



ARTHUR BOARI

**TENDÊNCIAS E EXCEDÊNCIAS DA POLUIÇÃO
ATMOSFÉRICA:
PERSPECTIVAS DO OZÔNIO E DO MATERIAL PARTICULADO
EM ZONAS BRASILEIRAS ALTAMENTE URBANIZADAS**

LAVRAS – MG

2023

ARTHUR BOARI

**TENDÊNCIAS E EXCEDÊNCIAS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA:
PERSPECTIVAS DO OZÔNIO E DO MATERIAL PARTICULADO EM ZONAS
BRASILEIRAS ALTAMENTE URBANIZADAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Marcelo Vieira-Filho
Orientador

LAVRAS – MG
2023

**Ficha catalográfica elaborada pela Coordenadoria de Processos Técnicos
da Biblioteca Universitária da UFLA**

Boari, Arthur

Tendências e Excedências da Poluição Atmosférica :
Perspectivas do ozônio e do material particulado em zonas
brasileiras altamente urbanizadas / Arthur Boari. – Lavras :
UFLA, 2023.

82 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal
de Lavras, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Vieira-Filho.

Bibliografia.

1. Material particulado. 2. Ozônio troposférico. 3.
Tendências. I. Vieira-Filho, Marcelo. II. Título.

ARTHUR BOARI

**TENDÊNCIAS E EXCEDÊNCIAS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA: PERSPECTIVAS
DO OZÔNIO E DO MATERIAL PARTICULADO EM ZONAS BRASILEIRAS
ALTAMENTE URBANIZADAS**

**AIR POLLUTION TRENDS AND EXCEEDANCES: OZONE AND PARTICULATE
MATTER OUTLOOK IN BRAZILIAN HIGHLY URBANIZED ZONES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 28 de Fevereiro de 2023.

Profa. Dra. Maria de Fatima Andrade USP
Prof. Dra. Marcelo Angelo Cirillo UFLA

Prof. Dr. Marcelo Vieira-Filho
Orientador

**LAVRAS – MG
2023**

Dedico este trabalho a todos que, de alguma forma, me apoiaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Vieira-Filho, por sempre me incentivar e mostrar as minhas capacidades. Sou muito grato por cada momento, por cada reunião e por permitir que eu caminhe também com as minhas próprias pernas.

A minha banca de qualificação por todos os *insights*, por me motivar e validar. Sou grato a cada um de vocês, a nomear: Prof. Dra. Poliana Maia Dutra (UnB), Prof. Dr. Rizzieri Pedruzzi (UFMG), Prof. Dra. Simone Andréa Pozza (UNICAMP) e Prof. Dra. Thelma Sáfyadi (UFLA). À Profa. Dra. Maria de Fatima Andrade (USP) e Prof. Dr. Marcelo Angelo Cirillo (UFLA) pelas contribuições durante a defesa dessa dissertação.

À coordenação, docentes e demais discentes do PPG pela troca de conhecimentos e incentivos. Ao Núcleo de Estudos em Poluição Urbana e Agroindustrial (NEP UAI), pelos três anos de parceria, pelas trocas de conhecimento e inúmeras oportunidades concedidas a mim. Sem vocês esse trabalho não existiria, agradeço em especial a Jaqueline Natiele Pereira e Lucas Rosa de Almeida por passar seus conhecimentos em linguagem R. Agradeço ao Prof. Marcelo pelos incentivos em desenvolver meus trabalhos em R!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG)

A CAPES pelo apoio a pós-graduação.

A UFLA por todas as oportunidades que me foram agraciadas durante a minha graduação e mestrado.

*There are those who don't give a goddamn
That we're near mass extinction
There are those who never give a goddamn
For anything that they are breaking
There are those who only give a goddamn
For the profit that they're making
— Tori Amos (Ocean to Ocean, 2021)*

RESUMO

O convívio com a poluição do ar é rotina nos grandes centros urbanos, sendo intensificado em locais com grandes parques industriais e/ou intenso tráfego veicular. O monitoramento da concentração de poluentes é fator preponderante na elaboração de políticas públicas que visem a proteger a saúde da população exposta bem como proteger o meio ambiente. Dada essa perspectiva, esse estudo avaliou séries de material particulado (MP_{2.5} e MP₁₀) e ozônio (O₃) para 40 estações automáticas localizadas nas quatro capitais da região Sudeste: Belo Horizonte, Rio de Janeiro, São Paulo, e Vitória. A avaliação, em séries variantes entre 1998 a 2019, consistiu na aplicação de dois testes estatísticos, sendo o teste de Mann-Kendall utilizado, em conjunto com o estimador de Sen's Slope, para verificação de tendência na série completa e nas séries trimestrais, e o teste de Cox-Stuart para verificar tendências nas séries de ultrapassagens dos valores-guia da OMS (WHO AQG 2021). Em segundo plano, avaliou-se a classificação do uso e ocupação do solo em torno das estações para verificar relações com as tendências dos poluentes. Para melhor entendimento, os resultados obtidos nesse estudo foram discutidos em dois artigos. Os resultados, do primeiro artigo, "Air Pollution Trends and Exceedances: Ozone and Particulate matter outlook in Brazilian highly urbanized zones", apontam para a defasagem da legislação nacional em relação a valores internacionais, e como esse fato pode comprometer às políticas públicas vigentes. O teste de Mann-Kendall, juntamente ao estimador de Sen's Slope, apontou tendências gerais de redução de MP_{2.5} para São Paulo e Vitória, registrando valores de $-1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{ano}$ e $-0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{ano}$, respectivamente. Também são verificadas tendências gerais de redução para MP₁₀, destacando $-14,6 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{ano}$ e $-4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{ano}$ para Rio de Janeiro e São Paulo, respectivamente. O O₃ registrou tendência de aumento para São Paulo ($6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{ano}$) e Vitória ($0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{ano}$), e redução para o Rio de Janeiro ($-15,6 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{ano}$). As estações de Belo Horizonte apresentaram tendências mistas para cada poluente. As séries foram divididas em séries trimestrais (DJF - verão, MAM - outono, JJA - inverno, e SON - primavera) para avaliação das tendências sazonais. Em especial, os resultados do Rio de Janeiro demonstraram claro contraste sazonal, com destaque ao O₃, atingindo valor de $-96,1 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{ano}$ para o inverno e $125,8 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{ano}$ para o verão. O teste de Cox-Stuart registrou sinal positivo para tendência das séries de ultrapassagens, demonstrando que o controle da poluição do ar é desafios a serem contemplados pelos órgãos públicos competentes. No segundo artigo, "Tendências nas concentrações de poluentes atmosféricos no período de 2015-2019: caracterização a partir do MAPBIOMAS em centros urbanos do Sudeste do Brasil", tendências de O₃ tendem a serem positivas em locais com características florestais e agropecuárias devido a emissão biogênica de compostos orgânicos voláteis e emissão de NO_x advindo da frota veicular. As reduções de MP₁₀ mostram-se relacionadas a presença de corpos d'água, podendo estar relacionadas com fenômenos dispersivos, como brisa marítima. Em suma, os resultados apresentados sugerem revisão da legislação nacional, ampliação da rede de monitoramento, e elaboração de políticas públicas efetivas que reduzam danos à saúde da população exposta.

Palavras-chave: Material particulado. Ozônio troposférico. Teste de Mann-Kendall. Estimador de Sen's Slope.

ABSTRACT

Living with air pollution is routine in large urban centers, especially in areas with large industrial parks and/or heavy traffic. Monitoring pollutant concentrations is a crucial factor in developing public policies that aim to protect the health of exposed populations and the environment. This study evaluated series of particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) and ozone (O₃) from 40 automatic stations located in the four state capitals of the Southeast region of Brazil: Belo Horizonte, Rio de Janeiro, São Paulo, and Vitória. The evaluation, ranging from 1998 to 2019, consisted of applying two statistical tests, the Mann-Kendall test, used in conjunction with Sen's Slope estimator, to verify trends in the complete series and quarterly series, and the Cox-Stuart test to verify trends in the series of exceedances of WHO AQG 2021 guideline values. In addition, the classification of land use and occupation around the stations was evaluated to verify relationships with pollutant trends. To better understand the results obtained in this study, they were discussed in two articles. The first article, "Air Pollution Trends and Exceedances: Ozone and Particulate matter outlook in Brazilian highly urbanized zones", indicated the gap between national legislation and international values, and how this fact can compromise existing public policies. The Mann-Kendall test, together with Sen's Slope estimator, indicated general trends of PM_{2.5} reduction for São Paulo and Vitória, registering values of $-1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$ and $-0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$, respectively. General reductions were also observed for PM₁₀, highlighting $-14.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$ and $-4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$ for Rio de Janeiro and São Paulo, respectively. O₃ showed an increasing trend for São Paulo ($6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$) and Vitória ($0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$) and a decreasing trend for Rio de Janeiro ($-15.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$). The stations in Belo Horizonte showed mixed trends for each pollutant. The series were divided into quarterly series (DJF - summer, MAM - autumn, JJA - winter, and SON - spring) for seasonal trend evaluation. In particular, the results for Rio de Janeiro showed a clear seasonal contrast, with emphasis on O₃, reaching a value of $-96.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$ for winter and $125.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$ for summer. The Cox-Stuart test showed a positive trend in exceedance series, indicating that air pollution control is a challenge to be addressed by competent public authorities. In the second article, "Trends in atmospheric pollutant concentrations from 2015-2019: characterization based on MAPBIOMAS in urban centers in Southeast Brazil", O₃ trends tend to be positive in forested and agricultural areas due to the biogenic emission of volatile organic compounds and NO_x emissions from vehicular fleets. PM₁₀ reductions are related to the presence of water bodies, which may be related to dispersive phenomena such as sea breeze. In summary, the results suggest a review of national legislation, expansion of the monitoring network, and development of effective public policies to reduce health impacts on exposed populations.

Keywords: Particulate matter. Tropospheric ozone. Mann-Kendall test. Sen's Slope estimator.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Distribuição das partículas atmosféricas finas e grossas quanto ao diâmetro aerodinâmico	21
Figura 2.2 – Isopletas de O ₃ oriundas de campanha amostral realizada na Tijuca, RJ em março de 2015 por Silva et al. (2019).	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Padrão de Qualidade do Ar (Portaria MINTER nº 231/1976) com os valores dos padrões.	14
Tabela 2.2 – Fases do PROCONVE para veículos leves (ciclo Otto).	15
Tabela 2.3 – Fases do PROCONVE para veículos pesados (ciclo Diesel).	15
Tabela 2.4 – Padrão de Qualidade do Ar (Resolução CONAMA nº 3/1990).	16
Tabela 2.5 – Padrão de Qualidade do Ar (Resolução CONAMA nº 491/2018) com os valores dos padrões intermediários (PIs) e padrão final (PF).	17
Tabela 2.6 – Padrão de Qualidade do Ar (Decreto Estadual N° 3463-R/2013) para curta exposição com os valores das metas intermediárias (MIs) e padrão final (PF).	18
Tabela 2.7 – Padrão de Qualidade do Ar (Decreto Estadual nº 59113/2013) com os valores das metas intermediárias (MIs) e padrão final (PF).	19
Tabela 2.8 – Comparação entre partículas ambientais grossas e finas quanto as vias de formação, composição, solubilidade, fontes, tempo de residência e distância de transporte na atmosfera.	22

SUMÁRIO

I	PRIMEIRA PARTE	10
1	INTRODUÇÃO	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Histórico Poluição do Ar	13
2.2	Legislação no Brasil	13
2.2.1	Legislação em âmbito nacional	13
2.2.2	Legislação em âmbito estadual	18
2.2.2.1	Espírito Santo	18
2.2.2.2	São Paulo	19
2.3	Material Particulado	20
2.3.1	Fontes e composição química do Material Particulado	22
2.4	Ozônio	23
2.4.1	Ozônio na estratosfera	24
2.4.2	Ozônio na troposfera	24
	REFERÊNCIAS	27
II	SEGUNDA PARTE	32
1	ARTIGO 1 - AIR POLLUTION TRENDS AND EXCEEDANCES: OZONE AND PARTICULATE MATTER OUTLOOK IN BRAZILIAN HIGHLY URBANIZED ZONES	33
2	ARTIGO 2 - TENDÊNCIAS NAS CONCENTRAÇÕES DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS NO PERÍODO DE 2015-2019: CARACTERIZAÇÃO A PARTIR DO MAPBIOMAS EM CENTROS URBANOS DO SUDESTE DO BRASIL	64

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A deterioração da qualidade do ar é influenciada significativamente pelo aumento populacional e o desenvolvimento econômico. Embora essa deterioração possa ocorrer de forma natural, através de fontes como vulcões, a forma antrópica é de suma importância no que diz respeito ao entorno de onde é emitida e a sua frequência. A expansão da frota de veículos, a crescente demanda de energia e a expansão industrial são responsáveis por grande parte das emissões antropogênicas, e esse efeito é particularmente acentuado em áreas metropolitanas (FEAM, 2016; CERATTI et al., 2018; INEA, 2020; CETESB, 2021; IEMA, 2021). Dessa forma, faz-se necessário o monitoramento de poluentes atmosféricos bem como suas fontes.

Alguns poluentes comumente monitorados são o material particulado (MP) e o ozônio (O_3). Os MPs são partículas sólidas e/ou líquidas que possuem a capacidade de interagir com as regiões vizinhas, são classificadas em relação ao seu diâmetro aerodinâmico, indo de $10 \mu m$ (MP_{10}) a menos de $2,5 \mu m$ ($MP_{2,5}$), e a sua constituição química é complexa e variada (HUPFFER; WEYERMÜLLER; ALVES, 2016). Em relação à saúde humana, a dimensão do seu efeito nocivo depende do tamanho da partícula. Quanto o menor for o diâmetro, maior o poder de penetração no trato respiratório. O MP_{10} pode chegar a laringe, enquanto o $MP_{2,5}$ ultrapassa, alojando no interior dos pulmões. O MP com diâmetro menor que $0,1 \mu m$, chamado de partículas ultrafinas, pode atingir os alvéolos pulmonares (BRITO; ARAÚJO; MARINHO, 2018; HETTFLEISCH et al., 2021).

Outro poluente capaz de afetar o sistema respiratório é o O_3 , um poluente secundário gasoso produzido a partir de reações fotoquímicas complexas entre compostos orgânicos voláteis (COVs) e os óxidos de nitrogênio (NO_x). Naturalmente encontrado na estratosfera, onde ameniza a radiação ultravioleta que chega à superfície terrestre, é altamente oxidante quando presente na baixa troposfera. Entre seus efeitos à saúde humana pode-se destacar a redução da funcionalidade pulmonar, acarretando em aumento de atendimentos hospitalares relacionados a pneumonia, asma, rinite alérgica, dentre outros diagnósticos (WANG et al., 2017; CERATTI et al., 2018; LIU et al., 2018).

Diante o exposto, o monitoramento desses poluentes faz-se necessário para verificar a qualidade do ar e diante desta propor ações corretivas para atender aos padrões de qualidade do ar local. No entanto, a rede brasileira de monitoramento da qualidade do ar ainda é escassa. Vormittag et al. (2021) discutem que apenas 14 das 27 Unidades da Federação (UF) no Brasil declaram que realizam monitoramento da qualidade do ar. Dentre as justificativas dos pode-

res públicos estaduais para essa estatística estão a falta de recursos financeiros (obtenção de equipamentos e/ou manutenção dos mesmos) e humanos, e a negação da necessidade de monitoramento por considerarem a ausência de “fontes industriais e veiculares de grande monta”.

Mesmo entre as UFs que realizam o monitoramento existem empecilhos. Pode-se listar o monitoramento de apenas um poluente (como em Goiás), a adoção de um sistema descentralizado de monitoramento (como no Amazonas, Bahia), ou ter apenas um equipamento (como no Mato Grosso). No todo, o Brasil concentra 371 estações ativas, valor semelhante ao do Reino Unido, com cerca de 300 unidades. Ao observar a distribuição espacial das estações ao nível estadual, o valor para a rede paulista (90 estações) é inferior à rede britânica, pois a área de São Paulo é maior em 5.714 km^2 . Os Estados Unidos, que possui uma área pouco maior que a brasileira, concentra um total de 5.000 estações ativas (VORMITTAG et al., 2021).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Histórico Poluição do Ar

Um evento que corroborou com a necessidade de controle da qualidade do ar ficou conhecido como “*The Great Smog of London*”. Em dezembro de 1952, um anticiclone e uma inversão térmica cobriram a cidade de Londres, impedindo a circulação de ventos próximos ao solo. O inverno úmido e as baixas temperaturas levaram à ativação dos sistemas de aquecimento, cuja principal fonte era o carvão betuminoso. Esse tipo de carvão é caracterizado por uma alta concentração de compostos sulfurados, e sua queima resultou na emissão de gases sulfurosos. A alta umidade e as emissões de material particulado provenientes de veículos e sistemas de aquecimento criaram uma mistura que gerou um nevoeiro ácido. Essa combinação resultou em graves prejuízos à saúde da população local (RODRIGUEZ, 2014).

No Brasil, o episódio ocorrido em Cubatão tornou evidente a necessidade de controlar a qualidade do ar na região. A localização estratégica da cidade, próxima ao porto de Santos, estimulou a instalação de diversas indústrias em seu entorno, contudo, sua configuração geográfica e meteorológica impõe obstáculos para a dispersão dos poluentes, transformando-se em um problema recorrente. As inversões térmicas, comuns no inverno, dificultam ainda mais a dissipação dos poluentes, aprisionando-os na camada atmosférica inferior até que ocorra a sua dissolução. Ademais, a estagnação dessas inversões é agravada pelo bloqueio proporcionado pela Serra do Mar. Como as indústrias estavam cercadas por alojamentos destinados aos trabalhadores e suas famílias, a exposição a elevados níveis de poluição comprometeu a saúde de todos que ali residiam. Apesar de terem sido reportados casos de anencefalia, malformações congênitas, leucemia, asma e bronquite, é imprescindível explicitar a multifatorialidade envolvida no surgimento desses diagnósticos, visto que a poluição do ar pode ter sido um dos fatores contribuintes (LEMOS, 1998; FERREIRA, 2006).

2.2 Legislação no Brasil

2.2.1 Legislação em âmbito nacional

Por volta da década de 1970, quando o Brasil enfrentava um rápido crescimento industrial, a preocupação em relação à qualidade do ar surgiu. Foi então que o Ministério do Interior (MINTER) publicou a Portaria nº 231/1976, que estabeleceu os primeiros padrões de qualidade do ar para Oxidantes Fotoquímicos (O₃), Partículas em Suspensão, Monóxido de Carbono (CO)

e Dióxido de Enxofre (SO₂), com foco na preservação da saúde da população (INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE, 2012). A Tabela 2.1 apresenta os padrões definidos por esta portaria.

Tabela 2.1 – Padrão de Qualidade do Ar (Portaria MINTER nº 231/1976) com os valores dos padrões.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Qar	
		$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppm
Partículas Totais	24 horas	240	-
em Suspensão	MGA	80	-
Dióxido de	24 horas	365	-
Enxofre	MAA	80	-
Monóxido de	1 hora	40.000	35
Carbono	8 horas	10.000	9
Oxidantes Fotoquímicos	1 hora	160	-

Média geométrica anual (MGA) e média aritmética anual (MAA).

Fonte: Kawano (2018).

A Lei Federal nº 6.938/1981, que instituiu a Política Nacional do Meio Ambiente, também criou o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em 1981 (BRASIL, 1981). Com o rápido crescimento da frota de veículos no país, em 1986, o CONAMA estabeleceu o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE - Resolução CONAMA nº 18/1986) com o objetivo de controlar as emissões veiculares (BRASIL, 1986). O PROCONVE estabeleceu limites máximos de emissão de poluentes, incluindo CO, hidrocarbonetos e NO_x, para veículos de ciclo Otto e Diesel vendidos a partir de 19 de junho de 1988. O programa possui fases distintas para veículos leves (Tabela 2.2) e pesados (Tabela 2.3), com novos valores estabelecidos pela Resolução nº 492 de dezembro de 2018 para as Fases L7 e L8, que serão implementados a partir de 2022 (BRASIL, 2018a).

Tabela 2.2 – Fases do PROCONVE para veículos leves (ciclo Otto). Valores para monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não-metânicos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x) e aldeídos (CHO).

Fase	Vigência	g.km ⁻¹			
		CO	HC	NO _x	CHO
L1 ¹	1988 a 1991	24	2,1	2	-
L2 ¹	1992 a 1996	12	1,2	1,4	0,15
L3 ¹	1997 a 2004	2	0,3	0,6	0,03
L4 ²	2005 a 2008	2	0,16	0,25	0,03
L5 ²	2009 a 2013	2	0,05	0,12	0,02
L6 ³	2013 a 2022	1,3	0,05	0,08	0,02

Fonte: BRASIL (1986¹,2002², 2009³,2011).

Tabela 2.3 – Fases do PROCONVE para veículos pesados (ciclo Diesel). Valores para monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não-metânicos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado (MP).

Fase	Vigência	g.kWh ⁻¹			
		CO	HC	NO _x	MP
P1 ^{1*}	1990 a 1993	-	-	-	-
P2 ¹	1990 a 1993	11,2	2,45	14,4	-
P3 ¹	1994 a 1997	4,9	1,23	9	0,7 ou 0,4**
P4 ¹	1998 a 2002	4	1,1	7	0,15
P5 ²	2003 a 2008	2,1	0,66	5	0,10 ou 0,13***
P6 ²	2009 a 2011	1,5	0,46	3,5	0,02
P7 ³	2012 a 2022	1,5	0,46	2	0,02

Os valores acima são relacionados a massa do poluente emitida por hora por unidade de potência efetiva líquida. *Contém parâmetros para fumaça. **0,7 g.kWh⁻¹, para motores até 85 kW e 0,4 g.kWh⁻¹, para motores com mais de 85 kW. *** Para motores de cilindrada unitária inferior a 0,75 dm³ e rotação a potência nominal superior a 3000 min⁻¹.

Fonte: BRASIL (1992¹,2002²,2008³,2011).

Com a criação do PROCONVE houve um avanço na abordagem da emissão veicular, no entanto, era necessário uma abrangência maior para combater a poluição atmosférica como um todo. Em resposta a isso, o CONAMA instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR - Resolução nº 05/1989). Esse programa apresenta estratégias para a definição de limites máximos de emissão de poluentes por fontes poluidoras, adoção de padrões nacionais

de qualidade do ar, implementação de sistemas de monitoramento da qualidade do ar, dentre outras medidas. Alguns dos instrumentos utilizados pelo programa incluem limites máximos de emissão, padrões de qualidade do ar, o PROCONVE, o Programa Nacional de Controle da Poluição Industrial (PRONACOP), entre outros (BRASIL, 1989).

A Resolução CONAMA nº 3, em 1990, revogou a Portaria MINTER nº 231/1976 e estabeleceu o padrão de qualidade do ar previsto pelo PRONAR, mantendo seus valores e incluindo outros poluentes (BRASIL, 1990). Essa resolução definiu dois tipos de padrões: primário e secundário. O padrão primário é baseado em concentrações que, se ultrapassadas, podem causar danos à saúde da população exposta, enquanto o secundário estabelece concentrações que causam o mínimo de efeito adverso à saúde da população exposta.

Tabela 2.4 – Padrão de Qualidade do Ar (Resolução CONAMA nº 3/1990).

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário		Padrão Secundário	
		$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppm	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppm
Partículas Totais em Suspensão	MGA ¹	80	-	60	-
	24 horas ²	240	-	150	-
Fumaça	MAA ³	60	-	40	-
	24 horas ²	150	-	100	-
Partículas Inaláveis	MAA ³	50	-	50	-
	24 horas ²	150	-	150	-
Dióxido de Enxofre	MAA ³	80	-	40	-
	24 horas ²	365	-	100	-
Monóxido de Carbono	8 horas ²	10.000	9	10.000	9
	1 hora ²	40.000	35	40.000	35
Ozônio	1 hora ²	160	-	160	-
Dióxido de Nitrogênio	MAA ³	100	-	100	-
	1 hora ²	320	-	190	-

Média geométrica anual¹, concentração média² e média aritmética anual³.

Fonte: BRASIL (1990).

