2012 na posição indicada como RPR-1 na Figura 4, e foi depois transferida à localização indicada como RPR-2. Dessa forma, a série de dados foi dividida em dois períodos para posterior análise.

#### 4.4.2 Análise estatística descritiva

Os critérios explicados na seção 4.4.1 foram aplicados filtrando a matriz com dados horários, diários e mensais representativos até chegar à matriz final dos dados representativos anuais. A partir das concentrações médias anuais por estação e poluente foram calculadas as medidas de tendência central, de posição e dispersão durante cada ano e para todo o período de estudo (2003-2017). Além disso, as estações tinham que apresentaram no mínimo 7,5 anos ( $\geq 50\%$  do período total de análise deste estudo) de concentrações médias anuais para ser consideradas na análise. O software R, livre e de código aberto, foi utilizado para as análises estatísticas.

#### 4.4.3 Variabilidade sazonal dos poluentes

Para identificar a variabilidade sazonal, foram calculadas as concentrações médias dos poluentes atmosféricos medidos em cada estação de monitoramento nos seguintes períodos:

verão (dezembro-fevereiro), outono (março-maio), inverno (junho-agosto) e primavera (setembro-novembro).

#### 4.4.4 Ciclos diurnos da concentração dos poluentes

Os ciclos diurnos das concentrações dos poluentes foram calculados separadamente para os dias de semana (segunda a sexta-feira), sábados e domingos durante todo o período de estudo. O ciclo diurno mediano foi calculado para  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{MP}_{10}$ , e o ciclo médio para  $\text{SO}_2$ . A escolha da mediana permite diminuir a influência dos extremos no cálculo da tendência central. Porém, não foi possível usar a mediana para o cálculo do ciclo diário do  $\text{SO}_2$  devido à distribuição horária das concentrações desse poluente. Por exemplo, os percentis 25, 50 e 75 tinham o mesmo valor nas estações de monitoramento com menores concentrações de  $\text{SO}_2$ .

Para comparar os ciclos diurnos das concentrações do mesmo poluente medidos em várias estações de monitoramento, foram selecionados os períodos com medições válidas simultaneamente. As estações com menos quantidade de dados representativos por poluente não foram consideradas para essa análise.

#### 4.4.5 Identificação das possíveis fontes de emissão

Foi utilizada a função de probabilidade bivariada condicional (CBPF), do pacote *Openair* em linguagem R (CARSLAW; ROPKINS, 2012), para identificar quais são as velocidades e direções de vento que predominam para uma concentração específica de um poluente, e determinar qual é a probabilidade dessa concentração ocorrer nessas condições (CARSLAW, 2015). A CBPF para um poluente com concentração  $c$  foi calculada segundo a Equação 21:

$$CBPF_{\Delta\theta, \Delta u} = \frac{m_{\Delta\theta, \Delta u | c \geq x}}{n_{\Delta\theta, \Delta u}} \quad (21),$$

onde  $m_{\Delta\theta, \Delta u}$  é o número de amostras no setor de vento  $\Delta\theta$  com intervalo de velocidade do vento  $\Delta u$  e com concentração  $c$  maior que um valor limite  $x$ ,  $n_{\Delta\theta, \Delta u}$  é o número total de amostras nesse intervalo de direção e velocidade do vento.

De acordo à recomendação de Uria-tellaetxe; Carslaw (2014), os gráficos de CBPF foram produzidos em diferentes faixas de intervalos de percentis (5, 25, 50, 75, 90 e 95) para identificar quais fontes afetaram mais as concentrações dos poluentes em cada um dos intervalos. As concentrações horárias representativas foram usadas para a análise no período 2003-2017. Os intervalos utilizados para interpretar as probabilidades de ocorrência e das concentrações na análise dos CBPF são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Intervalos para interpretação dos CBPF

Probabilidade (%)	Concentração (Percentil)
0-30 (baixa)	5-25 (baixa)
30-60 (média)	50 (mediana)
60-100 (alta)	≥ 75 (alta)

Fonte: Autoria própria (2021)

Além disso, foi usada a ferramenta *polar plot* do pacote de *Openair* para identificar como as concentrações médias dos poluentes variaram ao longo do dia de acordo com a velocidade e direção do vento.

#### 4.4.6 Avaliação das tendências de longo prazo das concentrações dos poluentes

As tendências temporais das concentrações dos poluentes foram calculadas com o estimador de Theil-Sen, que pode ser aplicado a dados paramétricos e não paramétricos que apresentam variação de erro constante ou não constante (homocedasticidade e heterocedasticidade) (CARSLAW, 2015). Como fornece consistência entre os p-valores e os intervalos de incerteza no declive, tem sido preferido em relação a outras abordagens comuns para análise de tendência como regressão linear e teste de Mann-Kendal (MUNIR *et al.*, 2013; CARSLAW, 2015).

O estimador Theil-Sen de um conjunto de pontos bidimensionais  $(x_i, y_i)$  se calcula a partir da mediana das inclinações entre todos os pares de pontos da amostra  $(y_j - y_i) / (x_j - x_i)$  com coordenadas  $x$  distintas (THEIL, 1950; SEN 1968). A estimativa de Theil-Sen é tomada como a tendência do poluente para o período determinado. Por exemplo, Wang; Yu (2005), consideraram um modelo de regressão linear simples (Equação 22):

$$y = \alpha + \beta x + \epsilon_i \quad (22),$$

onde  $\alpha$  é o intercepto,  $\beta$  é o parâmetro de inclinação e  $\epsilon_1, \dots, \epsilon_n$ ,  $\epsilon$  é um erro aleatório ou uma função de distribuição acumulativa desconhecida  $F(\bar{x} \text{ de } \epsilon \neq 0)$ . Sejam  $y_1, y_2, \dots, y_n$  observações aleatórias independentes do modelo anterior com respectivas distribuições  $F_i(y) = F(y - \beta x_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , onde  $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  são constantes não idênticas conhecidas.

Supondo que todos os  $x_i$  possam ter a mesma coordenada ( $x$  e  $y$ ) ou valor, Theil (1950) propôs como um estimador de  $\beta$  (Equação 23) a mediana de todas as inclinações para obter uma eficiência assintótica alta, é dizer, baixa variância no estimador:

$$\tilde{\beta} = \frac{\text{med}_{1 \leq i < j \leq n} \frac{y_j - y_i}{x_j - x_i}}{\quad} \quad (23).$$

Sen (1968) estendeu esse estimador através de vínculos entre  $x_i$ . O novo estimador ( $\tilde{\beta}_n$ ) (Equação 24) é aplicável desde que  $\beta$  seja identificável, isto significa que nenhum dos  $x_i$  deve ser igual entre eles:

$$\tilde{\beta}_n = \frac{\text{med}_{1 \leq i < j \leq n} \frac{y_j - y_i}{x_j - x_i}}{\quad}, \text{ se } x_i \neq x_j \quad (24).$$

Uma das vantagens deste estimador é o ponto de ruptura de aproximadamente 29,3%. Isso significa que o estimador pode tolerar uma discrepância arbitrária (por exemplo, observações aleatórias acima do percentil 95 do conjunto de dados) de até 29,3% dos pontos de dados de entrada antes de calcular um resultado inválido (ROUSSEEUW; LEROY, 2003).

Foi usada a função de Theil-Sen do pacote *Openair*, que calcula o declive da tendência com os valores médios mensais ou anuais das series temporais, a partir de dados de resolução diária, horária ou superior, além de trabalhar diretamente com as médias mensais. A tendência pode ser expressada como uma alteração percentual por ano. A variação percentual usa a concentração do mês inicial e final para expressar a inclinação média. A tendência  $T$  é definida pela Equação 25:

$$T[\%/ano] = 100 \frac{\left( \frac{C_{final}}{C_{inicial}} - 1 \right)}{N_{anos}} \quad (25),$$

onde  $C_{final}$  e  $C_{inicial}$  são as concentrações médias da data final e inicial do período de estudo, e  $N_{anos}$  é o número de anos da série temporal.

Para reduzir a influência dos ciclos sazonais nas concentrações dos poluentes, os dados foram dessazonalizados, usando a o parâmetro "dessazonalizar" da função de Theil-Sen. *Openair* suaviza as variações sazonais do vetor numérico usando a regressão de Loess, método não paramétrico em que a regressão de mínimos quadrados é realizada em subconjuntos localizados.

Neste estudo, a função Theil-sem foi usada com valores representativos médios mensais em período contínuo que tivesse pelo menos cinco anos de informações, já que foi a quantidade mínima de anos observada nos estudos de tendências, e que cumprira com o critério de representatividade anual (Seção 4.4.1). BOQ foi a única estação onde se avaliaram dois períodos de tempo diferentes (2003-2007 e 2010-2017) para os poluentes SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e CO. Isso foi realizado devido a que em 2008 e 2009 não haviam dados representativos. No entanto, o período antes (2003-2007) e depois (2010-2017) destes anos cumpriram com os dois critérios anteriormente descritos para o cálculo da tendência.

A partir das concentrações médias mensais foram gerados gráficos dessazonalizados para cada poluente e estação de monitoramento com um nível de significância da tendência de 95%.

A tendência das concentrações de O<sub>3</sub>, foi analisada com respeito à mudança do seu precursor NO<sub>x</sub> pela razão NO/NO<sub>2</sub>, devido à importância que têm os NO<sub>x</sub> para a produção e dissociação do O<sub>3</sub> (OKE *et al.*, 2017). Assim, se a razão NO/NO<sub>2</sub> diminui, as concentrações de ozônio aumentam (Seção 3.1.1).

Por último, o ciclo diurno foi calculado para cada ano com informação representativa para identificar se houve um aumento ou diminuição nas concentrações horárias dos poluentes em cada uma das estações de monitoramento com o decorrer dos anos. Além disso, foram calculados os ciclos diurnos das tendências das concentrações horárias medianas (para NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO e MP<sub>10</sub>) ou médias (para SO<sub>2</sub>) para analisar o comportamento ao longo do tempo.

#### 4.4.7 Ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar

Embora os dados analisados neste trabalho foram medidos no período 2003-2017, que corresponde aos antigos padrões estabelecidos na Resolução CONAMA N° 3/1990, as concentrações de poluentes foram comparadas com os limites estabelecidos pelas duas resoluções (CONAMA N° 3/1990 e CONAMA N° 491/2018). Isso permite identificar se as concentrações ultrapassaram os padrões de qualidade do ar quando a normatividade é mais exigente. Além disso, as concentrações também foram comparadas com as diretrizes da OMS.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise estatística descritiva

Nessa seção, é descrito o comportamento das concentrações médias anuais de cada um dos poluentes atmosféricos nas estações da RMC no período 2003-2017. As medidas de tendência central (média e mediana), de posição (percentil 5 e 95), dispersão (desvio padrão), e a porcentagem de dados válidos das concentrações médias anuais dos poluentes atmosféricos são apresentados no Apêndice B.

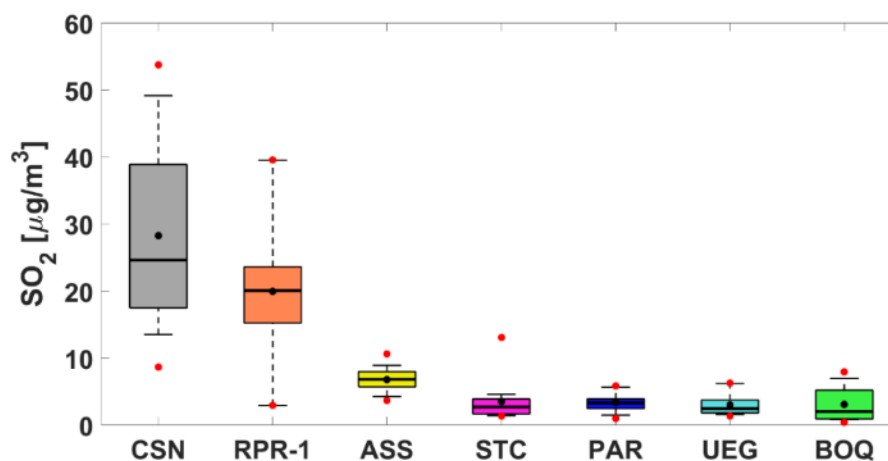
- Dióxido de enxofre

Sete das oito estações de monitoramento apresentaram concentrações médias anuais representativas de SO<sub>2</sub>. Na estação CSN, foi observada a maior concentração média anual de SO<sub>2</sub> (28,3 µg/m<sup>3</sup>) durante o período total de análise (2003-2017), seguida pela estação RPR-1 com concentração média anual de 19,9 µg/m<sup>3</sup> (Tabela A1, Apêndice A). As duas estações estão localizadas na região industrial e, segundo o inventário estadual de emissões para o ano de 2013 (Seção 4.1), as indústrias são as maiores emissoras de SO<sub>2</sub> na RMC. Depois da relocação de RPR a uma zona com menor impacto industrial (Figura 5), as concentrações médias anuais de SO<sub>2</sub> diminuíram fortemente. Por exemplo, a concentração média anual mudou para 0,7 µg/m<sup>3</sup> em RPR-2.

As estações com menor influência de emissões industriais, BOQ, PAR e STC, apresentaram as menores concentrações médias anuais com um valor em média de 3,3 µg/m<sup>3</sup> no período 2003-2017 (Figura 10). Da mesma forma, a estação UEG apresentou uma baixa concentração média anual de SO<sub>2</sub> (3,0 µg/m<sup>3</sup>), apesar de estar localizada em uma área urbana-industrial (Figura 5). Isto representa um valor 88% menor que a concentração medida em CSN no mesmo período de tempo. Resultados semelhantes foram encontrados por Zeri *et al.* (2016) na Região Metropolitana de São Paulo no período 1996-2012, onde as concentrações de SO<sub>2</sub> foram 56% mais altas nas estações fortemente impactadas por emissões industriais.



Figura 10- *Boxplot* das concentrações médias anuais de SO<sub>2</sub> no período 2003-2017. Os pontos pretos representam os valores médios, as linhas pretas contínuas as medianas, e os pontos vermelhos os máximos e mínimos. As caixas representam os quartis Q1 e Q3 (25 e 75% dos dados, respectivamente) e os bigodes estão localizados nos percentis 5 e 95.



Fonte: Autoria própria (2020).

- Óxidos de nitrogênio

A maior concentração média anual de NO<sub>2</sub> (38,8 µg/m<sup>3</sup>) no período de estudo foi registrada na estação UEG, seguida pelas estações CSN e PAR com valores de 35,2 e 31,4 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente (Tabela A1, Apêndice A). Uma característica comum que têm essas estações é a localização próxima a rodovias com alto tráfego veicular. Por exemplo, as estações CSN e UEG além de estar localizadas dentro de uma zona industrial, estão próximas à rodovia BR-476 que liga Curitiba com os estados do sul do Brasil. A estação UEG está localizada no centro da cidade de Araucária (Figura 5).

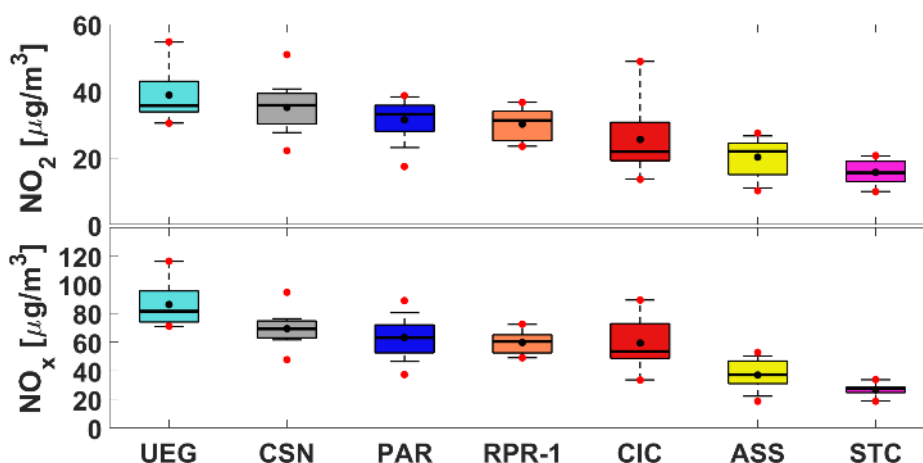
Altas concentrações de NO<sub>2</sub> são esperadas em estações de monitoramento próximas a fontes de emissão veicular, devido as altas concentrações do NO emitidas durante os processos de combustão com alta temperatura e com combustíveis que contem nitrogênio (VELLINGIRI *et al.*, 2016). Por exemplo, as maiores concentrações de NO<sub>2</sub> no estado da Renânia do Norte-Vestfália, Alemanha, foram observadas em estações urbanas com intenso tráfego veicular em comparação com estações situadas em áreas industriais no período 1981-2007 (MELKONYAN E KUTTLER, 2012).

A menor concentração média anual de NO<sub>2</sub> foi encontrada na estação residencial STC (15,8 µg/m<sup>3</sup>), sendo 2,5 vezes menor que os valores registrados em UEG (Figura 11a). Apesar da baixa representatividade (33%) dos dados NO<sub>2</sub> na estação BOQ (a outra estação residencial), foi observada uma concentração similar à reportada em STC (19,5 µg/m<sup>3</sup>). As estações principalmente industriais como ASS, CIC e RPR-1 apresentaram concentrações médias anuais

de  $\text{NO}_2$  de 20,2, 25,6 e 30,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente (Tabela A1, Apêndice A). Menores concentrações de  $\text{NO}_2$  foram observadas em estações de monitoramento europeias com pouca influência de emissões veiculares em comparação às estações urbanas com alto tráfego veicular em 2000-2014 (Malley *et al.*, 2018). Hůnová *et al.* (2020) também achou o mesmo resultado na República Checa no período 1994-2016.

Da mesma forma que o  $\text{NO}_2$ , as maiores concentrações médias anuais de  $\text{NO}_x$  se registraram nas estações UEG, CNS e PAR com valores de 86,2, 69,3 e 63,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. A menor concentração média de  $\text{NO}_x$  foi encontrada em STC (27,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Figura 11b).

Figura 11- *Boxplot* das concentrações médias anuais no período 2003-2017 para  $\text{NO}_2$  (a) e  $\text{NO}_x$  (b). Os pontos pretos representam os valores médios, as linhas pretas contínuas as medianas, e os pontos vermelhos os máximos e mínimos. As caixas representam os quartis Q1 e Q3, e os bigodes estão localizados nos percentis 5 e 95.



Fonte: Autoria própria (2020).

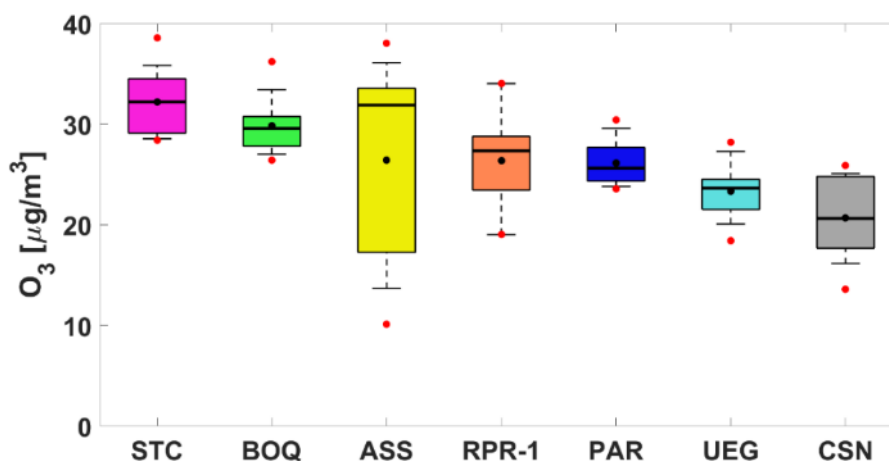
As maiores concentrações médias anuais de  $\text{NO}_x$  foram observadas em duas estações localizadas no município de Araucária (UEG e CNS). Essas estações, além de ter influência das emissões veiculares, podem estar impactadas por emissões industriais, já que indústrias são as que mais contribuem para as emissões atmosféricas de  $\text{NO}_x$  na RMC (exceto para Curitiba) (IAP, 2013). Porém, as concentrações de  $\text{NO}_x$  na cidade de Curitiba são principalmente relacionadas com as emissões veiculares (IAP, 2013). Como era esperado, as maiores concentrações médias anuais foram registradas na estação urbana PAR em comparação com as outras duas estações localizadas em Curitiba (STC e CIC).

- Ozônio

As duas estações residenciais (STC e BOQ) apresentaram as maiores concentrações médias anuais de O<sub>3</sub> (32,2 e 29,8 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente) durante o período 2003-2017 (Tabela A1, Apêndice A). Essas estações foram as mesmas que apresentaram baixos valores de NO<sub>x</sub>, como foi descrito anteriormente. A estação que registrou a menor concentração média anual de O<sub>3</sub> foi CSN (industrial) com 20,7 µg/m<sup>3</sup>. Altas concentrações de O<sub>3</sub> são esperadas em estações residenciais ou rurais, devido ao maior valor da razão NO<sub>2</sub>/NO em comparação com as estações de monitoramento em áreas urbanas, onde os poluentes primários abundam e inibem o acúmulo de O<sub>3</sub> (OKE *et al.*, 2017). Por exemplo, o valor médio anual da razão NO<sub>2</sub>/NO na estação residencial STC foi 37% maior que nas estações com maior influência de emissões veiculares (CSN, PAR e UEG).

As estações industriais ASS e CSN apresentaram maior variabilidade nas concentrações médias anuais de O<sub>3</sub> em comparação com as estações urbanas (UEG e PAR) e as estações residenciais (BOQ e STC) (Figura 12).

Figura 12- *Boxplot* das concentrações médias anuais de O<sub>3</sub> no período 2003-2017. Os pontos pretos representam os valores médios, as linhas pretas contínuas as medianas, e os pontos vermelhos os máximos e mínimos. As caixas representam os quartis Q1 e Q3, e os bigodes estão localizados nos percentis 5 e 95.



Fonte: Autoria própria (2020).

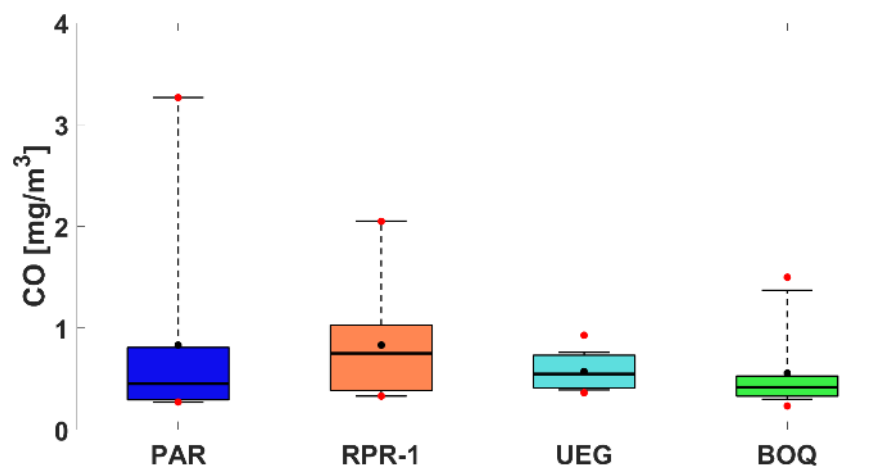
As concentrações médias anuais de O<sub>3</sub> em STC e BOQ foram 1,3 vezes maiores em comparação às estações influenciadas principalmente por fontes veiculares (PAR, UEG e CSN). Esse valor foi semelhante com os resultados obtidos em outros estudos. Por exemplo, Mavroidis e Chaloulakou (2011) identificaram que as concentrações médias anuais de O<sub>3</sub> foram 1,5 vezes maiores nas estações de fundo que nas estações urbanas próximas ao tráfego veicular em Atenas, Grécia. Melkonyan e Kuttler (2012) e Fenech e Aquilina (2020) determinaram

concentrações de O<sub>3</sub> foram 1,7 vezes maiores nas estações rurais em comparação as estações influenciadas por emissões veiculares no estado da Renânia do Norte- Vestfália, Alemanha e nas Ilhas Maltesas.

- Monóxido de Carbono

Quatro das seis estações com dados de CO cumpriram com o critério de representatividade de 50% para o cálculo da média anual no período 2003-2017 (Tabela A1, Apêndice A). As estações PAR e RPR-1 apresentaram a maior concentração média anual de CO (0,8 mg/m<sup>3</sup>). A menor concentração média anual (0,6 mg/m<sup>3</sup>) foi medida nas estações BOQ e UEG (Figura 13). Maiores concentrações de CO eram esperadas na estação urbana PAR, em comparação a BOQ e STC, já que as emissões veiculares têm uma maior influência nas concentrações de CO na RMC (IAP, 2013). Resultados semelhantes foram encontrados por Reche *et al.* (2011) na Europa no ano 2009, identificando maiores concentrações de CO (0,6 mg/m<sup>3</sup>) nas estações urbanas com alto tráfego veicular em comparação com estações de fundo urbano (0,3 mg/m<sup>3</sup>).

Figura 13- *Boxplot* das concentrações médias anuais de CO no período 2003-2017. Os pontos pretos representam os valores médios, as linhas pretas contínuas as medianas, e os pontos vermelhos os máximos e mínimos. As caixas representam os quartis Q1 e Q3, e os bigodes estão localizados nos percentis 5 e 95.



