

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL

GUILHERME COSTA SANTOS

OZÔNIO TROPOSFÉRICO COM REFERÊNCIA À PROTEÇÃO DA VEGETAÇÃO
NO ESTADO DE SÃO PAULO: 2018-2022

UBERLÂNDIA

2024

GUILHERME COSTA SANTOS

OZÔNIO TROPOSFÉRICO COM REFERÊNCIA À PROTEÇÃO DA VEGETAÇÃO
NO ESTADO DE SÃO PAULO: 2018-2022

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Qualidade Ambiental

Área de concentração: Meio Ambiente e Qualidade Ambiental

Orientador: Prof.^a Dra. Samara Carbone

UBERLÂNDIA

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S237 2024	<p>Santos, Guilherme Costa, 1997- Ozônio troposférico com referência à proteção da vegetação no Estado de São Paulo: 2018-2022 [recurso eletrônico] / Guilherme Costa Santos. - 2024.</p> <p>Orientadora: Samara Carbone. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Qualidade Ambiental. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.295 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Desenvolvimento sustentável. I. Carbone, Samara, 1982-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Qualidade Ambiental. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 502.33</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
 BR 050, Km 78, Bloco 1CCG, Sala 206 - Bairro Glória, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 2512-6717 - www.ppgmq.iciag.ufu.br - ppgmq@iciag.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Qualidade Ambiental (PPGMQ)				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 07/2024, PPGMQ				
Data:	22 de maio de 2024	Hora de início:	13:00	Hora de encerramento:	15:30
Matrícula do Discente:	12212MQA008				
Nome do Discente:	Guilherme Costa dos Santos				
Título do Trabalho:	Ozônio troposférico com referência à proteção da vegetação no Estado de São Paulo: 2018-2022				
Área de concentração:	Meio Ambiente e Qualidade Ambiental				
Linha de pesquisa:	Monitoramento e Gestão Ambiental				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	BIOMASP+				

Reuniu-se por meio de web conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ), assim composta: Prof.^a Samara Carbone (Orientadora); Prof.^a Dr.^a Sílvia Ribeiro de Souza (IPA); e Prof. Dr. Ednaldo Carvalho Guimarães (UFU).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa Prof.^a Dr.^a Samara Carbone apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Samara Carbone, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/07/2024, às 14:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ednaldo Carvalho Guimarães, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/08/2024, às 14:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sílvia Ribeiro de Souza, Usuário Externo**, em 29/08/2024, às 15:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5524817** e o código CRC **C431994B**.

*Dedico à minha avó Josefa (in memoriam),
aos meus pais Jorge e Joseilma e aos meus
irmãos Jéssica e Gustavo.*

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço a Universidade Federal de Uberlândia (UFU), a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP – UFU), ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG) e ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental – UFU pelo incentivo a pesquisa e ao desenvolvimento sustentável e ambiental.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fomento, apoio financeiro e consolidação do programa de pós-graduação stricto sensu em Qualidade Ambiental e demais programas no Brasil.

Agradeço ao Laboratório de Climatologia e Meteorologia Ambiental, ao Laboratório de Hidrologia e ao Laboratório de Tecnologia Ambiental por todo o apoio.

Agradeço aos meus pais Jorge e Joseilma e aos meus irmãos Jéssica e Gustavo pelo incentivo e apoio contínuo nessa caminhada acadêmica.

Agradeço aos meus amigos e familiares que sempre estão ao meu lado nos momentos alegres e difíceis da vida. Poderia enumerar vários nomes, mas todos irão se reconhecer.

Agradeço especialmente à Ma. Márcia Regina Batistela Moraes por todo o suporte, confiança, companheirismo e experiências compartilhadas, mas agradeço principalmente pela amizade construída.

Agradeço especialmente à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Samara Carbone por toda a orientação, amizade, confiança e incentivo no desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço especialmente à minha avó Josefa (*in memoriam*) por ter sido parte fundamental do homem que sou hoje. Por ter sido minha companheira no caminho da escola quando eu ainda era criança, por estar comigo no momento que descobri que havia sido aprovado pela primeira vez em uma universidade federal, por ter me apoiado na continuidade dos estudos, mas além de tudo, por ter sido uma parte tão maravilhosa da minha vida, que irei guardar no coração até o último momento da minha passagem aqui na Terra.