O CONAMA utilizou o guia “Air Quality Guidelines: Global Update 2005” da OMS como referência para a reformulação do padrão de qualidade do ar de 1990. Esse guia forneceu

sugestões de valores de concentrações de quatro poluentes, MP, O₃, NO₂ e SO₂, para serem adotados pelos países e estados com base em compilações da literatura científica (WHO, 2006).

Após quase trinta anos desde a publicação do padrão de 1990, a revisão e atualização foram publicadas na Resolução CONAMA n° 491/2018 (Tabela 2.5). Essa revisão reestruturou os padrões primários e secundários em padrões intermediários (PI's), constituídos de valores temporários, e o padrão final, que são os valores indicados pela OMS (WHO, 2006). São descritos três PI's (PI-1, PI-2 e PI-3), sendo o PI-1 adotado automaticamente após a publicação da Resolução. Os demais PI's serão adotados levando em consideração os documentos cedidos pelos órgãos estaduais e distritais, e só serão adotados caso não haja algum impedimento para tal (BRASIL, 2018b).

Tabela 2.5 – Padrão de Qualidade do Ar (Resolução CONAMA n° 491/2018) com os valores dos padrões intermediários (PIs) e padrão final (PF). Valores em vigência assinalados em negrito.

Poluente	Período de	PI-1	PI-2	PI-3	PF	
Atmosférico	Referência	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppm
Material Particulado	24 horas	120	100	75	50	-
(MP ₁₀)	Anual ¹	40	35	30	20	-
Material Particulado	24 horas	60	50	37	25	-
(MP _{2,5})	Anual ¹	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre	24 horas	125	50	30	20	-
(SO ₂)	Anual ¹	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio	1 hora ²	260	240	220	200	-
(NO ₂)	Anual ¹	60	50	45	40	-
Ozônio (O ₃)	8 horas ³	140	130	120	100	-
Fumaça	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual ¹	40	35	30	20	-
Monóxido de Carbono (CO)	8 horas ³	-	-	-	-	9
Partículas Totais	24 horas	-	-	-	240	-
em Suspensão (PTS)	Anual ⁴	-	-	-	80	-
Chumbo (Pb) ⁵	Anual ¹	-	-	-	0,5	-

Média aritmética anual¹, média horária², máxima média móvel obtida no dia³, média geométrica anual⁴ e medido nas partículas totais em suspensão⁵.

Fonte: BRASIL (2018b).

2.2.2 Legislação em âmbito estadual

No que diz respeito à regulamentação da qualidade do ar, apenas os estados do Espírito Santo e de São Paulo possuem padrões próprios.

2.2.2.1 Espírito Santo

No estado do Espírito Santo, o padrão estadual vigente foi instituído pelo Decreto Estadual N° 3463-R de 2013. O Decreto segue uma estrutura semelhante Decreto Estadual n° 59.113/2013 de São Paulo. Igualmente, os padrões de qualidade do ar são organizados em “metas intermediárias”. Os valores para os padrões de curta exposição estão descritos na Tabela 2.6 (SEAMA, 2013).

Tabela 2.6 – Padrão de Qualidade do Ar (Decreto Estadual N° 3463-R/2013) para curta exposição com os valores das metas intermediárias (MIs) e padrão final (PF). Valores em vigência assinalados em negrito.

Poluente	Tempo de Amostragem	MI-1	MI-2	MI-3	PF
		$\mu g.m^{-3}$			
Material Particulado (MP ₁₀)	24 horas	120	80	60	50
Material Particulado (MP _{2,5})	24 horas	-	50	37	25
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24 horas	60	40	30	20
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	1 hora ²	240	220	210	200
Ozônio (O ₃)	8 horas ³	140	120	110	100
Monóxido de Carbono (CO)	8 horas ³	-	-	-	10.000
	1 hora	-	-	-	30.000
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas	180	170	160	150

Fonte: SEAMA (2013).

2.2.2.2 São Paulo

O Decreto Estadual nº 59.113, de 2013, do estado de São Paulo, foi o precursor da Resolução CONAMA nº 491/2018. A partir de 1º de janeiro de 2022, o estado de São Paulo entrou na Meta Intermediária 2 desse decreto, de acordo com a Deliberação nº 4 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), publicada em 19 de maio de 2021 (ALESP, 2013; CONSEMA, 2021). A Tabela 2.7 apresenta os valores de concentração dos poluentes estabelecidos pelo Decreto Estadual nº 59.113, de 2013, para a região metropolitana de São Paulo. Esses valores são baseados nas recomendações da OMS para proteção da saúde humana.

Tabela 2.7 – Padrão de Qualidade do Ar (Decreto Estadual nº 59113/2013) com os valores das metas intermediárias (MIs) e padrão final (PF). Valores em vigência assinalados em negrito.

Poluente	Tempo de Amostragem	MI-1	MI-2	MI-3	PF	
		$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppm
Partículas Inaláveis (MP ₁₀)	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual ¹	40	35	30	20	-
Partículas Inaláveis Finas (MP _{2,5})	24 horas	60	50	37	25	-
	Anual ¹	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24 horas	60	40	30	20	-
	Anual ¹	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	1 hora ²	260	240	220	200	-
	Anual ¹	60	50	45	40	-
Ozônio (O ₃)	8 horas ³	140	130	120	100	-
	Fumaça (FMC)	24 horas	120	100	75	50
	Anual ¹	40	35	30	20	-
Monóxido de Carbono – CO	8 horas ³	-	-	-	-	9
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas	-	-	-	240	-
	Anual ⁴	-	-	-	80	-
Chumbo – Pb ⁵	Anual ¹	-	-	-	0,5	-

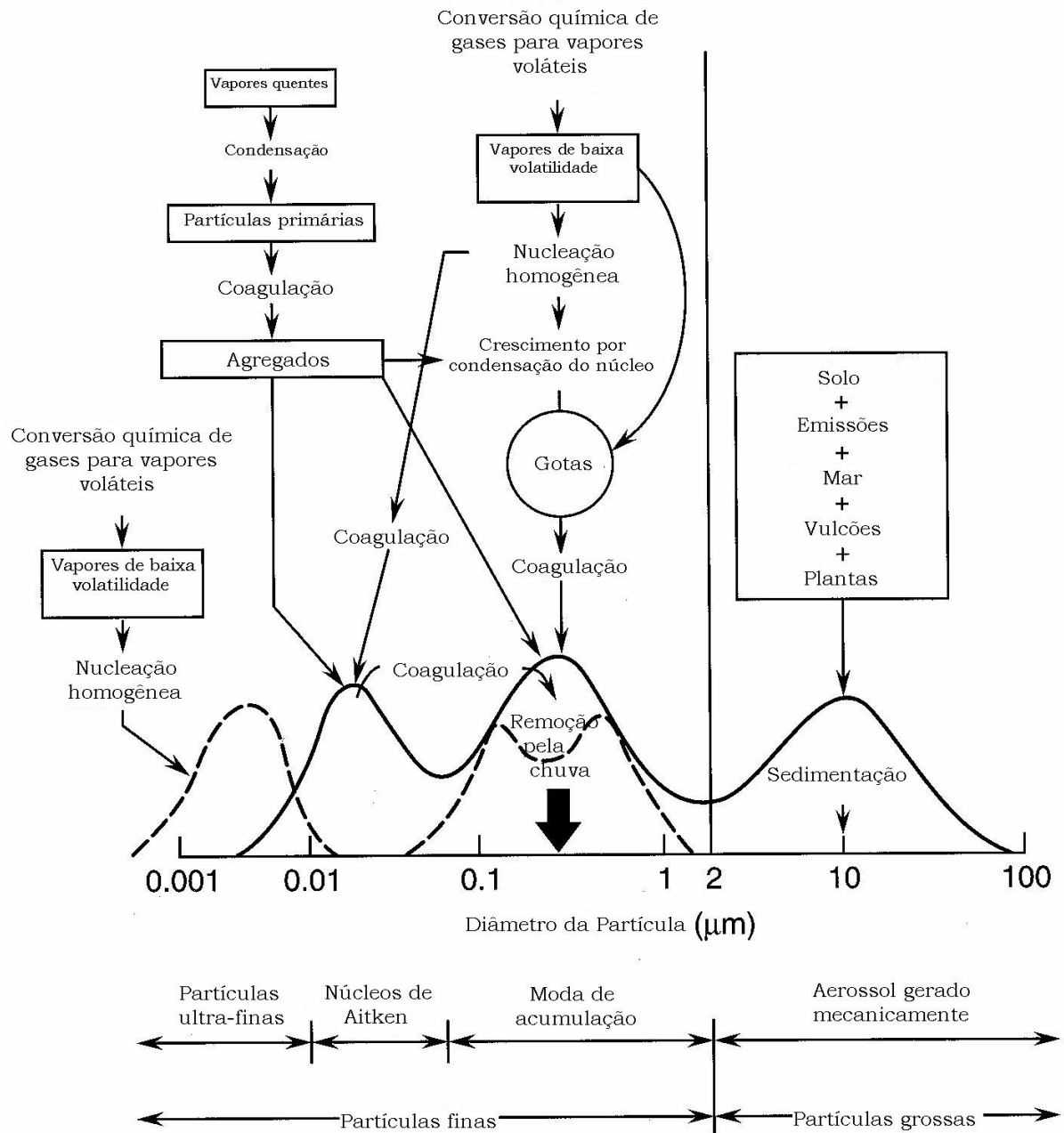
Fonte: ALESP (2013), CONSEMA (2021)

2.3 Material Particulado

Partículas líquidas ou sólidas em suspensão na atmosfera são conhecidas como material particulado. Devido ao seu tamanho, geralmente abaixo do limite de observação a olho nu (cerca de $90 \mu m$), as partículas são consideradas esféricas e, portanto, são referenciadas pelo seu diâmetro aerodinâmico (ϕ_i). O material particulado pode ser classificado em partículas de moda grossa ($2,5 \mu m < \phi_i \leq 10 \mu m$) e partículas de moda fina ($\phi_i \leq 2,5 \mu m$). As partículas de moda fina são subdivididas em duas faixas: a faixa de acumulação ($0,08 \mu m < \phi_i \leq 2 \mu m$) e a faixa de núcleos de Aitken ($0,01 \mu m < \phi_i \leq 0,08 \mu m$) (BERINGUI et al., 2021; LENZI; FAVERO, 2019; SEINFELD; PANDIS, 2006).

A Figura 2.1 detalha a distribuição granulométrica dos particulados presentes na atmosfera (YNOUE; ANDRADE, 2004).

Figura 2.1 – Distribuição das partículas atmosféricas finas e grossas quanto ao diâmetro aerodinâmico



Fonte: Ynoue e Andrade (2004).

As partículas presentes na faixa de nucleação ($\phi_i \approx 10 \text{ nm}$ ou $0,01 \mu\text{m}$) são formadas por meio da condensação de vapores quentes produzidos durante processos de combustão, bem como pela nucleação de espécies atmosféricas para formar novas partículas. Essas partículas são geralmente removidas da atmosfera devido à sua coagulação com partículas maiores. Já as partículas da moda de acumulação ($0,1 \leq \phi_i \approx 2,5 \mu\text{m}$) são originadas a partir da coagulação de partículas da moda de nucleação e da condensação de vapores nas partículas já existentes, levando à sua expansão (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Partículas na moda grosseira ($\phi_i > 2,5\mu\text{m}$), também conhecida como *coarse*, são formadas por processos mecânicos e consistem principalmente em poeira e particulados gerados por atividades humanas. Devido à sua maior massa, essas partículas têm velocidade de sedimentação suficiente para depositar na atmosfera em um curto período de tempo. Por outro lado, as partículas na faixa de acumulação tendem a ter um tempo de residência maior na atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 2006). De maneira geral, a remoção de partículas da atmosfera ocorre por meio de deposição seca, onde a gravidade é a principal força atuante, ou por meio de deposição úmida, através da precipitação.

2.3.1 Fontes e composição química do Material Particulado

O material particulado pode ser emitido para a atmosfera por processos naturais ou antropogênicos. Exemplos de fontes naturais incluem erupções vulcânicas, spray de sal marinho e queima de biomassa. Fontes antropogênicas incluem atividades industriais, processos de combustão e extração de minerais (LENZI; FAVERO, 2019; SEINFELD; PANDIS, 2006).

Em relação à composição química, o material particulado troposférico pode conter íons, como sulfato, amônio, nitrato, sódio e cloridrato, elementos-traço, material carbonáceo, elementos da crosta terrestre (geralmente proveniente da ressuspensão de partículas do solo) e água, sendo principalmente água livre. A fração de carbono é composta por carbono elementar e orgânico. O carbono elementar é também conhecido como *black carbon*, carbono grafite ou fuligem e é emitido principalmente por processos de combustão. O carbono orgânico pode ser emitido diretamente ou formado por condensação de gases orgânicos de baixa volatilidade (SEINFELD; PANDIS, 2006).

A Tabela 2.8 apresenta uma comparação entre as partículas ambientais grossas e finas.

Tabela 2.8 – Comparação entre partículas ambientais grossas e finas quanto as vias de formação, composição, solubilidade, fontes, tempo de residência e distância de transporte na atmosfera.

	Partículas Finas	Partículas Grossas
	Reações química	Ruptura mecânica
	Nucleação	Suspensão de partículas
Vias de formação	Condensação	
	Coagulação	
	Processamento de nuvens/nevoeiro	

Continua...

	Partículas Finas	Partículas Grossas
Composição	Sulfato	Ressuspensão de poeiras
	Nitrato	Cinzas de carvão e óleo
	Amônio	Óxidos de elementos crustais
	Íon hidrogênio	(Si, Al, Ti, Fe)
	Carbono elementar	CaCO ₃ , NaCl
	Compostos orgânicos	Pólen, mofo, esporos
	Água	Restos vegetais e animais
Solubilidade	Metals (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc.)	Detritos de desgaste de pneus
	Amplamente solúvel e higroscópico	Amplamente insolúvel e não-higroscópico
Fontes	Combustão (carvão, óleo, gasolina, diesel, madeira)	Ressuspensão de poeira industrial e solo
	Conversão gás-partícula de NO _x , SO ₃ e COVs	Suspensão de solo (agricultura, mineração, estradas não pavimentadas)
	Fundições, moinhos, etc.	Fontes biológicas
		Construção/demolição
Residência na Atmosfera	Dias a semanas	Spray oceânico
Transporte	De centenas a milhares de km	Minutos a dias
	De centenas a milhares de km	Menos do que dezenas de km

Fonte: Seinfeld e Pandis (2006), traduzido pelo autor.

2.4 Ozônio

O ozônio desempenha um papel crucial na estratosfera, participando do Ciclo de Chapman para reduzir a entrada de raios ultravioleta na atmosfera. No entanto, quando presente na baixa troposfera, pode ser prejudicial à saúde humana, à vegetação e à biodiversidade. A formação do ozônio troposférico ocorre por meio de reações entre óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs) (MASSAMBANI; ANDRADE, 1994; VALDAMBRINI; RIBEIRO, 2021). Em áreas urbanas, sua concentração é menor do que em áreas rurais devido à emissão de NO_x, que reduz a concentração de O₃, e ao transporte de precursores emitidos em

regiões vizinhas. Por outro lado, em áreas rurais, a concentração de O_3 aumenta devido à alta emissão biogênica de COVs (SICARD, 2021).

Molecularmente, o O_3 é uma forma alotrópica do oxigênio e é um gás incolor com massa específica de $2,144 \text{ g.L}^{-1}$ em condições normais de temperatura e pressão (CNTP, 25°C e 1 atm). Seus pontos de fusão e ebulição são bem definidos, com valores de $-249,6^\circ\text{C}$ e $-112,3^\circ\text{C}$, respectivamente (LENZI; FAVERO, 2019).

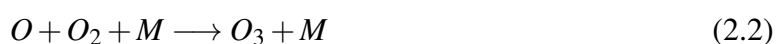
2.4.1 Ozônio na estratosfera

Na estratosfera, o O_2 e O_3 atuam na redução de níveis de radiação ultravioleta (UV) (LENZI; FAVERO, 2019; YNOUE et al., 2017). O Ciclo de Chapman (Eqs. 2.1 a 2.4) descreve o mecanismo responsável por essa redução, através da formação e depleção do ozônio.

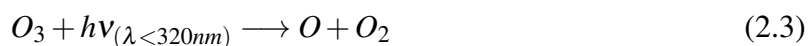
A formação do O_3 começa com a dissociação do oxigênio molecular através da incidência de ondas eletromagnéticas de comprimento inferior a 242 nm .



Então, o átomo de oxigênio elementar reage com o oxigênio molecular com o auxílio de uma terceira molécula (M), tipicamente N_2 , formando o ozônio. A molécula M remove a energia excedente, estabilizando o O_3 (LENZI; FAVERO, 2019).



Em seguida, O_3 é dissociado ao absorver radiação com comprimento de onda inferior a 320 nm ou ao interagir com outra molécula de O_3 .



2.4.2 Ozônio na troposfera

O O_3 presente na troposfera é um gás-traço altamente reativo que contribui diretamente para o efeito estufa e é considerado um poluente secundário, uma vez que sua formação é resultado da reação entre poluentes primários, como óxidos de nitrogênio (NO_X), compostos orgâni-

cos voláteis (COVs) e monóxido de carbono (CO) (ANDRADE et al., 2017; VALDAMBRINI; RIBEIRO, 2021). Sua alta concentração pode causar danos à saúde humana e ao meio ambiente (KULKARNI; BORTOLI; SILVA, 2013; ASSAREH et al., 2016; SICARD et al., 2020).

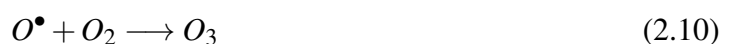
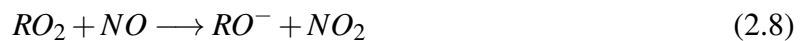
Nos centros urbanos, a formação de ozônio troposférico ocorre devido à alta emissão de COVs e NO_x , combinados com a fotoatividade. Esse processo, conhecido como *smog* fotoquímico, é iniciado pela presença de radicais hidroxila, OH^\bullet , que se formam por meio da reação entre vapor de água e oxigênio (NEVES, 2010). O ozônio presente na troposfera, seja transportado de longas distâncias ou formado por reações consecutivas de fotólise do NO_2 , sofre fotólise em oxigênio molecular e atômico (Eq. 2.5), que reage com a umidade atmosférica, produzindo radicais hidroxila (Eq. 2.6) (SHARMA; SHARMA; KHARE, 2017):



Em seguida, o radical hidroxila reage com os COVs, formando o radical peroxila, RO_2 . A sua forma mais simples é o HO_2 e é formada na presença de CO.



O radical peroxila, então, reage com o monóxido de nitrogênio para formar o NO_2 , que logo sofre fotólise e, reagindo com o O_2 , forma o O_3 . A molécula recém-formada pode reagir com moléculas de NO, formando oxigênio molecular e dióxido de nitrogênio.

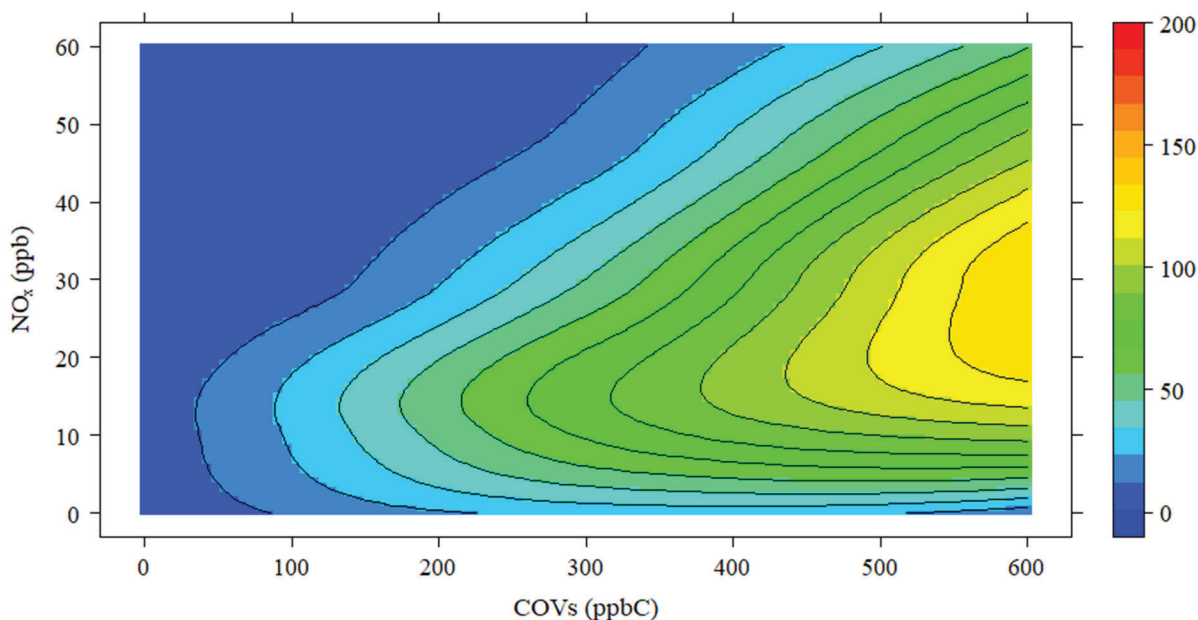


Como protagonistas na formação do O_3 troposférico, a relação $\frac{COV}{NO_x}$ é preponderante. Quando o valor desta relação é menor que 5,5 (NO_x reagem 5,5 vezes mais com OH que os COVs), há a predominância de reações $OH-NO_x$, ocasionando a remoção de OH do ciclo de oxidação dos COVs desfavorece a produção de ozônio. Considerando a NO_x constante, uma diminuição da concentração de COVs reduz a formação de O_3 , ao passo que o contrário leva a um aumento. Pode-se perceber que os COV controlam esse tipo de sistema (SEINFELD; PANDIS, 2006; CARDOSO, 2018; SILVA et al., 2019).

Quando a relação $\frac{COV}{NO_x}$ é alta, entre 12 e 15, uma diminuição na concentração de COV resulta na redução da concentração de O_3 , enquanto uma redução de NO_x leva a redução efetiva dessa concentração. Portanto, pode-se afirmar que o NO_x controla o sistema de produção de O_3 em áreas rurais ou de subúrbio (SILVA et al., 2019).

A Figura 2.2 representa as isopletas calculadas de O_3 para uma campanha amostral realizada por Silva et al. (2019) em março de 2015 na Praça Saens Peña, na Tijuca, RJ. A relação $\frac{COV}{NO_x}$ adotada foi de 8,9.

Figura 2.2 – Isopletas de O_3 oriundas de campanha amostral realizada na Tijuca, RJ em março de 2015 por Silva et al. (2019). A barra a direita representa a concentração de O_3 resultante da combinação de NO_x e COV.



Fonte: Silva et al. (2019).

A Figura 2.2 esquematiza o relacionamento dos precursores do O_3 na sua produção. Tal relação é não linear, o que traduz-se na dificuldade no controle desse poluente secundário.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. de F. 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. ISSN 1352-2310. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017302212>>.
- ASSAREH, N. et al. Analysis of observed surface ozone in the dry season over Eastern Thailand during 1997–2012. **Atmospheric Research**, v. 178-179, p. 17–30, 2016. ISSN 0169-8095. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016980951630059X>>.
- BERINGUI, K. et al. Avaliação da concentração e composição inorgânica do material particulado coletado no estado do Rio de Janeiro. **Química Nova**, 2021. ISSN 01004042. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=9275&nomeArquivo=RV2020-0459.pdf>. Acesso em: 30 out. 2022.
- BRASIL. Lei n. 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** — 1, Brasília, DF, 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil/_03/leis/16938.htm>. Acesso em: 04 mar. 2022.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 18, de 6 de maio de 1986. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores – PROCONVE. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** — 1, Brasília, DF, 1986. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve>>. Acesso em: 04 mar. 2022.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 5, de 15 de junho de 1989. Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – PRONAR. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** — 1, Brasília, DF, 1989. Disponível em: <https://www.sua.pe.gov.br/images/publicacoes/resolucao/Resolu%c3%83%c2%a7%c3%83%c2%a3o_CONAMA_005.1989.pdf>. Acesso em: 04 mar. 2022.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA n. 3, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no pronar. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** — 1, Brasília, DF, 1990. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/MMA/RE0003-280690.PDF>>. Acesso em: 22 fev. 2022.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 8, de 31 de agosto de 1993. Complementa a Resolução n. 18/86, que institui, em caráter nacional, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE, estabelecendo limites máximos de emissão de poluentes para os motores destinados a veículos pesados novos, nacionais e importados. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** — 1, Brasília, DF, 1992. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=133>. Acesso em: 05 mar. 2022.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 315, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre a nova etapa do Programa de Controle

de Emissões veiculares - PROCONVE. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** — 1, Brasília, DF, 2002. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=98290>>. Acesso em: 05 mar. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 403, de 11 de novembro de 2008. Dispõe sobre a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7) e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** — 1, Brasília, DF, 2008. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=108775>>. Acesso em: 05 mar. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 415, de 24 de setembro de 2009. Dispõe sobre nova fase (PROCONVE L6) de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE para veículos automotores leves novos de uso rodoviário e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2009. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/CONAMA/RE0415-250909.pdf>>. Acesso em: 05 mar. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 492, de 20 de dezembro de 2018. Estabelece as Fases PROCONVE L7 e PROCONVE L8 de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE para veículos automotores leves novos de uso rodoviário, altera a Resolução CONAMA n. 15/1995 e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** — 1, Brasília, DF, 2018. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/56643907/do1-2018-12-24-resolucao-n-492-de-20-de-dezembro-de-2018-56643731>. Acesso em: 05 mar. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** — 1, Brasília, DF, 2018. ISSN 1677-7042. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895>. Acesso em: 02 mar. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental. Departamento de Mudanças Climáticas. Gerência de Qualidade do Ar. **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários: Relatório Final**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <http://antigo.antt.gov.br/html/objects/_downloadblob.php?cod_blob=540>. Acesso em: 05 mar. 2022.