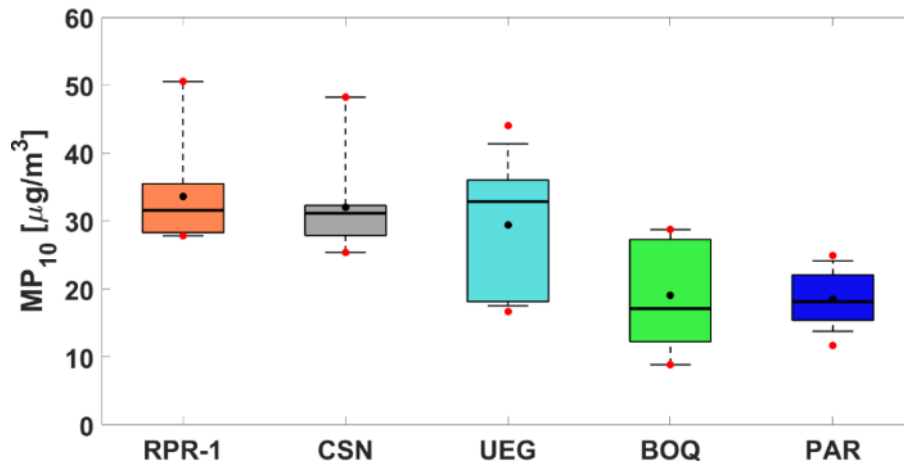
Fonte: Autoria própria (2020).

- Material Particulado

Cinco das seis estações com dados de MP<sub>10</sub> cumpriram com o critério de representatividade de 50% para o cálculo da média anual no período 2003-2017 (Tabela A1, Apêndice A). As duas estações industriais (CSN e RPR-1) e a estação industrial-urbana UEG apresentaram as maiores concentrações médias anuais de MP<sub>10</sub>: 32,0, 33,6 e 29,4 µg/m<sup>3</sup>

respectivamente, em comparação com a estação residencial BOQ ( $19,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e a estação urbana PAR ( $18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Figura 14).

Figura 14- *Boxplot* das concentrações médias anuais de  $\text{MP}_{10}$  no período 2003-2017. Os pontos pretos representam os valores médios, as linhas pretas contínuas as medianas, e os pontos vermelhos os máximos e mínimos. As caixas representam os quartis Q1 e Q3, e os bigodes estão localizados nos percentis 5 e 95.



Fonte: Autoria própria (2020).

Maiores concentrações de  $\text{MP}_{10}$  são esperadas nas estações industriais, já que as indústrias são as que mais contribuem nas emissões de  $\text{MP}_{10}$  tanto na cidade de Curitiba como na RMC (Seção 4.1). Resultados semelhantes foram encontrados em Rio de Janeiro no período 1968-2013 (GIODA *et al.*, 2016), onde a concentração média anual de  $\text{MP}_{10}$  na estação urbana-industrial foi levemente maior ( $99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que nas estações urbanas ( $92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

## 5.2 Variabilidade sazonal dos poluentes e meteorologia

A Tabela 8 e a Figura 15 apresentam a variação sazonal das variáveis meteorológicas durante o período 2003-2017.

Na RMC, o verão é caracterizado por ser uma estação chuvosa devido aos sistemas atmosféricos de mesoescala associados ao maior aquecimento diurno e à disponibilidade de umidade (SIMEPAR, 2020). Durante o período de estudo, o verão apresentou a maior precipitação total acumulada com um valor de 534,19 mm e nebulosidade de 7,6 décimos. Com relação à temperatura e a dose de energia solar, os valores médios foram de  $21,2 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1.636,8 \text{ MJ}/\text{m}^2$ . Entre a RMC e o litoral do Paraná é frequente que a ocorrência de frentes estacionárias no oceano Atlântico diminuiu as temperaturas máximas nessa estação do ano (SIMEPAR,

2020). Além disso, o verão apresentou o menor valor de pressão atmosférica média (911,1 hPa) devido à influência de sistemas de baixas pressões. Os ventos predominantes no verão foram de leste (24,3%) com velocidade de 2,1 m/s.

O outono é caracterizado pela grande variabilidade de chuvas, em sua maioria decorrentes da passagem de frentes frias (SIMEPAR, 2020). Nessa estação do ano, a precipitação total acumulada foi de 336,8 mm e a nebulosidade média de 6,9 décimos. A medida que o inverno se aproxima, as temperaturas no outono diminuem progressivamente devido à incursão de massas de ar frio. A temperatura média e a dose de energia solar foram de 18,1 °C e 1.123,8 MJ/m<sup>2</sup>. A velocidade média do vento foi de 1,9 m/s com direção predominante de nordeste (24,7%) e 5,3% de calmarias (ventos menores a 0,3 m/s segundo a Escala Beaufort).

O inverno na RMC é caracterizado como um período seco, com ventos calmos e o predomínio de um sistema de alta pressão sobre o continente (SIMEPAR, 2020). No inverno, se registrou a menor precipitação total acumulada (320,5 mm), a menor cobertura de nuvens (6,0 décimos) e a maior pressão atmosférica média (915,8 hPa). Devido às massas de ar de origem polar típicas nesta época do ano, o inverno registrou a menor temperatura média. Observou-se o menor valor de dose de energia solar (1.007,6 MJ/m<sup>2</sup>). A velocidade média do vento foi de 1,9 m/s com direção predominante do nordeste (32,4%), e se registrou a maior porcentagem de calmarias (5,7%).

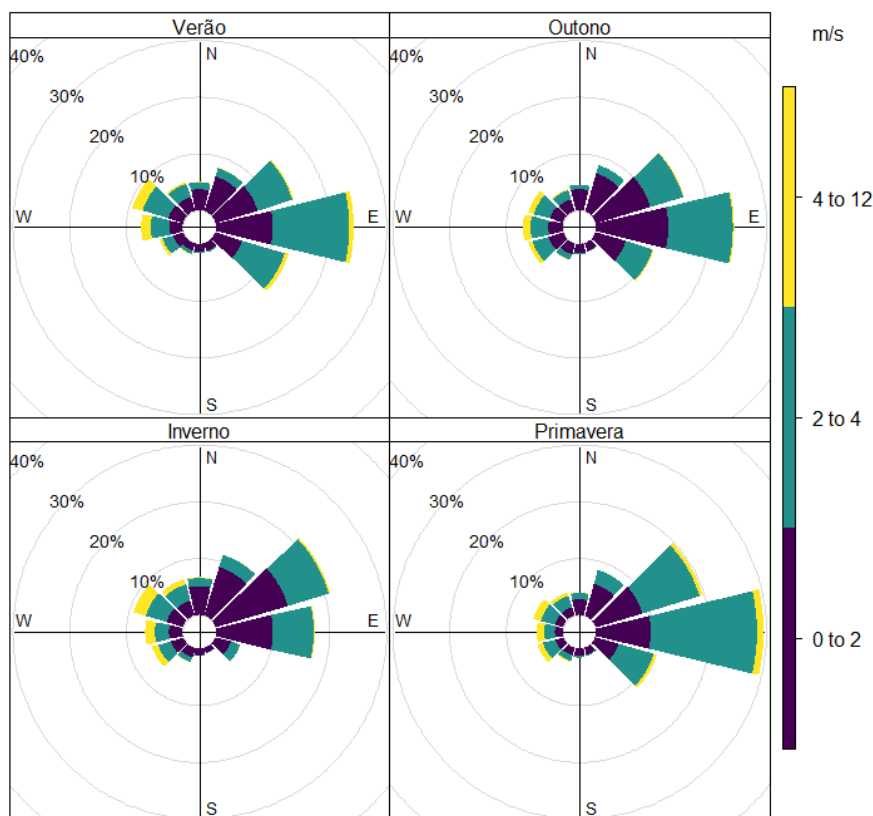
Na primavera, é observado um aumento das precipitações e temperaturas médias, causado principalmente pela passagem de sistemas frontais (frentes frias ou quentes) (SIMEPAR, 2020). Nessa estação, a precipitação total acumulada e temperatura média registraram valores de 427,3 mm e 17,7 °C. A primavera é uma estação de transição entre o inverno e o verão que favorece a ocorrência de eventos meteorológicos severos como rajadas de ventos fortes, granizo e grande quantidade de raios (SIMEPAR, 2020). Por isso, a primavera se caracterizou pela maior velocidade do vento média (2,3 m/s) com direção predominante leste (29,6%), e a menor porcentagem de calmarias (2,2%).

Tabela 8- Variáveis meteorológicas por estação do ano durante todo o período de estudo.

<b>Estação do ano</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Des (MJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Prec (mm)</b>	<b>N (décimos)</b>	<b>P (hPa)</b>	<b>UR (%)</b>	<b>VV (m/s)</b>	<b>DV (frequência)</b>	<b>Calmarias (%)</b>
<b>Verão</b>	21,2	1636,8	534,2	7,6	911,1	79,7	2,1	E (24,3%)	3,3
<b>Outono</b>	18,1	1123,8	336,8	6,9	913,6	81,8	1,9	NE (24,7%)	5,3
<b>Inverno</b>	14,5	1007,6	320,5	6,0	915,8	79,7	1,9	NE (32,4%)	5,7
<b>Primavera</b>	17,7	1430,6	427,3	7,5	912,9	79,6	2,3	E (29,6%)	2,2

Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 15- Rosa de ventos por estação do ano para todo o período de estudo.



Fonte: Autoria própria (2020).

O comportamento das concentrações médias sazonais dos poluentes é apresentado na Figura 16. Em todas as estações de monitoramento em geral, as maiores concentrações médias de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{MP}_{10}$  foram observadas no inverno, e as menores no verão. Para o  $\text{O}_3$ , as maiores concentrações médias foram registradas na primavera, e as menores no outono. O  $\text{SO}_2$  não apresentou um ciclo sazonal claro.

As concentrações médias sazonais do  $\text{SO}_2$  variaram segundo a estação de monitoramento. As estações com maiores concentrações médias anuais de  $\text{SO}_2$  (CSN e RPR-1, Seção 5.1), apresentaram as maiores concentrações médias de  $\text{SO}_2$  no verão ( $34,0$  e  $29,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente), e as menores no inverno ( $14,9$  e  $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Além disso, a maior variabilidade das concentrações médias de  $\text{SO}_2$  durante as quatro épocas do ano foi registrada nessas estações. Por exemplo, a amplitude interquartilica (percentil<sub>75</sub>- percentil<sub>25</sub>) nas estações CSN e RPR-1 apresentou um valor médio no verão, outono e primavera de  $22,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e no inverno  $6,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo  $7,6$  e  $2,0$ , respectivamente, vezes maior em comparação as outras estações de monitoramento. De maneira oposta, as estações com menor influência de emissões industriais (BOQ, PAR e STC) tiveram as maiores concentrações de  $\text{SO}_2$  no inverno com valores de  $3,6$ ,  $4,6$  e  $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. No entanto, apresentaram as menores concentrações médias

sazonais de SO<sub>2</sub> em estações diferentes: PAR no verão (2,5 µg/m<sup>3</sup>), e BOQ e STC no outono (2,7 e 2,5 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente). Em ASS e UEG, as maiores e menores concentrações médias sazonais de SO<sub>2</sub> foram observadas na primavera (9,1 e 4,0 µg/m<sup>3</sup>) e no outono (5,2 e 2,4 µg/m<sup>3</sup>), respectivamente.

Masiol *et al.* (2017) também relataram que as concentrações médias de SO<sub>2</sub> não tiveram um padrão sazonal claro na Região de Veneto, ao nordeste da Itália, no período 2008-2014. Eles determinaram que embora as emissões industriais sejam constantes ao longo do ano, maiores emissões de SO<sub>2</sub> no verão podem ocorrer pelo aumento na produção de energia das usinas a carvão para atender à demanda de ar condicionado ou pela maior altura da camada de mistura e a fotoquímica aprimorada que conduz à conversão de S (IV) em S (VI). No entanto, maiores concentrações de SO<sub>2</sub> durante o inverno poderiam estar relacionadas ao aumento do uso de combustível fóssil para aquecimento, redução da camada de mistura, ou mudança da direção e/ou velocidade do vento (*e.g.* BOZKURT *et al.*, 2018; SANGEETHA; SIVAKUMAR, 2019).

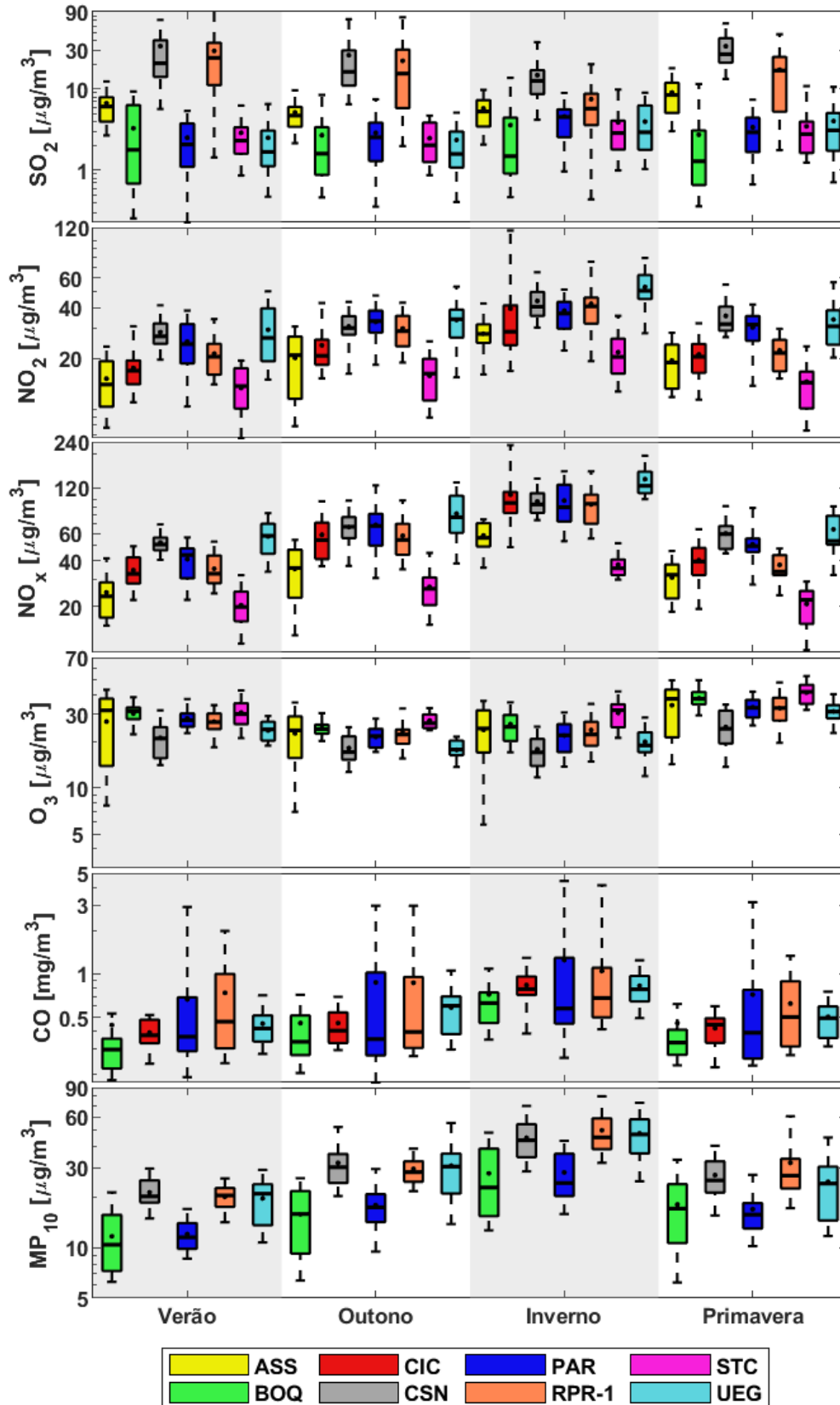
As maiores concentrações médias sazonais de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO e MP<sub>10</sub> foram observadas no inverno em todas as estações, com valores médios de 38,1 µg/m<sup>3</sup>, 90,1 µg/m<sup>3</sup>, 0,9 mg/m<sup>3</sup> e 39,8 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente. As menores concentrações médias sazonais foram registradas no verão na maioria das estações (com exceção de RPR-1 onde a concentração menor de CO foi medida na primavera) com valores médios para NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO e MP<sub>10</sub> de 21,5 µg/m<sup>3</sup>, 38,0 µg/m<sup>3</sup>, 0,5 mg/m<sup>3</sup> e 17,0 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Como já foi descrito anteriormente, o inverno na RMC se caracteriza por ser um período seco, com baixas temperaturas, ventos calmos, altas pressões e baixa nebulosidade (Tabela 8 e Figura 15). Essas características podem favorecer a formação de inversões térmicas que, em conjunto com a presença de uma camada de mistura mais baixa, dificultam a dispersão dos poluentes atmosféricos (*e.g.* CARVALHO *et al.*, 2015; MASIOL *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2018; MALLEY *et al.*, 2018). Por outro lado, uma alta camada de mistura no verão favorece a dispersão de poluentes, resultando em menores concentrações atmosféricas. Além disso, o aumento das concentrações de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO e MP<sub>10</sub> no inverno podem ser atribuídos à redução do O<sub>3</sub> e do radical hidroxila, causando um potencial de oxidação limitado no inverno, e à variabilidade nas fontes de emissão (*e.g.* MASIOL *et al.*, 2014, 2017; EMAMI *et al.*, 2018). Por exemplo, aumentos das concentrações de MP<sub>10</sub> são esperados no inverno pela queima de lenha para aquecimento em áreas mais periféricas (*e.g.* HOVORKA *et al.*, 2015). Além disso, as baixas temperaturas ambiente podem diminuir a eficiência do motor e dos sistemas de controle dos escapamentos dos veículos



durante os primeiros minutos de funcionamento, causando aumento nas emissões de NO<sub>x</sub>, CO e HC (e.g. DARDIOTIS *et al.*, 2013).

O O<sub>3</sub> mostrou um forte padrão sazonal, apresentando as maiores concentrações médias sazonais na primavera (33,7 µg/m<sup>3</sup>) e as menores no outono (22,0 µg/m<sup>3</sup>). O aumento das concentrações de O<sub>3</sub> durante os meses da primavera pode ser causado pelo transporte atmosférico de fumaça oriunda das queimadas na Amazônia e Cerrado (RÓSARIO *et al.*, 2013). Targino *et al.* (2019) observaram um aumento das concentrações de O<sub>3</sub> nos meses de setembro e outubro no período 2014- 2017 na cidade de Londrina (PR) e em diferentes cidades do estado de São Paulo, associado à queima de biomassa no centro e norte do Brasil. Eles identificaram que o transporte regional de fumaça pode contribuir entre 23 e 41% da concentração total de O<sub>3</sub>.

Figura 16- *Boxplot* das concentrações médias sazonais de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO e MP<sub>10</sub> para o período 2003-2017. Os pontos pretos representam os valores médios e as linhas pretas contínuas as medianas. As caixas representam os quartis Q1 e Q3, e os bigodes estão localizados nos percentis 5 e 95.



Fonte: Autoria própria (2020)

### 5.3 Ciclo diurno da concentração de poluentes

A Figura 17 apresenta os ciclos médios diurnos de SO<sub>2</sub> e os ciclos medianos de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO e MP<sub>10</sub> durante todo o período de estudo. No caso da estação RPR, os ciclos diurnos foram calculados separadamente para RPR-1 e RPR-2 (Figura 17) devido à realocização da estação em 2012. Também foi calculado o ciclo diurno de todos os poluentes para os anos 2003-2012, já que esse foi o período com maior quantidade de dados representativos da estação RPR (Figura B1, Apêndice B). Não foram observadas mudanças nos padrões diurnos em relação ao período 2003-2017, embora as concentrações médias horárias de NO<sub>2</sub> e CO nas estações de monitoramento mais poluídas foram diferentes nos dois períodos avaliados.

Os ciclos diurnos para todos os poluentes (com exceção do SO<sub>2</sub>), apresentaram um comportamento semelhante em todas as estações de monitoramento, tanto em dias de semana como no fim de semana. O comportamento diferente do ciclo médio diurno de SO<sub>2</sub> pode estar relacionado à forte dependência do SO<sub>2</sub> com as fontes industriais, como foi discutido na Seção 5.1. Porém, todas as estações apresentaram um pico de SO<sub>2</sub> às 10h durante os dias de semana, sendo mais marcado em PAR e UEG que têm influência importante de emissões veiculares. Picos de SO<sub>2</sub> nas horas da manhã foram associados em outros estudos (*e.g.* MASIOL *et al.*, 2017; Carvalho *et al.*, 2015) com tráfego veicular. Mesmo que no Brasil o teor de enxofre no combustível diminuiu ao longo do tempo por meio do PROCONVE (Seção 3.3), grandes volumes de tráfego e congestionamento durante os horários de pico podem aumentar os níveis de SO<sub>2</sub>. Na Seção 5.5 será discutida a relação entre a melhoria no teor de enxofre no combustível, e a mudança nas concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub> ao longo do tempo. Além disso, as concentrações horárias de SO<sub>2</sub> em PAR e UEG durante os dias de semana foram 25 e 14% superiores aos valores observados no fim de semana. Isso poderia ser explicado pelo maior fluxo veicular ao redor destas estações durante os dias de semana. Semelhante a PAR e UEG, as concentrações médias de SO<sub>2</sub> em RPR-2 podem estar relacionadas a emissões veiculares, devido a seu aumento nos horários de pico, e à advecção de massas de ar oriundas de áreas industriais localizadas ao sudeste da estação (Seção 5.4).

Na maioria das estações de monitoramento, as concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub> durante os sábados e domingos não revelaram variações em relação ao perfil dos dias de semana. No entanto, o comportamento do SO<sub>2</sub> nas duas localizações da estação RPR foi diferente para todos os dias da semana.

Em ASS e CSN, a concentração máxima média de SO<sub>2</sub> foi observada às 21 e 20h, respectivamente, em comparação com PAR e UEG que mostraram o máximo às 10h. As maiores concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub> em RPR-1 dependeram do dia da semana, atingindo o valor máximo no domingo. Isso pode estar relacionado com a variabilidade durante a semana das emissões oriundas da refinaria de petróleo, que é uma fonte bem conhecida de SO<sub>2</sub> (e.g. MASIOL *et al.*, 2014). As concentrações de SO<sub>2</sub> em STC quase não variaram ao longo do dia (2,98-3,52 µg/m<sup>3</sup>). No entanto, as concentrações médias de SO<sub>2</sub> em BOQ (a outra estação residencial) começaram a aumentar após das 11h até atingir um valor máximo às 18h. Esse comportamento está associado tanto ao trânsito de veículos como a massas de ar oriundas de áreas industriais com conteúdo de SO<sub>2</sub> que atingiram esta estação (Secção 5.4).

Com relação ao NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO, foram observados dois picos nos dias de semana e o sábado na maioria das estações, sendo o primeiro pela manhã (08-10h) e o segundo na noite (19-20h) (Figura 17). Em UEG, o pico noturno de NO<sub>x</sub> e CO de segunda a sexta aconteceu mais cedo (17-19h) em comparação às outras estações. Os padrões diurnos de NO, NO<sub>2</sub> e CO foram associados aos padrões de tráfego veicular como foi identificado em outros estudos (e.g. MASIOL *et al.*, 2014; CERRO *et al.*, 2015; ABDUL *et al.*, 2018; FAN *et al.*, 2020).

A concentração mediana horária de NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> teve uma forte redução no período da tarde, devido ao aumento na formação fotoquímica O<sub>3</sub> pelo maior nível de radiação solar global durante a tarde (MONKS *et al.*, 2015). Além disso, baixas concentrações na tarde de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO podem estar relacionadas a mudanças no volume de tráfego e a meteorologia (KENDRICK *et al.*, 2015), já que na tarde a maior turbulência pode favorecer a dispersão dos poluentes (KRECL *et al.*, 2011).

Durante os dias de semana, as concentrações de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO foram 13 e 29% maiores em comparação ao sábados e domingos, respectivamente, na maioria das estações de monitoramento (com exceção de RPR-2). Esse comportamento pode estar relacionado com um maior fluxo de veículos de segunda a sexta em comparação com o fim de semana (e.g. MELKONYAN; KUTTLER, 2012; MASIOL *et al.*, 2014; MASIOL *et al.*, 2017; EMAMI *et al.*, 2018).

Tanto nos dias de semana como aos sábados, o pico da noite de NO<sub>2</sub> e CO foi em média 19% maior em comparação com o pico da manhã em todas as estações exceto em UEG, onde o pico da manhã foi em média 11% maior que o pico da tarde. Caso contrário, aconteceu com as concentrações de NO<sub>x</sub> na maioria das estações, já que o pico diurno foi 20% maior que o pico noturno durante os dias de semana e sábados. Com relação ao ciclo diurno do domingo, o NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO apresentaram as maiores concentrações medianas horárias pela noite (19-22h),

no entanto o pico da manhã foi menor comparado com os outros dias. Além disso, a máxima concentração horária se apresentou em horas diferentes em cada estação. A causa da variação das concentrações horárias de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO nos horários dos picos (manhã e noite) e nos dias de semana comparados com fins de semana pode ser a variação da composição do trânsito (veículos leves vs. pesados), ou o fluxo de veículos em circulação por hora do dia. Por exemplo, o NO<sub>x</sub> e o CO estão relacionados, respectivamente, com emissões de veículos pesados (caminhões e ônibus a diesel) e leves (automóveis e motocicletas a gasolina ou etanol) (*e.g.* PÉREZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015).