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Por fim, agradeço a graça da vida!

“A mente verdadeira pode superar todas as mentiras e ilusões sem se perder. O coração verdadeiro pode lidar com o veneno do ódio sem sofrer danos. Desde tempo imemoriais, as trevas vicejam no vazio, mas sempre se rendem à luz purificadora.” Tartaruga-leão em Avatar: A Lenda de Aang (O COMETA, 2008).

RESUMO

O ozônio (O_3) é um gás oxidante e reativo produzido naturalmente na atmosfera da Terra, sendo encontrado tanto na estratosfera quanto na troposfera. O ozônio troposférico é considerado um poluente atmosférico causando efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente. Devido a sensibilidade das plantas a tal poluente, métricas voltadas à proteção agrícola e florestal são utilizadas visando minimizar as perdas econômicas providas pelas reações oxidativas do ozônio. Essa pesquisa teve como objetivo avaliar as concentrações de ozônio troposférico entre os anos de 2018 e 2022 nas estações da rede de monitoramento da qualidade do ar no Estado de São Paulo por meio da métrica AOT40, tomando como base valores de referência para proteção da produtividade agrícola ($6000 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$) e proteção florestal ($9800 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$). Para atingir esse objetivo foi realizada uma imputação de dados pelas técnicas de Suavização de Kalman e Decomposição Sazonal, preenchendo lacunas nas séries temporais de AOT40, possibilitando a realização de uma análise de agrupamentos não-hierárquico pelo algoritmo *k-means*, levando a formação de clusters distintos que foram avaliados em relação aos valores de referência para proteção da vegetação. Foram formados 5 clusters com valores médios de AOT40 trimestral de $7\ 068,91 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (Cluster 1), $10\ 067,60 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (Cluster 2), $3\ 643,12 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (Cluster 3), $5\ 534,66 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (Cluster 4) e $2\ 224,29 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (Cluster 5). Como um poluente secundário, o ozônio troposférico depende de várias condições para sua formação e dispersão. Verificou-se, através dos agrupamentos, que as características locais exercem uma influência significativa nos níveis de ozônio. Além das condições meteorológicas, a topografia, o uso e ocupação do solo, e o tráfego veicular foram identificados como fatores que contribuíram para o agrupamento das estações em clusters semelhantes, evidenciando sua influência no índice AOT40. Observou-se que algumas estações, especialmente no interior do estado, apresentaram aumentos significativos do índice AOT40 em comparação com avaliações anteriores, exigindo um monitoramento mais detalhado dessas localidades. Das 50 estações avaliadas, 47 registraram trimestres em que os valores de referência para a proteção da vegetação foram ultrapassados, indicando a exposição da vegetação ao ozônio troposférico. Os maiores valores do índice AOT40 trimestral foram observados na transição do inverno para a primavera, coincidindo com a fase de crescimento e reprodução da vegetação, quando ocorre considerável emissão de compostos orgânicos voláteis biogênicos. Além disso, esse período coincide com a fase de plantio de alguns

cultivares e com a ocorrência de queimadas no interior do Estado de São Paulo. Os elevados valores observados em diversas estações sugerem que a exposição ao ozônio pode representar riscos à produtividade agrícola, bem como às áreas protegidas, como parques, florestas e áreas de preservação ambiental. De modo geral, a determinação e avaliação do índice AOT40 em comparação com os valores de referência contribuíram para a construção de um panorama da exposição da vegetação no Estado de São Paulo. Apesar das limitações, o índice AOT40 demonstrou ser útil para identificar áreas suscetíveis à poluição por ozônio, e a integração das técnicas aplicadas nesse estudo abre perspectivas para pesquisas futuras.

Palavras-chave: qualidade do ar; séries temporais; vegetação; índices de exposição ao ozônio; AOT40.