BRITO, P. H.; ARAÚJO, R.; MARINHO, G. Composição química do material particulado atmosférico: Uma revisão de literatura. **HOLOS**, v. 4, n. 0, p. 62–74, 2018. ISSN 1807-1600. Disponível em: <<https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/4648>>.

CARDOSO, J. A. **Estudo do Ozônio e seus Precursores no Estado de São Paulo**. 58 p. — Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.

CERATTI, A. M. et al. Relação do monitoramento atmosférico de NO₂, CO e O₃ obtidos pela estação de monitoramento automática da qualidade do ar da Universidade Feevale/RS com variáveis meteorológicas. **Revista Conhecimento Online**, v. 3, p. 57–78, out. 2018.

Disponível em: <<https://periodicos.feevale.br/seer/index.php/revistaconhecimentoonline/article/view/1607>>.

ESPÍRITO SANTO (Estado). Secretaria Estadual de Meio Ambiente (SEAMA). Instituto Estadual de Meio Ambiente (IEMA). Decreto n. 3.463-R de 16 de dezembro de 2013. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. **Diário Oficial [dos] Poderes do Estad**, Vitória (ES), 2013. Disponível em: <https://iema.es.gov.br/Media/iema/Qualidade%20do%20ar/Decreto-R%20N%C2%BA%2003463%20_%202013.pdf>. Acesso em: 23 mai. 2022.

FERREIRA, L. d. C. Os fantasmas do vale: conflitos em torno do desastre ambiental de Cubatão, SP. **Política & Trabalho**, n. 25, p. 165–188, oct 2006.

HETTFLEISCH, K. et al. Individual exposure to urban air pollution and its correlation with placental angiogenic markers in the first trimester of pregnancy, in São Paulo, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 22, p. 28658–28665, jun 2021. ISSN 0944-1344. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11356-021-12353-7>>.

HUPFFER, H. M.; WEYERMÜLLER, A. R.; ALVES, D. D. O material particulado e o direito à qualidade do ar das gerações presentes e futuras. **Revista da Faculdade de Direito da UFG**, v. 40, n. 1, p. 188–207, jan. 2016. Disponível em: <<https://www.revistas.ufg.br/revfd/article/view/31966>>.

INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE. **Padrões de qualidade do ar: Experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<https://iema-site-staging.s3.amazonaws.com/padroes-final01.pdf>>. Acesso em: 03 mar. 2022.

KAWANO, M. **Padrões da Qualidade do Ar no Brasil**. Curitiba, 2018. Apresentação. Disponível em: <http://www.prppg.ufpr.br/site/sba-maui/wp-content/uploads/sites/53/2018/04/14-00-mauricy_kawano_sbmaui_padroes_qualidade_ar.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2022.

KULKARNI, P. S.; BORTOLI, D.; SILVA, A. Nocturnal surface ozone enhancement and trend over urban and suburban sites in Portugal. **Atmospheric Environment**, Elsevier Ltd, v. 71, p. 251–259, jun 2013. ISSN 13522310. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.051>>.

LEMOS, M. C. D. M. The politics of pollution control in Brazil: State actors and social movements cleaning up Cubatão. **World Development**, v. 26, n. 1, p. 75–87, January 1998. Disponível em: <<https://ideas.repec.org/a/eee/wdevel/v26y1998i1p75-87.html>>.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à Química da Atmosfera: Ciência, vida e sobrevivência**. 2. ed. Barueri, SP: Grupo Editorial Nacional (GEN), 2019. ISBN 9788521634843. Disponível em: <<https://www.grupogen.com.br/exatas/quimica/introducao-a-quimica-da-atmosfera-ciencia-vida-e-sobrevivencia>>. Acesso em: 17 fev. 2022.

LIU, H. et al. Ground-level ozone pollution and its health impacts in China. **Atmospheric Environment**, v. 173, p. 223–230, jan 2018. ISSN 13522310. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231017307598>>.

MASSAMBANI, O.; ANDRADE, F. Seasonal behavior of tropospheric ozone in the São Paulo (Brazil) metropolitan area. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 19, p. 3165–3169, 1994. ISSN 1352-2310. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223109400152B>>.

MINAS GERAIS. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM). **Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte**: Ano Base de 2013. 2016. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/2016/QUALIDADE_AR/Rel_05_monitoramento_qualidade_ar_RMBH_2013_REV_vers%C3%A3o_final_1.pdf>. Acesso em: 01 mar. 2022.

NEVES, N. M. S. **Formação e Dispersão de Ozônio na Região do Recôncavo Baiano**. 137 p. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/11753/1/TESE_Doutorado_Neuza%20Neves.pdf>.

RIO DE JANEIRO (Estado). Secretaria de Estado do Ambiente e Sustentabilidade. Instituto Estadual do Ambiente (INEA). **Relatório da Qualidade do Ar do estado do Rio de Janeiro**: Ano base 2018. Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2020/11/relatorio-qualidade-ar-2018.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2022.

RODRIGUEZ, Y. Great smog of london. In: WEXLER, P. (Ed.). **Encyclopedia of Toxicology**. Third edition. Oxford: Academic Press, 2014. p. 796–797. ISBN 978-0-12-386455-0. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123864543000270>>.

SÃO PAULO (Estado). Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo (ALESP). Decreto n. 59.113, de 23 de abril de 2013. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. **Diário Oficial [do] Poder Executivo do Estado de São Paulo** — 1, São Paulo, v. 123, n. 76, 2013. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/qualidade-ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/decreto-59113de230413.pdf>>. Acesso em: 23 mai. 2022.

SÃO PAULO (Estado). Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA). Deliberação CONSEMA n. 04 de 19 de maio de 2021. Convalida o Estudo Técnico da CETESB para avaliação e proposta de início de vigência da Meta Intermediária Etapa 2 (MI2). **Diário Oficial [do] Poder Executivo do Estado de São Paulo** — 1, São Paulo, v. 131, n. 100, 2021. Disponível em: <http://diariooficial.imprensaoficial.com.br/doflash/prototipo/2021/Maio/26/exec1/pdf/pg_0038.pdf>. Acesso em: 23 mai. 2022.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2020**. São Paulo, 2021. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2021/05/Relatorio-de-Qualidade-do-Ar-no-Estado-de-Sao-Paulo-2020.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2022.

SANTO. Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA). **Relatório da Qualidade do Ar na Grande Vitória**: 2020. Cariacica, 2021. Disponível em: <https://iema.es.gov.br/Media/iema/CQAI/Relatorios_anuais/IEMA_CQAI_Relat%C3%B3rio_Anual_da_Qualidade_do_Ar_2020.pdf>. Acesso em: 01 mar. 2022.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2. ed. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons, 2006. 1203 p. ISBN 978-0471720188.

SHARMA, S.; SHARMA, P.; KHARE, M. Photo-chemical transport modelling of tropospheric ozone: A review. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 34–54, 2017. ISSN 1352-2310. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017302170>>.

SICARD, P. Ground-level ozone over time: An observation-based global overview. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 19, p. 100226, 2021. ISSN 2468-5844. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S24685844200775>>.

SICARD, P. et al. Ozone weekend effect in cities: Deep insights for urban air pollution control. **Environmental Research**, v. 191, n. July, p. 110193, dec 2020. ISSN 00139351. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935120310902>>.

SILVA, C. et al. Modelos fotoquímicos simples como ferramenta para o gerenciamento da qualidade do ar. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170343>>.

VALDAMBRINI, N. M.; RIBEIRO, F. N. D. Avaliação das ultrapassagens dos padrões de ozônio troposférico no Estado de São Paulo de 2014 a 2019. **Rev. Bras. Meteorol.**, FapUNIFESP (SciELO), v. 36, n. 4, p. 735–747, dez. 2021.

VORMITTAG, E. d. M. P. A. d. A. et al. Análise do monitoramento da qualidade do ar no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 35, n. 102, p. 7–30, ago 2021. ISSN 1806-9592. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142021000200007&tlng=pt>.

WANG, T. et al. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 1582–1596, jan 2017. ISSN 00489697. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969716322471>>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Air quality guidelines — global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. World Health Organization. Regional Office for Europe, Geneva, Switzerland, p. 484, 2006. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/107823>>.

YNOUE, R. Y.; ANDRADE, M. d. F. **Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na região metropolitana de São Paulo**. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2004.

YNOUE, R. Y. et al. **Meteorologia: noções básicas**. São Paulo, SP: Oficina de Textos, 2017. 121-130 p. ISBN 978-85-7975-263-6.

SEGUNDA PARTE

1 ARTIGO 1 - AIR POLLUTION TRENDS AND EXCEEDANCES: OZONE AND PARTICULATE MATTER OUTLOOK IN BRAZILIAN HIGHLY URBANIZED ZONES

Air pollution trends and exceedances: ozone and particulate matter outlook in Brazilian highly urbanized zones

Arthur Boari¹, Rizzieri Pedruzzi² and Marcelo Vieira-Filho^{1*}

¹Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Lavras, Campus Sede, Lavras, 37200-900, Minas Gerais, Brazil.

²Departamento de Engenharia Sanitária e Meio ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Campus Maracanã, Rio de Janeiro, 20550-900, Rio de Janeiro, Brazil.

*Corresponding author(s). E-mail(s): marcelo.filho@ufla.br;
Contributing authors: eng.arthurboari@gmail.com;
rizzieri.pedruzzi@gmail.com;

Abstract

In Brazil, scarce air quality data may difficult wise decisions regarding air pollution concentrations. From this perspective, our work aims to assess trends, seasonal trends, and WHO Air Quality Guidelines 2021 (WHO AQG 2021) exceedance trends of O₃, PM_{2.5}, and PM₁₀ for 40 air quality stations located in four highly urbanized zones in Brazil. We applied the Mann-Kendall test aligned with the Sen's Slope estimator to assess the trends, and the Cox-Stuart test to verify the WHO AQG 2021 exceedances trends. We also evaluated the current national legislation. Our findings pointed out that the current national legislation is outdated when compared to WHO AQG 2021 values, which led to multiple exceedances episodes. We also found out that 62% of São Paulo's stations presented O₃ increasing trends, while in Rio de Janeiro 85.7% presented decreasing trends. The Cox-Stuart test pointed out that PM_{2.5} exceedance trends showcase positive values, and most of the significative values are located in São Paulo stations. Therefore, we endorse that the national legislation needs to be updated meanwhile the air monitoring network needs to expand its coverage.

Keywords: Trends, Exceedance, Air quality standards, Urbanized zones, Mann-Kendall test, Standards

1 Introduction

The degradation of air quality directly and indirectly impacts the exposed population's health and may be associated with respiratory and cardiovascular diseases (Cohen et al, 2017; Andreão and Albuquerque, 2020; Burkart et al, 2022; Bont et al, 2022; Konduracka and Rostoff, 2022). Seven million annual deaths worldwide are estimated to be related to outdoor and indoor air pollution (World Health Organization, 2021). Exposure is greater in urban areas, where there is a concentration of population, economic and industrial factors. Urban areas concentrate major air pollutant sources from which its important to highlight the vehicular fleet and industries, where the exhaust combustion engines fueled with diesel and gasoline emit sulfur and nitrogen oxides, and particulate matter that accounts for about 80% of all legislated species emissions worldwide (Karagulian et al, 2015; CETESB, 2020). Reports from the United Nations estimate that, by 2018, 55% of the world's population lives in urban areas, and in Latin America, this total has gone up to 81% (United Nations, 2019). Consequently, health authorities should strengthen legislation to contain massive emissions of pollutants, such as particulate matter (PM) and tropospheric ozone (O₃).

The classification of particulate matter is based on its aerodynamic diameter, with PM_{2.5} and PM₁₀ being the most common particulates. Such pollutants differ in size and origin, composition, and morphology, which hinders their predictability and understanding (Albuquerque et al, 2019; Gonçalves et al, 2021; Maia et al, 2022). Moreover, O₃ is a secondary pollutant arising from complex nonlinear photochemical reactions involving its precursors: volatile organic compounds (VOCs), nitrogen oxides (NO_x), and carbon monoxide (CO) (Dominutti et al, 2016; Sicard et al, 2020; Andreão and Albuquerque, 2021). Even with the complexity of these pollutants, they should be controlled based on establishing standards that represent the lowest risk to public health.

These standards are published on WHO's Air Quality Guidelines (AQG). Its last version was released in 2021 after an extensive review of scientific evidence regarding the effects of exposure to air pollutants (World Health Organization, 2021). The main objective of the standards is to avoid or reduce emissions, and consequently, be a guide to international legislation. For this to occur, the socioeconomic conditions in each country must be observed, in addition to monitoring networks and inspection teams. The monitoring performed by government entities aims to evaluate the performance of public policies, which aim to protect and improve public health (Mullen et al, 2022). However, Campos et al (2021) noted that there is a disparity in the implementing of monitoring networks between developed and underdeveloped countries.

Air pollution monitoring is a worldwide way to assess air quality over a region to support public policy. Public policies enable controlling and mitigating emissions and air pollutant concentration, avoiding health impacts and environmental damage. Such measures are essential to evaluate the local air pollution standards over time and their socioeconomic applicability. Zhao et al

(2021) evaluated China’s air pollutant concentration data for 2015-2018. They found significant reduction trends in $PM_{2.5}$ and PM_{10} ; however, O_3 presented an increase of $3.4 \mu g/m^3 \cdot year$. Lv et al (2021) found similar results when analyzing data from stations located in the Yangtze River Delta, China. Caporale et al (2021) observed a downward trend in PM_{10} for three of the eight European capitals studied: Brussels, Paris, and Berlin. The data period comprised the years 2014 to 2020. The concentration of $PM_{2.5}$ in the Southern California Coast Air Basin was the objective of the study conducted by Enayati Ahangar et al (2021). Covering the years 2004 to 2018, the data showed a reduction in annual concentration by between 31-51% in urban areas and between 12-35% in remote areas. Rattigan et al (2016) observed the same behavior in New York. They detected significant decreasing trends in the annual means of $PM_{2.5}$ in the range of $4-7 \mu g/m^3$ in urban areas and ranging from $3-4 \mu g/m^3$ in rural areas.

In Brazil, the most recent version of the Brazilian Air Quality Standard (BAQS) is from 2018 (CONAMA Resolution No. 491/2018), which represents an update after 28 years of its previous version (CONAMA Resolution No. 3/1990) (CONAMA, 1990, 2018). CONAMA (2018) uses data from the 2005 AQG (World Health Organization, 2006) to establish the final goals. The delay in adopting stricter legislation results brings consequences for public health. Andreão and Albuquerque (2021) evaluated annual $PM_{2.5}$ data from Brazilian satellite images (2014 to 2018) and associated it with mortality data. The authors pointed out that $48,700 \pm 7,570$ deaths could be avoided if the annual concentration of $PM_{2.5}$ was equal to $10 \mu g/m^3$. Brito et al (2013) physico-chemically characterized the $PM_{2.5}$ emissions in two tunnels in the São Paulo Metropolitan Region: Jânio Quadros and Rodoanel. As a result of their study, they noted that emissions due to combustion engines fueled by diesel account for a large part of $PM_{2.5}$ emissions. Miranda et al (2012) obtained samples of $PM_{2.5}$ on high-traffic roads in six capitals between June 2007 and August 2008. Among the capitals, São Paulo, Rio de Janeiro, and Belo Horizonte are capitals in the states with the highest participation in the Brazilian Domestic Product (GDP). For these highly urbanized areas, annual particulate matter concentrations above $15 \mu g/m^3$ were observed. Carvalho et al (2015) analyzed 14 years (1996 to 2009) of pollutant concentration data for stations in São Paulo. They observed a general reduction in the concentration of pollutants over the chosen period, although some series showed growth behavior. The trends for O_3 observed in the study ranged from -1.15 to $0.79 \mu g/m^3 \cdot year$, however only by simple regression analysis.

Given that temporal series trends must be monotonic and statistically significant in order to provide robust and consistent outcomes, we aimed to evaluate the general and seasonal concentration trends of O_3 , $PM_{2.5}$, and PM_{10} in highly urbanized areas (Belo Horizonte, Rio de Janeiro, São Paulo, and Vitória) with distinct urban contexts using statistically supported methods. Standard exceedances and their trends will also be evaluated based on the WHO AQG and the Brazilian legislation relevant to all highly urban areas.

2 Material and Methods

2.1 Characterization of the study area

The southeastern region of Brazil comprises four states: Espírito Santo (ES), Minas Gerais (MG), Rio de Janeiro (RJ), and São Paulo (SP), with Vitória, Belo Horizonte, Rio de Janeiro and São Paulo as capitals, respectively. This region accounted for 53% of the national GDP in 2019 (7.3 trillion BRL). Of the total amount, 10.3%, 4.8%, and 1.3% were accumulated by the capitals of the states SP, RJ, and MG, respectively (IBGE, 2021a,b). The estimated population in July 2021 for the four capitals totals 22,072,168 inhabitants, which is 10.42% of the country's overall population of 211,833,502 inhabitants (IBGE, 2022).

In terms of the vehicle fleet, the four capitals alone account for 13.02% of the country's vehicle fleet, totaling 14,76,454 vehicles, of which 67.31% are automobiles, 12% are motorcycles and 20.7% are other modalities (SENA-TRAN, 2022). Regarding the 2019 air pollutant emissions in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP), 82.7% of PM_{10} is derived from light and heavy-duty vehicles, secondary aerosol, and resuspension, while 88% of $PM_{2.5}$ comes from secondary aerosol and the total vehicle fleet (CETESB, 2020). For the Great Vitória Region, the mining and steel industry accounts for about 70% of $PM_{2.5}$ and PM_{10} industrial emissions (EcoSoft, 2019). In Belo Horizonte, the vehicle fleet is responsible for 77.7%, 65.4% and 54.8% of total particulate emissions, PM_{10} and $PM_{2.5}$, respectively (FEAM, 2018).

2.2 Standards and processing of air quality data for Southeast Region of Brazil

The hourly concentrations of O_3 , $PM_{2.5}$, and PM_{10} were obtained from the state environmental agencies websites (CETESB, 2022; FEAM, 2022; IEMA, 2022; INEA, 2022). The data were screened and corrected in units when necessary. Soon after, they were organized into spreadsheets and imported into the R programming language (R Core Team, 2022) using the RStudio interface (RStudio Team, 2020). Table 1 presents informations regarding the air quality monitoring stations and the time series employed in this paper. Figure 1 provides the spatial location of the stations.

Table 1: Monitoring stations inside the state capitals in the southeastern region of Brazil: abbreviated location and percentage of completeness (**Comp.**) of the hourly data. **Comp.** is calculated as the relationship between numerical data in the historical series and the number of hourly observations, including gaps in the data

Code	Station	Coordinates		Pol.	Period	Comp.
		Lat.	Lon.			
Espírito Santo						
ES01	Jardim Camburi	-20.26	-40.27	PM ₁₀	2001 - 2019	83.18
				O ₃	2001 - 2019	70.28
ES02	Enseada do Suá	-20.31	-40.29	PM _{2.5}	2014 - 2019	75.23
				PM ₁₀	2001 - 2019	84.05
ES03	Vitória Centro	-20.32	-40.33	PM ₁₀	2005 - 2019	83.81
Minas Gerais						
	Centro			O ₃	2014 - 2019	88.5
MG01	(Avenida do Contorno)	-19.91	-43.94	PM _{2.5}	2015 - 2019	43.62
				PM ₁₀	2014 - 2019	91.73
				O ₃	2013 - 2019	81.19
MG02	Delegacia Amazonas	-19.94	-44.00	PM _{2.5}	2015 - 2019	41
				PM ₁₀	2015 - 2019	61.52
Rio de Janeiro						
RJ01	Campos dos Afonsos	-22.88	-43.38	O ₃	2013 - 2016	88.61
				O ₃	2000 - 2010	71.17
RJ02	Centro	-22.91	-43.20	PM ₁₀	2000 - 2010	62.96
				O ₃	2013 - 2019	63.53
RJ03	Engenhão	-22.89	-43.29	PM ₁₀	2013 - 2016	71.92
RJ04	Gamboa	-22.90	-43.20	O ₃	2013 - 2015	78.35
RJ05	Gericinó	-22.86	-43.41	O ₃	2013 - 2016	85.63
				O ₃	2016 - 2019	54.21
RJ06	Ilha de Paquetá	-22.77	-43.11	PM ₁₀	2016 - 2019	39.29
				O ₃	2016 - 2019	68.79
RJ07	Ilha do Governador	-22.80	-43.18	PM ₁₀	2016 - 2019	51.95
RJ08	Jacarepaguá	-22.97	-43.38	O ₃	2015 - 2016	90.35
				O ₃	2007 - 2016	58.92
RJ09	Lab. INEA	-22.99	-43.42	PM ₁₀	2008 - 2016	56.97
RJ10	Lagoa	-22.97	-43.22	O ₃	2012 - 2019	70.76
RJ11	Leblon	-22.97	-43.22	O ₃	2013 - 2016	83.17
RJ12	Maracanã	-22.91	-43.23	O ₃	2013 - 2016	96.97
				O ₃	1999 - 2016	69.01
RJ13	Taquara	-22.93	-43.37	PM ₁₀	1999 - 2015	55.86
RJ14	URCA	-22.96	-43.17	O ₃	2013 - 2016	84.16
São Paulo						
SP01	Cambuci	-23.57	-46.61	PM ₁₀	1998 - 2008	77.73

Continued on the next page...