Como esperado, um comportamento muito distinto foi encontrado no ciclo mediano diurno das concentrações de O<sub>3</sub> (Figura 17) em comparação aos outros poluentes. As maiores concentrações ocorreram à tarde (14-15h, com exceção de RPR-1 no domingo com o pico as 13h), em resposta à incidência máxima da radiação solar, que ocorre algumas horas antes (CARVALHO *et al.*, 2015). Essa defasagem entre o horário de máxima irradiância e o máximo de O<sub>3</sub> é o tempo necessário para que aconteçam as reações fotoquímicas que geram o O<sub>3</sub> (MONKS *et al.*, 2015). O pico máximo de O<sub>3</sub> no período da tarde é geralmente precedido por menores concentrações de NO<sub>x</sub> pela manhã devido à diminuição das emissões veiculares (Figura 17), sendo um comportamento clássico do O<sub>3</sub> e seus precursores observado em áreas urbanas, mostrando a relação química entre essas espécies (SCHUCH *et al.*, 2019).

As concentrações noturnas de O<sub>3</sub> apresentaram uma redução rápida devido a seu consumo durante as reações químicas (por exemplo, pela reação com NO para formar NO<sub>2</sub>), a não disponibilidade de radiação solar para a sua formação, e deposição seca na superfície (MONKS; *et al.*, 2015). No entanto, foi observado um aumento da concentração de O<sub>3</sub> entre 02-05h que poderia ser explicado pelo transporte (horizontal e vertical) de O<sub>3</sub> de outras regiões, conforme relatado em estudos anteriores realizados em outras cidades (ANDRADE *et al.*, 2012; MELKONYAN; KUTTLER, 2012; KRECL *et al.*, 2016; TARGINO *et al.*, 2019).

Maiores concentrações de O<sub>3</sub> foram observadas no fim de semana em comparação com os dias de semana em todas as estações de monitoramento. Esse comportamento é conhecido como “efeito do ozônio no fim de semana” e é atribuído às mudanças nos precursores, principalmente pela redução das emissões de NO<sub>x</sub> em um regime químico limitado pelos COV, devido à diminuição do volume de tráfego de veículos e distâncias percorridas (HEUSS *et al.*, 2003). Esse padrão foi encontrado em diversas cidades do mundo (*e.g.* FUJITA *et al.*, 2003; ATKINSON *et al.*, 2006; MELKONYAN; KUTTLER, 2012; CERRO *et al.*, 2015). O efeito do ozônio no fim de semana foi mais evidente na estação urbana PAR com um aumento de 5,84 µg/m<sup>3</sup> da concentração mediana horária de O<sub>3</sub> no domingo em comparação com os dias de

semana. Resultados semelhantes foram encontrados por TARGINO *et al.* (2019) em áreas altamente urbanizadas com grandes frotas de veículos na RMSP e em outras cidades do Estado de São Paulo. Além disso, Krecl *et al.* (2019) observaram o efeito do ozônio no fim de semana em um cânion urbano em Londrina, Paraná.

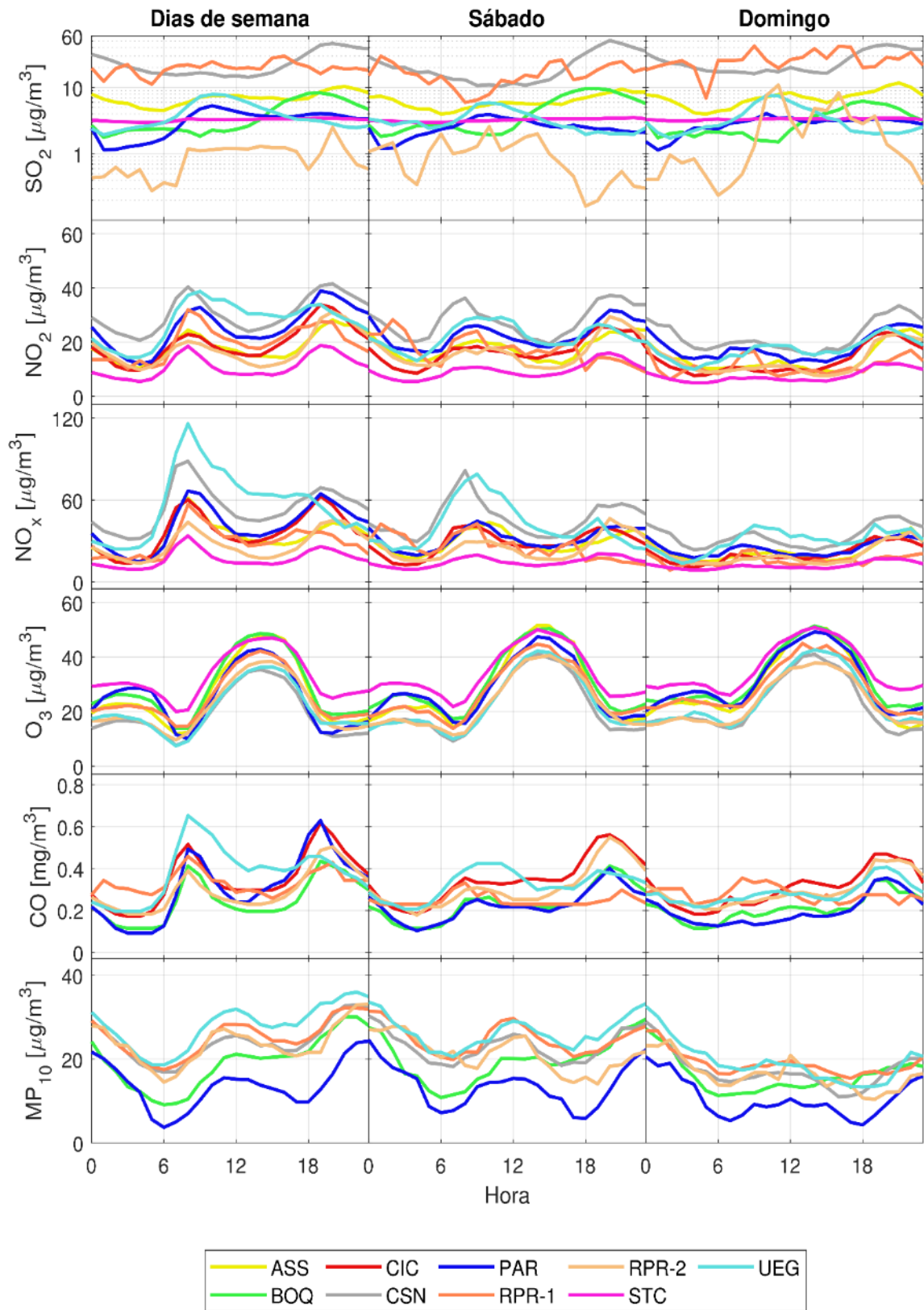
Outras possíveis causas do efeito do ozônio no fim de semana, segundo Heuss *et al.* (2003), são: i) a mudança no comportamento das concentrações do NO<sub>x</sub> durante o fim de semana, principalmente pela redução das emissões de NO<sub>x</sub> do meio-dia, podem produzir O<sub>3</sub> de forma mais eficiente em comparação aos dias de semana durante o mesmo momento do dia, ii) o aumento do fluxo veicular durante as noites de sexta e sábado, podem levar a maiores concentrações de COV e NO<sub>x</sub>, causando uma maior formação de O<sub>3</sub> após do nascer do sol no dia seguinte.

Com relação às concentrações medianas horárias de MP<sub>10</sub>, foi observado um comportamento bimodal, semelhante ao NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO (Figura 17). As concentrações medianas horárias de MP<sub>10</sub> começaram a aumentar entre as 06-07h, parecido ao padrão diário de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO. No entanto, o pico diurno aconteceu entre 11-12h, com exceção de BOQ onde o pico do sábado foi mais tarde às 14h. Embora, o ciclo diário de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO seja principalmente relacionado às emissões dos escapamentos dos veículos, as concentrações de MP<sub>10</sub> também podem ser influenciadas por emissões de partículas em ressuspensão, pela diluição atmosférica do meio-dia e por outras emissões não relacionadas à combustão (*e.g.* RECHE *et al.*, 2011; BARZEGHAR *et al.*, 2020). Aumentos das concentrações de MP<sub>10</sub> nas estações de monitoramento da RMC durante esse período do dia pode estar relacionado especialmente a massas de ar oriundas de áreas industriais (Seção 5.4).

Durante a tarde (12-17h), o MP<sub>10</sub> diminuiu possivelmente pela maior altura da camada de mistura, que permite uma melhor diluição de contaminantes, embora existam emissões oriundas de processos industriais, desgaste dos pneus, freios, asfalto ou ressuspensão de partículas da rua (*e.g.* BARZEGHAR *et al.*, 2020; KIM; KIM, 2020).

As maiores concentrações de MP<sub>10</sub> se evidenciaram durante a noite, às 22-23h durante os dias de semana, e os sábados e domingos entre 00-01h. Carvalho *et al.* (2015), Masiol *et al.* (2017) e Kim; Kim (2020) também identificaram picos de MP<sub>10</sub> durante a noite na RMSP na região de Veneto Itália e Coreia do Sul, respectivamente. Eles associaram esse comportamento à dinâmica da camada de ar, já que ao ser mais estável durante esse período, pode diminuir a dispersão do MP<sub>10</sub>.

Figura 17- Ciclo diurno das concentrações dos poluentes no período 2003-2017



Fonte: Autoria própria (2020).

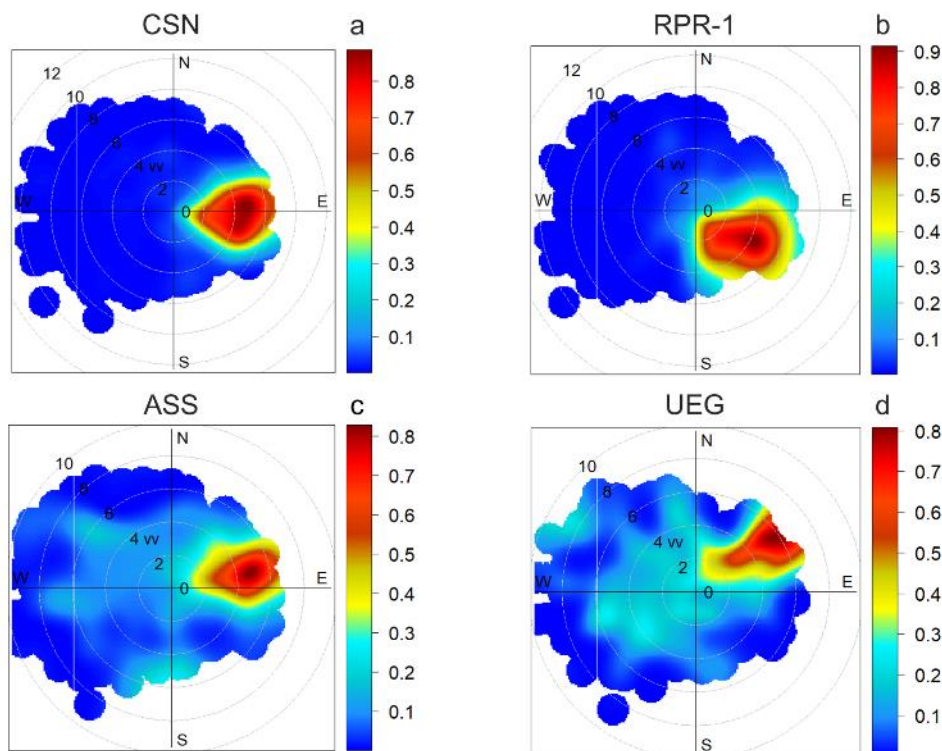
#### 5.4 Identificação das possíveis fontes de emissão

- Dióxido de enxofre

Em todas as estações de monitoramento (com exceção de BOQ), as baixas concentrações de SO<sub>2</sub> ( $\leq$  percentil 25) foram mais frequentes com probabilidades entre 60 e 100%. No entanto, as estações ASS, CSN, RPR-1 e UEG também apresentaram altas probabilidades (60-90%) de concentrações maiores (percentil 75). Nas estações que mostraram as maiores concentrações médias anuais de SO<sub>2</sub> (CSN e RPR-1) (Seção 5.1) foi observado que as concentrações do percentil 75 (17,0 e 3,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) com maior probabilidade eram oriundas do leste e sudeste, respectivamente, com velocidade do vento no intervalo 0-6 m/s (Figura 18 a e b). Esses resultados podem estar relacionados com emissões oriundas da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Repar), localizada ao leste-sudeste das estações CSN e RPR-1, respectivamente, já que segundo o monitoramento contínuo das emissões atmosféricas realizado pelo IAP é a indústria com maiores emissões de SO<sub>x</sub> na RMC para o ano 2016 (IAP, 2018). Apesar da realocação de RPR a uma área menos poluída, as altas concentrações de SO<sub>2</sub> em RPR-2 ( $\geq$  percentil 90) foram associadas à sua antiga localização (Figura C1, Apêndice C), no entanto, a probabilidade de essas concentrações foi de 50%. Da mesma maneira, as maiores probabilidades das concentrações no percentil 75 em ASS e UEG (6,8 e 1,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Figura 18 c e d) foram associadas à área industrial de Araucária (principalmente à Refinaria Repar) localizada ao nordeste das duas estações (Figura 5).



Figura 18- CBPF para concentrações altas de SO<sub>2</sub> (percentil 75) em CSN (a), RPR-1 (b), ASS (c) e UEG (d) no período 2003-2017. As escalas indicam a probabilidade do CBPF.



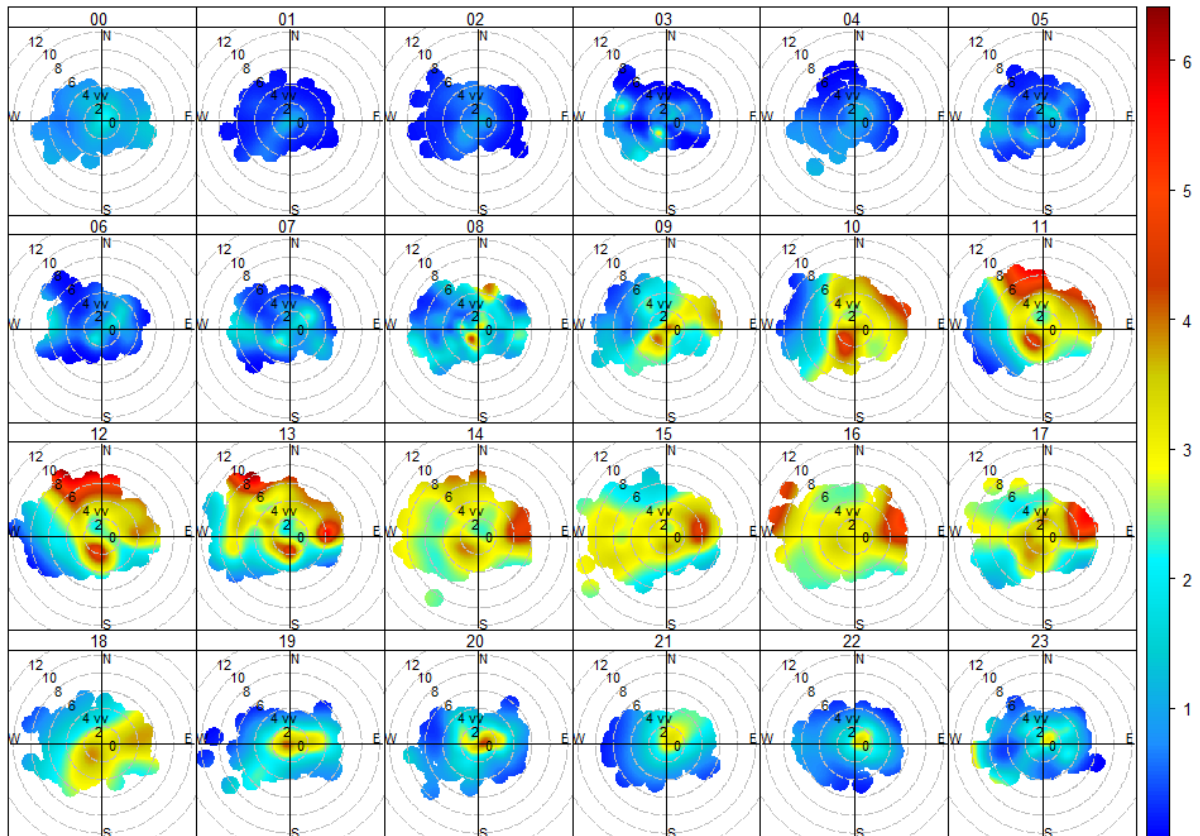
Fonte: Autoria própria (2020).

Para entender o aumento das concentrações horárias de SO<sub>2</sub> em BOQ durante a tarde-noite observado no ciclo diurno (Figura 17), foi realizado o CBPF das concentrações do percentil 75-100 a cada hora (Figura C2, Apêndice C). A partir das 10h foi observado um leve aumento na probabilidade das concentrações de SO<sub>2</sub>, principalmente a baixas velocidades do vento (0-4 m/s) ao redor de BOQ. Isso pode estar relacionado com o tráfego de veículos nas rodovias próximas à estação (*e.g.* Avenida Marechal Floriano Peixoto). No entanto, a partir das 15h se observou um aumento da probabilidade (>40%) do percentil 75-100 no terceiro e quarto quadrantes para velocidades de vento entre 4 e 10 m/s. Esses resultados podem estar relacionados a emissões oriundas de áreas industriais. Por exemplo, a maior probabilidade (80%) do percentil 75-100 foi identificada com velocidades de vento entre 8 e 10 m/s na direção noroeste e sudoeste, que coincide com a localização, respectivamente, da cidade industrial de Curitiba e a área industrial de Araucária (Figura 5).

O comportamento do ciclo diário de SO<sub>2</sub> em PAR e UEG foi relacionado principalmente com emissões veiculares (Seção 5.3) e houve um aumento das concentrações médias horárias em PAR para diferentes velocidades do vento e todos os quadrantes no período 08-23h, coincidindo com o horário do ciclo diurno de tráfego veicular (Figura 19). As concentrações de SO<sub>2</sub> com velocidades do vento baixas (< 2 m/s) podem ser oriundas dos veículos,

principalmente caminhões, que passam pelas avenidas próximas à estação (e.g. Avenida Presidente Getúlio Vargas, Avenida Iguazu e Sete de Setembro). No entanto, as concentrações de SO<sub>2</sub> com velocidades de vento altas (4-10 m/s) no horário de 08-17h podem estar relacionadas com emissões industriais.

Figura 19- Polar plot por hora das concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>) em PAR no período 2003-2017.



Fonte: Autoria própria (2020).

Com relação a UEG (Figura C3, Apêndice C), as maiores concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub> foram observadas durante todo o dia com velocidades de vento de 2-4 m/s e direção principalmente do nordeste. Isso pode estar associado com uma maior contribuição de emissões industriais oriundas da zona nordeste de Araucária (e.g., Refinaria Repar). Além disso, no período 08-15h foi observado um leve aumento das concentrações horárias de SO<sub>2</sub> (5-10 µg/m<sup>3</sup>) em velocidades do vento de 0-2 m/s, associado possivelmente com o padrão diurno de veículos. Isso pode ser evidenciado no ciclo diurno (Figura 17) ao observar um aumento simultâneo das concentrações horárias de NO<sub>x</sub> e CO (poluentes associados a emissões veiculares) durante o mesmo período do dia.

- Óxidos de nitrogênio

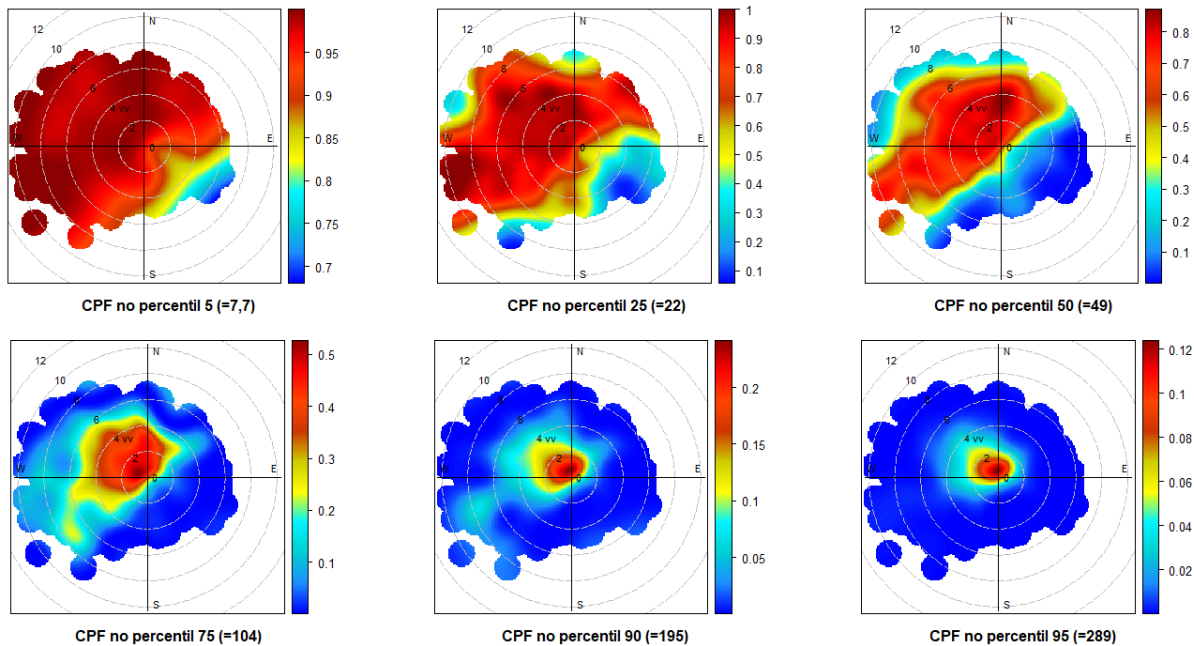
No geral, as concentrações de NO<sub>x</sub> menores que o percentil 50 predominaram com probabilidades entre 70-100% em todas as estações de monitoramento nos quatro quadrantes e para diferentes velocidades do vento. Ao aumentar o percentil, as concentrações de NO<sub>x</sub> se concentraram especialmente nos menores valores de velocidades do vento, e mostraram menos flutuação em comparação aos percentis menores ( $\leq 50$ ). No entanto, a probabilidade dessas concentrações esteve entre 10-60%.

Como exemplo, é apresentada a CBPF para os diferentes percentis de NO<sub>x</sub> da estação UEG, que foi a estação com as maiores concentrações anuais de NO<sub>x</sub> (Figura 20). Foi observada uma alta probabilidade de ocorrer concentrações em todos os quadrantes (exceto S-SE), com gradativo, restrição de setores a medida que se aumenta o percentil. A probabilidade de ocorrer altas concentrações ( $\geq$  do percentil 90) se restringe a ventos fracos ( $< 2$  m/s). Segundo Uria-tellaetxe; Carslaw (2014) as altas concentrações de NO<sub>x</sub> em velocidade de vento baixas estão relacionadas com fontes não flutuantes no nível do solo, como as emissões de transporte rodoviário. No caso de UEG, as principais emissões de NO<sub>x</sub> podem estar associadas ao trânsito veicular da rodovia BR-476 (Figura 5).

CIC foi a única estação que apresentou a maior probabilidade do percentil 95 em altas velocidades (8-10 m/s). No entanto, o valor foi baixo (25%). Isso pode estar associado possivelmente a emissões veiculares da rodovia PR-423 localizada a 20 km de distância ou às emissões industriais em Araucária (Figura 7).

As concentrações horárias de NO<sub>2</sub> tiveram um comportamento semelhante ao NO<sub>x</sub>, já que predominaram as concentrações medianas (percentil 50) e baixas ( $\leq$  percentil 25) com um valor entre 70-100%, e as altas concentrações aconteceram em menores velocidades do vento ( $< 2$  m/s). Porém, as maiores concentrações ( $\geq$  percentil 90) se apresentaram em velocidades do vento entre 0-4 m/s e em diferentes setores.

Figura 20- CBPF para todos os percentis das concentrações de  $\text{NO}_x$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em UEG no período 2003-2017. As escalas indicam a probabilidade do CBPF

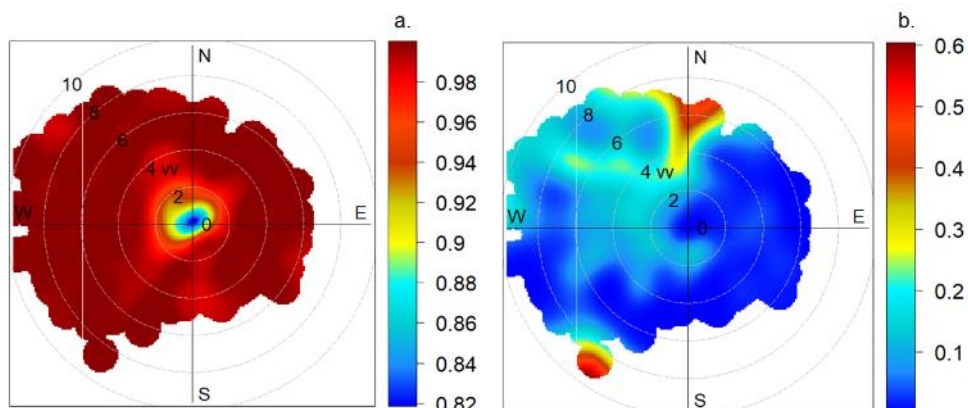


Fonte: Autoria própria (2020).

- Ozônio

Em todas as estações de monitoramento, a probabilidade das concentrações de  $\text{O}_3$  foi alta (60-100%) em todos os percentis, com exceção de RPR-1. Além disso, tanto em altas quanto em baixas concentrações de  $\text{O}_3$  tiveram uma menor probabilidade de acontecer com velocidades do vento  $< 1$  m/s. Esse comportamento pode ser explicado: i) pela presença a baixas velocidades do vento de emissões mais altas e frescas de  $\text{NO}_x$  geradas pelos veículos, que consumem as moléculas de  $\text{O}_3$ , e ii) pela natureza curta e intermitente da depleção de  $\text{O}_3$  (KRECL *et al.*, 2016). A Figura 21 mostra um exemplo do CBPF nos menores (percentil 1-5,  $0-0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e maiores concentrações (percentil 95-100,  $73-191 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de  $\text{O}_3$  em BOQ, uma das estações com maiores concentrações médias anuais de  $\text{O}_3$  observadas na seção 5.1.