ABSTRACT

Ozone (O₃) is an oxidizing and reactive gas naturally produced in the Earth's atmosphere, found in both the stratosphere and the troposphere. Tropospheric ozone is regarded as an atmospheric pollutant, causing harmful effects on human health and the environment. Given the sensitivity of plants to this pollutant, metrics aimed at protecting agriculture and forests are employed to minimize economic losses caused by ozone's oxidative reactions. This research aimed to evaluate tropospheric ozone concentrations between 2018 and 2022 at air quality monitoring stations in the State of São Paulo using the AOT40 metric, based on reference values for agricultural productivity protection (6000 µg/m³·h) and forest protection (9800 µg/m³·h). To achieve this goal, data imputation was conducted using Kalman Smoothing and Seasonal Decomposition techniques to fill gaps in the AOT40 time series, enabling non-hierarchical clustering analysis using the k-means algorithm, leading to the formation of distinct clusters that were evaluated against the reference values for vegetation protection. Five clusters were identified, each with an average quarterly AOT40 value of 7,068.91 µg/m³·h (Cluster 1), 10,067.60 µg/m³·h (Cluster 2), 3,643.12 µg/m³·h (Cluster 3), 5,534.66 µg/m³·h (Cluster 4), and 2,224.29 µg/m³·h (Cluster 5). As a secondary pollutant, tropospheric ozone depends on various conditions for its formation and dispersion. It was found through the clusters that locational characteristics significantly influence ozone levels. In addition to meteorological conditions, topography, land use and occupation, and vehicular traffic were identified as factors contributing to the clustering of stations into similar groups, highlighting their influence on the AOT40 index. It was observed that some stations, particularly those in the state's interior, exhibited significant increases in the AOT40 index compared to previous assessments, necessitating more detailed monitoring of these areas. Of the 50 stations evaluated, 47 recorded quarters where reference values for vegetation protection were exceeded, indicating vegetation exposure to tropospheric ozone. The highest quarterly AOT40 values were observed during the transition from winter to spring, coinciding with the growth and reproduction phase of vegetation, when a considerable emission of biogenic volatile organic compounds occurs. Additionally, this period coincides with the planting phase of some crops and the occurrence of wildfires in the interior of the State of São Paulo. The high values observed at various stations suggest that ozone exposure may pose risks to agricultural productivity, as well as to protected areas such as parks, forests, and conservation areas.

Overall, the determination and evaluation of the AOT40 index in comparison with reference values contributed to constructing a panorama of vegetation exposure in the State of São Paulo. Despite the limitations, the AOT40 index has proven useful in identifying areas susceptible to ozone pollution, and the integration of techniques applied in this study paves the way for future research.

Keywords: air quality; time series; vegetation; ozone exposure index; AOT40.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES (FIGURAS E QUADROS)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.....	21
Figura 2 – Mapa de localização dos <i>hotspots</i> de biodiversidade no mundo	23
Figura 3 – Estrutura vertical da atmosfera terrestre	26
Figura 4 – Exemplificação do processo de formação do ozônio.....	29
Figura 5 – Diagrama de isopleias típicas de ozônio	30
Figura 6 – Ozonólise de compostos orgânicos voláteis biogênicos	36
Figura 7 – Sintomas foliares visíveis induzidos pela exposição ao ozônio em condições controladas.....	39
Figura 8 – Reações do ozônio com a água e seus produtos.....	41
Figura 9 – Fluxograma das respostas fisiológicas em relação a exposição ao ozônio	42
Figura 10 – Exemplificação do método de cálculo da AOT40	46
Figura 11 – Componentes de uma série temporal	49
Figura 12 – Mapa de uso e ocupação do solo em São Paulo (SP).....	57
Figura 13 – Fluxograma das etapas realizadas no estudo.....	61
Figura 14 – Mapa das URGHI com estações de monitoramento de O ₃ troposférico.....	63
Figura 15 – Layout do Sistema de Informações da Qualidade do Ar (QUALAR)	64
Figura 16 – Exemplificação da seleção de estações aptas e inaptas para o estudo	67
Figura 17 – Exemplificação da estimativa de AOT40 mensal e trimestral.....	68
Figura 18 – Exemplo de imputação de dados para recálculo da AOT40 trimestral referente ao trimestre de julho a setembro.....	69
Figura 19 – Exemplo de mês em que não foi aplicado a imputação de dados	70
Figura 20 – Determinação do número de clusters pelo método do cotovelo	72
Figura 21 – Resumo das estimativas de AOT40 trimestral	75
Figura 22 – Exemplo de dados faltantes em uma série temporal de AOT40 mensal.....	76
Figura 23 – Série temporal de AOT40 mensal estimada com dados imputados.....	77
Figura 24 – Visualização dos clusters pela técnica de ACP.....	82
Figura 25 – Estações de monitoramento do Estado de São Paulo agrupadas pelo algoritmo <i>k-means</i> para AOT40.....	83
Figura 26 – Mapa das estações de monitoramento de ozônio da RMSP agrupadas pelo método de agrupamento não-hierárquico <i>k-means</i> para AOT40.....	84