Code	Station	Coordinates		Pol.	Period	Comp.
		Lat.	Lon.			
SP02	Capão Redondo	-23.67	-46.78	O ₃	2012 - 2019	87.98
				PM ₁₀	2012 - 2019	90.52
SP03	Centro	-23.55	-46.64	PM ₁₀	1998 - 2010	75.98
SP04	Cerqueira César	-23.55	-46.67	PM ₁₀	1998 - 2019	87.52
SP05	Cidade Universitária (USP IPEN)	-23.57	-46.74	O ₃	2007 - 2019	88.94
				PM _{2.5}	2011 - 2019	85.13
SP06	Congonhas	-23.62	-46.66	O ₃	1998 - 1999	85.79
				PM _{2.5}	2011 - 2019	91.21
SP07	Grajaú-Parelheiros	-23.78	-46.70	PM ₁₀	1998 - 2019	86.9
				O ₃	2007 - 2019	82.78
SP08	Ibirapuera	-23.59	-46.66	PM _{2.5}	2013 - 2019	87.42
				PM ₁₀	2007 - 2019	89.53
SP09	Interlagos	-23.68	-46.68	O ₃	2007 - 2019	91.74
				PM _{2.5}	2014 - 2019	90.04
SP10	Itaim Paulista	-23.50	-46.42	PM ₁₀	1998 - 2014	90.69
				O ₃	2012 - 2019	91.97
SP11	Itaquera	-23.58	-46.47	PM ₁₀	2012 - 2019	90.3
				O ₃	2012 - 2019	89.04
SP12	Lapa	-23.51	-46.70	PM _{2.5}	2015 - 2019	67.86
				PM ₁₀	2013 - 2019	87.54
SP13	Marginal Tietê	-23.52	-46.74	O ₃	2007 - 2019	76.21
				PM ₁₀	2007 - 2010	76.4
SP14	Mooca	-23.55	-46.60	O ₃	1998 - 2000	87.14
				PM _{2.5}	2012 - 2019	84.65
SP15	Nossa Senhora do ó	-23.48	-46.69	PM ₁₀	2012 - 2019	93.05
				O ₃	2007 - 2019	86.85
SP16	Parque D. Pedro II	-23.55	-46.63	PM _{2.5}	2018 - 2019	77.34
				PM ₁₀	1998 - 2018	69.5
SP17	Pico do Jaraguá	-23.46	-46.77	O ₃	2004 - 2015	91.98
				PM ₁₀	2002 - 2015	88.85
SP18	Pinheiros	-23.56	-46.70	O ₃	2004 - 2019	76.49
				PM _{2.5}	2016 - 2019	79.06
SP19	S. Miguel Paulista	-23.50	-46.45	PM ₁₀	2004 - 2019	78.37
				O ₃	2016 - 2019	75.18
SP20	S. Miguel Paulista	-23.50	-46.45	PM _{2.5}	2016 - 2019	76.57
				O ₃	1999 - 2019	83.52
SP21	S. Miguel Paulista	-23.50	-46.45	PM _{2.5}	2012 - 2019	58.27
				PM ₁₀	1999 - 2019	50.94
SP22	S. Miguel Paulista	-23.50	-46.45	O ₃	1998 - 2005	88.52
				PM ₁₀	1998 - 2005	81.22

Continued on the next page...

Code	Station	Coordinates		Pol.	Period	Comp.
		Lat.	Lon.			
SP20	Santana	-23.51	-46.63	O ₃	2003 - 2019	83.01
				PM _{2.5}	2017 - 2019	91.55
				PM ₁₀	2003 - 2016	89.65
SP21	Santo Amaro	-23.66	-46.71	O ₃	2012 - 2019	91.13
				PM ₁₀	2012 - 2019	87.2

Sources: [CETESB \(2022\)](#), [FEAM \(2022\)](#), [IEMA \(2022\)](#), e [INEA \(2022\)](#)

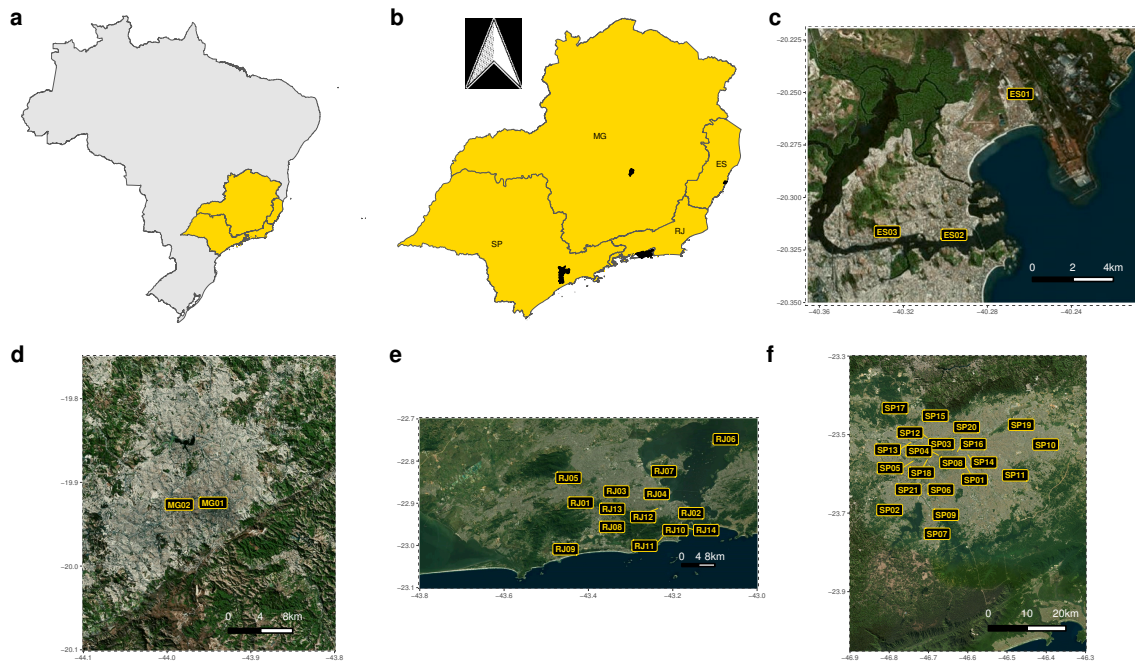


Fig. 1 Map of Brazil with the states of the southeastern region highlighted in yellow. (a). Latter plotted with emphasis on its capitals highlighted in black (b). Map of the capitals of the states of São Paulo (c), Minas Gerais (d), Rio de Janeiro (e) and Espírito Santo (f) with the location of the air quality stations covered in the study. For more details, see Table 1

Regarding data curation, days with at least 22 validated hourly observations (92%) were selected to process the averages. The adoption of this value agrees with some values in the scientific literature, which recommend more than 75% valid hourly data ([Gallero et al, 2006](#); [Sicard et al, 2013](#); [Carvalho et al, 2015](#); [Anastasopoulos et al, 2021](#); [Khaniabadi and Sicard, 2021](#); [Zhang et al, 2022](#); [Rashidi et al, 2022](#)). The averages were calculated as provided by CONAMA Resolution No. 491/2018. Then, statistical and air quality standard exceedances analyses were performed. The standards used as references are BAQS intermediate standard 1, enacted at the national level, and WHO AQG 2021 ([CONAMA, 2018](#); [World Health Organization, 2021](#)). The values are, in $\mu g/m^3$, equal to 140 and 100 for O₃ (maximum 8-hour moving average of the day), 60 and 15 for PM_{2.5} (daily mean), and 120 and 45 for PM₁₀ (daily mean), respectively.

All analyses were generated using the following packages: *dplyr*, *ggplot2*, *lubridate* and *readxl* (Wickham et al, 2019), *viridis* (Garnier et al, 2021), *xlsx* (Dragulescu and Arendt, 2020), *zoo* (Zeileis and Grothendieck, 2005), *Hmisc* (Harrell Jr, 2022), *trend* (Pohlert, 2020), *nortest* (Gross and Ligges, 2015), and *randtests* (Caeiro and Mateus, 2022). The following packages were used only to generate the maps shown in Figure 1: *geobr* (Pereira and Goncalves, 2022), *sf* (Pebesma, 2018), *rgdal* (Bivand et al, 2022), *ggthemes* (Arnold, 2021), *ggsn* (Santos Baquero, 2019), *ggspatial* (Dunnington, 2022), *ggmap* (Kahle and Wickham, 2013), *maptools* (Bivand and Lewin-Koh, 2022), *ggforce* (Pedersen, 2022), *cowplot* (Wilke, 2020), *raster* (Hijmans, 2022), *ggrepel* (Slowikowski, 2022), *OpenStreetMap* (Fellows and Stotz, 2019), *osmdata* (Padgham et al, 2017), and *osmplotr* (Padgham and Beare, 2021).

2.3 Statistical Analyses

2.3.1 Anderson–Darling test

After the descriptive statistical analysis, the Anderson–Darling test was performed to verify the normality of the data. In this test, the null hypothesis (H_0) defines the data as originating from a random sample, and they follow a normal distribution with a specified mean and standard deviation, $N(\mu, \sigma^2)$. The alternative hypothesis (H_1) is that the data do not follow a normal distribution (Anderson and Darling, 1952; D’Agostino, 1986; Gross and Ligges, 2015). The Anderson–Darling test statistic is calculated by the following equations (1 – 3).

$$A = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [2i - 1][\ln(p_{(i)}) + \ln(1 - p_{(n-i+1)})] \quad (1)$$

where n is the size of the dataset and $p_{(i)}$ is the cumulative probability of the normalized variable and can be calculated by the following equation:

$$p_{(i)} = \Phi \left(\frac{[x_{(i)} - \bar{x}]}{s} \right) \quad (2)$$

where Φ is the cumulative distribution function of the normal distribution and \bar{x} and s are the mean and standard deviation of the data, respectively. In turn, the p value is calculated using the modified Z value as follows.

$$Z = A \left(1.0 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2} \right) \quad (3)$$

2.3.2 Mann-Kendall test

The Mann-Kendall (MK) test is a nonparametric test applied to the detection of monotonic behavior, whether increasing or decreasing, in a time series, and not necessarily linear. The statistic of this test is based on the sign of the differences and not on the values of the series (Kulkarni et al, 2013; Nunifu and

Fu, 2019; Alyousifi et al, 2022). The test statistic is calculated by the following equations (4 – 7).

$$S_{mk} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{sgn}(x_j - x_i) \quad (4)$$

where n is the size of the time series, x_i and x_j are sequential values in the time series, and sgn is the sign function defined as follows:

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} 1 & : x_j - x_i > 0 \\ 0 & : x_j - x_i = 0 \\ -1 & : x_j - x_i < 0 \end{cases} \quad (5)$$

In turn, the calculation of the statistic Z and the variance in the statistic S_{mk} can be obtained through the following equations:

$$Z = \begin{cases} \frac{S+1}{\sqrt{V(S_{mk})}} & : S > 0 \\ 0 & : S = 0 \\ -1 & : S < 0 \end{cases} \quad (6)$$

$$V(S_{mk}) = \frac{n(n-1)(2n+5)}{18} \quad (7)$$

The null hypothesis, H_0 , assumes that data is independent, randomly ordered and trendless. The alternative hypothesis, H_1 , assumes that a monotonic trend is present in the data. A negative value of the Z statistic indicates a downward trend, while a positive value indicates the opposite. To rule out the absence of a trend, the absolute value of Z must be greater than the significance level. The test does not require an assumption of normality, although S_{mk} it obeys a normal distribution when $n \geq 8$ (Kulkarni et al, 2013; Lu et al, 2020; Wang et al, 2020; Alyousifi et al, 2022). Some limitations of the test include the failure to determine the magnitude of the trend and the low sensitivity to large-order numbers (Sicard et al, 2010). This test is widely used in the areas of hydrology, climatology and environmental sciences (Wu et al, 2021). No deseasoning technique was used in this paper.

2.3.3 Sen's Slope Estimator

Following the MK test, the determination of the slope value of the trend line, assuming linearity, was performed using the Sen's slope estimator, also known as Theil–Sen's estimator (Sen, 1968; Nunifu and Fu, 2019; Rosse et al, 2021). The estimator can be calculated by equation 8.

$$\beta = \text{median} \left[\frac{y_j - y_i}{j - i} \right] \quad (8)$$

where β is the estimator, n is the amount of data present, and j and i are consecutive indices, so $i \neq j$.

Several values of the linear coefficient of each segment connecting each pair of points of the datasets will be estimated, and the median will be obtained

as the final value. It is computed at the 95% confidence level for the null hypothesis of no trend and the alternative that there is and can be positive or negative values (Alyousifi et al, 2022).

2.3.4 Cox-Stuart Trend Test

The Cox-Stuart trend test is nonparametric, and like the MK test, returns only the presence of monotonic trends, although it has a lower power (Cox and Stuart, 1955; Militino et al, 2020; Caeiro and Mateus, 2022). Its statistics can be obtained through the following equations (9 - 10).

$$Z_{cs} = \frac{|S_{cs} - \frac{n}{6}|}{\sqrt{\frac{n}{12}}} \quad (9)$$

$$S_{cs} = \max_j \left\{ \sum_{i=1}^{\lfloor \frac{n}{3} \rfloor} \mathbf{1} \left[\text{sgn} \left\{ x_{n-\lfloor \frac{n}{3} \rfloor + i} - x_i \right\} = j \right], j = -1, 0, 1 \right\} \quad (10)$$

where S_{cs} is the maximum number reached by the function sgn (Equation 5) and $\mathbf{1}$ is the Dirac measure.

3 Results

3.1 Descriptive statistics

Regarding the mean concentration series, they presented nonnormal distributions at the 95% confidence level. Positive asymmetries (mean > median) were observed in all series, except for the O_3 series in RJ07 station. The maximum values for O_3 ranged from 97.3 (RJ08) up to 313.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (MG02); for $\text{PM}_{2.5}$ ranged from 31.8 (ES02) up to 90.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (SP13); and for PM_{10} , the values ranged from 62.4 (RJ06) and 222.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (RJ13). Gómez Peláez et al (2020) observed $\text{PM}_{2.5}$ daily means exceeding 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Belo Horizonte and São Paulo, while in Vitória it barely reached the 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ threshold. Regarding the O_3 measurements, the daily mean exceeded the 100 thresholds for Belo Horizonte, São Paulo, Vitória, and, especially, Rio de Janeiro where daily means up to 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ was observed. Similar results were obtained by Miranda et al (2012). Guo et al (2018) analyzed air quality data (05/2014 to 12/2016) for Sichuan Basin, China. They found daily means of 61.8 for $\text{PM}_{2.5}$ and 89.3 8-h maximum mean for O_3 . Figures 2-4 shows the distribution of O_3 , $\text{PM}_{2.5}$, and PM_{10} daily mean concentration series, respectively.

Figures 2-4 shows that there are exceedances of the BAQS and the WHO guidelines for all three pollutants. This emphasizes the need for stricter national standards in Brazil and how the non-adoption of international standards may lead to biased conclusions regarding air quality, especially when considering the exceedances of WHO AQG 2021. For instance, PM_{10} exceedances for BAQS standard show 377 violations, whereas WHO AQG standard presented 20,675 (5,484%) violations in the same period. Additionally, for O_3 and $\text{PM}_{2.5}$, we observe a spike of 730% and 20,000% of violations,

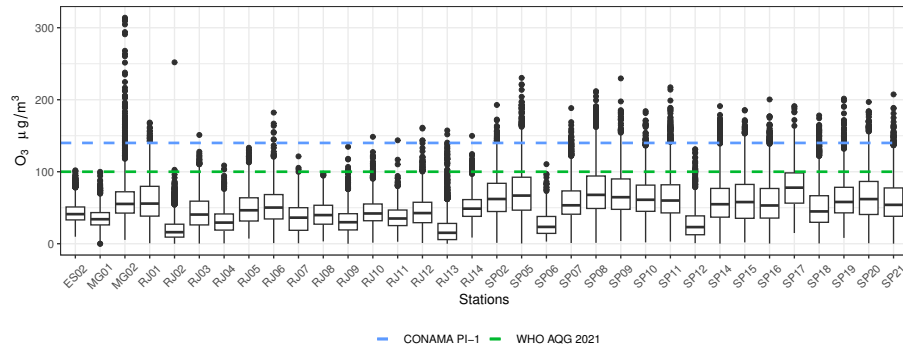


Fig. 2 Box-whisker graphs representing the O_3 maximum daily 8h moving average values. Also, the standard values presented in CONAMA Resolution 491/2018 (BAQS PI-1) and the 2021 Air Quality Guidelines (WHO AQG 2021) are depicted in blue and green, respectively

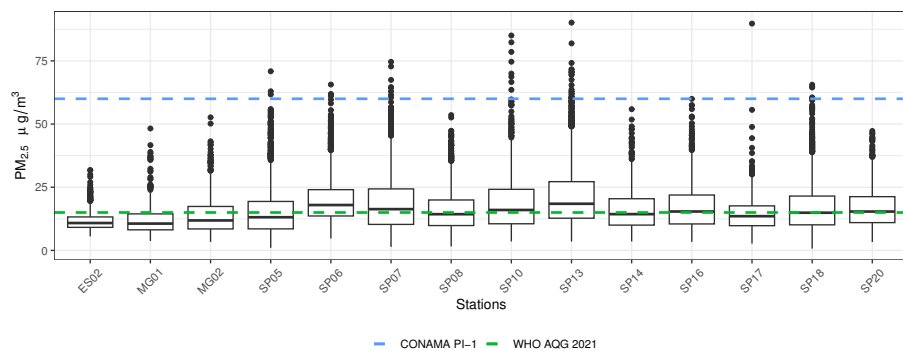


Fig. 3 Box-whisker graphs representing the $PM_{2.5}$ 24 hour mean values. Also, the standard values presented in CONAMA Resolution 491/2018 (BAQS PI-1) and the 2021 Air Quality Guidelines (WHO AQG 2021) are depicted in blue and green, respectively

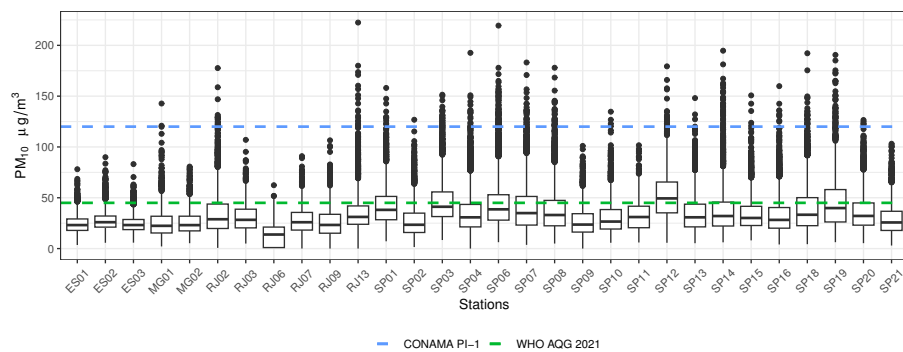


Fig. 4 Box-whisker graphs representing the PM_{10} 24 hour mean values. Also, the standard values presented in CONAMA Resolution 491/2018 (BAQS PI-1) and the 2021 Air Quality Guidelines (WHO AQG 2021) are depicted in blue and green, respectively

respectively, when we compare international and national standards applied in highly urbanized zones in Brazil. It is important to note that São Paulo city recently changed air pollution standards for stricter values. However, these values do not affect the analysis presented in this study, as the term started in 2022 and our analyzed data is limited to 2019. [Valdambrini and Ribeiro \(2021\)](#) analyzed O_3 data for São Paulo from 2014 to 2019. Analyzing 24 air

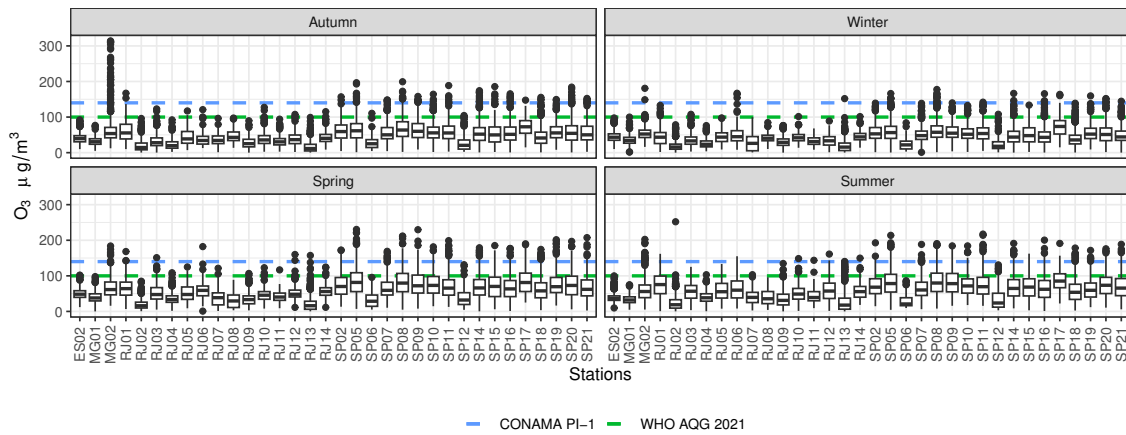


Fig. 5 Boxplot graphs representing the seasonality present in the daily concentration series for the pollutant O_3 . Also, the standard values presented in CONAMA Resolution 491/2018 (BAQS PI-1) and the 2021 Air Quality Guidelines (WHO AQG 2021) are depicted in blue and green, respectively

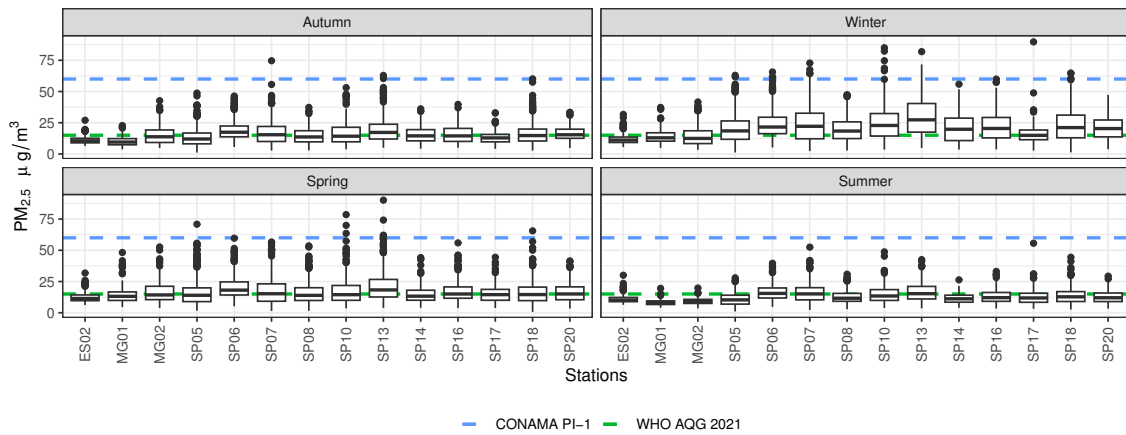


Fig. 6 Boxplot graphs representing the seasonality present in the daily concentration series for the pollutant $PM_{2.5}$. Also, the standard values presented in CONAMA Resolution 491/2018 (BAQS PI-1) and the 2021 Air Quality Guidelines (WHO AQG 2021) are depicted in blue and green, respectively

quality stations, and found 875 standard exceedances ($140 \mu g/m^3$). Air quality standard exceedances are not exclusive to developing countries. Wang et al (2022) investigated O_3 summertime (JJA quarter) pollution in China's Beijing–Tianjin–Hebei (BTH) region from 2013 to 2017. The authors reported events of exceedances of the $160 \mu g/m^3$ threshold for an average of 16.5 days for the 2013-2016 period, and 38 days for the year 2017. Xiao et al (2018) investigated the spatiotemporal characteristics of air pollutants in Chengdu, China between 2014 and 2016 to also point out how the Chinese air quality standards are more permissive than WHO recommends. They used 2005 WHO AQG to find out a rise of 313%, 304%, and 470% of standard increase exceedance for O_3 , $PM_{2.5}$ and PM_{10} , respectively.