Figura 21- CBPF de O<sub>3</sub> em BOQ para a) valores baixos (percentil 1-5) e b) valores altos (percentil 95-100) no período 2003-2017. As escalas representam a probabilidade do CBPF.



Fonte: Autoria própria (2020).

Os percentis 95-100 apresentaram dependência com a direção do vento. Para BOQ, esse comportamento foi observado com vento norte e velocidades  $> 4$  m/s (Figura 21b). No caso de PAR e UEG, a probabilidade ( $> 90\%$ ) de ocorrência de concentrações mais altas está vinculada a ventos dos setores norte e nordeste e velocidades  $> 8$  m/s (Figura C5, Apêndice C). O O<sub>3</sub> pode ser transportado pelo vento desde o local de produção até regiões afastadas (MONKS *et al.*, 2015) e, portanto, existe uma grande incerteza da contribuição regional do O<sub>3</sub> à concentração medida no local do receptor (MONKS *et al.*, 2015).

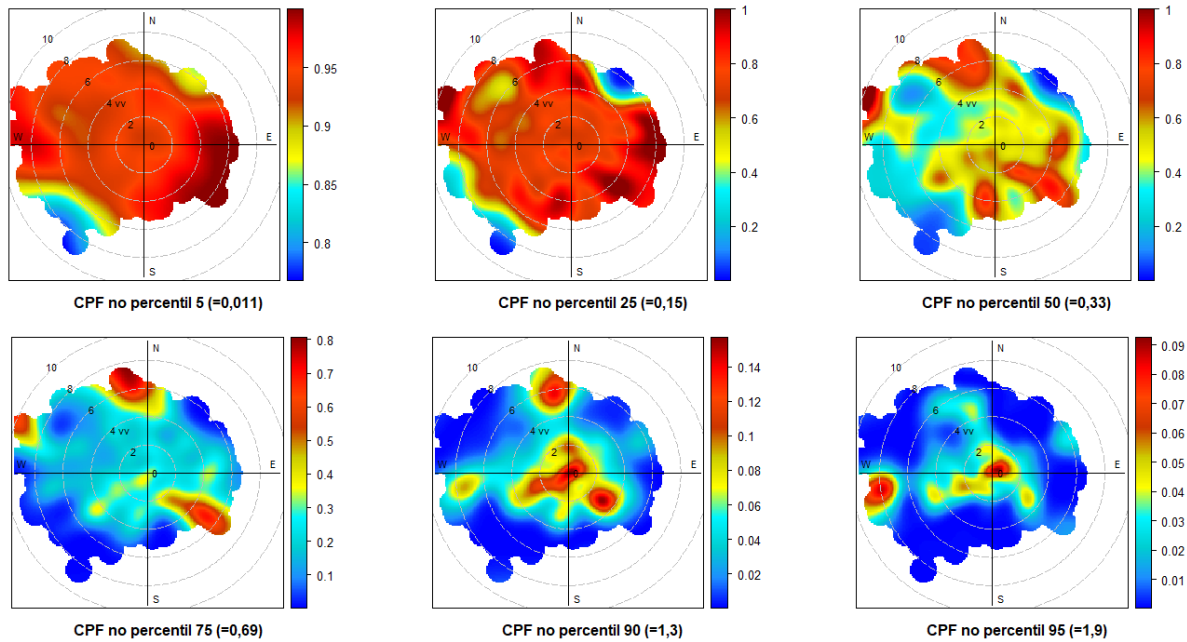
- Monóxido de carbono

No geral em todas as estações de monitoramento, as concentrações de CO  $\leq$  ao percentil 50 foram mais frequentes com probabilidade acima de 60, porém, não foi observado um setor preferencial para a ocorrência dessas concentrações. Já para os percentis 50-75 e 90-95, a maior probabilidade foi para ventos  $> 4$  m/s e entre 0 e 2 m/s, respectivamente, com direção de vento específica para cada estação.

Diferente dos outros poluentes, as maiores probabilidades das concentrações de CO apresentaram muita variação segundo a direção do vento. Como exemplo, é apresentado o CBPF de PAR, a estação com maiores concentrações médias anuais de CO (Figura 22). As maiores probabilidades de ocorrência (100 e 80%) do percentil 50 e 75 de CO são principalmente esperadas do noroeste a velocidades do vento de 10 m/s, associadas a emissões industriais localizadas no noroeste de Curitiba (Figura 8). Também foi observada uma alta probabilidade (80 e 60%) desses percentis na direção sudeste, relacionada possivelmente as indústrias localizadas no município de São José dos Pinhais.

As concentrações de CO  $\geq$  ao percentil 75 podem vir tanto de fontes fixas como veiculares. Por exemplo, Yadav *et al.* (2019) associaram altas concentrações (percentil 75) de CO em baixas velocidades de vento ( $< 3$  m/s) principalmente a emissões veiculares na cidade de Udaipur na Índia em 2017-2018.

Figura 22- CBPF para todos os percentis das concentrações de CO ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) em PAR no período 2003-2017. As escalas indicam a probabilidade do CBPF.



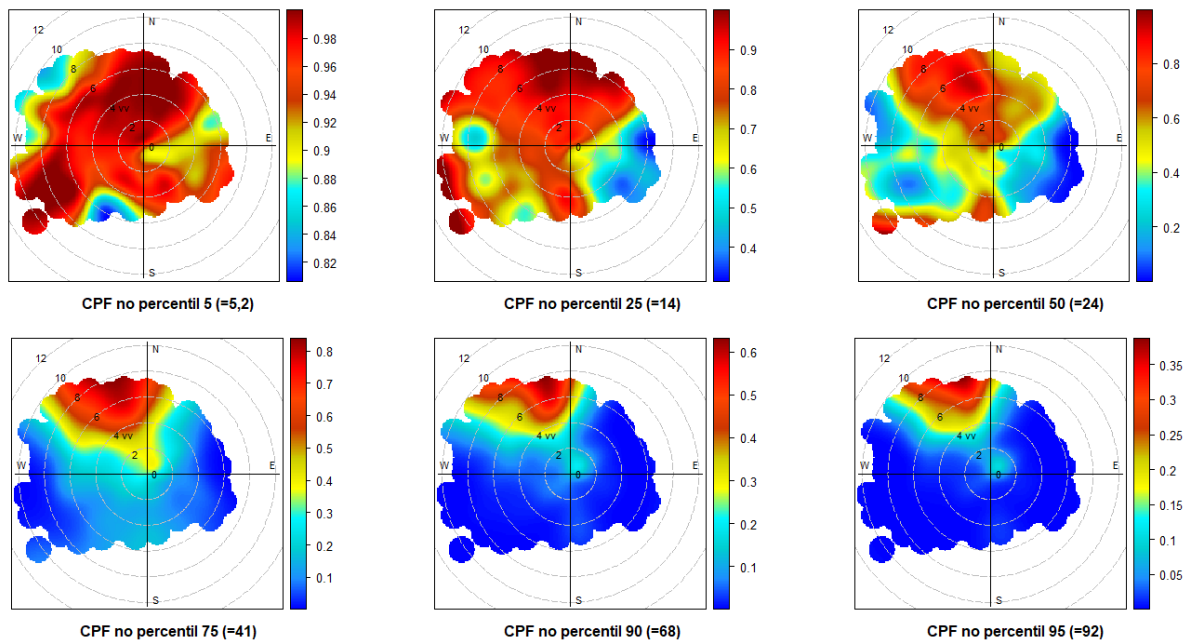
Fonte: Autoria própria (2020).

- Material particulado

No geral nas estações CSN, PAR, RPR-1 e UEG, as concentrações de  $\text{MP}_{10} \leq$  ao percentil 50 foram mais frequentes com probabilidade entre 80 e 100% para todas as velocidades do vento, com direção predominante noroeste. A medida que aumenta o percentil, as maiores probabilidades se apresentaram principalmente nas altas velocidades. Por exemplo, as maiores concentrações apresentaram probabilidades entre 60-80% (percentil 75) e 10-35% (percentil 90-95) com velocidades do vento  $> 4$  m/s e direção noroeste. Tanto altas quanto baixas concentrações de  $\text{MP}_{10}$  para altas velocidades de vento podem indicar uma contribuição de chaminés industriais no lugar de fontes não flutuantes no nível do solo (URIA-TELLAETXE; CARSLAW, 2014). Isso sugere que as indústrias são as principais fontes de emissão de  $\text{MP}_{10}$  nessas estações da RMC. Por exemplo, Shanavas *et al.* (2020) associaram altos valores de CBPF para velocidades de vento  $> 10$  m/s em três estações de monitoramento em Kochi, Índia, devido ao transporte de  $\text{MP}_{10}$  desde uma área industrial.

Como exemplo, é mostrada a CBPF dos diferentes percentis das concentrações de  $MP_{10}$  em RPR-1 (Figura 23), que é a estação com maiores concentrações médias anuais de  $MP_{10}$  (Seção 5.1). As concentrações de  $MP_{10} \leq$  percentil 50 mostraram mais variação relacionada à velocidade e direção do vento em comparação às concentrações maiores. A partir do percentil 75, a predominância de ventos oriundos do noroeste foi mais marcada com velocidades entre 4 e 10 m/s. A maioria das indústrias em Araucária estão localizadas ao noroeste de RPR-1, o que poderia explicar os resultados encontrados.

Figura 23- CBPF para todos os percentis das concentrações de  $MP_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em RPR-1 no período 2003-2012. As escalas indicam a probabilidade do CBPF.

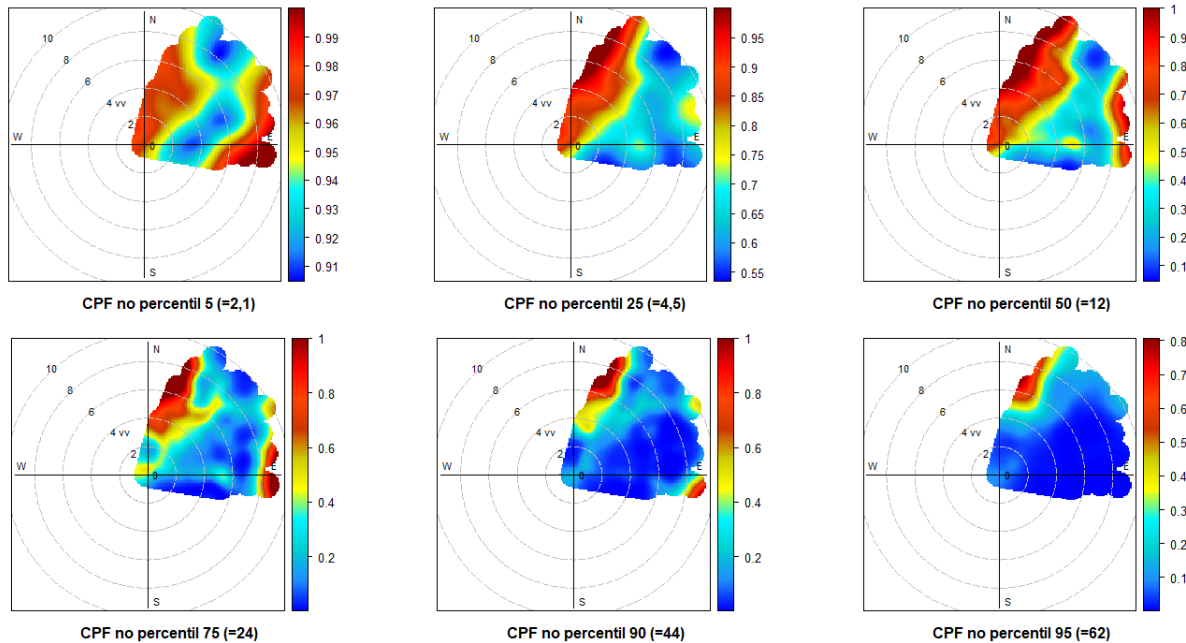


Fonte: Autoria própria (2020).

Com relação a BOQ, tanto baixas quanto altas concentrações de  $MP_{10}$  se apresentaram no primeiro e segundo quadrante para diferentes velocidades do vento (Figura 24). Porém, as maiores probabilidades (80-99%) se registraram com velocidades de vento  $> 4$  m/s para todos os percentis em direção nordeste. Essas concentrações podem ser oriundas de indústrias de pedra, vidro, cerâmica e material de construção localizadas no município de Colombo a 20 km de distância da estação BOQ (Figura 4). Em 2008, várias indústrias de cal e calcário daquela região foram interditadas pelo IAP devido a ultrapassagens dos padrões de  $MP$  na estação manual de Colombo. Por exemplo, a máxima concentração média diária e média anual de  $MP_{10}$  foi de 420 e 49  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, em Colombo em 2008. No período 2007-2014 (quando houve monitoramento de  $MP_{10}$  na estação Colombo), a maior concentração média diária de

MP<sub>10</sub> variou entre 174 e 420  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , e a média anual entre 35,5 e 55,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Durante esse período, foi a única estação que ultrapassou todos os anos o padrão médio diário de MP<sub>10</sub>.

Figura 24- CBPF para todos os percentis das concentrações de MP<sub>10</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em BOQ no período 2003-2017. As escalas indicam a probabilidade do CBPF.



Fonte: Autoria própria (2020).

A diferença de BOQ, as concentrações de MP<sub>10</sub> medidas em PAR não apresentaram relação com as indústrias de cal e calcário de Colombo, mas sim com as indústrias do município de Almirante Tamandaré (vento de noroeste).

Para identificar as possíveis fontes de emissão durante os dois períodos diários de maiores concentrações horárias de MP<sub>10</sub> (11-12h e 22-23h, Figura 17), foi realizado um *polar plot* por hora das concentrações medianas de MP<sub>10</sub> para todas as estações com dados representativos. Entre 10 e 17h, se observou uma contribuição de MP<sub>10</sub> com vento noroeste e velocidades de 4-12 m/s que poderia estar associada às áreas industriais. No entanto, o pico noturno poderia estar relacionado especialmente: i) aos possíveis processos de ressuspensão, devido ao aumento das concentrações medianas de MP<sub>10</sub> entre 20-02h com velocidades de vento entre 0 e 2 m/s, e ii) a uma menor camada de mistura à noite em comparação ao dia, que dificulta a dispersão do MP<sub>10</sub>. Como exemplo, é apresentado o *polar plot* de UEG na Figura C6, Apêndice C.



## 5.5 Tendências das concentrações dos poluentes

A análise de tendências indica uma diminuição estatisticamente significativa das concentrações de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO e MP<sub>10</sub> com uma queda média anual de -6,5, -4,0, -7,7 e -5,5%, respectivamente. Com relação ao NO<sub>x</sub>, se observou uma diminuição média anual de -4,2% em quatro estações com mudança significativa. Porém, UEG apresentou um aumento anual significativo de NO<sub>x</sub> de +5,9%, mas em um período curto de análise (cinco anos). As concentrações de O<sub>3</sub> apresentaram um aumento médio estatisticamente significativo de +5,8%/ano em três estações (ASS, BOQ e CSN), e uma diminuição de -1,9%/ano em RPR-1 em 9,5 anos. O comportamento da tendência de cada um dos poluentes é descrito individualmente por estação de monitoramento na próxima seção.

- Tendências das concentrações de SO<sub>2</sub>

Quatro das sete estações com informação representativa (ASS, BOQ, CSN e PAR) apresentaram diminuição estatisticamente significativa (p-valor <0,05) das concentrações de SO<sub>2</sub> ao longo do tempo (Tabela 9) com um valor médio da tendência de -0,84 µg m<sup>-3</sup>/ano (-6,5%/ano). Esse resultado é semelhante à diminuição de SO<sub>2</sub> de -0,82 µg m<sup>-3</sup>/ano observada em 22 estações de monitoramento na RMSP durante o período 1996-2009 (Carvalho *et al.*, 2015).

BOQ apresentou decréscimo significativo no período 2010-2017, mas houve um aumento não significativo no período 2003-2007. A maior taxa de mudança anual de SO<sub>2</sub> (-9,3%) foi observada em CSN. Porém, essa descida só foi calculada no período (2003-2008), devido à falta de dados representativos. As outras estações que apresentaram diminuição significativa foram ASS e PAR com valores de -3,7 e 4,1 %/ano.

Tabela 9- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de SO<sub>2</sub>. Os números dentro dos colchetes definem o intervalo de confiança do coeficiente angular da tendência (IC=95%).

Estação	Anos de análise	Período de análise	Estimativa da tendência de SO <sub>2</sub>		Significância estatística
			µg m <sup>-3</sup> /ano	%/ano	
ASS	14	2004-2017	-0,31 [-0,42, -0,20]	-3,71 [-4,61, -2,61]	p-valor <0,001
BOQ	5	2003-2010	0,51 [-0,09, 1,21]	13,64 [-1,71, 53,85]	p-valor <0,1
	8	2010-2017	-0,13 [-0,30, -0,004]	-9,05 [-12,88, -0,41]	p-valor <0,05
CSN	6	2003-2008	-2,74 [-5,23, -1,17]	-9,30 [-14,6, -4,81]	p-valor <0,01
PAR	14	2003-2016	-0,17 [-0,26, 0,11]	-4,10 [-5,29, -3,12]	p-valor <0,001
RPR-1	9,5	2003-06/2012	-0,38 [-1,67, 0,94]	-2,11 [-6,42, 7,79]	p-valor ≥0,1
STC	9	2006-2014	0,10 [-0,05, 0,26]	4,22 [-1,57, 14,04]	p-valor ≥0,1
UEG	8	2010-2017	-0,04 [-0,13, 0,05]	-2,04 [-6,04, 3,65]	p-valor ≥0,1

Fonte: Autoria própria (2020).

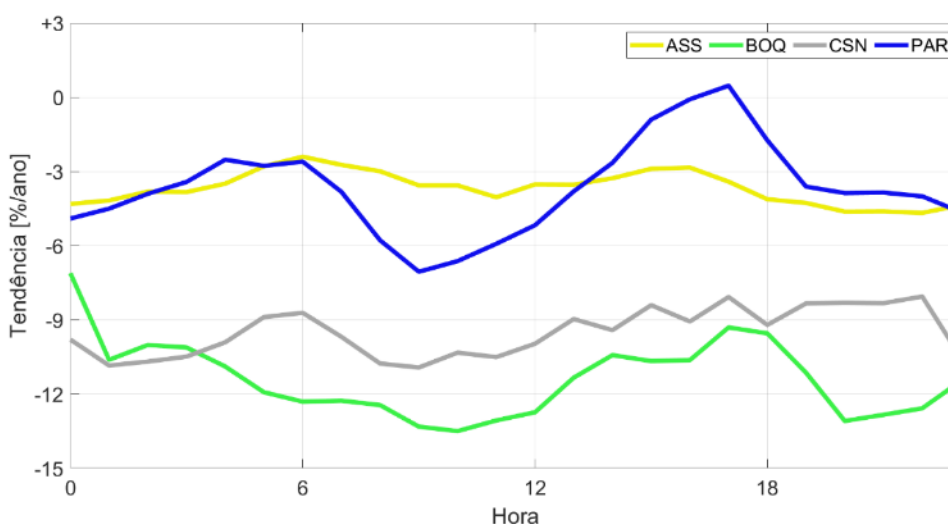
A diminuição significativa das concentrações de SO<sub>2</sub> ao longo do tempo nas estações ASS e CSN, localizadas na cidade de Araucária, podem estar relacionadas especialmente com a redução de emissões industriais, já que são as principais fontes de SO<sub>2</sub> na RMC (sem considerar a Curitiba) (Seção 4.1). Os principais processos industriais que podem ter diminuído as emissões de SO<sub>2</sub> são: i) produção de NH<sub>3</sub>, recuperação de enxofre e craqueamento catalítico, já que segundo o IAP podem gerar aproximadamente em média 3000, 1900 e 1300 t/ano de SO<sub>x</sub>, respectivamente, e ii) a regulamentação de fontes estacionárias (Seção 3.3) que estabeleceram limites máximos de emissão de SO<sub>x</sub> especificados por tipologia de fonte e a implementação de equipamentos de redução de emissões. Por exemplo, Repar, Companhia Siderúrgica Nacional e Araucária nitrogenados, umas das indústrias com maiores emissões de SO<sub>2</sub> segundo o IAP, têm equipamentos de controle de SO<sub>x</sub> como incineradores, lavadores e absorvedores de gases. Em ASS, onde há um maior período de análise de dados, a concentração média anual de SO<sub>2</sub> diminuiu 37% desde 2007 que foi o primeiro ano da implantação da normatividade para fontes fixas, até o final do período de análise (2017).

A redução estatisticamente significativa das concentrações de SO<sub>2</sub> na estação PAR foi associada às emissões veiculares, já que os veículos são a principal fonte de SO<sub>2</sub> em Curitiba (Seção 4.1). Além disso, o comportamento do ciclo diurno das concentrações médias de SO<sub>2</sub> em PAR foi associado ao padrão diurno do tráfego veicular (Seção 5.3).

A Figura 25 mostra o ciclo diurno das tendências de SO<sub>2</sub> para as estações com tendências estatisticamente significativas e anos representativos. Com relação a BOQ, no intervalo 12-17h, houve uma diminuição na tendência negativa de SO<sub>2</sub>, coincidindo com o período de aumento das concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub> como foi observado na Figura

17. Ao aumentar as concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub>, a tendência foi menos negativa nesse período do dia. O aumento das concentrações de SO<sub>2</sub> durante a tarde foi associado a emissões veiculares e a um possível transporte de massas de ar oriundas de áreas industriais com conteúdo de SO<sub>2</sub> (Seção 5.4). As estações industriais (ASS e CSN) não mostraram uma variação clara das tendências horárias das concentrações de SO<sub>2</sub>. Em PAR, o valor da tendência começou a diminuir após das 06h, até atingir o valor máximo negativo às 09h (-7,06%/hora-ano). O comportamento da tendência de SO<sub>2</sub> por hora pode ser comparado com o padrão observado das concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub> (aumento das concentrações entre 06-10h) (Figura 17). Isto pode significar que a mudança no teor de enxofre nos combustíveis gerou uma redução das concentrações de SO<sub>2</sub> em PAR, devido à associação do pico diurno de SO<sub>2</sub> às emissões veiculares, como já foi falado no ciclo diurno.

Figura 25- Variações diurnas das tendências de SO<sub>2</sub> no período 2003-2016



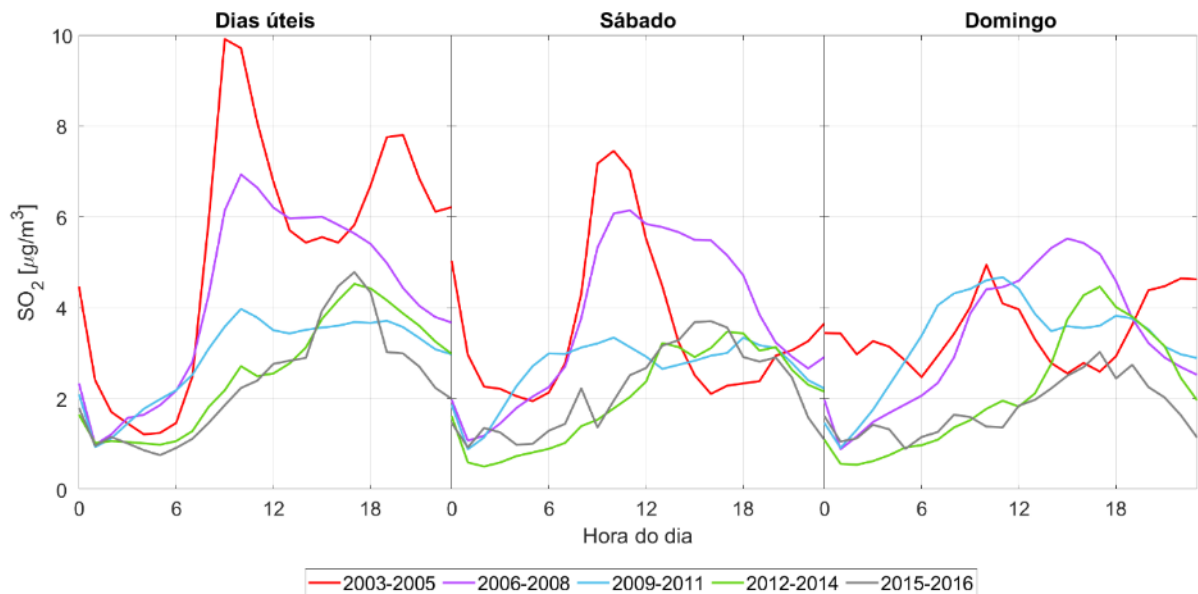
Fonte: Autoria própria, 2020.

Para avaliar a possível relação entre a mudança no teor de enxofre e a redução das concentrações de SO<sub>2</sub> em PAR foi analisada a evolução do ciclo médio diário das concentrações em PAR no período 2003-2016 (Figura 26).