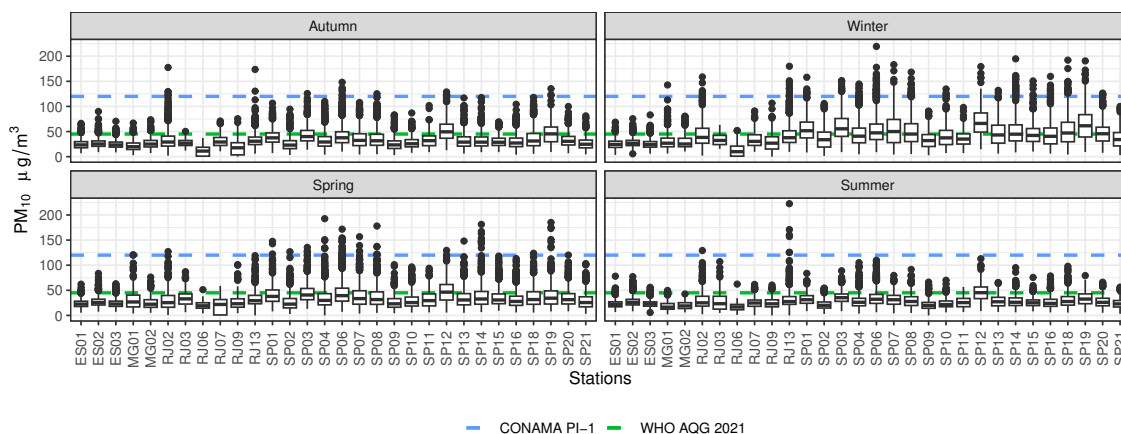


Fig. 7 Boxplot graphs representing the seasonality present in the daily concentration series for the pollutant PM_{10} . Also, the standard values presented in CONAMA Resolution 491/2018 (BAQS PI-1) and the 2021 Air Quality Guidelines (WHO AQG 2021) are depicted in blue and green, respectively

The seasonal behavior of the daily concentrations of O_3 , $PM_{2.5}$, and PM_{10} are displayed in Figures 5-7, respectively. The maximum 8-hour mean O_3 concentrations (Figure 5) are expected to have a pronounced behavior in spring and summer because of high solar radiation availability on the surface. The WHO AQG 2021 threshold ($100 \mu g/m^3$) was not exceeded in some stations for the fall (MG01), winter (RJ02, RJ04, RJ07, RJ08, RJ09, RJ11, SP06), spring (RJ02) and summer (MG01, RJ08, SP06) seasons. During winter, no station reported a concentration equal to or above $200 \mu g/m^3$, but this value was exceeded in the other seasons. A notorious exceedance was found in MG02 for the fall season, surpassing the $300 \mu g/m^3$ value, which is expected due to ozone photochemical processes in highly urbanized zones in transition seasons (Bela et al, 2015; CETESB, 2020). Nogueira et al (2017) evaluated the seasonality present in the series of formaldehyde and acetaldehyde, some of the O_3 precursors for the Pinheiros station (SP18) for the period from 2012 to 2016. The concentrations of these precursors were expressive in the winter, which can be explained by the fact that for the São Paulo Metropolitan Region, mild seasons are characterized by frequent temperature inversions near the surface, dispersion deficit and low rainfall. Furthermore, spring and summer are the most favorable seasons for O_3 formation because they favor photochemical reactions. The authors highlight spring as the season with the highest mean seasonal concentration of O_3 . Figure 5 demonstrates the same behavior for station SP18.

The 24-hour mean $PM_{2.5}$ concentrations (Figure 6) display exceedances for the WHO AQG 2021 threshold of $15 \mu g/m^3$. The seasonality is pronounced in fall, winter and spring times. Rio de Janeiro is the only capital that does not monitor $PM_{2.5}$ in the automated air quality network. For the PM_{10} 24-hour mean concentrations (Figure 7), the $45 \mu g/m^3$ WHO AQG 2021 threshold was not exceeded only by RJ06 in the fall. For the seasonal particulate matter concentrations, winter and springtime are the seasons with more pronounced

behavior. This is not only related to the sugarcane residue burning period that affects the Metropolitan Area of São Paulo (MASP) from May through October (Andrade et al, 2017) but to the extensive emission of PM₁₀ from fixed and mobile sources, 10% and 40%, respectively (CETESB, 2020).

3.2 Trends and seasonal trends of the air pollutant series

Table 2: Results of the Mann-Kendall test and Sen's slope estimator for daily series of air pollutants: significant overall trend ($\beta - \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$), **n** daily dataset size, **Z** and **S** statistics, **p-value** and β confidence interval (**C.I.** - $\mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$)

Station	Pollutant	β		n	Z	S	p-value	C.I.	
Espírito Santo									
ES01	PM ₁₀	-0.8	***	5,772	-35.5	-5e+06	0.000	-0.00	-0.00
	O ₃	0.6	***	4,877	11.5	1e+06	0.000	0.00	0.00
ES02	PM _{2.5}	-0.2	**	1,525	-3.0	-6e+04	0.003	-0.00	-0.00
	PM ₁₀	-0.3	***	5,832	-14.7	-2e+06	0.000	-0.00	-0.00
ES03	PM ₁₀	-0.6	***	4,503	-20.6	-2e+06	0.000	-0.00	-0.00
Minas Gerais									
	O ₃	2.7	***	1,778	12.6	3e+05	0.000	0.01	0.01
MG01	PM _{2.5}	-1.2	***	646	-3.3	-2e+04	0.001	-0.01	-0.00
	PM ₁₀	2.2	***	1,841	11.5	3e+05	0.000	0.01	0.01
	O ₃	-1.8	***	1,955	-5.5	-2e+05	0.000	-0.01	-0.00
MG02	PM _{2.5}	1.2	**	683	2.9	2e+04	0.004	0.00	0.01
	PM ₁₀	-3.6	***	1,116	-10.5	-1e+05	0.000	-0.01	-0.01
Rio de Janeiro									
RJ01	O ₃	-14.6	***	1,050	-13.5	-2e+05	0.000	-0.05	-0.03
	O ₃	-1.6	***	2,567	-14.3	-6e+05	0.000	-0.01	-0.00
	PM ₁₀	-4.2	***	2,271	-20.4	-7e+05	0.000	-0.01	-0.01
	O ₃	-1	*	1,557	-2.2	-5e+04	0.028	-0.01	-0.00
RJ03	PM ₁₀	-0.8		707	-0.8	-5e+03	0.398	-0.01	0.00
RJ04	O ₃	-8.4	***	731	-7.7	-5e+04	0.000	-0.03	-0.02
RJ05	O ₃	-11.5	***	989	-12.7	-1e+05	0.000	-0.04	-0.03
	O ₃	-15.6	***	792	-10.6	-8e+04	0.000	-0.05	-0.04
RJ06	PM ₁₀	0		574	-0.2	-1e+03	0.828	0.00	0.00
	O ₃	-10.7	***	1,005	-12.0	-1e+05	0.000	-0.03	-0.02
RJ07	PM ₁₀	-14.6	***	759	-16.6	-1e+05	0.000	-0.04	-0.04
RJ08	O ₃	-4.3	+	459	-1.7	-6e+03	0.092	-0.03	0.00
	O ₃	3.3	***	1,981	13.5	4e+05	0.000	0.01	0.01
RJ09	PM ₁₀	1.3	***	1,744	5.1	1e+05	0.000	0.00	0.00
RJ10	O ₃	-2.4	***	1,822	-8.7	-2e+05	0.000	-0.01	-0.01
RJ11	O ₃	-7.1	***	1,033	-12.6	-1e+05	0.000	-0.02	-0.02
RJ12	O ₃	-5.8	***	1,056	-7.2	-8e+04	0.000	-0.02	-0.01

Continued on the next page...

Station	Pollutant	β		n	Z	S	p-value	C.I.	
RJ13	O ₃	-0.3	***	4,451	-4.3	-4e+05	0.000	-0.00	-0.00
	PM ₁₀	-0.5	***	3,256	-5.0	-3e+05	0.000	-0.00	-0.00
RJ14	O ₃	-0.6		1,036	-0.9	-1e+04	0.360	-0.01	0.00
São Paulo									
SP01	PM ₁₀	-0.9	***	2,900	-6.9	-4e+05	0.000	-0.00	-0.00
SP02	O ₃	-0.5	+	2,356	-1.7	-6e+04	0.090	-0.00	0.00
	PM ₁₀	-1.4	***	2,424	-10.1	-4e+05	0.000	-0.00	-0.00
SP03	PM ₁₀	-0.2	+	3,360	-1.9	-1e+05	0.061	-0.00	0.00
SP04	PM ₁₀	-1.1	***	7,032	-31.8	-6e+06	0.000	-0.00	-0.00
SP05	O ₃	-0.3	+	4,223	-1.8	-2e+05	0.075	-0.00	0.00
	PM _{2.5}	-0.1		2,617	-1.4	-6e+04	0.173	-0.00	0.00
SP06	O ₃	6.5	***	471	3.5	1e+04	0.000	0.01	0.03
	PM _{2.5}	-0.5	***	2,988	-8.8	-5e+05	0.000	-0.00	-0.00
	PM ₁₀	-1.8	***	6,973	-47.5	-9e+06	0.000	-0.00	-0.00
SP07	O ₃	1.7	***	3,788	14.1	1e+06	0.000	0.00	0.01
	PM _{2.5}	-0.8	***	2,133	-6.5	-2e+05	0.000	-0.00	-0.00
	PM ₁₀	-0.7	***	4,097	-7.7	-7e+05	0.000	-0.00	-0.00
SP08	O ₃	0.6	***	4,343	4.6	4e+05	0.000	0.00	0.00
	PM _{2.5}	-1.2	***	1,881	-10.6	-3e+05	0.000	-0.00	-0.00
	PM ₁₀	-1	***	5,389	-18.0	-2e+06	0.000	-0.00	-0.00
SP09	O ₃	0.3		2,635	1.2	5e+04	0.224	-0.00	0.00
	PM ₁₀	-1.1	***	2,587	-8.5	-4e+05	0.000	-0.00	-0.00
SP10	O ₃	0.4		2,436	1.4	6e+04	0.150	-0.00	0.00
	PM _{2.5}	-1.3	***	1,117	-4.2	-5e+04	0.000	-0.01	-0.00
	PM ₁₀	-1	***	2,059	-5.8	-2e+05	0.000	-0.00	-0.00
SP11	O ₃	0.7	***	3,451	4.1	3e+05	0.000	0.00	0.00
	PM ₁₀	-0.9		835	-1.1	-9e+03	0.265	-0.01	0.00
SP12	O ₃	3.8	***	867	4.9	4e+04	0.000	0.01	0.01
	PM ₁₀	1.3	*	1,363	2.4	4e+04	0.019	0.00	0.01
SP13	PM _{2.5}	-1.3	***	2,267	-11.3	-4e+05	0.000	-0.00	-0.00
	PM ₁₀	-1.3	***	2,492	-7.8	-3e+05	0.000	-0.00	-0.00
SP14	O ₃	1	***	4,070	7.2	6e+05	0.000	0.00	0.00
	PM _{2.5}	-0.6		546	-0.8	-3e+03	0.423	-0.01	0.00
	PM ₁₀	-1.4	***	5,094	-24.7	-3e+06	0.000	-0.00	-0.00
SP15	O ₃	1.1	***	3,875	6.3	5e+05	0.000	0.00	0.00
	PM ₁₀	-0.5	***	4,271	-8.5	-8e+05	0.000	-0.00	-0.00
SP16	O ₃	0.9	***	4,470	7.4	7e+05	0.000	0.00	0.00
	PM _{2.5}	0.5		1,008	1.5	2e+04	0.145	-0.00	0.00
	PM ₁₀	-0.8	***	4,579	-13.5	-1e+06	0.000	-0.00	-0.00
SP17	O ₃	0.6		945	0.5	4e+03	0.645	-0.01	0.01
	PM _{2.5}	1.6	***	964	6.4	6e+04	0.000	0.00	0.01
SP18	O ₃	0.7	***	6,203	11.1	2e+06	0.000	0.00	0.00
	PM _{2.5}	-0.6	***	1,702	-3.8	-9e+04	0.000	-0.00	-0.00
	PM ₁₀	-2.5	***	3,774	-24.7	-2e+06	0.000	-0.01	-0.01

Continued on the next page...

Station	Pollutant	β		n	Z	S	p-value	C.I.	
SP19	O ₃	0.7	*	2,305	2.4	9e+04	0.016	0.00	0.00
	PM ₁₀	-4.8	***	2,115	-17.2	-6e+05	0.000	-0.01	-0.01
SP20	O ₃	0.4	***	5,154	4.0	5e+05	0.000	0.00	0.00
	PM _{2.5}	-0.7	+	867	-1.7	-1e+04	0.089	-0.00	0.00
	PM ₁₀	-0.3	***	4,393	-4.1	-4e+05	0.000	-0.00	-0.00
SP21	O ₃	-0.8	***	2,641	-3.3	-1e+05	0.001	-0.00	-0.00
	PM ₁₀	-1.2	***	2,521	-9.2	-4e+05	0.000	-0.00	-0.00

Significance code: $p < 0.001 = ***$, $p < 0.01 = **$, $p < 0.05 = *$.

Table 2 shows that the annual trend for PM_{2.5} and PM₁₀ ranged from 1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ (SP13) and 1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ (SP17), and from -14.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ (RJ07) and 2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ (MG01), respectively. Gómez Peláez et al (2020) analyzed historical series of O₃, PM_{2.5} and PM₁₀ for 11 cities and metropolitan regions in South America, encompassing the four regions investigated in the present study, for the period of 2010 to 2017. Regarding PM_{2.5}, reduction trends of 0.8 and 1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ were found in Vitória and São Paulo, respectively. In addition, Gómez Peláez et al (2020) detected a 33.8% reduction of PM₁₀ in Vitória annual concentrations when compared with 2010's levels. In contrast, Belo Horizonte showed a positive trend of 20% between 2013 and 2017. Our results corroborate with PM_{2.5} decreasing trends in Vitória (ES02), while in Belo Horizonte, MG01 stations and MG02 exhibit contrasting behavior. We could imply that ES02 and MG stations are deeply affected by the circulating vehicle fleet and fixed local sources, for instance IEMA reports that ES02 is more influenced by the Ponta do Tubarão industrial sources and mobile emissions (IEMA, 2020). Carvalho et al (2015) and Gómez Peláez et al (2020), pointed out that all São Paulo stations showed decreasing patterns for particulate matter. However, their findings were based on regression analysis only, and strikingly, using robust Mann-Kendall analysis, we could observe that SP16 and SP17 showed a positive trend for PM_{2.5} concentration. Such behavior emphasizes that stations with heavily urbanized characteristics, specially SP16 - Parque D. Pedro II that have bus terminals connecting all zones of São Paulo, are indeed a concern for air quality and should be considered in public policies. We also encountered in our study a similar reduction trend in PM₁₀ for São Paulo stations, except in SP12, when compared to Gómez Peláez et al (2020). In their USEPA technical notes, Meals et al (2011) advise the usage of nonparametric statistical methods (e.g., Mann-Kendall test) if the data does not meet the normal distribution assumption required by parametric tests (e.g., linear regression).

Regarding O₃, Table 2 shows that the annual trend ranged from -15.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ (RJ06) and 6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ (SP06). It is important to note that São Paulo presented 62% of positive trends across all stations, while Rio de Janeiro only 7% registered increasing trends. The pattern highlights that despite most stations presenting positive trends, the highest values were observed in highly urbanized zones, which is not expected due to the COV biogenic emissions and COV/NO_x ratios of greener areas, such as SP08 and

SP11 (Dominutti et al, 2016; Nogueira et al, 2017). Carvalho et al (2015) showed agreement with some of the results regarding O_3 from 1996 to 2009 and detected similar trends in SP14, SP16, SP18 and SP19. Moreover, the major O_3 trend differences were mainly on SP08 and SP20. Specifically for SP08 we found a $0.64 \mu g/m^3 \cdot year$ while they report a $-0.52 \mu g/m^3 \cdot year$ trend. Ibirapuera (SP08) station is known for consistently reporting O_3 exceedances based on WHO guidelines (Nogueira et al, 2017; Gavidia-Calderón et al, 2018; Valdambrini and Ribeiro, 2021), which creates several outliers in the time series that could hinder linear regression analysis leading to the biased finding regarding trends in O_3 . The same patterns could be noted in SP20 the values $0.44 \mu g/m^3 \cdot year$ (Table 2) and $-1.15 \mu g/m^3 \cdot year$ (Carvalho et al, 2015). Another finding that could explain the shift in the more recent trends is reported by Pérez-Martínez et al (2015) when analyzing a MASP 14-year (2000-2013) air quality and vehicular fuels data, a positive correlation for 2008-2012 is found for diesel sales and O_3 data. They also found a $0.12 ppb/year$ ($0.2 \mu g/m^3 \cdot year$; 1 atm; 298 K) trend for the complete time series. Moreover, in this same period, they detected a CO/NO_X ratio increase due to a reduction in NO_X emissions and the CO sensitive condition caused by light-duty vehicle emissions, which could lead to the O_3 increase. Gómez Peláez et al (2020) did not run a regression analysis on the O_3 data. Instead, the discussion was centered on the 8-hour moving average. They found that Vitória stations exceeded the WHO AQG 2021 threshold, while with CONAMA PI-1 the same was not observed. For Belo Horizonte, São Paulo and Rio de Janeiro the thresholds were frequently exceeded from 2010 to 2017 (Gómez Peláez et al, 2020).

When evaluating the effects of meteorological variables on $PM_{2.5}$ concentration in Belo Horizonte, Santos et al (2019) observed the significant influence of relative humidity (RH) and precipitation in the role of reducing the concentration of this pollutant. Santos et al (2018) corroborate and add in their study for São Paulo the positive influence of air temperature on O_3 concentrations, while relative humidity exhibits the opposite behavior. Mühlig et al (2020) investigated the occurrence of fog in the São Paulo Metropolitan Region, associating it with data on air temperature (T_{min}), RH and concentration of air pollutants, such as SO_2 , NO_X and PM_{10} . The fog occurrence series shows a decreasing trend, while the temperature series shows growth. In addition, the pollutant series (1998 to 2018) showed a downward trend, which is consistent with the trends recorded in this study (Table 2). The stations in common are SP02, SP04 to SP11, SP13 to SP16, SP18, SP 20 and SP21. The authors also applied logistic regression using the fog occurrence series as the dependent variable and the other variables in the independence function (T_{min} , RH, PM_{10} , NO_X and SO_2). They concluded that the temporal reduction in PM_{10} concentration and the increase in minimum temperature are related to the decrease in fog cases in the study region. The authors are reserved regarding the interpretation of the results, since the PM_{10} can be understood as one of the contributors to the formation of cloud condensation nuclei (CCN), but its effectiveness in becoming one is related to its numerical concentration rather

than its mass concentration, hygroscopicity, and particle size. The trends discussed so far were on an annual basis, which refers to the complete pollutant series. We constructed the Figure 8 to emphasize the seasonal effect. Therefore all trends depicted are in quarterly basis (DJF, MAM, JJA, SON).

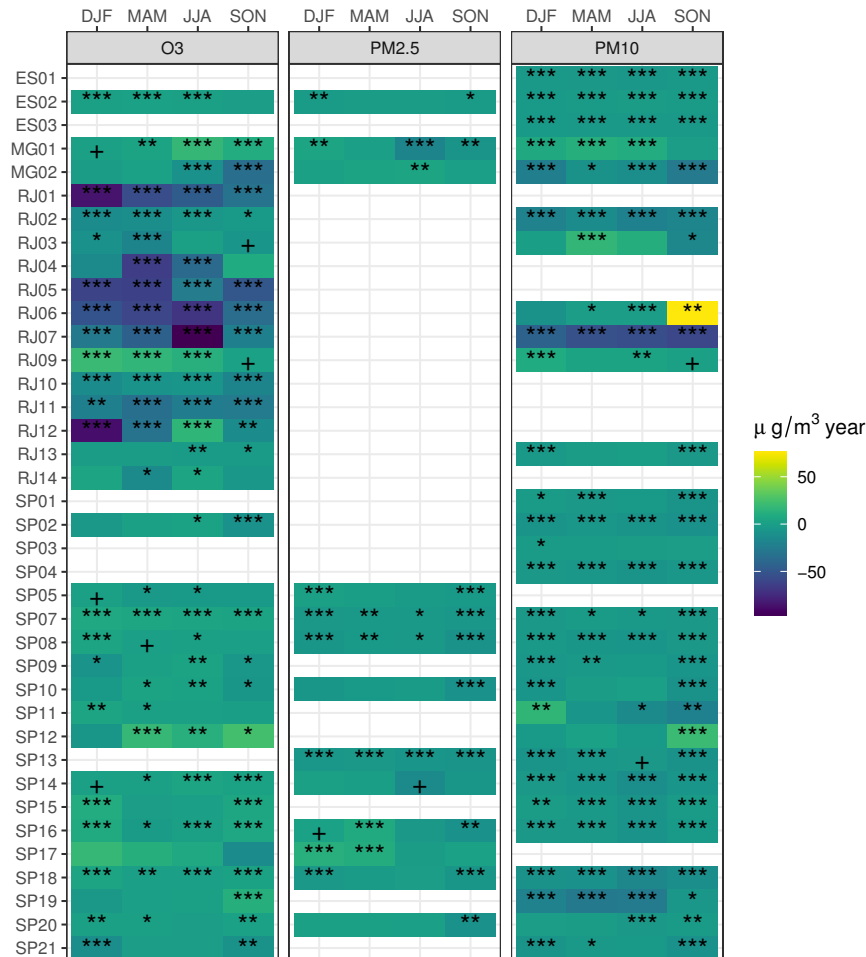


Fig. 8 Heatmap graphs highlighting quarterly trends for summer (DJF – December, January and February), fall (MAM – March, April and May), winter (JJA – June, July and August) and southern spring (SON – September, October and November). The significance levels of the trends are highlighted, classified as $p < 0.001 = ***$, $p < 0.01 = **$, $p < 0.05 = *$ and $p < 0.1 = +$

Concerning the O₃ seasonal trends, it is expected positive trends mainly in SON and DJF quarters, as they represent the austral spring and summer seasons (Seinfeld and Pandis, 2006; CETESB, 2020). This specific period is contemplated with high temperatures due to the high solar radiation rate received by the Earth’s surface. Such situation is paramount to enhance the photochemical reactions that will produce O₃ (Xu et al, 2023). Nogueira et al (2017) points out that spring accounts for the highest O₃ values in MASP when compared to the summer quarter. The authors also pointed out that the DJF quarter presents significant humidity derived from sea breezes and rainfall leading to cloudiness (reducing days with clear-sky conditions), so it

is expected that this quarters trends are not high as SON's. Our data mirrors this behavior for most stations. We highlight that Jacarepaguá (RJ08) and Congonhas (SP06) presented the highest increasing trends as their values are $125.7 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ and $60.6 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$, respectively. As a result, we decided not to include these stations in the Figure 8 because their inclusion overshadowed the other stations. Visually, it is clear that Rio de Janeiro presents a more contrasting seasonal behavior and this is an effect of the highly decreasing trends present throughout most of the stations. The highest reduction trend was detected in RJ07 with a magnitude of $-96.1 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$.

With respect to the PM seasonal trends, it is expected that increasing trends will appear mainly in the MAM and JJA quarters, which is related to the austral fall and winter seasons. This behavior is expected due to pollutant dispersion deficit caused by low rainfall, low atmospheric turbulence due to the surface's low temperature, and frequent thermal inversion episodes (Albuquerque et al, 2019). Also in this period, the biomass (forest and sugarcane) burning episodes were frequent (Andreão and Albuquerque, 2020, 2021). Regarding $\text{PM}_{2.5}$, we found a dissonant trend in JJA quarter for MG01 and MG02. The first station displays a $-16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ trend, while the MG02 presents a $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ trend. This dichotomy can be explained by the fact that most $\text{PM}_{2.5}$ mass is formed in the troposphere as a reaction product of organic species and atmospheric gases (Andrade et al, 2012, 2017). Both Belo Horizonte stations are located near heavy traffic avenues. However, besides the fact that nearby industries' emissions dislocate to MG02 stations, another difference is the presence of green areas. The biogenic COV emission could explain the $\text{PM}_{2.5}$ concentration increasing trends. Regarding the JJA PM_{10} trends, MG01 exhibits a positive trend of $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$, while a $-10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ trend was found for MG02. This difference may be related to the restrained dispersion caused by the number of vertical roughness elements surrounding MG01. The RJ07 presents a reduction of $-53.5 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ in the JJA quarter, while RJ06 presents a trend of $76.5 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{year}$ in the SON quarter.

The Cox-Stuart test was applied in time series composed only by the WHO AQG 2021 standard exceedances. As one of our goals is to investigate the trend of exceedances, the results for the most recent period of the datasets are plotted in Figure 9. It is important to note that MG stations present a significant shortcoming due to the scarcity and missing data across 2014 - 2019 period (see Table 1). Figure 9 shows some empty spots due to the absence or presence of only one observation, which compromises the performance of the method.