Uma redução gradual dos níveis de SO<sub>2</sub> em PAR foi identificada durante o período de estudo, principalmente nos dias de semana. No período 2003-2005, os picos diurno e noturno das concentrações médias de SO<sub>2</sub> poderiam estar associados ao padrão do trânsito veicular. No entanto, esses picos foram diminuindo ao longo do tempo devido possivelmente às mudanças no teor de enxofre. Por exemplo, o teor de enxofre para o óleo diesel era de 500 ppm (S500), e para a gasolina entre 1200-1000 ppm (ANP, 2019) no ano 2003. No período 2009-2011, o diesel S500 foi substituído pelo S50 (50 ppm) nas frotas de ônibus urbanos das principais regiões

metropolitanas, e o teor de enxofre da gasolina foi mudado para 800 ppm. Isso poderia ter influenciado na diminuição das máximas concentrações horárias de  $\text{SO}_2$  em 60% com respeito ao período 2003-2005. A partir de 2012, os veículos pesados da fase 7 do PROCONVE foram abastecidos com diesel S50, que foi substituído pelo S10 (10 ppm) em 2013. Com respeito à gasolina, o teor de enxofre mudou para 50 ppm a partir de 2014. No período 2012-2014, os picos diurno e noturno foram 3,3 e 1,8 vezes menores em comparação com o período 2003-2005. No final do período de análise (2015-2016), o diesel vendido nos grandes centros urbanos para uso rodoviário era de S500 e S10.

Figura 26- Ciclo médio diário das concentrações de  $\text{SO}_2$  em PAR para anos selecionados



- Tendências das concentrações de  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_x$

Três das sete estações com informação representativa (CIC, PAR e STC) mostraram diminuição estatisticamente significativa ( $p$ -valor  $<0,05$ ) das concentrações de  $\text{NO}_2$  ao longo do tempo (Tabela 10) com um valor médio da tendência de  $-1,02 \mu\text{g m}^{-3}/\text{ano}$  ( $-4,0\%/ano$ ). A maior taxa de mudança de  $\text{NO}_2$  ( $-5,5\%/ano$ ) foi evidenciada em STC, que também teve a menor concentração média anual de  $\text{NO}_2$ . Por exemplo, a concentração média anual de  $\text{NO}_2$  na estação STC mudou de  $16,35$  a  $9,99 \mu\text{g/m}^3$  no período 2007-2016. As estações CIC e PAR (também localizadas em Curitiba) apresentaram diminuição de  $-4,0$  e  $2,5 \%/ano$ .

Tabela 10- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de NO<sub>2</sub>. Os números dentro dos colchetes definem o intervalo de confiança na inclinação (IC=95%).

Estação	Anos de análise	Período de análise	Estimativa da tendência de NO <sub>2</sub>		Significância estatística
			µg m <sup>-3</sup> /ano	%/ano	
ASS	14	2004-2017	-0,06 [-0,48, 0,33]	-0,27 [-1,98, 1,81]	p-valor ≥0,1
CIC	7	2011-2017	-1,01 [-1,48, -0,601]	-4,14 [-5,59, -2,66]	p-valor <0,001
CSN	12	2006-2017	-0,26 [-0,66, 0,19]	-0,76 [-1,82, 0,58]	p-valor ≥0,1
PAR	12	2005-2016	-0,93 [-1,41, -0,42]	-2,49 [-3,4, -1,25]	p-valor <0,001
RPR-1	8,5	2004-06/2012	-0,68 [-1,35, 0,02]	-2,10 [-3,81, 0,07]	p-valor <0,1
STC	10	2007-2016	-1,12 [-1,42, -0,81]	-5,46 [-6,25, -4,41]	p-valor <0,001
UEG	5	2007-2011	1,11 [-0,89, 3,98]	2,82 [-2,04, 12,6]	p-valor ≥0,1

Fonte: Autoria própria (2020).

Não se encontraram estudos de tendências de NO<sub>2</sub> no Brasil para comparar os resultados deste estudo. No entanto, resultados semelhantes foram observados em outros países do mundo. Jassim *et al.* (2018) evidenciaram uma redução de -0,81 µg m<sup>-3</sup>/ano na tendência de NO<sub>2</sub> em 17 estações de monitoramento em Bahrain durante sete anos usando a mesma análise estatística deste trabalho. Igualmente, Font; Fuller (2016) identificaram uma diminuição de -1,65 µg m<sup>-3</sup>/ano (-4,84%/ano) das concentrações de NO<sub>2</sub> no período 2010-2014 em Londres, Inglaterra. Essa redução foi relacionada com uma provável diminuição no fluxo de tráfego, redução das emissões primárias de NO<sub>2</sub> de carros a diesel velhos, e a introdução de programas focados a diminuir as emissões de veículos pesados.

As mesmas estações com informação representativa de NO<sub>2</sub> apresentaram diminuição estatisticamente significativa de NO<sub>x</sub> (p-valor <0,05) ao longo do tempo (Tabela 11) com um valor médio da tendência de -2,60 µg m<sup>-3</sup>/ano (-4,2%/ano). Esses resultados foram semelhantes aos encontrados por Carvalho *et al.* (2015) na RMSP, onde avaliaram a tendência de NO<sub>x</sub> em 22 estações durante 14 anos usando uma análise de regressão linear, e determinaram uma diminuição média de NO<sub>x</sub> de -1,82 µg m<sup>-3</sup>/ano.

A estação UEG registrou um aumento significativo da concentração de NO<sub>x</sub> com um nível de significância de 0,05 (Tabela 11). No entanto, o período avaliado nessa estação foi de cinco anos. Mesmo que o aumento da concentração de NO<sub>2</sub> não fosse estatisticamente significativo (Tabela 10), o acréscimo da concentração de NO sim teve significância estatística (p-valor <0,01) com uma taxa de mudança de +9,5%/ano (+4,22 µg m<sup>-3</sup>/ano). Ao avaliar um maior período de análise em UEG (2003-2017) embora todos os anos não tivessem cumprido o critério de representatividade para o cálculo da tendência, foi observado um aumento não significativo de NO<sub>x</sub> (p-valor <0,1) de 0,7%/ano (+0,58 µg m<sup>-3</sup>/ano).

Tabela 11- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de NO<sub>x</sub>. Os números dentro dos colchetes definem o intervalo de confiança na inclinação (IC=95%).

Estação	Anos de análise	Período de análise	Estimativa da tendência de NO <sub>x</sub>		Significância estatística
			µg m <sup>-3</sup> /ano	%/ano	
ASS	14	2004-2017	0,65 [-0,03, 1,37]	1,91 [-0,09, 4,81]	p-valor <0,1
CIC	7	2011-2017	-4,05 [-5,36, -2,9]	-6,02 [-7,59, -4,57]	p-valor <0,001
CSN	12	2006-2017	-0,56 [-1,11, 0,03]	-0,79 [-1,51, 0,04]	p-valor <0,1
PAR	12	2005-2016	-2,89 [-3,88, -2,01]	-3,64 [-4,45, -2,72]	p-valor <0,001
RPR-1	8,5	2004-06/2012	-0,12 [-1,55, 1,23]	-0,21 [-2,39, 2,51]	p-valor ≥0,1
STC	10	2007-2016	-0,85 [-1,32, -0,44]	-2,91 [-4,11, -1,57]	p-valor <0,001
UEG	5	2007-2011	5,03 [0,71, 10,8]	5,90 [0,72, 17,1]	p-valor <0,05

Fonte: Autoria própria (2020).

Apesar do aumento da frota de veículos (Figura 2), as concentrações médias mensais de NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> mostraram uma diminuição estatisticamente significativa na maioria das estações de monitoramento. Isso pode estar relacionado com melhoras tecnológicas do motor implementadas no PROCONVE, como os sistemas SCR (do inglês *Selective Catalytic Reduction*)<sup>8</sup> e EGR (do inglês *Exhaust Gas Recirculation*)<sup>9</sup> para caminhões pesados e ônibus, que são as principais categorias de veículos emissores de NO<sub>x</sub> (IBAMA, 2011). A tecnologia SCR foi implementada a partir de 1992 em veículos leves (fase L2), e desde 2012 em veículos pesados (fase P7), o mesmo que o EGR. Carvalho *et al.* (2015) também associaram a tendência de diminuição de NO<sub>x</sub> na RMSP principalmente ao PROCONVE.

Embora as concentrações de NO<sub>x</sub> responderam ao padrão diurno das emissões veiculares durante o período de estudo em UEG, o aumento nas concentrações de NO<sub>x</sub> e NO ao longo do tempo pode estar relacionado com emissões de áreas industriais localizadas ao noroeste e sudoeste da estação, de acordo a análise do *polar plot* das concentrações médias de NO<sub>x</sub> em UEG (Figura C3, Apêndice C). É importante destacar que as indústrias da RMC (sem ter em conta a Curitiba) são as principais fontes de NO<sub>x</sub>.

- Tendências das concentrações de O<sub>3</sub>

Três das sete estações com informação representativa (ASS, BOQ e CSN) apresentaram aumentos estatisticamente significativos (p-valor <0,05) na tendência das concentrações de O<sub>3</sub> ao longo do tempo (Tabela 12) com um valor médio de 1,08 µg m<sup>-3</sup>/ano (5,8%/ano). A estação

<sup>8</sup> O SCR é usado para oxidar o NO<sub>x</sub> usando catalisadores a base de ureia ou amônia gerando como resíduo água ou nitrogênio (LIU *et al.*, 2010).

<sup>9</sup> O EGR diminui a temperatura dentro da câmara de combustão, por tanto evita atingir a temperatura necessária para a formação de NO<sub>x</sub>.

RPR-1 foi a única que registrou uma diminuição significativa da concentração de O<sub>3</sub> (-1,92%/ano). As outras estações com mudanças significativas localizadas mesmo em Araucária (ASS e CSN) apresentaram aumento da tendência (+10,5 e +3,85%/ano, respectivamente). Por exemplo, houve um forte aumento das concentrações médias mensais de O<sub>3</sub> nas duas estações a partir do ano 2010 (Figura 27).

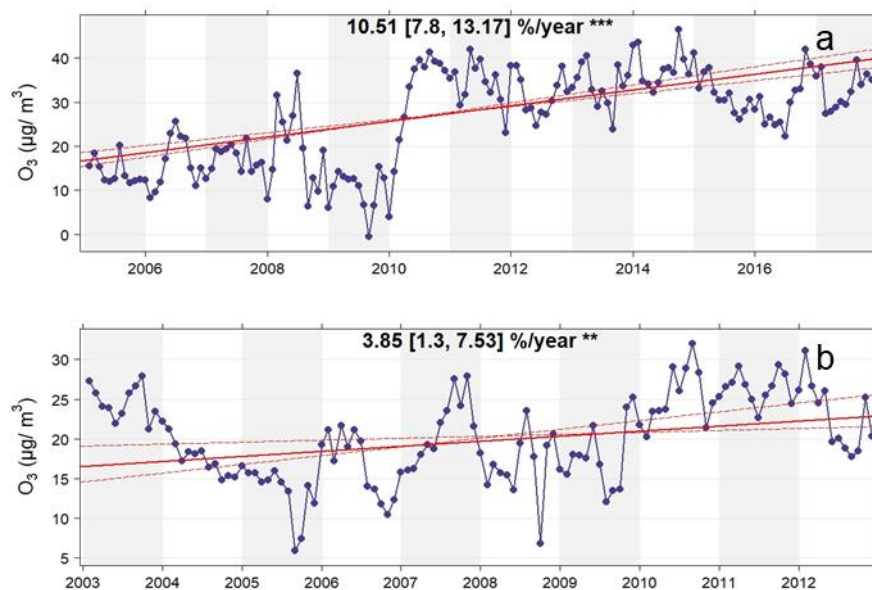
Tabela 12- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de O<sub>3</sub>. Os números dentro dos colchetes definem o intervalo de confiança na inclinação (IC=95%).

Estação	Anos de análise	Período de análise	Estimativa da tendência de O <sub>3</sub>		Significância estatística
			µg m <sup>-3</sup> /ano	%/ano	
ASS	13	2005-2017	1,78[1,47, 2,05]	10,5[7,8, 13,17]	p-valor <0,001
BOQ	5	2003-2007	0,83[0,17, 1,55]	3,15[0,59, 6,43]	p-valor <0,05
	8	2010-2017	0,05[-0,25, 0,38]	0,16[-0,81, 1,34]	p-valor ≥0,1
CSN	10	2003-2012	0,64[0,25, 1,1]	3,85[1,3, 7,53]	p-valor <0,01
PAR	14	2003-2016	0,09[-0,02, 0,23]	0,35[-0,1, 0,94]	p-valor ≥0,1
RPR-1	9,5	2003-06/2012	-0,56[-1,08, -0,11]	-1,92[-3,44, -0,40]	p-valor <0,01
STC	12	2006-2017	0,32[-0,03, 0,57]	1,05[-0,08, 1,97]	p-valor <0,1
UEG	14	2004-2017	-0,09[-0,25, 0,05]	-0,40[-1,01, 0,21]	p-valor ≥0,1

Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 27- Tendência dessazonalizada das concentrações de O<sub>3</sub> na estação ASS (a) e CSN (b).

A linha azul indica as concentrações médias mensais, a linha sólida vermelha a tendência calculada e as linhas vermelhas tracejadas o intervalo de confiança (IC=95%). O número na parte superior é a porcentagem da tendência durante o período de estudo junto com o IC (95%). \*\*\* indica a significância da tendência para o nível p <0,001 e \*\* para p <0,01.



Fonte: Autoria própria (2020).

Variações nas tendências de O<sub>3</sub> entre as estações de monitoramento foram também evidenciados por Carvalho *et al.* (2015) na RMSP no período 1996-2009. Eles identificaram um aumento na tendência de O<sub>3</sub> em cinco das onze estações de monitoramento, enquanto as outras apresentaram diminuição. O aumento de O<sub>3</sub> foi associado ao regime químico no qual a formação de O<sub>3</sub> é limitada por COV.

A variabilidade na tendência de O<sub>3</sub> está relacionada com seu comportamento não linear influenciado pelas emissões dos precursores. Por exemplo, embora o nível de concentração de NO<sub>x</sub> na RMC tenha diminuído ao longo do tempo, na maioria das estações é favorável a formação de O<sub>3</sub> em condições limitadas de COV (MONKS *et al.*, 2015). Além disso, as variações nas tendências de O<sub>3</sub> podem estar influenciadas pela meteorologia, principalmente a disponibilidade de radiação solar, ou o transporte regional de O<sub>3</sub>. Schuch *et al.* (2019) por meio de um modelo de regressão de quartiles, determinaram a relação entre as concentrações de O<sub>3</sub> com as concentrações de CO, NO, NO<sub>2</sub>, velocidade e direção do vento, radiação solar e temperatura na RMSP. Eles determinaram aumento nos níveis de O<sub>3</sub> quando: i) há diminuição das concentrações de CO em certa faixa de concentração de O<sub>3</sub>, ii) no processo fotoquímico quando há radiação UV suficiente em função das concentrações de NO<sub>x</sub> e iii) transporte de O<sub>3</sub> ou dos seus precursores das proximidades.

O aumento das concentrações de O<sub>3</sub> nas estações ASS e BOQ (2003-2007) pode estar relacionado com as concentrações de NO<sub>x</sub>, através da razão NO/NO<sub>2</sub>, como será explicado na seguinte seção. Outra causa da tendência de O<sub>3</sub> em ASS, BOQ (2003-2007) e CSN pode ser o possível aumento dos COV, devido ao acréscimo no uso de gasohol (75% gasolina + 25% anidro) e etanol hidratado. Desde 1990 a 2017, as vendas desses combustíveis aumentaram no Paraná em 32,5 e 76,2%, respectivamente (ANP, 2020). Isso é importante já que para o ano 2019, aproximadamente 83% da frota veicular em circulação na RMC usavam esses combustíveis. O etanol contribui para a formação de O<sub>3</sub> de duas maneiras: i) por emissões diretas de acetaldeído resultantes de combustão incompleta; e ii) por emissões evaporativas (NOGUEIRA *et al.*, 2017). Além disso, o transporte regional de O<sub>3</sub> também pode influenciar o aumento das concentrações de O<sub>3</sub>, como foi explicado na Seção 5.4.

- Tendências da razão NO/NO<sub>2</sub>

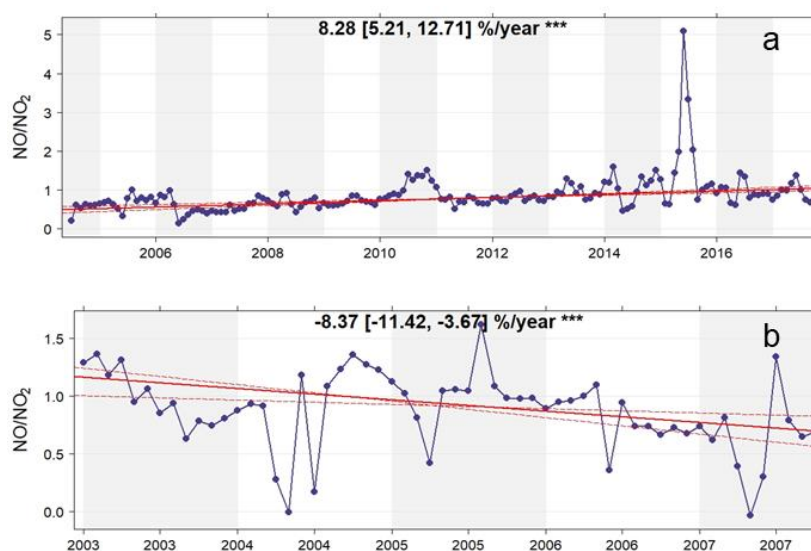
Na estação ASS, observou-se um aumento significativo (p-valor <0,001) da relação NO/NO<sub>2</sub> de +8,28%/ano (Figura 28a). A relação de NO/NO<sub>2</sub> aumentou 0,46%/ano em CSN, mas não significativamente (p-valor ≥0,1). Isso quer dizer que a mudança das concentrações de NO<sub>x</sub> não aumentaram as concentrações de O<sub>3</sub> em ASS, já que o aumento significativo do NO



de +5,6%/ano ( $p$ -valor  $<0,001$ ), e a diminuição não significativa do  $\text{NO}_2$  de -0,27%/ano (Tabela 10), influenciaram a dissociação e a redução da produção de  $\text{O}_3$ , respectivamente. Porém, outros fatores poderiam explicar esse comportamento como o aumento da radiação solar, a concentração de COV (não discutido aqui devido à falta de dados) o transporte regional de  $\text{O}_3$ . Pelo contrário, o aumento significativo de  $\text{O}_3$  na estação BOQ no período 2003-2007 poderia ser explicado pela forte redução da relação de  $\text{NO}/\text{NO}_2$  (-8,37%/ano) (Figura 28b), já que se a relação  $\text{NO}/\text{NO}_2$  diminui, as concentrações de  $\text{O}_3$  aumentam. No entanto, é importante salientar o curto período de análise desses poluentes (cinco anos). Resultados semelhantes foram encontrados por Melkonyan; Kuttler (2012) na Renânia do Norte-Vestfália, Alemanha, onde avaliaram a tendência de  $\text{NO}/\text{NO}_2$  para explicar a mudança do  $\text{O}_3$  durante 26 anos em três estações de monitoramento. Eles identificaram uma semelhança entre a diminuição da concentração de  $\text{O}_3$  e o aumento da relação  $\text{NO}/\text{NO}_2$  durante o período de estudo.

Não foi possível avaliar a relação entre  $\text{NO}/\text{NO}_2$  e o aumento de  $\text{O}_3$  na estação CSN devido à diferença nos períodos de análise dos poluentes.

Figura 28- Tendência dessazonalizada da relação  $\text{NO}/\text{NO}_2$  na estação ASS (a) e BOQ (b, período 2003-2007). A linha azul mostra as concentrações médias mensais, a linha sólida vermelha mostra a tendência calculada e as linhas vermelhas tracejadas mostram o intervalo de confiança (IC=95%). O número na parte superior é a porcentagem da tendência durante o período de estudo junto com o IC (95%). \*\*\* indica a significância da tendência para o nível  $p <0,001$ .



Fonte: Autoria própria (2020).

- Tendências das concentrações de CO

As quatro estações com informação representativa de CO (BOQ, PAR, RPR-1 e UEG) apresentaram diminuição estatisticamente significativa ( $p$ -valor  $<0,05$ ) das concentrações ao

longo do tempo (Tabela 13) com um valor médio da tendência de  $-0,04 \text{ mg m}^{-3}/\text{ano}$  ( $-7,7\%/ano$ ). A estação BOQ teve redução não significativa no período 2003-2007, mas de 2010-2017 teve tendência significativa de  $-6,7 \%/ano$ . A maior taxa de mudança de CO ( $-9,0\%/ano$ ) foi evidenciada na estação RPR-1, seguida pela estação PAR ( $-8,5\%/ano$ ) e UEG ( $-6,8\%/ano$ ).

Tabela 13- Tendências das concentrações médias mensais dessazonalizadas de CO. Os números dentro dos colchetes definem o intervalo de confiança na inclinação (IC=95%).

Estação	Anos de análise	Período de análise	Estimativa da tendência de CO		Significância estatística
			$\text{mg m}^{-3}/\text{ano}$	$\%/ano$	
BOQ	5	2003-2007	$-0,01[-0,05, 0,035]$	$-2,32[-8,69, 9,08]$	p-valor $\geq 0,1$
	8	2010-2017	$-0,03[-0,04, -0,03]$	$-6,67[-8,0 -5,74]$	p-valor $< 0,001$
PAR	6	2011-2016	$-0,04[-0,05, -0,03]$	$-8,52[-9,4, -7,22]$	p-valor $< 0,001$
RPR-1	8,5	2003-06/2012	$-0,10[-0,13, -0,06]$	$-8,99[-10,14, -7,44]$	p-valor $< 0,001$
UEG	6	2012-2017	$-0,04[-0,05, -0,03]$	$-6,79[-8,85, -5,14]$	p-valor $< 0,001$

Fonte: Autoria própria (2020).

Diferentes estudos (e.g. CARVALHO *et al.*, 2015; PÉREZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2016; LYU *et al.*, 2017; GOIS *et al.*, 2017; VU *et al.*, 2019; TORBATIAN *et al.*, 2020) relataram uma redução das concentrações de CO ao longo do tempo em distintas partes do mundo. Por exemplo, Carvalho *et al.* (2015) e Pérez-Martínez *et al.* (2015) observaram uma diminuição de CO na RMSP em 1996-2009 de  $-0,10$  e  $-0,06 \text{ mg m}^{-3}/\text{ano}$ , respectivamente. Por outro lado, Ribeiro *et al.* (2016) identificaram tendências negativas de CO ( $-3,6$  e  $-8,4\%/ano$ ) em 13 das 16 estações de monitoramento avaliadas na RMSP em 1996-2013, que associaram à implementação do PROCONVE na RMSP.

A diminuição estatisticamente significativa das concentrações médias mensais de CO podem estar relacionadas à implementação do PROCONVE e PROMOT, apesar do aumento da frota de veículos leves e motocicletas (Figura 2), que são os principais emissores de CO (IBAMA, 2011; IAP, 2013). Por exemplo, as primeiras fases do PROCONVE (L1 e L2) implementaram tecnologias que permitiram a redução das emissões de CO como a adequação de catalisadores, uso de injeção eletrônica de combustível e módulo de controle eletrônico. Segundo o IBAMA (2016), a emissão média de CO de um veículo leve, era de  $54 \text{ g/km}$  em 1986 (antes da execução do PROCONVE) e diminuiu para aproximadamente  $0,4 \text{ g/km}$  em 2016. Quanto às motocicletas, uma redução das emissões de CO de aproximadamente 50% de 2003-2009 foi relacionada à entrada em vigor das primeiras fases do PROMOT (M1 e M2) (MMA, 2011). Isso pode estar relacionado à diminuição no fator de emissão do CO de 67-85 % de 2003-2009 (Tabela 4).

A diminuição das concentrações de CO pode também ser causada pela regulamentação das fontes fixas, já que houve uma alta probabilidade (>80%) de que concentrações de CO a altas velocidades do vento fossem oriundas de áreas industriais (ver Seção 5.4).

- Tendências das concentrações de MP<sub>10</sub>

Quatro das cinco estações com informação representativa de MP<sub>10</sub> (BOQ, CSN, PAR e UEG) registraram uma forte diminuição significativa das concentrações ao longo do tempo (Tabela 14), com um valor médio de -1,72 µg m<sup>-3</sup>/ano (-5,5%/ano). A maior taxa de mudança de MP<sub>10</sub> (-10,8%/ano) foi evidenciada na estação BOQ, uma das estações com menor concentração média anual de MP<sub>10</sub>.

Tabela 14- Tendência das concentrações médias mensais dessazonalizadas de MP<sub>10</sub>. Os números dentro dos colchetes definem o intervalo de confiança na inclinação (IC=95%).

Estação	Anos de análise	Período de análise	Estimativa da tendência de MP <sub>10</sub>		Significância estatística
			µg m <sup>-3</sup> /ano	%/ano	
BOQ	8	2010-2017	-2,98[-3,42, -2,58]	-10,77[-11,4, -9,97]	p-valor <0,001
CSN	10	2003-2012	-1,13[-1,69, -0,515]	-3,16[-4,24, -1,57]	p-valor <0,001
PAR	13	2004-2016	-0,72[-0,92, -0,55]	-3,30[-3,95, -2,72]	p-valor <0,001
RPR-1	8,5	2004-06/2012	-0,39[-1,12, 0,22]	-1,22[-3,20, 0,76]	p-valor ≥0,1
UEG	13	2005-2017	-2,04[-2,44, -1,72]	-4,81[-5,32, -4,23]	p-valor <0,001

Fonte: Autoria própria (2020).

Esses resultados estão de acordo com outros estudos realizados no Brasil (*e.g.* CARVALHO *et al.*, 2015; PÉREZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015) e em outras cidades do mundo (*e.g.* BIGI; GHERMANDI, 2014; ANCELET *et al.*, 2015; CERRO *et al.*, 2015; GRANGE *et al.*, 2018; VU *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2019; FENECH; AQUILINA, 2020). Por exemplo, Carvalho *et al.* (2015) e Pérez-Martínez *et al.* (2015) observaram uma diminuição de MP<sub>10</sub> na RMSP de -1,97 (1996-2009) e -1,08 (2000-2013) µg m<sup>-3</sup>/ano, respectivamente. Eles associaram a redução das concentrações de MP<sub>10</sub> à mudança nos fatores de emissão dos veículos leves e pesados e as novas tecnologias (*e.g.* uso de filtros de partículas para veículos pesados) implementadas no PROCONVE. Além disso, Pérez-Martínez *et al.* (2015) também identificaram uma diminuição nas emissões de MP<sub>10</sub> de 87% (-6,2%/ano) oriundas de veículos pesados ao longo do período de 2000-2013 na RMSP.

O PROCONVE permitiu a diminuição das emissões veiculares principalmente de veículos pesados do ciclo diesel (Tabela 3), em especial ao transporte de carga, que são a principal categoria de veículos emissores de MP<sub>10</sub> (MMA, 2011), embora a frota de veículos

pesados tenha aumentado nos anos seguintes a sua implementação. Por exemplo, os caminhões e ônibus apresentaram um aumento aproximado de 46% na RMC de dezembro de 2003 a setembro de 2020 (Figura 2). No entanto, um maior controle ou regulamentação mais restritiva às fontes fixas pode ser a causa principal da redução das emissões de MP<sub>10</sub>, já que as indústrias são as principais fontes de emissão de MP<sub>10</sub> tanto em Curitiba como nos outros municípios da região metropolitana (IAP, 2013). Os principais processos industriais que geram MP são a produção de NH<sub>3</sub>, o craqueamento catalítico e a indústria de celulose com emissões aproximadas de MP de 700, 562 e 241 t/ano, respectivamente (IAP, 2013). Por exemplo, Repar a maior indústria geradora de MP, segundo as bases de dados do IAP, tem equipamentos para a remoção de MP como filtros mangas, precipitadores eletrostáticos e multiciclones.

## 5.6 Ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar

Os poluentes SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e MP<sub>10</sub> apresentaram ultrapassagens dos padrões de qualidade do ar durante o período de estudo. Os padrões para SO<sub>2</sub> e MP<sub>10</sub> tanto anual quanto diário foram excedidos nas estações com influência principalmente de emissões industriais (CSN e RPR). O padrão de horário de O<sub>3</sub> foi excedido em todas as estações de monitoramento, mas, o padrão de 8 horas se excedeu em ASS, BOQ, CIC e STC. O padrão anual de NO<sub>2</sub> não foi ultrapassado, mas o horário foi excedido em sete das oito estações. Todas as estações com dados disponíveis de MP<sub>10</sub> ultrapassaram o padrão de 24 horas. O CO não apresentou ultrapassagens dos padrões.

A seguir, as concentrações de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e MP<sub>10</sub> são comparadas detalhadamente com os dois padrões de qualidade do ar do Brasil (Resolução CONAMA N° 3/1990 e 491/2018) e as diretrizes da OMS.

- Dióxido de enxofre

As duas estações com maior influência de emissões industriais (CSN e RPR) apresentaram concentrações anuais acima do novo padrão de SO<sub>2</sub> (40 µg/m<sup>3</sup>). As ultrapassagens em CSN aconteceram em três anos (2004, 2005 e 2013), e para RPR-1 no ano de 2005. CSN e RPR também ultrapassaram os dois padrões diários. O novo padrão horário de SO<sub>2</sub> (125 µg/m<sup>3</sup>) foi ultrapassado 14 (CSN) e 9 (RPR-1) vezes a mais durante o período de estudo, quando comparado com as ultrapassagens do padrão antigo (365 µg/m<sup>3</sup>). Em CSN, a ultrapassagem do padrão diário diminuiu 82% (antigo) e 55% (novo) a partir de 2007, quando entrou em vigor a regulamentação das emissões de fontes fixas. Em RPR, a redução das ultrapassagens esteve

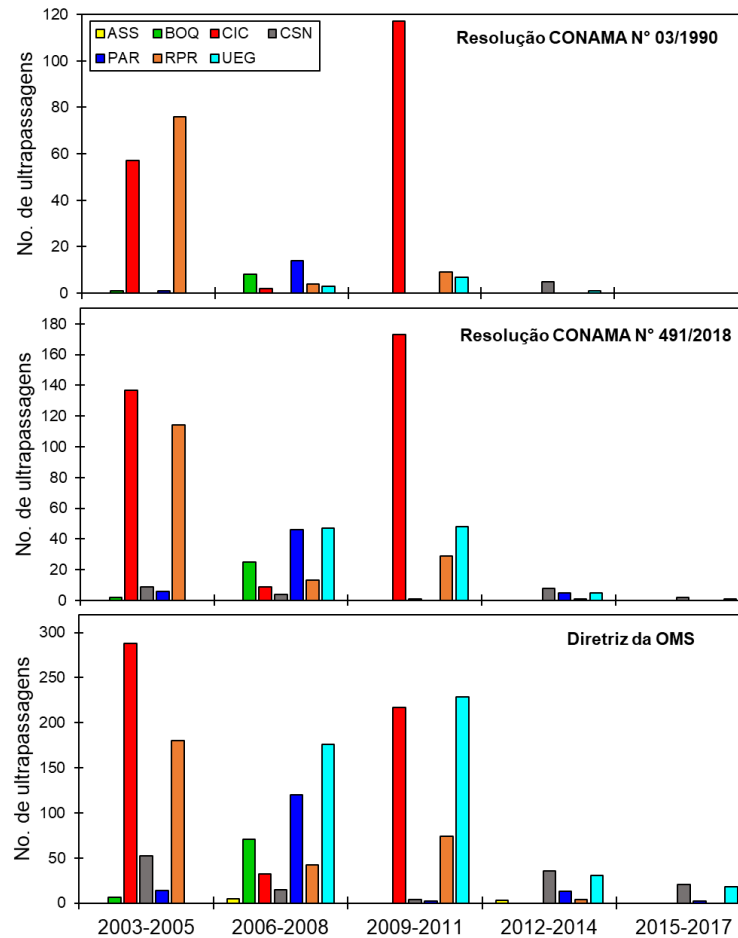
relacionada à mudança da estação que ocorreu em 2012, e coincide com uma forte diminuição da frequência de ultrapassagem do padrão diário.

Todas as estações excederam o valor diário recomendado pela OMS ( $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) durante o período de estudo, mas as ultrapassagens diminuíram 72-100% de 2003 a 2017.

- Dióxido de nitrogênio

Nenhuma das estações apresentou ultrapassagem do padrão anual de  $\text{NO}_2$ . No entanto, as estações CIC, CSN e UEG excederam o valor anual recomendado pela OMS ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ); uma vez para CIC em 2004, e três vezes em CSN e UEG nos períodos (2004-2012) e (2007-2010), respectivamente.

Os padrões horários de  $\text{NO}_2$  foram ultrapassados para os padrões horários ( $320$  e  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e a diretriz da OMS ( $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em quase todas as estações, com exceção de STC. CIC (especialmente em 2011), RPR-1 e UEG (Figura 29) foram as estações com mais ultrapassagens horárias. Semelhante ao observado com as concentrações de  $\text{SO}_2$ , houve uma forte redução das ultrapassagens de  $\text{NO}_2$  em RPR quando a estação for mudada. Em UEG, foi observada a maior diferença de ultrapassagens comparando os três padrões, já que o novo padrão horário de  $\text{NO}_2$  e a diretriz da OMS foram ultrapassados 9 e 41 vezes a mais que o padrão antigo durante o período de estudo. No geral, foi observada uma redução na ultrapassagem do padrão horário de  $\text{NO}_2$  na maioria das estações a partir de 2012, que poderia estar relacionada com a implementação da fase P7 do PROCONVE (Seção 5.5). No entanto, UEG e CSN mostraram ultrapassagens do padrão horário de  $\text{NO}_2$  da Resolução CONAMA N° 491/2018 e a diretriz da OMS em 2015-2017 (Figura 29).

Figura 29- Quantidade de ultrapassagens do padrão horário de NO<sub>2</sub>.

Fonte: Autoria própria (2020).

- Ozônio

As estações que excederam o novo padrão de 8 horas de O<sub>3</sub> (140 µg/m<sup>3</sup>) foram ASS (14), BOQ (1), CIC (115) e STC (3). As ultrapassagens em ASS, BOQ e STC foram observadas na primavera (setembro e novembro), período caracterizado por maiores concentrações de ozônio (Seção 5.2). Porém, ASS também apresentou ultrapassagens no verão (fevereiro) em 2014. Todas as ultrapassagens em CIC aconteceram entre 8 e 22 junho de 2011, ano que coincide com as ultrapassagens de NO<sub>2</sub> como foi mencionado anteriormente. Possivelmente, o aumento de NO<sub>2</sub> gerou o aumento de O<sub>3</sub> em 2011.

O padrão horário estipulado na antiga regulamentação (160 µg/m<sup>3</sup>) foi excedido em todas as estações, mas não foi possível identificar um padrão claro de aumento ou diminuição das ultrapassagens de O<sub>3</sub> ao longo do período de estudo. As estações com maior quantidade de ultrapassagens foram ASS (53 vezes) e CIC (97 vezes) no período 2003-2017. ASS foi a estação com maior tendência em acréscimo de O<sub>3</sub> (Seção 5.5), isso significa maiores possibilidades de exceder o padrão horário de O<sub>3</sub>. Por exemplo, 11 dos 15 anos avaliados neste estudo mostraram

ultrapassagens do padrão nesta estação. Além disso, foi a única estação que apresentou ultrapassagem no último ano do estudo (2017).

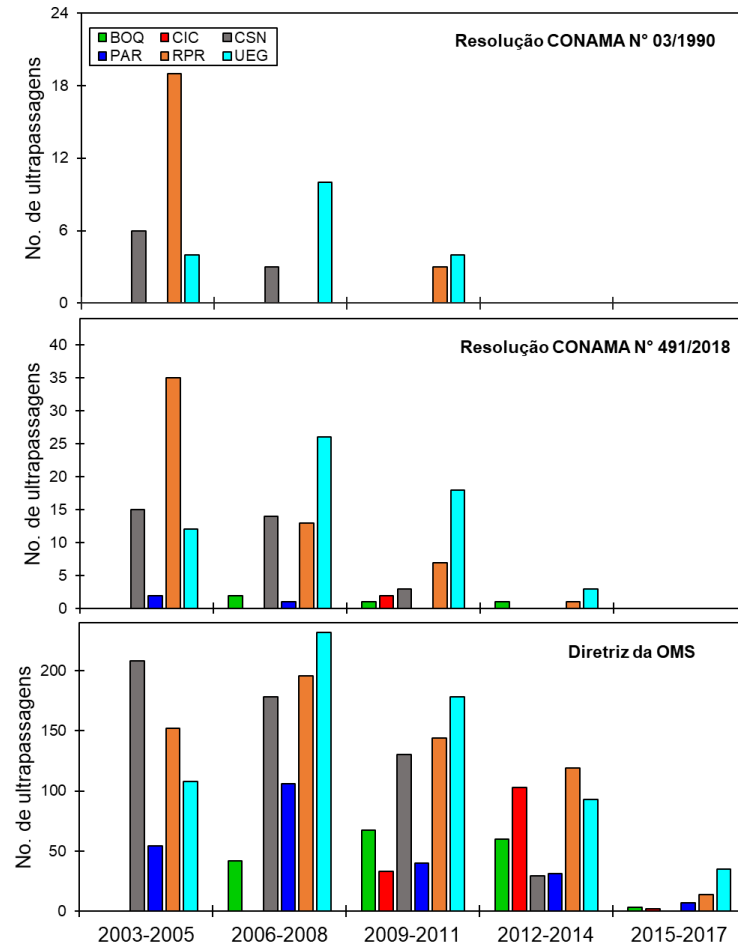
O padrão de 8 horas de  $O_3$  da diretriz da OMS foi excedido em todas as estações de monitoramento. Porém, o número de ultrapassagens na RMC não apresentou uma tendência clara ao longo do período de estudo.

- Material particulado

O novo padrão anual de  $MP_{10}$  ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) foi excedido em CSN, RPR e UEG, que são as três estações com maior influência de emissões industriais. As ultrapassagens aconteceram em 2003 para CSN, 2004 para RPR (também foi excedido o padrão antigo de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), e 2006-2007 para UEG. Todas as estações ultrapassaram o novo padrão diário de  $MP_{10}$  ( $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), e três estações (CSN, RPR e UEG) excederam também o antigo padrão diário ( $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Figura 30). O novo padrão diário foi excedido em média 3,1 vezes a mais que o antigo padrão em CSN, RPR e UEG. Houve uma redução da quantidade de ultrapassagens para os dois padrões ao longo do tempo. Semelhante ao  $SO_2$ , a diminuição na quantidade de ultrapassagens pode estar relacionada à introdução da regulamentação de fontes fixas, já que as indústrias são importantes emissoras de  $MP_{10}$ . No geral, as ultrapassagens do padrão diário antigo e novo diminuíram de 68% a 16% em todas as estações após de 2007 (ano de referência devido à regulamentação). A partir de 2015, nenhum dos padrões diários foram excedidos.

Todas as estações ultrapassaram o limite anual de  $MP_{10}$  ( $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) recomendado pela OMS, mas houve uma diminuição das ultrapassagens ao longo do período de estudo. O mesmo aconteceu com o padrão diário de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Figura 30).

Figura 30- Quantidade de ultrapassagens do padrão diário de MP<sub>10</sub>.



Fonte: Autoria própria (2020).



## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho caracterizou a qualidade do ar na RMC a partir de medições de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO e MP<sub>10</sub> em oito estações de monitoramento no período 2003-2017. Os padrões da concentração dos poluentes variaram segundo a localização das estações de monitoramento, os períodos de análise (dia, estação do ano) e as variáveis meteorológicas.

A classificação previa realizada pelo IAP das estações de monitoramento segundo o tipo de área de impacto permitiu estabelecer quais são as principais fontes de emissão que influenciam as concentrações. No entanto, as estações ASS e CSN precisam ser reclassificadas de acordo com os resultados obtidos neste estudo. ASS não mostrou muita influência das emissões industriais em comparação às outras estações de Araucária, já que apresentou baixas concentrações de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, poluentes associados a emissões industriais nessa área. CSN, apesar de estar localizada em uma área industrial, está influenciada por emissões veiculares que geram altas concentrações de NO<sub>x</sub>.

A análise do comportamento sazonal revelou que NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO e MP<sub>10</sub> apresentaram concentrações mais elevadas no inverno -devido principalmente à dificuldade na dispersão dos poluentes atmosféricos, e à variabilidade nas fontes de emissão (e.g. queima de lenha para aquecimento e diminuição na eficiência do motor e sistemas de controle dos escapamentos dos veículos)- e mínimas no verão. O O<sub>3</sub> mostrou maiores concentrações médias na primavera, associadas ao transporte de massas de ar com poluentes oriundos de queimadas, e nenhum padrão sazonal foi observado para o SO<sub>2</sub>.

No geral, os ciclos diurnos da concentração dos poluentes foram semelhantes em todas as estações de monitoramento para os poluentes analisados, exceto para o SO<sub>2</sub>. Um forte padrão associado às emissões do tráfego rodoviário foi encontrado para NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e CO, com maiores concentrações medianas nos horários de pico, especialmente nos dias de semana. As maiores concentrações horárias de O<sub>3</sub> aconteceram à tarde (14-15h) em resposta à disponibilidade de radiação, e ao comportamento das emissões de NO<sub>x</sub> e dos outros precursores. Foi observado um máximo secundário de O<sub>3</sub> na madrugada, possivelmente associado ao transporte regional de O<sub>3</sub>. O ciclo diurno de MP<sub>10</sub> geralmente mostrou níveis mais altos durante a noite para todos os dias, associados à dinâmica da camada de mistura em conjunto com possíveis processos de ressuspensão.

O CBPF se mostrou como uma ferramenta útil para determinar possíveis fontes de emissão, de acordo à velocidade e direção do vento. Em geral para todos os poluentes, as baixas e medianas concentrações ( $\leq$  percentil 50) mostram maior frequência em comparação às altas

concentrações ( $\geq$  percentil 75) na maioria de estações. Além disso, ao aumentar o percentil, as concentrações dos poluentes apresentaram menor variação relacionada à velocidade e direção do vento.

No geral, uma diminuição estatisticamente significativa da concentração dessazonalizada dos poluentes analisados (exceto o  $O_3$ ) foi observada na RMC na maioria das estações de monitoramento. Os resultados da análise de tendências se ajustaram bem à implementação de programas de controle e redução de emissões atmosféricas como o PROCONVE, PROMOT e a regulamentação de fontes fixas. O aumento significativo de  $O_3$  foi relacionado à diminuição das concentrações de  $NO_x$ , ao possível aumento dos COV pelo acréscimo do consumo de gasolina C e etanol ao longo do tempo, e ao transporte regional de  $O_3$ . As lacunas de informação dificultaram a comparação dos resultados entre estações de monitoramento devido aos diferentes períodos de análise.

Os padrões de qualidade do ar de todos os poluentes foram excedidos (com exceção do CO) durante o período 2003-2017. O número de ultrapassagens aumentou quando foi considerado o padrão mais exigente (Resolução CONAMA nº 491/2018) em relação ao antigo (Resolução CONAMA nº 3/1990). As frequências de ultrapassagem dos padrões diminuiram ao longo do tempo para a maioria dos poluentes e estações de monitoramento, porém ainda são superiores aos valores recomendados pela OMS.

## 7. RECOMENDAÇÕES

As seguintes recomendações são propostas para melhorar a caracterização da qualidade do ar na RMC e estudo de tendências ao longo prazo:

- a) Eliminar a contribuição das variáveis meteorológicas sobre a variabilidade das concentrações para avaliar a eficácia dos programas de redução de emissões atmosféricas. Porém, essa tarefa é desafiadora para o conjunto de dados da RMC pelas lacunas de informação observadas.
- b) Usar uma modelagem de multiescala para estimar as concentrações de COV na RMC e analisar a sua relação com o aumento das concentrações de O<sub>3</sub> a longo do tempo na RMC.
- c) Estudar a influência das variáveis meteorológicas sobre as concentrações dos poluentes para entender a variação sazonal da concentração de poluentes, por exemplo, através da análise correlação linear das séries temporais.
- d) Reclassificar as estações de monitoramento da RMC de acordo com o impacto das suas principais fontes de emissão, já que em alguns casos não correspondem aos resultados obtidos neste trabalho.
- e) Os dados das variáveis meteorológicas medidas nas estações de monitoramento poderiam ser comparados com os dados da estação do INMET (usados neste estudo) para avaliar a representatividade dessas medições locais no contexto do transporte regional, e identificar a variabilidade espacial das medições meteorológicas na região de estudo.
- f) Para aprimorar a análise dos ciclos diurnos, deveriam ser incluídas medições horárias de trânsito veicular por categoria de veículo nas vias próximas às estações de monitoramento, especialmente em aquelas estações altamente influenciadas pelo trânsito rodoviário. Além disso, inserir informação das principais indústrias emissoras como horários dos processos produtivos e consumo de combustível ao longo do dia.
- g) Aprofundar no estudo do possível transporte regional de O<sub>3</sub> na RMC com ajuda da análise de trajetórias e a ferramenta PSCF (do inglês *potencial source contribution function*) disponível no pacote *Openair*.

## REFERÊNCIAS

- ABDUL, N. D.; TALIB, M.; et al. The long-term assessment of air quality on an island in Malaysia. **Heliyon**, v. 4, p. 1–33, 2018.
- ACKERMAN, A. .; TOON, O. B.; et al. Reduction of tropical cloudiness by soot. **Science**, v. 288, p. 1042–1048, 2000.
- ANCELET, T.; DAVY, P. K.; et al. Particulate matter sources and long-term trends in a small New Zealand city. **Atmospheric Pollution Research**, v. 6, p. 1105–1112, 2015.
- ANDRADE, M. DE F.; FORNARO, A.; et al. Ozone sounding in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil: Wet and dry season campaigns of 2006. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 627–640, 2012.
- ANDRADE, M. DE F.; PEREZ-MARTINEZ, P.; et al. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66–82, 2017.
- ANDREÃO, W. L.; ALBUQUERQUE, T. T. A.; et al. Excess deaths associated with fine particulate matter in Brazilian cities. **Atmospheric Environment**, v. 194, p. 71–81, 2018.
- ANP. **Vendas de derivados de petróleo e biocombustíveis**. 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-abertos-anp/vendas-derivados-petroleo-biocombustiveis>. Acesso em: dezembro 2020.
- ANTTILA, P.; TUOVINEN, J. Trends of primary and secondary pollutant concentrations in Finland in 1994 – 2007. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 30–41, 2010.
- ATKINSON, C. M.; MILLER, J. A.; et al. Quantifying the ozone “weekend effect” at various locations in Phoenix , Arizona. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. x, p. 7644–7658, 2006.
- AVNERY, S.; MAUZERALL, D. L.; et al. Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 1. Year 2000 crop production losses and economic damage. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 13, p. 2284–2296, 2011.
- BALTENSPERGER, U.; WEINGARTNER, E.; et al. Dynamic mass and surface area measurements. In: P. Kulkarni; P. A. Baron; et al. (Orgs.); **Aerosol measurement**. 3<sup>o</sup> ed, p.387–419, 2011. Willey.
- BARZEGHAR, V.; SARBAKHS, P.; et al. Long-term trend of ambient air PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and O<sub>3</sub> and their health effects in Tabriz city, Iran, during 2006 – 2017. **Sustainable Cities and Society**, v. 54, p. 1–12, 2020.
- BIGI, A.; GHERMANDI, G. Long-term trend and variability of atmospheric PM<sub>10</sub> concentration in the Po Valley. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, p. 4895–4907, 2014.

BLOCK, M.; ELDER, A.; et al. The outdoor air pollution and brain health workshop. **NeuroToxicology**, v. 33, n. 5, p. 972–984, 2012.

BONAZZA, A.; MESSINA, P.; et al. Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 6, p. 2039–2050, 2009.

BONINGARI, T.; SMIRNIOTIS, P. G. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO<sub>x</sub> abatement. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 13, p. 133–141, 2016.

BOZKURT, Z.; ÖZDEN, Ö.; et al. Atmospheric concentrations of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, ozone and VOCs in Düzce, Turkey using passive air samplers: Sources, spatial and seasonal variations and health risk estimation. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, p. 1146–1156, 2018.

BRAVO, M. A.; SON, J.; et al. Air pollution and mortality in São Paulo, Brazil: Effects of multiple pollutants and analysis of susceptible populations. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 26, n. 2, p. 150–161, 2016.

BRIGGS, D. Environmental pollution and the global burden of disease. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 1–24, 2003.

BROOK, R. D.; RAJAGOPALAN, S.; et al. Particulate matter air pollution and cardiovascular disease an update to the scientific statement from the american heart association. **Circulation** 2010, 2010.

BRT DATA. BRT Curitiba. 2019. Disponível em:  
[https://brtdata.org/location/latin\\_america/brazil/curitiba](https://brtdata.org/location/latin_america/brazil/curitiba). Acesso em: outubro 2020.

BURNS, D. A.; FENN, M. E.; et al. **National acid precipitation assessment program report to congress 2011: An integrated assessment**. 2011. Disponível em:  
[https://obamawhitehouse.archives.gov/sites/default/files/microsites/ostp/2011\\_napap\\_508.pdf](https://obamawhitehouse.archives.gov/sites/default/files/microsites/ostp/2011_napap_508.pdf). Acesso em: outubro 2020.

CARSLAW, D. The Openair manual, 2015.

CARSLAW, D. C.; ROPKINS, K. Openair-An R package for air quality data analysis. **Environmental Modelling and Software**, v. 27–28, p. 52–61, 2012.

CARVALHO, V. S. B.; FREITAS, E. D.; et al. Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental Science and Policy**, v. 47, p. 68–79, 2015.

CASTELHANO, F. J. Tropospheric Ozone and climate change: Introductory evidences in Curitiba/ PR. **Revista de Geografia- PPGeo- UFJF**, v. 8, n. 2, p. 35–43, 2018.

CASTELHANO, F. J. Sulfur dioxide: Behaviour and trends at the industrial city of Araucaria/Brazil. **Journal of Air Pollution and Health**, v. 4, n. 4, p. 227–240, 2019.

CERRO, J.; CERDÁ, V.; et al. Trends of air pollution in the Western Mediterranean Basin from a 13- year database : A research considering regional, suburban and urban environments in Mallorca (Balearic Islands ). **Atmospheric Environment**, v. 103, p. 138–146, 2015.

CETESB. **Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo- 2018**. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2019/07/Relatório-de-Qualidade-do-Ar-2018.pdf>. Acesso em: outubro 2020.

CHEN, R.; HUANG, W.; et al. Short-term exposure to sulfur dioxide and daily mortality in 17 Chinese cities : The China air pollution and health effects study (CAPES). **Environmental Research**, v. 118, p. 101–106, 2012.

CHEN, Y.; SCHLEICHER, N.; et al. Long-term variation of black carbon and PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China with respect to meteorological conditions and governmental measures. **Environmental Pollution**, v. 212, p. 269–278, 2016.

CHO, C. P.; KWON, O. S.; et al. Effects of the sulfur content of liquefied petroleum gas on regulated and unregulated emissions from liquefied petroleum gas vehicle. **FUEL**, v. 137, p. 328–334, 2014.

CRUTZEN, P. J.; ZIMMERMANN, P. H. The changing photochemistry of the troposphere. **Tellus A : Dynamic Meteorology and Oceanography**, v. 43, p. 136–151, 1991.

DARDIOTIS, C.; MARTINI, G.; et al. Low-temperature cold-start gaseous emissions of late technology passenger cars. **Applied Energy**, v. 111, p. 468–478, 2013.