About the Cox-Stuart test results for the 2015 - 2019 period, O_3 presented 96.6% of positive trends, while $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} shows 98.4% and 98.8% positive trends for the WHO AQG 2021 exceedance, respectively. Regarding significant trends, 53% of São Paulo's O_3 monitoring stations showed increasing signs, this pattern was also observed for 72.7% of the $\text{PM}_{2.5}$ stations. As we stated before, SP08 and SP20 presented an O_3 increase trend (Table 2), and the same behavior is displayed in Figure 9. The most poignant remarks to be taken

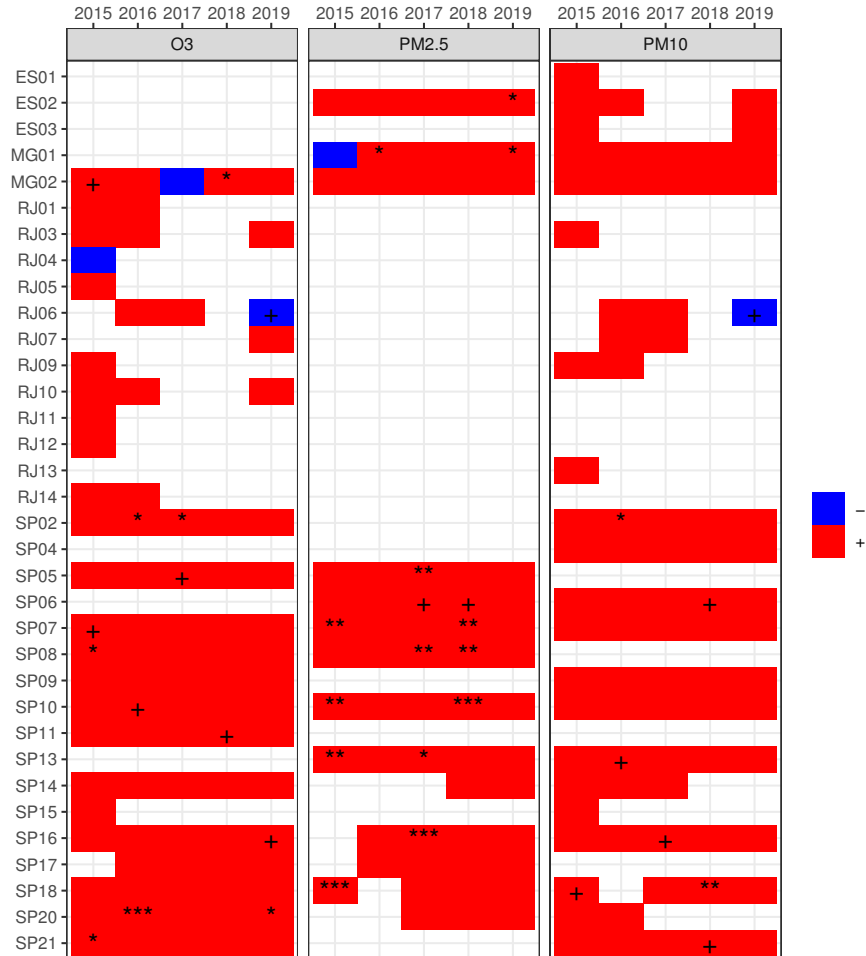


Fig. 9 Heatmap graphs highlighting yearly Cox-Stuart trends for O_3 , $PM_{2.5}$ and PM_{10} exceedances, under WHO AQG 2021 standard, for the 2015 – 2019 period. Red and blue tiles represent increase and decrease trends, respectively. The significance levels of the trends are highlighted, classified as $p < 0.001 = ***$, $p < 0.01 = **$, $p < 0.05 = *$ and $p < 0.1 = +$

from Figure 9 are the significant positive $PM_{2.5}$ trends mainly in São Paulo stations. These results are an alarming call for policymakers to strengthen legislation, monitoring stations, and current air quality programs. Moreover, the claim for more restrictive air quality standards nationwide should be allied with massive coverage of air quality monitoring networks in the highly urbanized zone is recommended.

4 Conclusion

In this paper, we provided an air pollution outlook over the capitals of four Brazilian highly urbanized zones, where a total of 22,072,168 inhabitants are exposed to high concentrations of various air pollutants. From the retrieved air quality data from 40 automated monitoring stations, we highlight that PM_{10} and $PM_{2.5}$ showed a consistent downward trend in most stations. At the same time, O_3 remains a concern, especially in São Paulo stations. Regarding the highest trends for each analyzed pollutant, we found a value of $6.5 \mu g/m^3 \cdot year$

in SP06 for O_3 , $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$ in MG01 for PM_{10} , and $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{year}$ in SP17 for $PM_{2.5}$. We also observed in BH contrasting patterns between MG stations, mostly due to local and spatial characteristics.

We also discussed the seasonal trends for air pollutants, where the results expressed highly contrasting trends in the Rio de Janeiro stations. The seasonal analysis must be considered, especially for highly seasonal pollutants, such as ozone. Yearly air pollutants concentration exceedances of the international standards showed positive trends all over Brazil. Specifically, regarding the WHO AQG 2021 standard exceedances, we advise that $PM_{2.5}$ requires special attention due to its yearly increasing exceedances, which emphasize the need for directed policies towards reducing its emissions and their precursors.

One must consider dispersion mechanisms variability, industrial activities surrounding each station, land use, meteorological variables and their seasonality, and the chemical path for each pollutant. We observed exceedances of international and national standards, even though the national standards are more permissive and outdated. As a consequence, we express the need to review the current national air quality policies to strengthen the standard values to a more safe air quality indexes. Also, it is important to note that some state capitals should improve their monitoring network to capture air pollutant behavior in local atmospheric conditions, so that more studies can support public policies. Increasing the monitoring network allows the evaluation of air pollutants and their dynamics to foment public policies and local emission profiles.

We hope our work accomplishes its mission to warn policymakers, governments, and society to demand strengthened healthy air quality standards, and expand coverage of the air quality monitoring network in areas with high pollutant potential industries. We also hope that the environmental agencies allocate more financial resources to maintaining the measurement instruments calibrated in an attempt to reduce missing data and improve the measurements.

Supplementary information. Not applicable.

Acknowledgments. The authors would like to thank Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), Instituto de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA) and Instituto Estadual do Ambiente (INEA) for providing the air quality data used in this paper. The first author would like to thank Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) for the Graduate Scholarship.

Statements and Declarations

Funding The authors did not receive support from any organization for the submitted work.

Competing Interests The authors declare no competing interests.

Author Contributions Arthur Boari, conceptualization, methodology, software, data curation, writing original draft preparation, and writing,

reviewing, and editing. Marcelo Vieira-Filho, conceptualization, methodology, writing, reviewing, and editing, supervision, project administration, and funding acquisition. Rizzieri Pedruzzi, conceptualization, and writing, reviewing, and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Ethics approval Not applicable.

Consent to participate Not applicable.

Consent for publication All authors listed agreed to publish this work.

Availability of data and materials The authors state that all data used in this paper is publicly available on each environmental agency website, and all used R packages are properly cited. The datasets generated during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Code availability The authors state that the codes used in this paper are reserved for the authors only.

References

- Albuquerque TTdA, West J, de F. Andrade M, et al (2019) Analysis of PM_{2.5} concentrations under pollutant emission control strategies in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research* 26(32):33,216–33,227. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06447-6>
- Alyousifi Y, Ibrahim K, Zin WZW, et al (2022) Trend analysis and change point detection of air pollution index in Malaysia. *International Journal of Environmental Science and Technology* 19(8):7679–7700. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03672-w>
- Anastasopoulos AT, Sofowote UM, Hopke PK, et al (2021) Air quality in Canadian port cities after regulation of low-sulphur marine fuel in the North American Emissions Control Area. *Science of The Total Environment* 791:147,949. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147949>
- Anderson TW, Darling DA (1952) Asymptotic Theory of Certain "Goodness of Fit" Criteria Based on Stochastic Processes. *The Annals of Mathematical Statistics* 23(2):193–212. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177729437>
- Andrade MdF, de Miranda RM, Fornaro A, et al (2012) Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Quality, Atmosphere and Health* 5(1):79–88. <https://doi.org/10.1007/s11869-010-0104-5>
- Andrade MdF, Kumar P, de Freitas ED, et al (2017) Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmospheric Environment* 159:66–82. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.051>

- Andraão WL, Albuquerque TTdA (2020) Fine particles as a public health indicator in Brazil: from monitoring to modeling. *Air Quality, Atmosphere & Health* 13(12):1453–1463. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00899-3>
- Andraão WL, Albuquerque TTdA (2021) Avoidable mortality by implementing more restrictive fine particles standards in Brazil: An estimation using satellite surface data. *Environmental Research* 192(September 2020):110,288. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110288>
- Arnold JB (2021) ggthemes: Extra Themes, Scales and Geoms for 'ggplot2'. URL <https://CRAN.R-project.org/package=ggthemes>, r package version 4.2.4
- Bela MM, Longo KM, Freitas SR, et al (2015) Ozone production and transport over the Amazon Basin during the dry-to-wet and wet-to-dry transition seasons. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15(2):757–782. <https://doi.org/10.5194/acp-15-757-2015>
- Bivand R, Lewin-Koh N (2022) maptools: Tools for Handling Spatial Objects. URL <https://CRAN.R-project.org/package=maptools>, r package version 1.1-6
- Bivand R, Keitt T, Rowlingson B (2022) rgdal: Bindings for the 'Geospatial' Data Abstraction Library. URL <https://CRAN.R-project.org/package=rgdal>, r package version 1.6-3
- Bont J, Jaganathan S, Dahlquist M, et al (2022) Ambient air pollution and cardiovascular diseases: An umbrella review of systematic reviews and meta-analyses. *Journal of Internal Medicine* 291(6):779–800. <https://doi.org/10.1111/joim.13467>
- Brito J, Rizzo LV, Herckes P, et al (2013) Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13(24):12,199–12,213. URL <https://acp.copernicus.org/articles/13/12199/2013/>
- Burkart K, Causey K, Cohen AJ, et al (2022) Estimates, trends, and drivers of the global burden of type 2 diabetes attributable to PM_{2.5} air pollution, 1990–2019: an analysis of data from the Global Burden of Disease Study 2019. *The Lancet Planetary Health* 6(7):e586–e600. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(22\)00122-X](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(22)00122-X)
- Caeiro F, Mateus A (2022) randtests: Testing Randomness in R. URL <https://CRAN.R-project.org/package=randtests>, r package version 1.0.1
- Campos PM, Esteves AF, Leitão AA, et al (2021) Design of air quality monitoring network of Luanda, Angola: Urban air pollution assessment.

- Atmospheric Pollution Research 12(8):101,128. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101128>
- Caporale GM, Gil-Alana LA, Carmona-González N (2021) Particulate matter 10 (PM10): persistence and trends in eight European capitals. *Air Quality, Atmosphere & Health* 14(7):1097–1102. <https://doi.org/10.1007/s11869-021-01002-0>
- Carvalho VSB, Freitas ED, Martins LD, et al (2015) Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. *Environmental Science & Policy* 47:68–79. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2014.11.001>
- CETESB (2020) Qualidade do ar no estado de São Paulo 2019. Tech. rep., São Paulo, URL <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2020/07/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-do-Ar-2019.pdf>
- CETESB (2022) QUALAR: Sistema de informações da qualidade do ar. URL <https://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/home.do>
- Cohen AJ, Brauer M, Burnett R, et al (2017) Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015. *The Lancet* 389(10082):1907–1918. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30505-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30505-6)
- CONAMA (1990) RESOLUÇÃO CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. URL https://www.ibram.df.gov.br/images/resol_03.pdf
- CONAMA (2018) Resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. URL https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603
- Cox DR, Stuart A (1955) Some quick sign tests for trend in location and dispersion. *Biometrika* 42(1-2):80–95. <https://doi.org/10.1093/biomet/42.1-2.80>
- D’Agostino RB (1986) 9.3.2.2 Anderson-Darling Test for the Composite Hypothesis. In: D’Agostino RB, Stephens MA (eds) *Goodness-of-Fit Techniques*, vol 68. Marcel Dekker, Inc, New York, chap 9. Tests f, p 589, <https://doi.org/10.2307/2982198>
- Dominutti PA, Nogueira T, Borbon A, et al (2016) One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context. *Atmospheric Environment* 142:371–382. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.008>

- Dragulescu A, Arendt C (2020) xlsx: Read, Write, Format Excel 2007 and Excel 97/2000/XP/2003 Files. URL <https://CRAN.R-project.org/package=xlsx>, r package version 0.6.5
- Dunnington D (2022) ggspatial: Spatial Data Framework for ggplot2. URL <https://CRAN.R-project.org/package=ggspatial>, r package version 1.1.7
- EcoSoft (2019) Inventário de emissões atmosféricas: Região da Grande Vitória Ano Base 2015. Tech. rep., Vitória (ES), URL https://iema.es.gov.br/Media/iema/CQAI/INVENT%C3%81RIO/Ecosoft_RTC190018_R1.pdf
- Enayati Ahangar F, Pakbin P, Hasheminassab S, et al (2021) Long-term trends of PM_{2.5} and its carbon content in the South Coast Air Basin: A focus on the impact of wildfires. *Atmospheric Environment* 255(April):118,431. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118431>
- FEAM (2018) Atualização do Inventário das Fontes de Emissão de Poluentes Atmosféricos da Região de Belo Horizonte, Contagem e Betim (Volume I). Tech. rep., URL http://www.feam.br/images/stories/2019/QUALIDADE_AR/Relat%C3%B3rio_T%C3%A9cnico_Invent%C3%A1rio_RMBH.pdf
- FEAM (2022) Dados da Qualidade do ar. URL <http://www.feam.br/qualidade-do-ar/dados>
- Fellows I, Stotz JP (2019) OpenStreetMap: Access to Open Street Map Raster Images. URL <https://CRAN.R-project.org/package=OpenStreetMap>, r package version 0.3.4
- Gallero FJG, Vallejo MG, Umbría A, et al (2006) Multivariate Statistical Analysis of Meteorological and Air Pollution Data in the ‘Campo De Gibraltar’ Region, Spain. *Environmental Monitoring and Assessment* 119(1-3):405–423. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-9033-4>
- Garnier, Simon, Ross, et al (2021) viridis - Colorblind-Friendly Color Maps for R. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4679424>, r package version 0.6.2
- Gavidia-Calderón M, Vara-Vela A, Crespo N, et al (2018) Impact of time-dependent chemical boundary conditions on tropospheric ozone simulation with WRF-Chem: An experiment over the Metropolitan Area of São Paulo. *Atmospheric Environment* 195(September):112–124. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.026>
- Gómez Peláez LM, Santos JM, de Almeida Albuquerque TT, et al (2020) Air quality status and trends over large cities in South America. *Environmental Science & Policy* 114(April):422–435. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.09.009>

- Gonçalves PB, Baltazar JP, Nogarotto DC, et al (2021) Occurrence of polar organic compounds in atmospheric particulate matter: a system review in South America. *Environmental Monitoring and Assessment* 193(2):108. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-08881-x>
- Gross J, Ligges U (2015) nortest: Tests for Normality. URL <https://CRAN.R-project.org/package=nortest>, r package version 1.0-4
- Guo B, Chen F, Deng Y, et al (2018) Using rush hour and daytime exposure indicators to estimate the short-term mortality effects of air pollution: A case study in the Sichuan Basin, China. *Environmental Pollution* 242:1291–1298. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.028>
- Harrell Jr FE (2022) Hmisc: Harrell Miscellaneous. URL <https://CRAN.R-project.org/package=Hmisc>, r package version 4.7-2
- Hijmans RJ (2022) raster: Geographic Data Analysis and Modeling. URL <https://CRAN.R-project.org/package=raster>, r package version 3.6-11
- IBGE (2021a) PIB por Unidade da Federação, 2019. URL <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/contas-nacionais/9088-produto-interno-bruto-dos-municipios.html.?=&t=destaques>
- IBGE (2021b) Produto interno bruto dos municípios 2019. 86, Rio de Janeiro, URL https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101896_informativo.pdf
- IBGE (2022) Estimativas da população residente nos municípios brasileiros com data de referência em 1^o de julho de 2021. URL https://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2021/POP2021_20220711.xls
- IEMA (2022) Dados de Monitoramento. URL <https://iema.es.gov.br/qualidadedoar/dadosdemonitoramento/automatica>
- INEA (2022) Dados do Monitoramento da Qualidade do Ar e Meteorologia. URL <http://200.20.53.25/qualiar/home/index>
- Kahle D, Wickham H (2013) ggmap: Spatial visualization with ggplot2. *The R Journal* 5(1):144–161. URL <https://journal.r-project.org/archive/2013-1/kahle-wickham.pdf>
- Karagulian F, Belis CA, Dora CFC, et al (2015) Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. *Atmospheric Environment* 120:475–483. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.087>

- Khaniabadi YO, Sicard P (2021) A 10-year assessment of ambient fine particles and related health endpoints in a large Mediterranean city. *Chemosphere* 278:130,502. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130502>
- Konduracka E, Rostoff P (2022) Links between chronic exposure to outdoor air pollution and cardiovascular diseases: a review. *Environmental Chemistry Letters* 20(5):2971–2988. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01450-9>
- Kulkarni PS, Bortoli D, Silva A (2013) Nocturnal surface ozone enhancement and trend over urban and suburban sites in Portugal. *Atmospheric Environment* 71:251–259. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.051>
- Lu D, Xu J, Yue W, et al (2020) Response of PM_{2.5} pollution to land use in China. *Journal of Cleaner Production* 244:118,741. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118741>
- Lv M, Li Z, Jiang Q, et al (2021) Contrasting Trends of Surface PM_{2.5}, O₃, and NO₂ and Their Relationships with Meteorological Parameters in Typical Coastal and Inland Cities in the Yangtze River Delta. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18(23):12,471. <https://doi.org/10.3390/ijerph182312471>
- Maia PD, Vieira-Filho M, Prado LF, et al (2022) Assessment of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in Central Brazil: Chemical and morphological aspects. *Atmospheric Pollution Research* 13(4):101,362. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101362>
- Meals DW, Spooner J, Dressing SA, et al (2011) Tech Notes 6: Statistical analysis for monotonic trends. Tech. rep., Developed for U.S. Environmental Protection Agency by Tetra Tech, Inc., Fairfax, VA, URL https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-05/documents/tech_notes_6_dec2013.trend.pdf
- Militino A, Moradi M, Ugarte M (2020) On the Performances of Trend and Change-Point Detection Methods for Remote Sensing Data. *Remote Sensing* 12(6):1008. <https://doi.org/10.3390/rs12061008>
- Miranda RMd, de Fatima Andrade M, Fornaro A, et al (2012) Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Quality, Atmosphere & Health* 5(1):63–77. <https://doi.org/10.1007/s11869-010-0124-1>
- Mühlig AC, Klemm O, Gonçalves FLT (2020) Fog, Temperature and Air Quality Over the Metropolitan Area of São Paulo: a Trend Analysis from 1998 to 2018. *Water, Air, & Soil Pollution* 231(11):535. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04902-6>

- Mullen C, Flores A, Grineski S, et al (2022) Exploring the distributional environmental justice implications of an air quality monitoring network in Los Angeles County. *Environmental Research* 206(June 2021):112,612. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112612>
- Nogueira T, Dominutti P, Fornaro A, et al (2017) Seasonal Trends of Formaldehyde and Acetaldehyde in the Megacity of São Paulo. *Atmosphere* 8(8):144. <https://doi.org/10.3390/atmos8080144>
- Nunifu T, Fu L (2019) Methods and Procedures for Trend Analysis of Air Quality Data. Tech. rep., Government of Alberta, Ministry of Environment and Parks., Edmonton, URL <https://open.alberta.ca/dataset/dad9671a-e0cd-493a-8b45-3747bf9e1e9f/resource/409c4cc3-ecdb-4391-9a7e-1ce21a799ea5/download/methods-procedures-trend-analysis-air-quality-data.pdf>
- Padgham M, Beare R (2021) *osmplotr*: Bespoke Images of 'OpenStreetMap' Data. URL <https://CRAN.R-project.org/package=osmplotr>, r package version 0.3.3
- Padgham M, Rudis B, Lovelace R, et al (2017) *osmdata*. *The Journal of Open Source Software* 2(14). <https://doi.org/10.21105/joss.00305>
- Pebesma E (2018) Simple Features for R: Standardized Support for Spatial Vector Data. *The R Journal* 10(1):439–446. <https://doi.org/10.32614/RJ-2018-009>
- Pedersen TL (2022) *ggforce*: Accelerating 'ggplot2'. URL <https://CRAN.R-project.org/package=ggforce>, r package version 0.4.1
- Pereira RHM, Goncalves CN (2022) *geobr*: Download Official Spatial Data Sets of Brazil. URL <https://CRAN.R-project.org/package=geobr>, r package version 1.7.0
- Pérez-Martínez PJ, de Fátima Andrade M, de Miranda RM (2015) Traffic-related air quality trends in São Paulo, Brazil. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 120(12):6290–6304. <https://doi.org/10.1002/2014JD022812>
- Pohlert T (2020) *trend*: Non-Parametric Trend Tests and Change-Point Detection. URL <https://CRAN.R-project.org/package=trend>, r package version 1.1.4
- R Core Team (2022) R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, URL <https://www.R-project.org/>

- Rashidi R, Khaniabadi YO, Sicard P, et al (2022) Ambient PM_{2.5} and O₃ pollution and health impacts in Iranian megacity. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment* 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00477-022-02286-z>
- Rattigan OV, Civerolo KL, Felton HD, et al (2016) Long Term Trends in New York: PM_{2.5} Mass and Particle Components. *Aerosol and Air Quality Research* 16(5):1191–1205. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.05.0319>
- Rosse VP, Pereira JN, Boari A, et al (2021) São Paulo’s atmospheric pollution reduction and its social isolation effect, Brazil. *Air Quality, Atmosphere & Health* 14(4):543–552. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00959-8>
- RStudio Team (2020) RStudio: Integrated Development Environment for R. RStudio, PBC., Boston, MA, URL <http://www.rstudio.com/>
- Santos FSd, Pinto JA, Maciel FM, et al (2019) Avaliação da influência das condições meteorológicas na concentração de material particulado fino (MP_{2,5}) em Belo Horizonte, MG. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* 24(2):371–381. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019174045>
- Santos TCd, Reboita MS, Carvalho VSB (2018) Investigação da Relação entre Variáveis Atmosféricas e a Concentração de MP₁₀ E O₃ no Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Meteorologia* 33(4):631–645. <https://doi.org/10.1590/0102-7786334006>
- Santos Baquero O (2019) ggsn: North Symbols and Scale Bars for Maps Created with 'ggplot2' or 'ggmap'. URL <https://CRAN.R-project.org/package=ggsn>, r package version 0.5.0
- Seinfeld JH, Pandis SN (2006) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 2nd edn. John Wiley & Sons, Hoboken, N.J
- Sen PK (1968) Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall’s Tau. *Journal of the American Statistical Association* 63(324):1379–1389. URL <https://www.jstor.org/stable/2285891>
- SENATRAN (2022) Frota de veículos, por tipo e com placa, segundo os Municípios da Federação - Julho/2022. URL https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/arquivos-senatran/estatisticas/renavam/2022/julho/Frota_Munic_Modelo_Julho_2022.xlsx
- Sicard P, Mangin A, Hebel P, et al (2010) Detection and estimation trends linked to air quality and mortality on French Riviera over the 1990–2005 period. *Science of The Total Environment* 408(8):1943–1950. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.024>

- Sicard P, De Marco A, Troussier F, et al (2013) Decrease in surface ozone concentrations at Mediterranean remote sites and increase in the cities. *Atmospheric Environment* 79:705–715. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.042>
- Sicard P, Paoletti E, Agathokleous E, et al (2020) Ozone weekend effect in cities: Deep insights for urban air pollution control. *Environmental Research* 191(September):110,193. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110193>
- Slowikowski K (2022) ggrepel: Automatically Position Non-Overlapping Text Labels with 'ggplot2'. URL <https://CRAN.R-project.org/package=ggrepel>, r package version 0.9.2
- United Nations (2019) World Urbanization Prospects: The 2018 Revision. Tech. rep., United Nations. Department of Economic & Social Affairs, URL <https://population.un.org/wup/Publications/Files/WUP2018-Report.pdf>
- Valdambrini NM, Ribeiro FND (2021) Avaliação das Ultrapassagens dos Padrões de Ozônio Troposférico no Estado de São Paulo de 2014 a 2019. *Revista Brasileira de Meteorologia* 36(4):735–747. <https://doi.org/10.1590/0102-7786360046>, (Portuguese)
- Wang F, Shao W, Yu H, et al (2020) Re-evaluation of the Power of the Mann-Kendall Test for Detecting Monotonic Trends in Hydrometeorological Time Series. *Frontiers in Earth Science* 8. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00014>
- Wang R, Bei N, Hu B, et al (2022) The relationship between the intensified heat waves and deteriorated summertime ozone pollution in the Beijing–Tianjin–Hebei region, China, during 2013–2017. *Environmental Pollution* 314(September):120,256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120256>
- Wickham H, Averick M, Bryan J, et al (2019) Welcome to the tidyverse. *Journal of Open Source Software* 4(43):1686. <https://doi.org/10.21105/joss.01686>
- Wilke CO (2020) cowplot: Streamlined Plot Theme and Plot Annotations for 'ggplot2'. URL <https://CRAN.R-project.org/package=cowplot>, r package version 1.1.1
- World Health Organization (2006) Air Quality Guidelines. Global update 2005. Tech. rep., World Health Organization, Geneva, URL https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf
- World Health Organization (2021) WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur

- dioxide and carbon monoxide. Tech. rep., World Health Organization, Geneva, URL <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345329/9789240034228-eng.pdf>
- Wu B, Liu C, Zhang J, et al (2021) The multifractal evaluation of PM_{2.5}-O₃ coordinated control capability in China. *Ecological Indicators* 129:107,877. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107877>
- Xiao K, Wang Y, Wu G, et al (2018) Spatiotemporal Characteristics of Air Pollutants (PM₁₀, PM_{2.5}, SO₂, NO₂, O₃, and CO) in the Inland Basin City of Chengdu, Southwest China. *Atmosphere* 9(2):74. <https://doi.org/10.3390/atmos9020074>
- Xu T, Zhang C, Liu C, et al (2023) Variability of PM_{2.5} and O₃ concentrations and their driving forces over Chinese megacities during 2018-2020. *Journal of Environmental Sciences* 124:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.10.014>
- Zeileis A, Grothendieck G (2005) zoo: S3 infrastructure for regular and irregular time series. *Journal of Statistical Software* 14(6):1–27. <https://doi.org/10.18637/jss.v014.i06>
- Zhang X, Xiao X, Wang F, et al (2022) Observed sensitivities of PM_{2.5} and O₃ extremes to meteorological conditions in China and implications for the future. *Environment International* 168(April):107,428. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107428>
- Zhao H, Chen K, Liu Z, et al (2021) Coordinated control of PM_{2.5} and O₃ is urgently needed in China after implementation of the “Air pollution prevention and control action plan”. *Chemosphere* 270:129,441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129441>

2 ARTIGO 2 - TENDÊNCIAS NAS CONCENTRAÇÕES DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS NO PERÍODO DE 2015-2019: CARACTERIZAÇÃO A PARTIR DO MAPBIOMAS EM CENTROS URBANOS DO SUDESTE DO BRASIL

Tendências nas concentrações de poluentes atmosféricos no período de 2015-2019: caracterização a partir do MAPBIOMAS em centros urbanos do Sudeste do Brasil

Arthur Boari¹ and Marcelo Vieira-Filho^{1*}

¹Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Lavras, Campus Sede, Lavras, 37200-900, Minas Gerais, Brazil.