DAVULIENE, L.; SAKALYS, J.; et al. Long-term black carbon variation in the South-Eastern Baltic Region in 2008 – 2015. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, p. 123–133, 2019.

DECARLO, P. F.; SLOWIK, J. G.; et al. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. **Aerosol Science and Technology**, v. 38, p. 1185–1205, 2004.

DENATRAN. **Frota de Veículos no Brasil 2020**. 2020. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/estatistica/237-frota-veiculos>. Acesso em: outubro 2020.

DENATRANPR. **Frota por tipo de veículo e município**. 2020. Disponível em: <http://www.detran.pr.gov.br/Pagina/Estatisticas-de-transito>. Acesso em: outubro 2020.

EMAMI, F.; MASIOL, M.; et al. Air pollution at Rochester, NY: Long-term trends and multivariate analysis of upwind SO<sub>2</sub> source impacts. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 1506–1515, 2018.

EPA. **Air Quality Criteria for Particulate Matter (volume I of III)**. 2001. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=20008MAJ.TXT>. Acesso em: outubro 2020.

EPA. **Air quality management process cycle**. 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/air-quality-management-process/air-quality-management-process-cycle>. Acesso em: novembro 2020.

EPA. **Nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) pollution**. 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/no2-pollution/basic-information-about-no2#Effects>. Acesso em: novembro 2020.

EPA. **Sulfur dioxide basics**. 2020. Disponível em: [https://www.epa.gov/so2-pollution/sulfur-dioxide-basics#what is SO<sub>2</sub>](https://www.epa.gov/so2-pollution/sulfur-dioxide-basics#what is SO2). Acesso em: novembro 2020.

ETC/ACM. **AirBase: a valuable tool in air quality assessments at a European and local level**. 2012.

FAN, Y.; DING, X.; et al. Characteristics of urban air pollution in different regions of China between 2015 and 2019. **Building and Environment**, v. 180, p. 1–17, 2020.

FENECH, S.; AQUILINA, N. J. Trends in ambient ozone, nitrogen dioxide, and particulate matter concentrations over the Maltese Islands and the corresponding health impacts. **Science of the Total Environment**, v. 700, p. 134527, 2020.

FENGER, J.; TJELL, J. C. **Air Pollution- from a local to a global perspective**. 1<sup>o</sup> ed. Denmark, 2009.

FREITAS, C. U. DE; PONCE DE LEON, A.; et al. Air pollution and its impacts on health in Vitoria, Espirito Santo, Brazil. **Revista de Saúde Pública**, v. 50, n. 4, p. 1–9, 2016.

FUJITA, E. M.; STOCKWELL, W. R.; et al. Evolution of the Magnitude and Spatial Extent of the Weekend Ozone Effect in California's South Coast Air Basin , 1981 – 2000. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, p. 802–815, 2003.

GABUSI, V.; VOLTA, M. Seasonal modelling assessment of ozone sensitivity to precursors in northern Italy. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 2795–2804, 2005.

GALLOWAY, J. N.; DENTENER, F. J.; et al. Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, v. 70, p. 153–226, 2004.

GALVÃO, E. S.; FERONI, R. D. C.; et al. Trends in air quality and hospital admissions due to respiratory diseases since the standstill of an industrial plant in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 19, p. 24452–24465, 2020.

GARG, A.; SHUKLA, P. R.; et al. The sectoral trends of multigas emissions inventory of India. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 4608–4620, 2006.

GIODA, A.; MARIA, L.; et al. Half century monitoring air pollution in a megacity: a case study of Rio de Janeiro. **Water Air Soil Pollution**, v. 227, n. 86, p. 1–17, 2016.

GOIS, G. DE; OLIVEIRA-JUNIOR, J. F. DE; et al. Carbon monoxide trend in the city of Rio de Janeiro via Mann-Kendall and Cusum tests. **Bioscience Journal**, v. 33, n. 5, p. 1332–1339, 2017.

GOUVEIA, N.; JUNGER, W. L.; et al. Effects of air pollution on infant and children respiratory mortality in four large Latin-American cities. **Environmental Pollution**, v. 232, p. 385–391, 2018.

GRANGE, S. K.; CARSLAW, D. C.; et al. Random forest meteorological normalisation models for Swiss PM<sub>10</sub> trend analysis. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, p. 6223–6239, 2018.

GRANIER, C.; PE, G.; et al. The impact of natural and anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 5255–5270, 2000.

GUERREIRO, C. B. B.; FOLTESCU, V.; et al. Air quality status and trends in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 98, p. 376–384, 2014.

HEUSS, J. M.; KAHLBAUM, D. F.; et al. Weekday/ Weekend ozone differences: What can we learn from them? **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, p. 772–788, 2003.

HIGHWOOD, E. J.; KINNERSLEY, R. P. When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health. **Environment International**, v. 32, n. 4, p. 560–566, 2006.

HIRDMAN, D.; BURKHART, J. F.; et al. Long-term trends of black carbon and sulphate aerosol in the Arctic : changes in atmospheric transport and source region emissions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 9351–9368, 2010.

HOVORKA, J.; POKORNÁ, P.; et al. Wood combustion, a dominant source of winter aerosol in residential district in proximity to a large automobile factory in Central Europe. **Atmospheric Environment**, v. 113, p. 98–107, 2015.

HSU, A.; REUBEN, A.; et al. Toward the next generation of air quality monitoring indicators. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 561–570, 2013.

HŮNOVÁ, I.; BÄUMELT, V.; et al. Long-term trends in nitrogen oxides at different types of monitoring stations in the Czech Republic. **Science of the Total Environment**, v. 699, p. 1–14, 2020.

IAP. **O Plano de Controle de Poluição Veicular do Paraná – PCPVPR**. Disponível em: [http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao\\_ambiental/Legislacao\\_estadual/RESOLUC\\_OES/PCPV\\_Estado\\_do\\_Parana.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUC_OES/PCPV_Estado_do_Parana.pdf). Acesso em: outubro 2020.

IAP. **Banco de dados de monitoramento de fontes fixas Paraná**. 2018.

IAP. **Relatório da qualidade do ar na Região Metropolitana de Curitiba 2013**. Curitiba, 2013a.

IAP. **Inventário estadual de emissões atmosféricas de poluentes (MP, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) e proposta para revisão e ampliação da rede de monitoramento da qualidade do ar do estado do Paraná**. 2013b.

IBAMA. **Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores**. 2011. Disponível em: [http://cmsdespoluir.cnt.org.br/Documents/PDFs/manual\\_proconve\\_promot\\_portugues.pdf](http://cmsdespoluir.cnt.org.br/Documents/PDFs/manual_proconve_promot_portugues.pdf). Acesso em: outubro 2020.



IBAMA. **Programa de controle de emissões veiculares (PROCONVE)**. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve>. Acesso em: outubro 2020.

IBGE. **Estimativas da população**. 2018. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/9103-estimativas-de-populacao.html?=&t=o-que-e>. Acesso em: outubro 2020.

IBGE. **Produto interno bruto dos municípios**. 2019. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/contas-nacionais/9088-produto-interno-bruto-dos-municipios.html?=&t=pib-por-municipio&c=4106902>. Acesso em: outubro 2020.

IEMA. **Diagnóstico da rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil**. 2014. Disponível em: [http://www.forumclima.pr.gov.br/arquivos/File/Rosana/Diagnostico\\_Qualidade\\_do\\_Ar\\_Versao\\_Final\\_Std.pdf](http://www.forumclima.pr.gov.br/arquivos/File/Rosana/Diagnostico_Qualidade_do_Ar_Versao_Final_Std.pdf). Acesso em: novembro 2020.

INMET. **Normais climatológicas do Brasil (1981-2010)**. 2018. Disponível em: [http://www.inmet.gov.br/portal/normais\\_climatologicas/mobile/index.html#p=16](http://www.inmet.gov.br/portal/normais_climatologicas/mobile/index.html#p=16). Acesso em: outubro 2020.

IQAIR. **2019 World air quality report**. 2020. Disponível em: <https://www.iqair.com/ca/blog/press-releases/IQAir-AirVisual-2018-World-Air-Quality-Report-Reveals-Worlds-Most-Polluted-Cities>. Acesso em: outubro 2020.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric pollution**. 1º ed. Reino Unido: Cambridge University Press, 2002.

JASSIM, M. S.; COSKUNER, G.; et al. Temporal analysis of air pollution and its relationship with meteorological parameters in Bahrain, 2006 – 2012. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 62, p. 1;15, 2018. Arabian Journal of Geosciences.

KAO, L. W.; NAÑAGAS, K. A. Carbon monoxide poisoning. **The medical clinics of North America**, v. 89, p. 1161–1194, 2005.

KENDRICK, C. M.; KOONCE, P.; et al. Diurnal and seasonal variations of NO, NO<sub>2</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass as a function of traffic volumes along side an urban arterial. **Atmospheric Environment**, v. 122, p. 133–141, 2015.

KHALIL, M. A. K.; RASMUSSEN, R. A. The global cycle of carbon monoxide: trends and mass balance. **Chemosphere**, v. 20, p. 227–242, 1990.

KIM, S.; KIM, K. Physical and chemical mechanisms of the daily-to-seasonal variation of PM<sub>10</sub> in Korea. **Science of the Total Environment**, v. 712, p. 1–12, 2020.

KRECL, P.; ALONSO, Y.; et al. Modelling urban cyclists' exposure to black carbon particles using high spatiotemporal data : A statistical approach. **Science of the Total Environment**, v. 679, p. 115–125, 2019.

KRECL, P.; ALONSO, Y.; et al. Modelling urban cyclists' exposure to black carbon particles using high spatiotemporal data : A statistical approach. **Science of the Total Environment**, v. 679, p. 115–125, 2019.

KRECL, P.; TARGINO, A.; et al. Screening of short-lived climate pollutants in a street canyon in a mid-sized city in Brazil. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, n. 6, p. 1022–1036, 2016.

KRECL, P.; TARGINO, A.; et al. Potential to reduce the concentrations of short-lived climate pollutants in traffic environments: A case study in a medium-sized city in Brazil. **Transportation Research Part D**, v. 69, p. 51–65, 2019.

KRECL, P.; TARGINO, A.; et al. Spatiotemporal distribution of light-absorbing carbon and its relationship to other atmospheric pollutants in Stockholm. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 11553–11567, 2011.

KREYLING, W. G.; TUCH, T.; et al. Diverging long-term trends in ambient urban particle mass and number concentrations associated with emission changes caused by the German unification. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3841–3848, 2003.

KROLL, J. H.; SEINFELD, J. H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 3593–3624, 2008.

KUMAR, P.; IMAM, B. Footprints of air pollution and changing environment on the sustainability of built infrastructure. **Science of the Total Environment**, v. 444, p. 85–101, 2013.

KUTZNER, R. D.; SCHNEIDEMESSER, E. VON; et al. Long-term monitoring of black carbon across Germany. **Atmospheric Environment**, v. 185, p. 41–52, 2018.

LAGZI, I.; MÉSZÁROS, R.; et al. **Atmospheric chemistry**. 1<sup>o</sup> ed. Budapeste, 2013.

LANG, P. E.; CARSLAW, D. C.; et al. A trend analysis approach for air quality network data. **Atmospheric Environment**, v. 2, p. 100030, 2019.

LAWRENCE, G. B.; BURNS, D. A.; et al. A new look at liming as an approach to accelerate recovery from acidic deposition effects. **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 35–46, 2016.

LEE, C.; CHANG, K.; et al. Long-term (2005 – 2015) trend analysis of PM<sub>2.5</sub> precursor gas NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> concentrations in Taiwan. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 22136–22152, 2018.

LEFOHN, A. S.; HAZUCHA, M.; et al. Tropospheric ozone assessment report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research. **Elementa science of the anthropocene**, v. 6, n. 28, p. 1–39, 2018.

- LEVY, R. J. Neurotoxicology and Teratology Carbon monoxide pollution and neurodevelopment: A public health concern. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 49, p. 31–40, 2015.
- LIU, Z.; LI, J.; et al. Knowledge and know-how in improving the sulfur tolerance of de NO<sub>x</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 153, p. 95–102, 2010.
- LUCAS, D. D.; PRINN, R. G.; et al. Parametric sensitivity and uncertainty analysis of dimethylsulfide oxidation in the clear-sky remote marine boundary layer. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, p. 1505–1525, 2005.
- LUO, Y.; ZHU, L.; et al. Size distribution, chemical composition and oxidation reactivity of particulate matter from gasoline direct injection (GDI) engine fueled with ethanol-gasoline fuel. **Applied Thermal Engineering**, v. 89, p. 647–655, 2015.
- LUVSAN, M.; SHIE, R.; et al. The influence of emission sources and meteorological conditions on SO<sub>2</sub> pollution in Mongolia. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 542–549, 2012.
- LYU, X. P.; ZENG, L. W.; et al. Evaluation of the effectiveness of air pollution control measures in Hong Kong. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 87–94, 2017.
- MALBY, A. R.; WHYATT, J. D.; et al. Conditional extraction of air- pollutant source signals from air-quality monitoring. **Atmospheric Environment**, v. 74, p. 112–122, 2013.
- MALLEY, C. S.; SCHNEIDEMESSER, E. VON; et al. Analysis of the distributions of hourly NO<sub>2</sub> concentrations contributing to annual average NO<sub>2</sub> concentrations across the European monitoring network between 2000 and 2014. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, p. 3563–3587, 2018.
- MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. DE F. Ozone formation potentials of volatile organic compounds and ozone sensitivity to their emission in the megacity of São Paulo , Brazil. **Water Air Soil Pollution**, p. 201–213, 2008.
- MASIOL, M.; AGOSTINELLI, C.; et al. Thirteen years of air pollution hourly monitoring in a large city: Potential sources, trend, cycles and effects of car-free days. **Science of the Total Environment**, v. 494–495, p. 84–96, 2014.
- MASIOL, M.; SQUIZZATO, S.; et al. Air quality across a European hotspot: Spatial gradients, seasonality, diurnal cycles and trends in the Veneto region, NE Italy. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 210–224, 2017.
- MATTHIAS, A. D. Monitoring near-surface air quality. In: J. F. Artiola; M. L. Brusseau; et al. (Orgs.); **Environmental Monitoring and Characterization**. 1<sup>o</sup> ed, p.163–181, 2004. Arizona: Academic Press.
- MAUZERALL, D. L.; WANG, X. Protecting agricultural crops from the effects of tropospheric Ozone exposure: Reconciling science and standard setting in the United States, Europe, and Asia. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 237–268, 2001.

MAVROIDIS, I.; CHALOULAKOU, A. Long-term trends of primary and secondary N<sub>2</sub> production in the Athens area. Variation of the NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 38, p. 6872–6879, 2011.

MELKONYAN, A.; KUTTLER, W. Long-term analysis of NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations in North Rhine-Westphalia, Germany. **Atmospheric Environment**, v. 60, n. 2, p. 316–326, 2012.

MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE. **Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar - PRONAR**. 2005. Disponível em: [http://www.mma.gov.br/estruturas/163/\\_arquivos/pronar\\_163.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/pronar_163.pdf). Acesso em: outubro 2020.

MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE. **PROMOT - Programa de controle da poluição do ar por motocicletas e veículos similares**. 2009. Disponível em: [http://www.mma.gov.br/estruturas/163/\\_arquivos/promot\\_163.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/promot_163.pdf). Acesso em: novembro 2020.

MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE. **Primeiro Inventário Nacional de Emissões Veiculares**. 2011. Disponível em: [https://www.mma.gov.br/estruturas/163/\\_publicacao/163\\_publicacao27072011055200.pdf](https://www.mma.gov.br/estruturas/163/_publicacao/163_publicacao27072011055200.pdf). Acesso em: outubro 2020.

MONKS, P. S.; ARCHIBALD, A. T.; et al. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 15, p. 8889–8973, 2015.

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

NOGUEIRA, T.; DOMINUTTI, P. A.; et al. Seasonal trends of formaldehyde and acetaldehyde in the megacity of São Paulo. **Atmosphere**, v. 8, n. 8, 2017.

OKE, T.; MILLS, G.; et al. **Urban Climates**. 1<sup>o</sup> ed. Reino Unido: Cambridge University Press, 2017.

OMS. **Ambiente (outdoor) air pollution**. 2018. Disponível em: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health). Acesso em: janeiro 2021.

OMS. **Ambient air pollution: Health impacts**. 2019. Disponível em: <https://www.who.int/airpollution/ambient/health-impacts/en/>. Acesso em: novembro 2020.

OMS. **World health statistics 2020**. 2020. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/332070/9789240005105-eng.pdf>. Acesso em: janeiro 2021.

PEEL, J. L.; HAEUBER, R.; et al. Impact of nitrogen and climate change interactions on ambient air pollution and human health. **Biogeochemistry**, v. 114, p. 121–134, 2013.

PÉREZ-MARTÍNEZ, P. J.; ANDRADE, M. DE F.; et al. Traffic-related air quality trends in São Paulo, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v. 120, n. 12, p. 6290–6304, 2015.

- PHALEN, R. F.; MENDEZ, L. B.; et al. New developments in aerosol dosimetry. **Inhalation Toxicology**, v. 22, p. 6–14, 2010.
- PIRES, J. C. M.; SOUSA, S. I. V.; et al. Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis — Part I : SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub>. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 6, p. 1249–1260, 2008.
- POPE, A.; BURNETT, R.; et al. Long-term exposure to fine particulate air pollution. **Journal of the American Medical Association**, v. 287, n. 9, p. 1132–1141, 2002.
- QIAN, Y.; BEHRENS, P.; et al. Environmental responsibility for sulfur dioxide emissions and associated biodiversity loss across Chinese provinces. **Environmental Pollution**, v. 245, p. 898–908, 2019.
- QIAN, Y.; YU, L.; et al. A new methodology for diesel surrogate fuel formulation: Bridging fuel fundamental properties and real engine combustion characteristics. **Energy**, v. 148, p. 424–447, 2018.
- RAMACHANDRAN, G. Direct reading instruments for aerosols. **Occupational exposure assessment for air contaminants**. 1<sup>o</sup> ed, p.97–105, 2005. CRC Press.
- RATTIGAN, O. V; CIVEROLO, K. L.; et al. Long Term Trends in New York: PM<sub>2.5</sub> Mass and Particle Components. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 16, p. 1191–1205, 2016.
- RAVINDRA, K.; SINGH, T.; et al. Air pollution trend in Chandigarh city situated in Indo-Gangetic Plains: Understanding seasonality and impact of mitigation strategies. **Science of the Total Environment**, v. 729, p. 138717, 2020.
- RECHE, C.; QUEROL, X.; et al. New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 6207–6227, 2011.
- REŞİTOĞLU, A.; ALTINIŞIK, K.; et al. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, n. 1, p. 15–27, 2015.
- RIBEIRO, F. N. D.; SOARES, J.; et al. The evolution of temporal and spatial patterns of carbon monoxide concentrations in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. **Advances in Meteorology**, v. 2016, p. 1–13, 2016.
- RÓSARIO, N. E.; LONGO, K. M.; et al. Modeling the South American regional smoke plume: aerosol optical depth variability and surface shortwave flux perturbation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 2923–2938, 2013.
- ROUSSEEUW, P. J.; LEROY, A. M. **Robust Regression and Outlier Detection**. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 2005.
- SANGEETHA, S. K.; SIVAKUMAR, V. Long-term temporal and spatial analysis of SO<sub>2</sub> over Gauteng and Mpumalanga monitoring sites of South Africa. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 191, p. 1–19, 2019.

SARKAR, C.; ROY, A.; et al. Factors controlling the long-term (2009–2015) trend of PM<sub>2.5</sub> and black carbon aerosols at eastern Himalaya, India. **Science of the Total Environment**, v. 656, p. 280–296, 2019.

SCHILTE, P. Curitiba bikeways quality mapping index. 2016. Disponível em: <https://essay.utwente.nl/71060/1/Schilte-Paul.pdf>. Acesso: novembro 2020.

SCHUCH, D.; FREITAS, E. D. DE; et al. A two decades study on ozone variability and trend over the main urban areas of the São Paulo state, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 31699–31716, 2019.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DE CURITIBA. **Plano de controle de poluição veicular (PCPV)**. 2019. Disponível em: <http://www.meioambiente.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=208>. Acesso em: outubro 2020.

SEINFELD, D.H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics**. 2<sup>o</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

SEN, P. K. Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau. **Journal of the American Statistical Association**, v. 63, n. 324, p. 1379–1389, 1968.

SHAH, A. S. V.; LANGRISH, J. P.; et al. Global association of air pollution and heart failure: a systematic review and meta-analysis. **The Lancet**, v. 382, p. 1039–1048, 2013.

SHANAVAS, A. K.; ZHOU, C.; et al. PM<sub>10</sub> source identification using the trajectory based potential source apportionment (TraPSA) toolkit at Kochi, India. **Atmospheric Pollution Research**, v. 11, p. 1535–1542, 2020.

SIMEPAR. **Boletim climático**. 2020. Disponível em: [http://www.simepar.br/prognozweb/simepar/timeline/boletim\\_climatologico](http://www.simepar.br/prognozweb/simepar/timeline/boletim_climatologico). Acesso em: novembro 2020.

SINGH, V.; RAVINDRA, K.; et al. Trends of atmospheric black carbon concentration over United Kingdom. **Atmospheric Environment**, v. 178, n. January, p. 148–157, 2018.

SMITHLINE, H. A.; WARD, K. R.; et al. Whole body oxygen consumption and critical oxygen delivery in response to prolonged and severe carbon monoxide poisoning. **Resuscitation**, v. 56, n. 1, p. 97–104, 2003.

SMMA. **Banco de dados de monitoramento de fontes fixas Curitiba**. 2016.

SOUZA, F. T. Morbidity forecast in cities: A study of urban air pollution and respiratory diseases in the Metropolitan Region of Curitiba. **Journal of Urban Health**, p. 1–14, 2018.

SRIVASTAVA, S.; SHEEL, V. Study of tropospheric CO and O<sub>3</sub> enhancement episode over Indonesia during Autumn 2006 using the Model for Ozone and Related chemical Tracers. **Atmospheric Environment**, v. 67, p. 53–62, 2013.

STAUDT, J. **Candidate SO<sub>2</sub> Control Measures for Industrial Sources in the LADCO Region**. 2012.

STREETS, D. G.; YAN, F.; et al. Anthropogenic and natural contributions to regional trends in aerosol optical depth, 1980 – 2006. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, p. 1–16, 2009.

STUBBINS, A.; KITIDIS, V.; et al. The open-ocean source of atmospheric carbon monoxide. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 53, n. 14–16, p. 1685–1694, 2006.

SUN, J.; BIRMILI, W.; et al. Decreasing trends of particle number and black carbon mass concentrations at 16 observational sites in Germany from 2009 to 2018. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 20, p. 7049–7068, 2020.

TARGINO, A.; HARRISON, R. M.; et al. Surface ozone climatology of South Eastern Brazil and the impact of biomass burning events. **Journal of Environmental Management**, v. 252, p. 1–12, 2019.

THEIL, H. A rank-invariant method of linear and polynomial regression analysis I, II, III. **Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Sciences**, v. 53, p. 386–392, 521–525, 1397–1412, 1950.

TORBATIAN, S.; HOSHYARIPOUR, A.; et al. Air pollution trends in Tehran and their anthropogenic drivers. **Atmospheric Pollution Research**, v. 11, p. 429–442, 2020.

UNITED NATIONS. **World Urbanization Prospects**. 2018. Disponível em: <https://population.un.org/wup/Publications/Files/WUP2018-Report.pdf>. Acesso em: novembro 2020.

URBS. **Passageiros transportados-RIT-Média/diária**. 2019. Disponível em: <https://www.urbs.curitiba.pr.gov.br/transporte/estatisticas>. Acesso em: novembro 2020.

URIA-TELLAETXE, I.; CARSLAW, D. C. Conditional bivariate probability function for source identification. **Environmental Modelling and Software**, v. 59, p. 1–9, 2014.

VELLINGIRI, K.; KIM, K.; et al. Identification of nitrogen dioxide and ozone source regions for an urban area in Korea using back trajectory analysis. **Atmospheric Research**, v. 176–177, n. 2, p. 212–221, 2016.

VU, T. V.; SHI, Z.; et al. Assessing the impact of clean air action on air quality trends in Beijing using a machine learning technique. **Atmospheric Chemistry and Physics**, p. 11303–11314, 2019.

WÅHLIN, P.; BERKOWICZ, R.; et al. Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 2151–2159, 2006.

WANG, K.; YIN, H.; et al. The effect of environmental regulation on air quality: A study of new ambient air quality standards in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 268–279, 2019.