*Corresponding author(s). E-mail(s): marcelo.filho@ufla.br;

Contributing authors: eng.arthurboari@gmail.com;

1 Introdução

A poluição do ar é inerente as atividades antrópicas, sobretudo as emissões veiculares e industriais. Populações localizadas em zonas urbanas altamente urbanizadas, como regiões metropolitanas, estão expostas a níveis maiores de concentrações de diversos poluentes (Xu et al, 2023). Dentre os poluentes atmosféricos majoritários, encontram-se as espécies legisladas: O₃, MP₁₀ e MP_{2.5} com diretrizes a respeito dos padrões estabelecidos pela OMS (World Health Organization, 2021). Os padrões estabelecidos em âmbito federal levam em consideração características socioeconômicas inerentes ao país, sendo esses soberanos para estabelecer tais valores.

Os poluentes do ar podem ser emitidos diretamente de fontes (poluentes primários, e.g. material particulado, monóxido de carbono) ou serem formados através da reação entre poluentes primários e constituintes da atmosfera

(poluentes secundários, e.g. material particulado e ozônio). [Seinfeld and Pandis \(2006\)](#) apresentam diferenças entre as partículas finas ($MP_{2.5}$) e grossas (MP_{10}). Enquanto o MP_{10} é formado através de rupturas mecânicas, o $MP_{2.5}$ tem sua via de formação majoritária baseada em reações químicas e processos de nucleação, coagulação e condensação. Em relação a composição, o $MP_{2.5}$ contém compostos de enxofre, nitrogênio, carbono elementar, compostos orgânicos e metais, o MP_{10} é composto majoritariamente por óxidos de elementos da crosta terrestre, pólen e esporos, cinzas de carvão e óleo, e ressuspensão de partículas. O ozônio (O_3) troposférico é formado através de complexas reações fotoquímicas não-lineares entre óxidos de nitrogênio (NO_X) e compostos orgânicos voláteis (COVs), sendo estes os seus precursores, visto que o O_3 não é um poluente emissível ([Seinfeld and Pandis, 2006](#); [Sicard et al, 2020, 2023](#)). O NO_X , formado majoritariamente durante processos de combustão em altas temperaturas ([FEAM, 2016](#)), pode ser considerado um marcador de emissão veicular. Por sua vez, os COVs são comumente emitidos na atmosfera por fontes biogênicas, mas em ambientes urbanos prevalecem as emissões antropogênicas, das quais pode-se destacar emissões primárias e evaporativas de biocombustíveis, como o etanol ([Dominutti et al, 2020](#); [Chiquetto et al, 2020](#)).

Um fator interveniente na concentração de poluentes atmosférico é a meteorologia, na qual fenômenos como instabilidade atmosférica e camada limite planetária ([Flemming et al, 2015](#)). Como exemplo, [Wang et al \(2017\)](#) elencaram a influência de condições meteorológicas em episódios de poluição por O_3 na China. A atuação de ciclones tropicais e anticiclones tropicais promovem condições ótimas para que as reações fotoquímicas de formação do O_3 aconteçam: condições de céu-claro e baixa velocidade do vento. Brisas de vale-montanha contribuem para o transporte de poluentes do vale para o topo de montanhas. No Brasil, fenômenos como brisa marítima, ilha de calor e inversões térmicas são frequentemente investigados como atuantes na dispersão, ou sua ausência, de poluentes do ar ([Freitas et al, 2007](#); [Ribeiro et al, 2016, 2018](#); [Vemado and Pereira Filho, 2016](#); [Moreira et al, 2022](#)).

A exposição contínua de poluentes atmosféricos leva a interações complexas na saúde humana e no meio ambiente, o que enfatiza a necessidade de processos de monitoramento espacial e temporal. Ademais, as fontes desses poluentes divergem e possuem características inerentes ao uso e ocupação do solo. Por exemplo, [Yi et al \(2022\)](#) ao avaliar fontes de $MP_{2.5}$ em Changzhou, China verificou que as indústrias de aço e ferro representam 32% da concentração de $MP_{2.5}$. Por sua vez, [Almeida et al \(2020\)](#) verificaram a queima de biomassa como responsável por 16% da concentração de $MP_{2.5}$ em áreas urbanas da Europa e Ásia Central. No Brasil, [Galvão et al \(2022\)](#) mostrou como a presença de um complexo industrial minerário influenciou na composição química do material particulado, cabe citar [Souza et al \(2014\)](#) que verificou a influência de fontes agrícolas no interior de SP na concentração de $MP_{2.5}$ e

MP₁₀, enquanto [Lara et al \(2005\)](#) apontaram a queima da biomassa da cana-de-açúcar como responsável por 60% da massa de MP_{2.5} avaliada na cidade de Piracicaba, SP. No entanto, as concentrações avaliadas podem refletir as características do uso e ocupação do solo ao redor das instalações das estações de monitoramento. Dada essa perspectiva, o presente artigo tem a proposta de avaliar a influência do uso e ocupação do solo do entorno de estações de qualidade do ar no período mais recente (2015 – 2019) em regiões altamente urbanizadas no Sudeste Brasileiro.

2 Metodologia

2.1 Caracterização da área

A região sudeste do Brasil compreende quatro estados: Espírito Santo (ES), Minas Gerais (MG), Rio de Janeiro (RJ) e São Paulo (SP), com Vitória, Belo Horizonte, Rio de Janeiro e São Paulo como cidades capitais, respectivamente. Em 2019, esta região totalizava 53% do PIB nacional (7,3 trilhões de reais), desse total 10,3%, e 1,3% foram acumulados pelas capitais dos estados de SP e MG, respectivamente ([IBGE, 2021a,b](#)). A população estimada em julho de 2021 para as quatro capitais era de 22.072.168 habitantes, o que representa 10,42% da população total do país de 211.833.502 habitantes ([IBGE, 2022](#)).

Em termos de frota de veículos, somente as quatro capitais representam 13,02% da frota de veículos do país, totalizando 14.76.454 veículos, dos quais 67,31% são automóveis, 12% são motocicletas e 20,7% são outras modalidades ([SENATRAN, 2022](#)). Em relação às emissões de poluentes atmosféricos na Área Metropolitana de São Paulo (MASP) em 2019, 82,7% das MP₁₀ são derivadas de veículos leves e pesados, aerossóis secundários e ressuspensão, enquanto 88% das MP_{2.5} são provenientes de aerossóis secundários e da frota total de veículos ([CETESB, 2020](#)). Para a Região da Grande Vitória, a indústria mineira e siderúrgica é responsável por cerca de 70% das emissões industriais de MP_{2.5} e MP₁₀ ([EcoSoft, 2019](#)). Em Belo Horizonte, a frota de veículos é responsável por 77,7%, 65,4% e 54,8% do total de emissões de partículas, MP₁₀ e MP_{2.5}, respectivamente ([FEAM, 2018](#)).

2.2 Obtenção de dados

Os dados de concentração de material particulado e ozônio foram obtidos através dos sítios eletrônicos dos órgãos ambientais estaduais: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB/SP), Fundação de Meio Ambiente (FEAM/MG), e Instituto de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA/ES). Os dados, obtidos em resolução horária, foram agregados em linguagem R de programação ([R Core Team, 2022](#); [RStudio Team, 2020](#)) de acordo com as

recomendações contidas na Resolução CONAMA n^o 491/2018: médias de 24 horas para material particulado, e máxima média móvel de 8 horas do dia para o ozônio. No decorrer do texto serão apenas referidas como médias diárias, embora as formas de cálculo sejam diferentes. A seleção do período de 2015 a 2019 deu-se após investigação da completude das séries históricas disponíveis para estações automáticas dos respectivos estados, sendo selecionados anos com mais de 75% de médias diárias. As estações resultantes do processo de filtragem podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição das estações automáticas de monitoramento da qualidade do ar e das séries utilizadas no trabalho

Code	Station	Coordinates		Pollutant	Comp. (%)
		Lat.	Lon.		
Espírito Santo					
ES02	Enseada do Suá	-20,31	-40,29	PM ₁₀	88,0
ES03	Vitória Centro	-20,32	-40,33	PM ₁₀	90,0
Minas Gerais					
MG01	Avenida do Contorno	-19,91	-43,94	O ₃	88,3
				PM ₁₀	91,9
São Paulo					
SP02	Capão Redondo	-23,67	-46,78	PM ₁₀	89,8
SP04	Cerqueira César	-23,55	-46,67	PM ₁₀	96,3
SP06	Congonhas	-23,62	-46,66	PM _{2.5}	90,1
				PM ₁₀	92,8
SP07	Grajaú-Parelheiros	-23,78	-46,70	PM _{2.5}	89,8
				PM ₁₀	90,1
SP08	Ibirapuera	-23,59	-46,66	O ₃	92,9
SP09	Interlagos	-23,68	-46,68	O ₃	91,8
SP13	Marginal Tietê	-23,52	-46,74	PM _{2.5}	92,4
				PM ₁₀	93,3
SP16	Parque D. Pedro II	-23,55	-46,63	PM ₁₀	86,0

Fontes: [CETESB \(2022\)](#), [FEAM \(2022\)](#), [IEMA \(2022\)](#), e [INEA \(2022\)](#).

2.3 Análises estatísticas

2.3.1 Teste de Mann-Kendall

O teste Mann-Kendall é um teste não-paramétrico aplicado à detecção de comportamento monotônico, seja aumentando ou diminuindo, em uma série temporal, e não necessariamente linear. A estatística deste teste é baseada no sinal das diferenças e não nos valores das séries ([Kulkarni et al, 2013](#); [Nunifu](#)

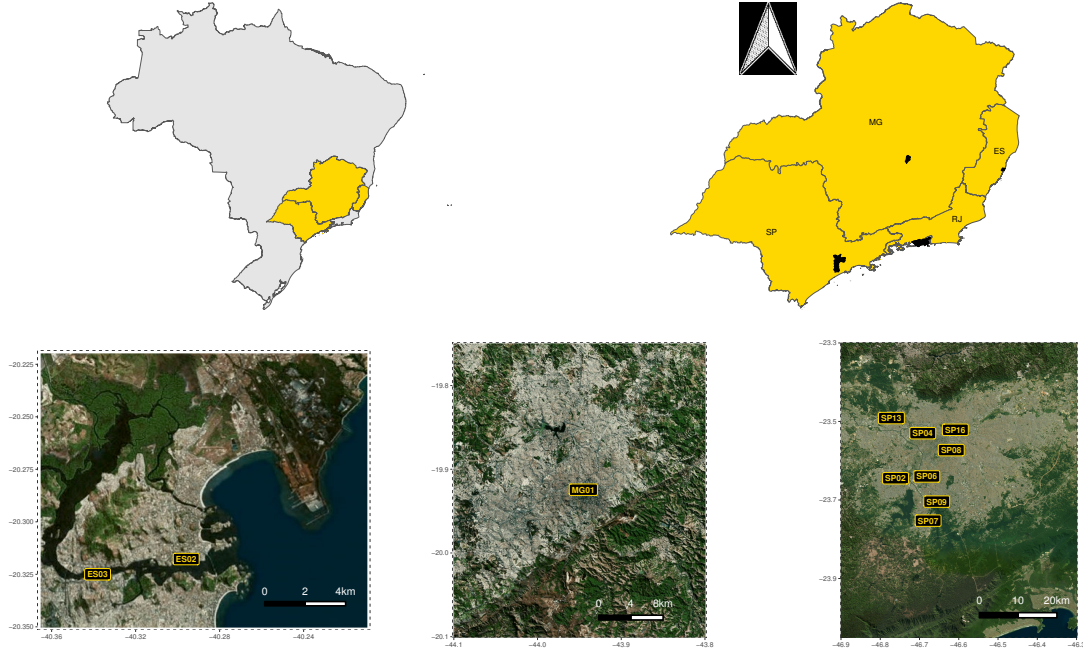


Figura 1 Mapa do Brasil com os estados Espírito Santo, Minas Gerais e São Paulo destacados em amarelo. (a) Mapa com ênfase nas suas capitais destacadas em preto (b). Mapa das capitais dos estados de São Paulo (c), Minas Gerais (d), e Espírito Santo (e) com a localização das estações de qualidade do ar abrangidas pelo estudo. Para mais pormenores, ver Tabela 1

and Fu, 2019; Alyousifi et al, 2022). A estatística do teste é calculada através das seguintes equações (1 – 4).

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

onde n o tamanho da série temporal, x_i e x_j são valores sequenciais na série temporal, e sgn é a função de sinal definida como se segue:

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} 1 & : x_j - x_i > 0 \\ 0 & : x_j - x_i = 0 \\ -1 & : x_j - x_i < 0 \end{cases} \quad (2)$$

Por sua vez, o cálculo da estatística Z e a variância na estatística S_{mk} podem ser obtidos através das seguintes equações:

$$Z = \begin{cases} \frac{S+1}{\sqrt{V(S_{mk})}} & : S > 0 \\ 0 & : S = 0 \\ -1 & : S < 0 \end{cases} \quad (3)$$

$$V(S_{mk}) = \frac{n(n-1)(2n+5)}{18} \quad (4)$$

A hipótese nula, H_0 , assume que os dados são independentes, ordenados de forma aleatória e sem tendências. A hipótese alternativa, H_1 , pressupõe que uma tendência monotônica está presente nos dados. Um valor negativo da estatística Z indica uma tendência de queda, enquanto um valor positivo indica o oposto. Para descartar a ausência de uma tendência, o valor absoluto de Z deve ser maior do que o nível de significância. O teste não requer uma suposição de normalidade, embora S_{mk} obedeça a uma distribuição normal quando $n \geq 8$ (Kulkarni et al, 2013; Lu et al, 2020; Wang et al, 2020; Alyousifi et al, 2022). Algumas limitações do teste incluem a falha em determinar a magnitude da tendência e a baixa sensibilidade a grandes números de ordem (Sicard et al, 2010). Este teste é amplamente utilizado nas áreas de hidrologia, climatologia e ciências ambientais (Wu et al, 2021).

2.3.2 Sen's Slope

Após o teste Mann-Kendall (MK), a determinação do valor da inclinação da linha de tendência, assumindo linearidade, foi realizada usando o estimador de inclinação do Sen, também conhecido como estimador de inclinação do Theil-Sen (Sen, 1968; Nunifu and Fu, 2019; Rosse et al, 2021). O estimador pode ser calculado pela equação 5:

$$\beta = \text{median} \left[\frac{y_j - y_i}{j - i} \right] \quad (5)$$

onde β é o estimador, n é a quantidade de dados presentes, e j e i são índices consecutivos, portanto $i \neq j$.

Vários valores do coeficiente linear de cada segmento conectando cada par de pontos dos conjuntos de dados serão estimados, e a mediana será obtida como o valor final. Ela é calculada ao nível de 95% de confiança para a hipótese nula de ausência de tendência e a alternativa que existe e pode ser valores positivos ou negativos (Alyousifi et al, 2022).

2.4 Dados de uso e ocupação do solo

O uso e ocupação do solo ao redor de estações de monitoramento tendem a afetar os dados coletados. Portanto, foi realizada a classificação das estações de monitoramento abordadas neste estudo para entender como o seu redor influencia os dados de qualidade do ar. Para isso foram utilizados dados do Projeto de Mapeamento Anual do Uso e Cobertura da Terra no Brasil (MapBiomias) referentes ao ano 2019 presente na Coleção 6 (MAPBIOMAS, 2021). A Tabela 2 contém as classificações utilizadas pelo MapBiomias. Souza et al (2020) detalham a metodologia usada pelo MapBiomias na obtenção dos mapas.

Tabela 2: Códigos das classes da legenda e paleta de cores utilizadas na Coleção 6 do MapBiomias

COLEÇÃO 6	ID
1. Floresta	01
1.1. Formação Florestal	03
1.2. Formação Savânica	04
1.3. Mangue	05
1.4. Restinga Arborizada (beta)	49
2. Formação Natural não Floresta	10
2.1. Campo Alagado e Área Pantanosa	11
2.2. Formação Campestre	12
2.3. Apicum	32
2.4. Afloramento Rochoso	29
2.5. Outras Formações não Florestais	13
3. Agropecuária	14
3.1. Pastagem	15
3.2. Agricultura	18
3.2.1. Lavoura Temporária	19
3.2.1.1. Soja	39
3.2.1.2. Cana	20
3.2.1.3. Arroz (beta)	40
3.2.1.4. Outras Lavouras Temporárias	41
3.2.2. Lavoura Perene	36
3.2.2.1. Café (beta)	46
3.2.2.2. Citrus (beta)	47
3.2.2.3. Outras Lavouras Perenes	48
3.3. Silvicultura	09
3.4 Mosaico de Agricultura e Pastagem	21
4. Área não Vegetada	22
4.1. Praia, Duna e Areal	23
4.2. Área Urbanizada	24
4.3. Mineração	30
4.4. Outras Áreas não Vegetadas	25
5. Corpo D'água	26
5.1. Rio, Lago e Oceano	33
5.2. Aquicultura	31
6. Não Observado	27

Fonte: [MapBiomias \(2021\)](#).

O banco de dados possui resolução de 30m, e manuseado com auxílio do para o *software* QGIS, versão 3.26.0 ("Buenos Aires"). A partir dos arquivos shapefiles, extraiu-se os buffers de 1 km e 3 km, 4.356 e 400.000 células, respectivamente. A escolha de tais valores se deve ao fato de 1 km abranger efeitos

que em *buffers* de 3 km podem ficar diluídos, tal escolha foram feitas por (Wendland et al, 2021) ao analisar influência de rodovias do Rio Grande do Sul na cobertura florestal no seu entorno. Os buffers foram importados na linguagem de programação R para levantamento das classificações presentes. Para isso, foram usados os pacotes *raster* (Hijmans, 2022) e *sf* (Pebesma, 2018).

3 Resultados

3.1 Tendências observadas no período de 2015 a 2019

A Tabela 3 apresenta os resultados do teste de Mann-Kendall em conjunto com o estimador de Sen's Slope. Observam-se tendências positivas para as séries de O_3 e MP_{10} das estações MG01, SP08, SP09 e SP16. Destaca-se que as tendências para MG01 (Avenida do Contorno) apresentaram o valor de $3,1 \mu g/m^3.ano$, sendo as maiores tendências encontradas. Por sua vez, as estações ES02 (Enseada do Suá) e ES03 (Vitória Centro) apresentaram as maiores tendências de redução para MP_{10} , com o valor de $-2,2 \mu g/m^3.ano$. Tendências não significativas foram detectadas nas séries de MP_{10} para as estações SP06, SP07, e SP16, e na série de O_3 para a estação SP09.

Boari et al (2023) investigaram tendências de concentração de O_3 , $MP_{2.5}$ e MP_{10} para 40 estações de qualidade do ar distribuídas pelas capitais da região Sudeste brasileira. Através do teste de Mann-Kendall e do estimador de Sen's Slope verificaram tendências para o O_3 de $2,7 \mu g/m^3.ano$, $0,6 \mu g/m^3.ano$, e $0,3 \mu g/m^3.ano$ para MG01, SP08, e SP09, respectivamente. Em ambos trabalhos a tendência para SP09 não foi significativa. Em contraste ao O_3 , as tendências de $MP_{2.5}$ apresentam sinal de queda variando de $-0,5 \mu g/m^3.ano$ (SP06) a $-1,3 \mu g/m^3.ano$ (SP13). A única divergência entre os resultados do artigo dos autores e o presente trabalho se dá em relação à orientação da tendência para o MP_{10} , pois a estação SP16 apresenta uma tendência de $-0,8 \mu g/m^3.ano$. Tais diferenças devem-se ao fato de que os autores utilizam um período maior para as análises de tendência, porém um sinal positivo de tendência para SP16 denota um aumento sensível na concentração de MP_{10} para a estação do Parque D. Pedro II (SP16).

Carvalho et al (2015) analisou tendências de MP_{10} e O_3 para estações de São Paulo através de um banco de dados de séries históricas de 1996 a 2009. Em relação às tendências de MP_{10} foram encontrados valores de $-0,91 \mu g/m^3.ano$ (SP04 – Cerqueira César), $-1,93 \mu g/m^3.ano$ (SP06 - Congonhas), e $-0,78 \mu g/m^3.ano$ (SP16 – Parque D. Pedro II). Para o O_3 , foi encontrada uma tendência de $-0,52 \mu g/m^3.ano$ (SP08 - Ibirapuera). A diferença nos sinais das tendências para SP08 e SP16 pode estar relacionada ao período utilizado, sendo encontrados indícios de aumento das concentrações em anos recentes. Gómez Peláez et al (2020), por sua vez, analisou tendências para MP_{10} e $MP_{2.5}$

para cidades da América do Sul para o período de 2010 a 2017. Detectaram tendência de $-1,57 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{ano}$ para o MP_{10} e $-0,96 \mu\text{g}/\text{m}^3.\text{ano}$ para o $\text{MP}_{2,5}$ de São Paulo, e uma redução de 34% da concentração média anual de MP_{10} de Vitória em relação a concentração de 2010.

Tabela 3: Resultados da análise de tendências presentes nas séries de 2015 a 2019. São descritos dados do tamanho da série (n), do slope (β) com nível de significância de 95%, estatísticas Z e S, p-value, e o intervalo de confiança do slope.

Estação	Poluente	n	β		Z	S	p-valor	C.I.	
ES02	MP_{10}	1607	-2,2	***	-14,2	-3e+05	0,000	-0,007	-0,005
ES03	MP_{10}	1643	-2,2	***	-17,9	-4e+05	0,000	-0,007	-0,006
MG01	O_3	1613	3,1	***	12,1	3e+05	0,000	0,007	0,010
	MP_{10}	1678	3,1	***	14,8	3e+05	0,000	0,007	0,010
SP02	MP_{10}	1640	-0,7	**	-3,0	-7e+04	0,003	-0,003	-0,001
SP04	MP_{10}	1759	-0,9	***	-4,9	-1e+05	0,000	-0,004	-0,002
SP06	$\text{MP}_{2,5}$	1645	-0,4	**	-3,0	-7e+04	0,003	-0,002	-0,000
	MP_{10}	1695	-0,0		-0,1	-3e+03	0,886	-0,001	0,001
SP07	$\text{MP}_{2,5}$	1639	-0,5	**	-2,6	-6e+04	0,009	-0,002	-0,000
	MP_{10}	1645	-0,5		-1,4	-3e+04	0,171	-0,003	0,001
SP08	O_3	1696	1,5	**	2,8	6e+04	0,006	0,001	0,007
SP09	O_3	1677	0,3		0,6	1e+04	0,570	-0,002	0,004
SP13	$\text{MP}_{2,5}$	1687	-0,4	*	-2,5	-6e+04	0,014	-0,002	-0,000
	MP_{10}	1704	-0,2		-0,8	-2e+04	0,437	-0,002	0,001
SP16	MP_{10}	1570	0,1		0,3	6e+03	0,769	-0,001	0,001

Código de significância: $p < 0,001 = \text{***}$, $p < 0,01 = \text{**}$, $p < 0,05 = \text{*}$.

3.2 Uso e ocupação do solo

A Tabela 4 apresenta a classificação total do MAPBIOMAS para os buffers de 1 km e 3 km dos entornos de cada estação abrangida pelo estudo. De forma geral, todas as estações apresentam as classes 24 (Áreas Urbanizadas) e 21 (Mosaico de Agricultura), no buffer de 3 km, que caracterizam o uso urbano e agrícola característico das regiões. Destaque para as estações SP04 (Cerqueira César), SP06 (Congonhas) e SP16 (Parque D. Pedro II) por apresentarem cobertura total de área urbana no Buffer de 1 km. A terceira classe mais comum é 03 (Formação Florestal), indicando presença de florestas, sendo ausente apenas na classificação da estação SP16. Em relação ao uso do solo com buffer de 1 km para Rios, Lagos e Oceano, observa-se que 40% dessa característica foi encontrada nas estações do ES (ES02, ES03). A Estação de MG01, SP02 e SP09 apresentam características bastante semelhantes no buffer de 1 km quanto ao uso do solo, sendo que na SP02 os fragmentos florestais atingiram até 2.6%.

Tabela 4: Classificação das estações em relação ao uso e ocupação do solo utilizando a Coleção 6 do MapBiomas para o ano de 2019. Na classificação para o Buffer 3 km não são repetidos valores do Buffer 1 km.

Estação	Classificação					
	Buffer 1 km		Buffer 3 km			
	Código	%	Código	%		
ES02	24	Área Urbanizada	73,9	24	Área Urbanizada	75,6
	33	Rio, Lago e Oceano	25,5	33	Rio, Lago e Oceano	15,9
	23	Praia, Duna e Areal	0,6	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	4,1
				3	Formação Florestal	2,7
				15	Pastagem	0,8
				23	Praia, Duna e Areal	0,5
				49	Restinga Arborizada (beta)	0,3
				25	Outras Áreas não Vegetadas	0,1
				29	Afloramento Rochoso	0,0
				5	Mangue	0,0
ES03	24	Área Urbanizada	65,1	24	Área Urbanizada	65,7
	33	Rio, Lago e Oceano	18,9	3	Formação Florestal	12,1
	3	Formação Florestal	10,1	33	Rio, Lago e Oceano	12,0
	15	Pastagem	3,5	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	4,0
	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	2,3	5	Mangue	3,1
				15	Pastagem	2,0
				49	Restinga Arborizada (beta)	1,0
				29	Afloramento Rochoso	0,1
				25	Outras Áreas não Vegetadas	0,0
	MG01	24	Área Urbanizada	99,1	24	Área Urbanizada
3		Formação Florestal	0,7	3	Formação Florestal	1,2
21		Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,2	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,2
SP02	24	Área Urbanizada	97,0	24	Área Urbanizada	98,9
	3	Formação Florestal	2,6	3	Formação Florestal	0,7
	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,3	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,4
SP04	24	Área Urbanizada	100,0	24	Área Urbanizada	99,7

Continua...

Estação	Classificação					
	Buffer 1 km		Buffer 3 km			
	Código	%	Código	%		
SP06			21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,2	
			3	Formação Florestal	0,1	
	24	Área Urbanizada	100,0	24	Área Urbanizada	98,6
				21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,9
				3	Formação Florestal	0,3
				15	Pastagem	0,2
				33	Rio, Lago e Oceano	0,0
SP07			25	Outras Áreas não Vegetadas	0,0	
	24	Área Urbanizada	82,2	24	Área Urbanizada	68,1
	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	13,1	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	16,0
	3	Formação Florestal	4,3	3	Formação Florestal	14,2
	33	Rio, Lago e Oceano	0,4	25	Outras Áreas não Vegetadas	0,8
	15	Pastagem	0,0	15	Pastagem	0,5
				33	Rio, Lago e Oceano	0,4
SP08			29	Afloramento Rochoso	0,0	
	24	Área Urbanizada	76,5	24	Área Urbanizada	96,9
	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	14,8	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	1,9
	3	Formação Florestal	4,6	33	Rio, Lago e Oceano	0,6
	33	Rio, Lago e Oceano	3,0	3	Formação Florestal	0,5
	15	Pastagem	0,9	15	Pastagem	0,1
	25	Outras Áreas não Vegetadas	0,1	25	Outras Áreas não Vegetadas	0,0
SP09	24	Área Urbanizada	99,0	24	Área Urbanizada	92,6
	3	Formação Florestal	0,8	33	Rio, Lago e Oceano	4,8
	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,3	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	1,5
				3	Formação Florestal	0,9
				15	Pastagem	0,3
SP13	24	Área Urbanizada	95,0	24	Área Urbanizada	96,1
	33	Rio, Lago e Oceano	3,5	33	Rio, Lago e Oceano	2,1
	3	Formação Florestal	1,3	3	Formação Florestal	1,2
	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,2	21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,6

Continua...

Estação	Classificação					
	Buffer 1 km		Buffer 3 km			
	Código	%	Código	%		
			25	Outras Áreas não Vegetadas	0,1	
SP16	24	Área Urbanizada	100,0	24	Área Urbanizada	99,6
				21	Mosaico de Agricultura e Pastagem	0,2
				33	Rio, Lago e Oceano	0,2

3.3 Ranqueamento de tendências a partir de classificações semelhantes do uso do solo

A Tabela 5 agrega os resultados das Tabelas 3 e 4 em relação às classificações do uso do solo comum às estações de qualidade do ar utilizadas no estudo. Como pode ser observado, as estações SP04, SP06 e SP16 possuem majoritariamente a classificação 24 (área urbanizada) no buffer de 1 km e apresentam tendências de redução nas concentrações para material particulado, exceto para SP16. Essas estações diferem apenas no buffer de 3 km, onde a SP16 não possui Formação Florestal (03), mas Rio, Lago e Oceano (33) na terceira parte da classificação. Esse aumento de MP_{10} para SP16 tem influência do terminal rodoviário localizado próximo à estação através da combustão do diesel e processo de desgaste dos pneus (Santos et al, 2021).

Tabela 5: Ranqueamento das tendências de O_3 , $MP_{2.5}$ e MP_{10} do período de 2015 a 2019 em relação a classificação do uso do solo para os buffers de 1 km e 3 km

Class 1 km	Class 3 km	O_3	$MP_{2.5}$	MP_{10}	Estação
24	24-21-03			-0,9	SP04
24	24-21-03		-0,4	0	SP06
24	24-21-33			0,1	SP16
24-03-21	24-03-21	3,1		3,1	MG01
24-03-21	24-03-21			-0,7	SP02
24-03-21	24-33-21	0,3			SP09
24-21-03	24-21-03		-0,5	-0,5	SP07
24-21-03	24-21-33	1,5			SP08
24-33-03	24-03-33			-2,2	ES03
24-33-03	24-33-03		-0,4	-0,2	SP13
24-33-23	24-33-21			-2,2	ES02

Por sua vez, as estações MG01, SP02 e SP09 compartilham a mesma classificação nos dois buffers: 24 (área urbanizada), 03 (formação florestal),

e 21 (mosaico de agricultura e pastagem). Pode-se perceber aumento nas concentrações de O_3 para MG01 e SP09, o que pode ser justificado pela ótima condição de formação fotoquímica do O_3 pela notável emissão de COVs biogênicos e NO_X nas vizinhanças dessas estações. A redução de MP_{10} encontrada para SP02 (Capão Redondo) pode estar associada à implementação gradual das fases do PROCONVE (Carvalho et al, 2015; Andrade et al, 2017; Gómez Peláez et al, 2020).

As estações SP07 e SP08 possuem majoritariamente as classificações 24, 21 e 03 no buffer de 1 km, porém divergem no buffer de 3 km com a inclusão de Rio, Lago e Oceano na classificação da SP08. Inclusive, nessa estação há a tendência de $1,5 \mu g/m^3.ano$ para o O_3 , pois esperam-se concentrações suficientes de precursores do O_3 em regiões com formações florestais, mosaicos de agricultura e pastagem, e área urbanizada. As tendências de redução de MP_{10} , como argumentado acima, podem ter relação com a implementação de políticas públicas que visem o controle de emissão de material particulado.

Área urbanizada (24) e rio, lago e oceano (33) são características em comum a ES02, ES03 e SP13 no buffer de 1 km, diferenciando pela presença de formação florestal (03) na ES03 e SP13, e praia, duna e areal na ES02. As estações ES02 e ES03 estão próximas a costa marítima, enquanto a SP13 está próxima ao Rio Tietê, que perpassa o estado de São Paulo. Em ambas estações são verificadas tendências de redução da concentração de material particulado.

Tendências negativas tendem a ocorrer quando o uso e ocupação do solo é classificado como 33 (Rios, lagos e oceano), enquanto tendências positivas tendem a ocorrer quando as classificações 03 (formação florestal) e 21 (mosaico de agricultura e pastagem) estão presentes. Práticas agrícolas podem favorecer pontualmente a ressuspensão de partículas do solo, enquanto o tráfego veicular tende a manter essa ressuspensão intermitente além da emissão de MP_{10} pela queima incompleta de combustíveis como o diesel. Por sua vez, as emissões biogênicas de COV juntamente a emissão de NO_X relacionada a emissões veiculares tendem a acentuar as reações fotoquímicas de produção do ozônio troposférico. De forma geral, observa-se a partir da Tabela 5, tendências positivas de maiores magnitudes nas classificações 24-03-21, seguidas de 23-21-03 para o Ozônio. Em relação às partículas da moda grossa, observou-se de forma análoga o mesmo comportamento do ozônio, entretanto o $MP_{2.5}$ apresentou apenas reduções para todo o período, em todos os estados. Cabe ressaltar que tais reduções têm magnitude pequena ($<1 \mu g/m^3$), e foram observadas em 3 das 11 estações avaliadas, das quais nenhuma atingem nível de significância menor que 0,01. Ainda que a quantidade de tendências significativas observadas sejam pequenas para o $MP_{2.5}$, tais valores negativos podem indicar que este poluente pode ser mais afetado por características locais específicas (arranjos notadamente distintos dentro de uma área urbana), o que contrasta com o perfil do MP_{10} , que apresentam tendências distintas (conforme destacado anteriormente) e indicam maior influência de fontes distantes (buffer de

3 km). Tsyro et al (2022) argumentam que as reduções de MP no Norte da Europa tenham relação com a redução de NO_x e $\text{MP}_{2.5}$ primário e redução do transporte a longa distância. CETESB (2020) apontam reduções das emissões veiculares de NO_x e MP desde 2012 para o estado de São Paulo, corroborando o sucesso atingido pelas políticas do PROCONVE. Carvalho et al (2015) e Gómez Peláez et al (2020) apontam reduções nas concentrações de NO_x e MP para estações de São Paulo.

4 Conclusão

O teste de Mann-Kendall apontou tendências positivas para MP_{10} na estação Avenida do Contorno (MG01) e de O_3 nas estações MG01 e SP08 (Ibirapuera). As tendências significativas de redução ficaram concentradas no MP_{10} (ES02, ES03, SP02 e SP04) e $\text{MP}_{2.5}$ (SP06, SP07 e SP13). Em relação a classificação do uso do solo, há predominância das classes 24 (Área Urbanizada), 21 (Mosaico de Agricultura e Pastagem), 03 (Formação Florestal) e 33 (Rio, Lago e Oceano). Pode-se notar que as tendências de O_3 tendem a serem maiores em locais cuja classificação tenha destaques de formação florestal e mosaico de agricultura e pastagem, pois, as concentrações de COV biogênico e NO_x presentes favorecem as reações fotoquímicas de formação do poluente. As maiores tendências de redução do MP_{10} foram encontradas em áreas próximas ao litoral (classe 33) sugerindo atuação de fenômenos como brisa marítima na atenuação da concentração desse poluente na atmosfera local.

Referências

- Almeida S, Manousakas M, Diapouli E, et al (2020) Ambient particulate matter source apportionment using receptor modelling in European and Central Asia urban areas. *Environmental Pollution* 266:115,199. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115199>, URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749120318923>
- Alyousifi Y, Ibrahim K, Zin WZW, et al (2022) Trend analysis and change point detection of air pollution index in Malaysia. *International Journal of Environmental Science and Technology* 19(8):7679–7700. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03672-w>
- Andrade MdF, Kumar P, de Freitas ED, et al (2017) Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmospheric Environment* 159:66–82. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.051>

- Boari A, Pedruzzi R, Vieira-Filho M (2023) Air pollution trends and exceedances: ozone and particulate matter outlook in Brazilian highly urbanized zones. *Environmental Science and Pollution Research* (Artigo submetido)
- Carvalho VSB, Freitas ED, Martins LD, et al (2015) Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. *Environmental Science & Policy* 47:68–79. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2014.11.001>
- CETESB (2020) Qualidade do ar no estado de São Paulo 2019. Tech. rep., São Paulo, URL <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2020/07/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-do-Ar-2019.pdf>
- CETESB (2022) QUALAR: Sistema de informações da qualidade do ar. URL <https://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/home.do>
- Chiquetto JB, Ynoue RY, Ibarra-Espinosa SA, et al (2020) Ozone Pollution and Urban Mobility Scenarios in the São Paulo Megacity. *Ambiente e Sociedade* 23:1–23. <https://doi.org/10.1590/1809-4422ASOC20190008R2VU2020L6AO>
- Dominutti P, Nogueira T, Fornaro A, et al (2020) One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: Composition, variability, and emission evaluation in a biofuel usage context. *Science of the Total Environment* 738:139,790. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139790>, URL <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139790>
- EcoSoft (2019) Inventário de emissões atmosféricas: Região da Grande Vitória Ano Base 2015. Tech. rep., Vitória (ES), URL https://iema.es.gov.br/Media/iema/CQAI/INVENT%C3%81RIO/Ecosoft_RTC190018_R1.pdf
- FEAM (2016) Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte Ano Base de 2013. Tech. rep., Fundação Estadual do Meio Ambiente - FEAM, Belo Horizonte
- FEAM (2018) Atualização do Inventário das Fontes de Emissão de Poluentes Atmosféricos da Região de Belo Horizonte, Contagem e Betim (Volume I). Tech. rep., URL http://www.feam.br/images/stories/2019/QUALIDADE_AR/Relat%C3%B3rio_T%C3%A9cnico_Invent%C3%A1rio_RMBH.pdf
- FEAM (2022) Dados da Qualidade do ar. URL <http://www.feam.br/qualidade-do-ar/dados>
- Flemming J, Huijnen V, Arteta J, et al (2015) Tropospheric chemistry in the Integrated Forecasting System of ECMWF. *Geoscientific Model Development* 8(4):975–1003. <https://doi.org/10.5194/gmd-8-975-2015>, URL <https://gmd.copernicus.org/articles/8/975/2015/>

- Freitas ED, Rozoff CM, Cotton WR, et al (2007) Interactions of an urban heat island and sea-breeze circulations during winter over the metropolitan area of São Paulo, Brazil. *Boundary-Layer Meteorology* 122(1):43–65. <https://doi.org/10.1007/s10546-006-9091-3>
- Galvão ES, Santos JM, Reis Junior NC, et al (2022) The mineralogical composition of coarse and fine particulate material, their fate, and sources in an industrialized region of southeastern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 194(2). <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09710-x>, URL <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09710-x>
- Gómez Peláez LM, Santos JM, de Almeida Albuquerque TT, et al (2020) Air quality status and trends over large cities in South America. *Environmental Science & Policy* 114(April):422–435. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.09.009>
- Hijmans RJ (2022) raster: Geographic Data Analysis and Modeling. URL <https://CRAN.R-project.org/package=raster>, r package version 3.6-11
- IBGE (2021a) PIB por Unidade da Federação, 2019. URL <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/contas-nacionais/9088-produto-interno-bruto-dos-municipios.html.?=&t=destaques>
- IBGE (2021b) Produto interno bruto dos municípios 2019. 86, Rio de Janeiro, URL https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101896_informativo.pdf
- IBGE (2022) Estimativas da população residente nos municípios brasileiros com data de referência em 1^o de julho de 2021. URL https://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2021/POP2021_20220711.xls
- IEMA (2022) Dados de Monitoramento. URL <https://iema.es.gov.br/qualidadedoar/dadosdemonitoramento/automatica>
- INEA (2022) Dados do Monitoramento da Qualidade do Ar e Meteorologia. URL <http://200.20.53.25/qualiar/home/index>
- Kulkarni PS, Bortoli D, Silva A (2013) Nocturnal surface ozone enhancement and trend over urban and suburban sites in Portugal. *Atmospheric Environment* 71:251–259. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.051>
- Lara L, Artaxo P, Martinelli L, et al (2005) Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment* 39(26):4627–4637. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.026>, URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223100500395X>

- Lu D, Xu J, Yue W, et al (2020) Response of PM_{2.5} pollution to land use in China. *Journal of Cleaner Production* 244:118,741. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118741>
- MapBiomias (2021) Códigos das classes da legenda e paleta de cores utilizadas na coleção 6 do MapBiomias. URL https://mapbiomas-br-site.s3.amazonaws.com/downloads/Colecction%206/Cod_Class_legenda_Col6_MapBiomias_BR.pdf
- MAPBIOMAS (2021) Mapa de cobertura e uso do solo de todo o brasil em formato geotiff — 2019. URL https://storage.googleapis.com/mapbiomas-public/brasil/collection-6/lclu/coverage/brasil_coverage_2019.tif
- Moreira GdA, de Oliveira AP, Codato G, et al (2022) Assessing Spatial Variation of PBL Height and Aerosol Layer Aloft in São Paulo Megacity Using Simultaneously Two Lidar during Winter 2019. *Atmosphere* 13(4). <https://doi.org/10.3390/atmos13040611>
- Nunifu T, Fu L (2019) Methods and Procedures for Trend Analysis of Air Quality Data. Tech. rep., Government of Alberta, Ministry of Environment and Parks., Edmonton, URL <https://open.alberta.ca/dataset/dad9671a-e0cd-493a-8b45-3747bf9e1e9f/resource/409c4cc3-ecdb-4391-9a7e-1ce21a799ea5/download/methods-procedures-trend-analysis-air-quality-data.pdf>
- Pebesma E (2018) Simple Features for R: Standardized Support for Spatial Vector Data. *The R Journal* 10(1):439–446. <https://doi.org/10.32614/RJ-2018-009>
- R Core Team (2022) R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, URL <https://www.R-project.org/>
- Ribeiro FN, Soares J, Oliveira AP (2016) Sea-Breeze and Topographic Influences on the Planetary Boundary Layer in the Coastal Upwelling Area of Cabo Frio (Brazil). *Boundary-Layer Meteorology* 158(1):139–150. <https://doi.org/10.1007/s10546-015-0085-x>
- Ribeiro FN, Oliveira AP, Soares J, et al (2018) Effect of sea breeze propagation on the urban boundary layer of the metropolitan region of Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Research* 214(June):174–188. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.07.015>, URL <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.07.015>
- Rosse VP, Pereira JN, Boari A, et al (2021) São Paulo’s atmospheric pollution reduction and its social isolation effect, Brazil. *Air Quality, Atmosphere & Health* 14(4):543–552. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00959-8>

- RStudio Team (2020) RStudio: Integrated Development Environment for R. RStudio, PBC., Boston, MA, URL <http://www.rstudio.com/>
- Santos FSd, Andreão WL, Miranda GA, et al (2021) Vehicular air pollutant emissions in a developing economy with the widespread use of biofuels. *Urban Climate* 38(June). <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2021.100889>
- Seinfeld JH, Pandis SN (2006) Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, 2nd edn. John Wiley & Sons, Hoboken, N.J
- Sen PK (1968) Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau. *Journal of the American Statistical Association* 63(324):1379–1389. URL <https://www.jstor.org/stable/2285891>
- SENATRAN (2022) Frota de veículos, por tipo e com placa, segundo os Municípios da Federação - Julho/2022. URL https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/arquivos-senatran/estatisticas/renavam/2022/julho/Frota_Munic_Modelo_Julho_2022.xlsx
- Sicard P, Mangin A, Hebel P, et al (2010) Detection and estimation trends linked to air quality and mortality on French Riviera over the 1990–2005 period. *Science of The Total Environment* 408(8):1943–1950. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.024>
- Sicard P, Paoletti E, Agathokleous E, et al (2020) Ozone weekend effect in cities: Deep insights for urban air pollution control. *Environmental Research* 191(September):110,193. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110193>
- Sicard P, Agathokleous E, Anenberg SC, et al (2023) Trends in urban air pollution over the last two decades: A global perspective. *Science of The Total Environment* 858(July 2022):160,064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160064>, URL <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160064><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969722071649>
- Souza CM, Z. Shimbo J, Rosa MR, et al (2020) Reconstructing three decades of land use and land cover changes in brazilian biomes with landsat archive and earth engine. *Remote Sensing* 12(17). <https://doi.org/10.3390/rs12172735>, URL <https://www.mdpi.com/2072-4292/12/17/2735>
- Souza DZ, Vasconcellos PC, Lee H, et al (2014) Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ Collected at Urban Sites in Brazil. *Aerosol and Air Quality Research* 14(1):168–176. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.03.0071>, URL <https://aaqr.org/articles/aaqr-13-03-0a-0071>
- Tsyro S, Aas W, Colette A, et al (2022) Eurodelta multi-model simulated and observed particulate matter trends in Europe in the period of 1990–2010. *Atmospheric Chemistry and Physics* 22(11):7207–7257. <https://doi.org/10.>

5194/acp-22-7207-2022, URL <https://acp.copernicus.org/articles/22/7207/2022/>

- Vemado F, Pereira Filho AJ (2016) Severe weather caused by heat island and sea breeze effects in the metropolitan area of são paulo, Brazil. *Advances in Meteorology* 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/8364134>
- Wang F, Shao W, Yu H, et al (2020) Re-evaluation of the Power of the Mann-Kendall Test for Detecting Monotonic Trends in Hydrometeorological Time Series. *Frontiers in Earth Science* 8. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00014>
- Wang T, Xue L, Brimblecombe P, et al (2017) Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. *Science of the Total Environment* 575:1582–1596. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.081>
- Wendland MJ, Hartmann MT, Hartmann PA (2021) Análise espaço-temporal da influência de rodovias na cobertura florestal em seu entorno. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais* 12(10):172–185. <https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.010.0015>, URL <https://sustenere.co/index.php/rica/article/view/6642>
- World Health Organization (2021) WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Tech. rep., World Health Organization, Geneva, URL <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345329/9789240034228-eng.pdf>
- Wu B, Liu C, Zhang J, et al (2021) The multifractal evaluation of PM_{2.5}-O₃ coordinated control capability in China. *Ecological Indicators* 129:107,877. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107877>
- Xu T, Zhang C, Liu C, et al (2023) Variability of PM_{2.5} and O₃ concentrations and their driving forces over Chinese megacities during 2018-2020. *Journal of Environmental Sciences* 124:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.10.014>
- Yi Y, Li Q, Zhang K, et al (2022) Highly time-resolved measurements of elements in PM_{2.5} in Changzhou, China: Temporal variation, source identification and health risks. *Science of The Total Environment* 853(August):158,450. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158450>, URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969722055498>