- WANG, L.; EMMERICH, S. J.; et al. Carbon monoxide generation, dispersion and exposure from indoor operation of gasoline-powered electric generators under actual weather conditions. **Building and Environment**, v. 56, p. 283–290, 2012.
- WANG, L.; LIU, Z.; et al. Long-range transport and regional sources of PM<sub>2.5</sub> in Beijing based on long-term observations from 2005 to 2010. **Atmospheric Research**, v. 157, p. 37–48, 2015.
- WANG, X.; YU, Q. Unbiasedness of the Theil – Sen estimator. **Journal of nonparametric statistics**, v. 17, n. 6, p. 685–695, 2005.
- WARD, P. L. Sulfur dioxide initiates global climate change in four ways. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 11, p. 3188–3203, 2009.
- WILD, M. Global dimming and brightening : A review. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, p. 1–31, 2009.
- WU, S.; MICKLEY, L. J.; et al. Effects of 2000 – 2050 changes in climate and emissions on global tropospheric ozone and the policy-relevant background surface ozone in the United States. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, p. 1–12, 2008.
- WU, Z.; ZHANG, Y.; et al. Trends of outdoor air pollution and the impact on premature mortality in the Pearl River Delta region of southern China during 2006–2015. **Science of the Total Environment**, v. 690, p. 248–260, 2019.
- YADAV, M.; SONI, K.; et al. Source apportionment of particulate matter, gaseous pollutants , and volatile organic compounds in a future smart city of India. **Urban Climate**, v. 28, p. 100470, 2019.
- YAN, S.; CAO, H.; et al. Spatial and temporal characteristics of air quality and air pollutants in 2013 in Beijing. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 13996–14007, 2016. Environmental Science and Pollution Research.
- YANG, W.; OMAYE, S. T. Air pollutants , oxidative stress and human health. **Mutation Research**, v. 674, p. 45–54, 2009.
- ZERI, M.; CARVALHO, V. S. B.; et al. Assessment of the variability of pollutants concentration over the metropolitan area of São Paulo, Brazil, using the wavelet transform. **Atmospheric Science Letters**, v. 17, p. 87–95, 2016.
- ZHAO, P.; TUNA, G.; et al. The effect of environmental regulations on air quality: A long-term trend analysis of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in the largest urban agglomeration in southwest. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, p. 2030–2039, 2019.
- ZHAO, Y.; DUAN, L.; et al. Soil acidification in China : Is controlling SO<sub>2</sub> emissions enough? **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 21, p. 8021–8026, 2009.
- ZHONG, Q.; HUANG, Y.; et al. Global estimates of carbon monoxide emissions from 1960 to 2013. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 864–873, 2016.



ZIA, U.-H.; RANA, A. D.; et al. Carbon monoxide (CO) emissions and its tropospheric variability over Pakistan using satellite-sensed data. **Advances in Space Research**, v. 56, p. 583–595, 2015.

## APÊNDICE A- ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS POLUENTES

Tabela A1- Estatística descritiva das concentrações médias anuais dos poluentes em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (para CO em  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) nas oito estações de monitoramento para o período 2003-2017. O travessão indica que não há dados para essa variável.

(Continua)

Poluente	Variável estatística	ASS	BOQ	CIC	CSN	PAR	RPR-1	RPR-2	STC	UEG
SO <sub>2</sub>	Média	6,76	3,04	5,08	28,26	3,34	19,94	0,69	3,51	3,00
	Mediana	6,81	2,02	4,00	24,62	3,28	20,08	0,50	2,70	2,45
	Percentil 5	3,79	0,47	3,02	8,86	1,07	2,92	0,36	1,32	1,38
	Percentil 95	10,23	7,76	8,65	53,48	5,82	39,52	1,38	12,19	6,25
	Desvio padrão	1,90	2,61	2,37	14,56	1,51	9,68	0,48	3,18	1,73
	% dados válidos	93,33	86,67	33,33	73,33	93,33	60,00	26,67	80,00	80,00
NO <sub>2</sub>	Média	20,22	19,53	25,59	35,23	31,42	30,15	18,96	15,76	38,77
	Mediana	22,01	20,61	21,95	35,82	33,12	31,26	19,24	15,61	35,66
	Percentil 5	10,44	14,06	13,67	23,25	18,00	23,58	17,16	9,99	30,48
	Percentil 95	27,35	23,32	48,91	48,93	38,61	36,68	20,21	20,65	54,75
	Desvio padrão	5,61	3,88	10,65	7,04	6,47	4,99	1,39	3,88	7,84
	% dados válidos	93,33	33,33	60,00	93,33	80,00	53,33	26,67	66,67	53,33
NO <sub>x</sub>	Média	37,07	38,99	59,32	69,32	62,97	59,67	34,65	26,55	86,22
	Mediana	37,13	39,51	53,34	69,22	63,08	60,44	33,77	27,62	81,52
	Percentil 5	19,33	28,57	33,66	50,38	38,34	49,10	30,90	18,83	71,01
	Percentil 95	52,28	44,45	89,36	91,20	87,98	72,33	40,16	33,73	116,35
	Desvio padrão	10,72	6,26	19,08	10,90	14,65	8,01	3,93	4,36	15,64
	% dados válidos	93,33	33,33	60,00	93,33	80,00	53,33	26,67	66,67	53,33
O <sub>3</sub>	Média	26,39	29,83	29,29	20,68	26,15	26,35	23,06	32,19	23,33
	Mediana	31,89	29,56	29,04	20,62	25,62	27,34	22,97	32,21	23,64
	Percentil 5	10,63	26,49	23,26	14,11	23,62	19,01	20,75	28,41	18,74
	Percentil 95	37,75	35,81	35,83	25,72	30,24	34,03	25,54	38,29	28,03
	Desvio padrão	9,77	2,85	5,64	4,04	2,29	4,50	2,05	3,26	2,72
	% dados válidos	86,67	86,67	26,67	93,33	93,33	60,00	26,67	80,00	93,33
CO	Média	-	0,56	0,52	0,41	0,83	0,83	0,33	-	0,57
	Mediana	-	0,42	0,52	0,39	0,45	0,75	0,33	-	0,55
	Percentil 5	-	0,24	0,35	0,35	0,27	0,33	0,24	-	0,37
	Percentil 95	-	1,48	0,62	0,50	3,27	2,05	0,43	-	0,92
	Desvio padrão	-	0,40	0,09	0,07	1,02	0,55	0,10	-	0,18
	% dados válidos	-	86,67	46,67	26,67	53,33	60,00	26,67	-	73,33

(Conclusão)

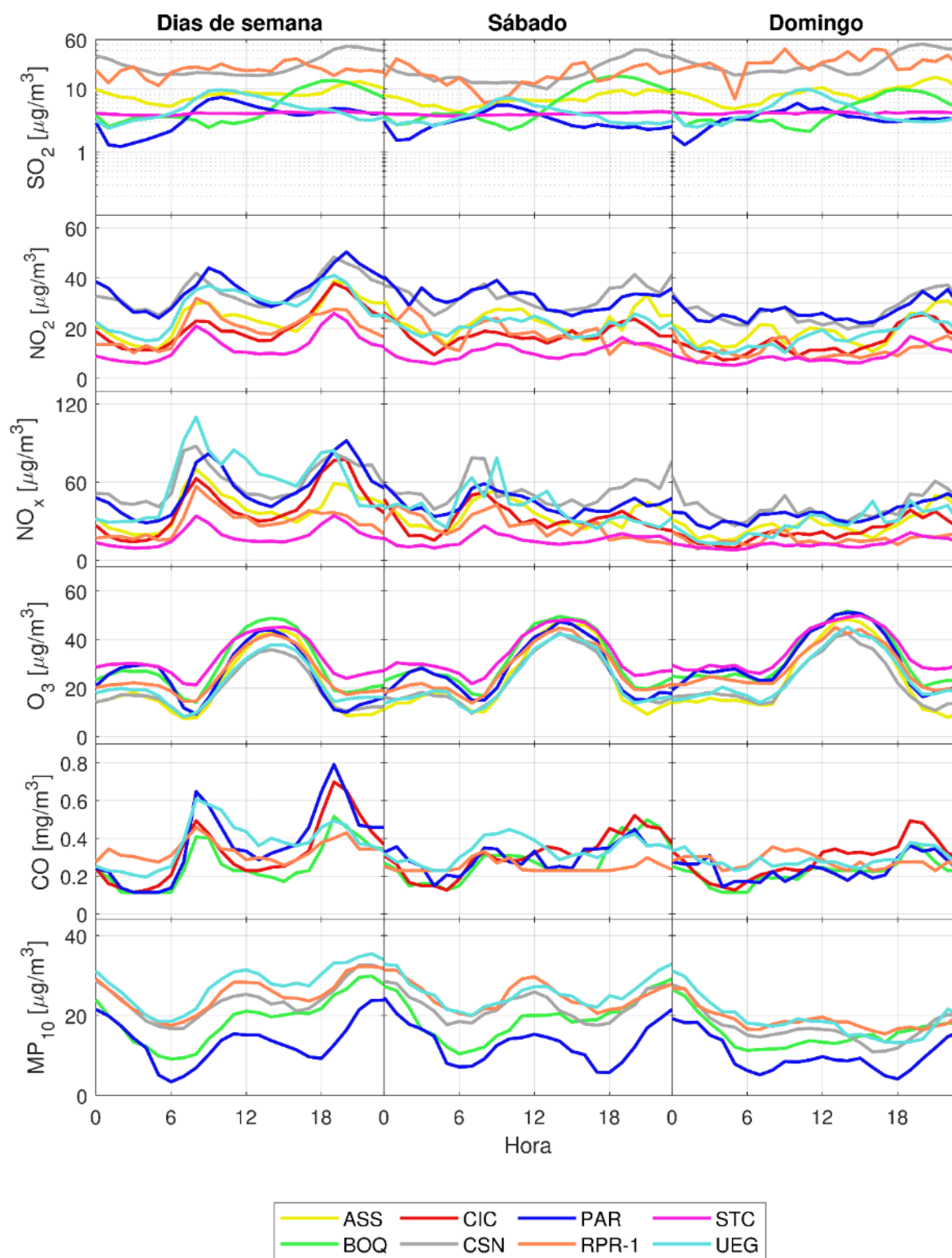
Poluente	Variável estatística	ASS	BOQ	CIC	CSN	PAR	RPR-1	RPR-2	STC	UEG
MP <sub>10</sub>	<b>Média</b>	-	19,09	30,02	32,01	18,52	33,64	23,06	-	29,41
	<b>Mediana</b>	-	17,14	30,02	31,13	18,13	31,59	21,90	-	32,87
	<b>Percentil 5</b>	-	8,88	27,00	25,40	11,99	27,84	16,90	-	16,80
	<b>Percentil 95</b>	-	28,74	33,04	48,24	24,84	50,52	31,53	-	43,62
	<b>Desvio padrão</b>	-	8,01	4,27	6,22	4,14	7,52	6,75	-	9,85
	<b>% dados validos</b>	-	60,00	13,33	66,67	86,66	53,33	26,67	-	86,67

**Nota:** A porcentagem de dados válidos anuais está relacionada com a quantidade de dados disponíveis após aplicar o critério de representatividade de 50% para o cálculo da média anual durante cada ano do período de estudo (Seção 4.4.1).

Fonte: Autoria própria (2020).

## APÊNDICE B- CICLO DIÁRIO DOS POLUENTES NO PERÍODO 2003-2012

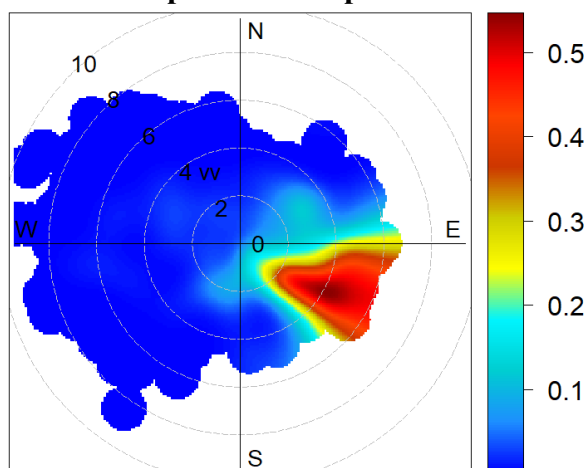
Figura B1- Ciclo diário das concentrações de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO e MP<sub>10</sub>.



Fonte: Autoria própria (2020)

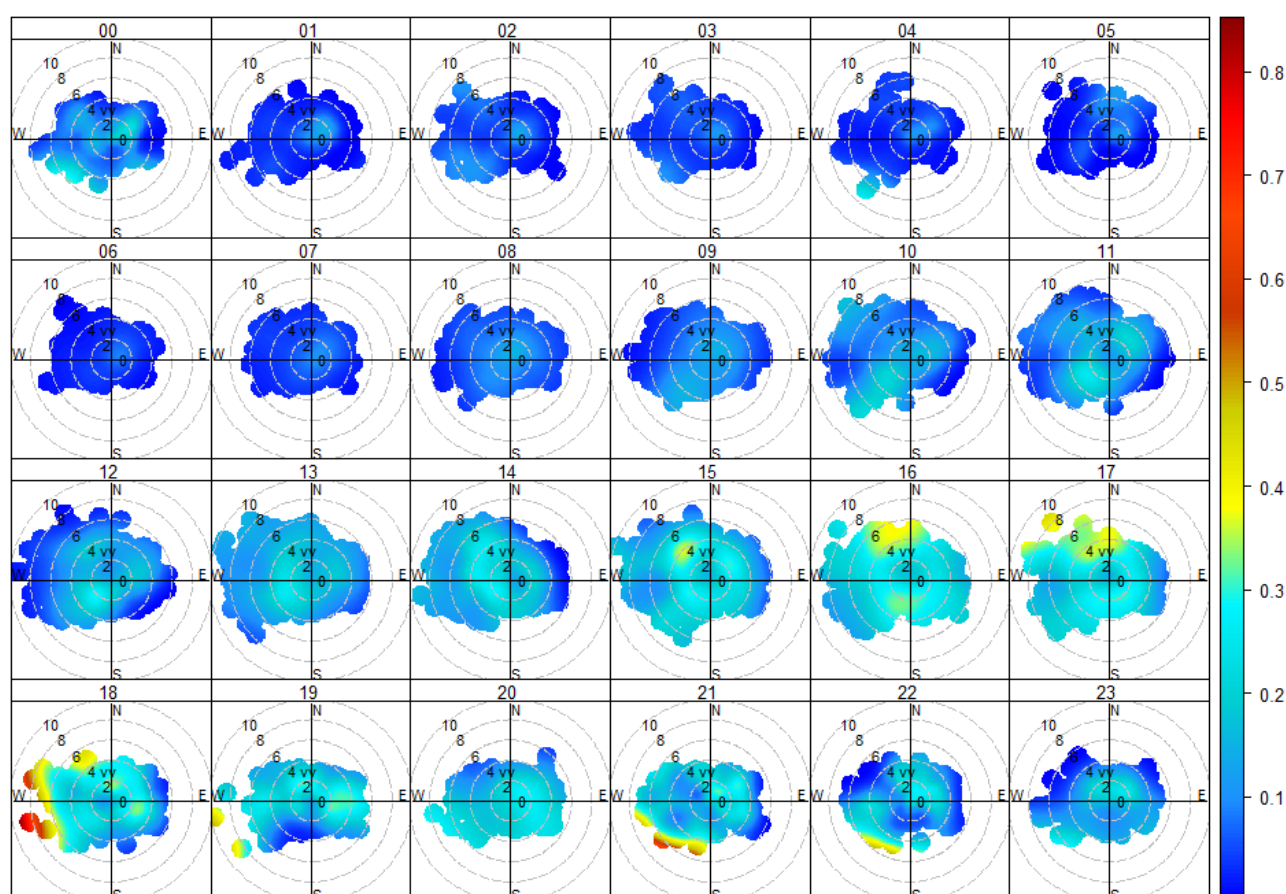
## APÊNDICE C- GRÁFICOS CBPF

**Figura C1- CBPF para valores altos de SO<sub>2</sub> (≥percentil 90) em RPR-2 no período 2012-2017. As escalas representam a probabilidade do CBPF.**



Fonte: Autoria própria (2020)

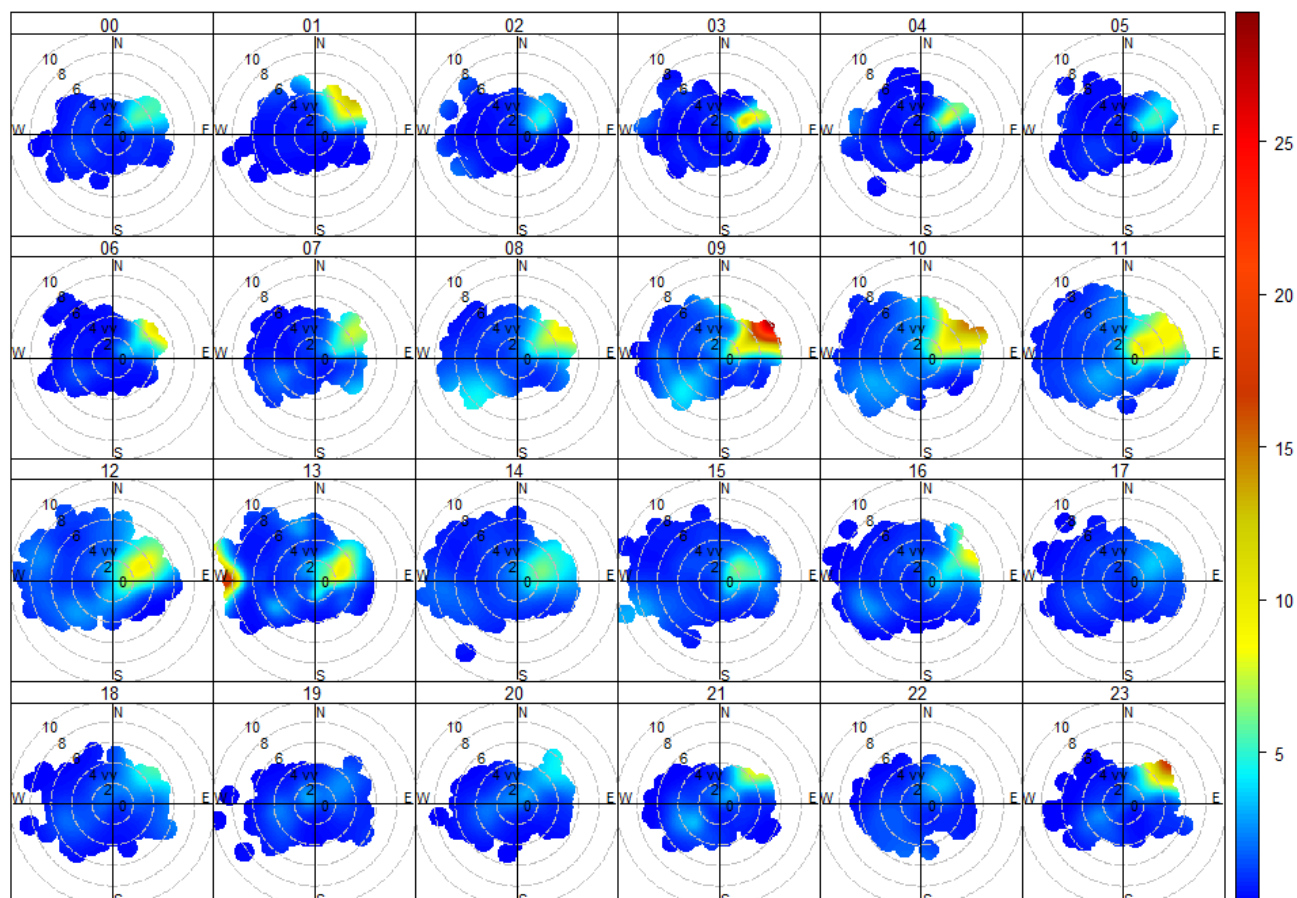
**Figura C2- CBPF para as concentrações de SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>) do percentil (75-100) em BOQ detalhadas por hora no período 2003-2017. A escala representa a probabilidade do CBPF.**



CPF (2.1 to 245)

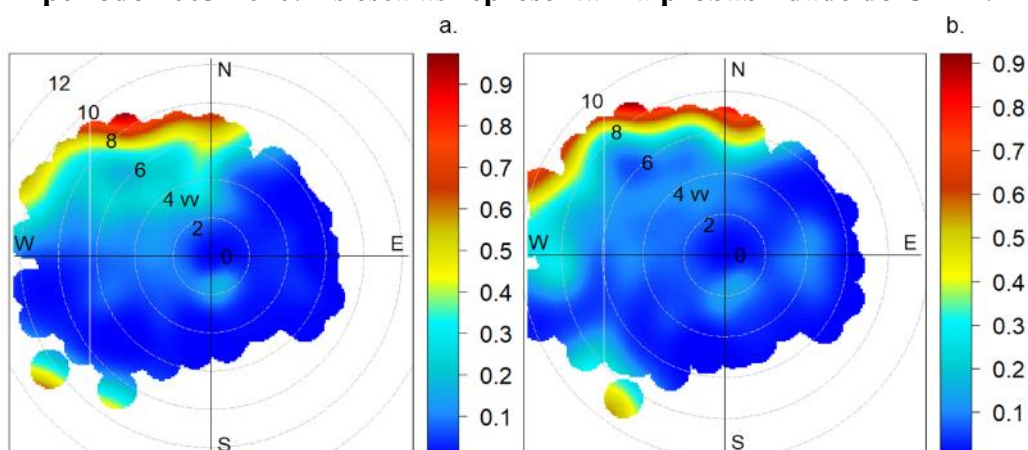
Fonte: Autoria própria (2020)

**Figura C3- Polar plot por hora das concentrações médias horárias de SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>) em UEG no período 2003-2017**



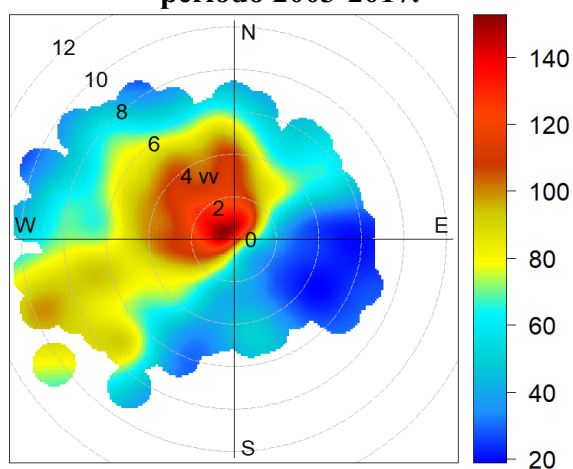
Fonte: Autoria própria (2020)

**Figura C4- CBPF para valores altos de O<sub>3</sub> (percentil 95-100) em a) PAR e b) UEG no período 2003-2017. As escalas representam a probabilidade do CBPF.**



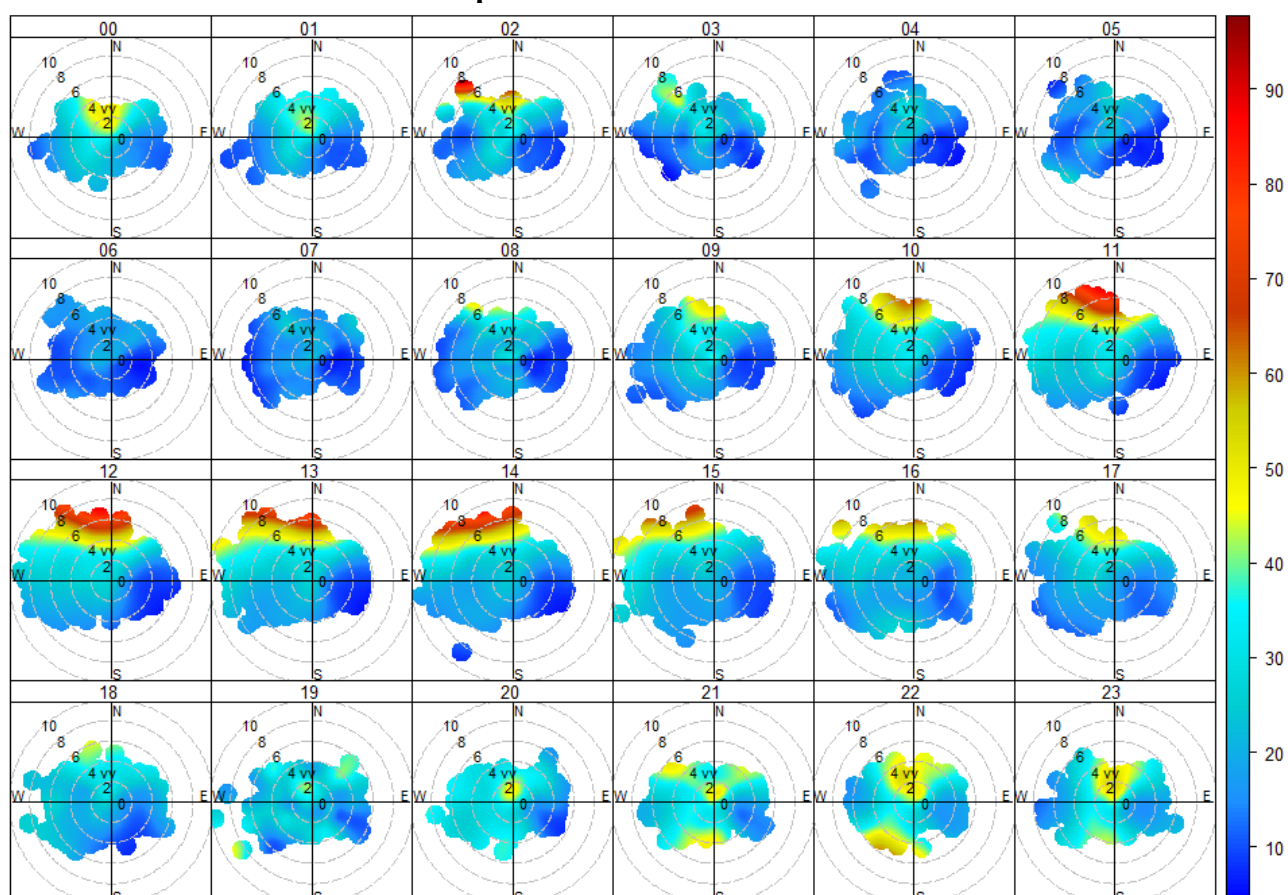
Fonte: Autoria própria (2020)

**Figura C5- Polar plot das concentrações médias de NO<sub>x</sub> (μg/m<sup>3</sup>) na estação UEG no período 2003-2017.**



Fonte: Autoria própria (2020)

**Figura C6- Polar plot das concentrações médias de MP<sub>10</sub> (μg/m<sup>3</sup>) em UEG por hora no período 2003-2017.**



Fonte: Autoria própria (2020)