Figura 27 – Variação temporal da média e desvio padrão por cluster	85
Figura 28 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 1	88
Figura 29 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 2	93
Figura 30 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 3	98
Figura 31 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 4	104
Figura 32 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 5	109
Figura 33 – Gráficos de valores faltantes nas estações de Americana, Araçatuba, Araraquara e Campinas/Taquaral.....	162
Figura 34 – Gráficos de valores faltantes nas estações de Campinas/Vila União, Cubatão (Centro e Vale do Mogi), Diadema, Guaratinguetá e Jaú	163
Figura 35 – Gráficos de valores faltantes nas estações de Marília, Mauá, Paulínia, Paulínia/Santa Terezinha, Presidente Prudente e Ribeirão Preto	164
Figura 36 – Gráficos de valores faltantes nas estações de Rio Claro/Jardim Guanabara, Santos (Centro e Ponta da Praia), Santo André/Capuava, São Bernardo do Campo/Centro e São Caetano do Sul.....	165
Figura 37 – Gráficos de valores faltantes nas estações de São José do Rio Preto, São José dos Campos, Jardim Satélite, Sorocaba e São Paulo (Capão Redondo e Cidade Universitária) ..	166
Figura 38 – Gráficos de valores faltantes nas estações de São Paulo (Grajáú-Parelheiros, Interlagos, Itaquera, Mooca, Nossa Senhora do Ó e Pico do Jaraguá).....	167
Figura 39 – Gráficos de valores faltantes nas estações de São Paulo (Pinheiros e Santo Amaro)	168
Figura 40 – Gráficos de dados imputados nas estações de Americana, Araçatuba e Araraquara	169
Figura 41 – Gráficos de dados imputados nas estações de Campinas (Taquaral e Vila União) e Cubatão (Centro)	170
Figura 42 – Gráficos de dados imputados nas estações de Cubatão (Vale do Mogi), Diadema e Guaratinguetá.....	171
Figura 43 – Gráficos de dados imputados nas estações de Jaú, Marília e Mauá.....	172
Figura 44 – Gráficos de dados imputados nas estações de Paulínia (Paulínia e Santa Terezinha) e Presidente Prudente.....	173
Figura 45 – Gráficos de dados imputados nas estações de Ribeirão Preto, Rio Claro/Jardim Guanabara e Santos (Centro).....	174
Figura 46 – Gráficos de dados imputados nas estações de Santos (Ponta da Praia), Santo André/Capuava e São Bernardo do Campo/Centro.....	175

Figura 47 – Gráficos de dados imputados nas estações de São Caetano do Sul, São José do Rio Preto e São José dos Campos	176
Figura 48 – Gráficos de dados imputados nas estações de São José dos Campos (Jardim Satélite), Sorocaba e São Paulo (Capão Redondo).....	177
Figura 49 – Gráficos de dados imputados nas estações de São Paulo (Cidade Universitária, Grajaú-Parelheiros, Interlagos).....	178
Figura 50 – Gráficos de dados imputados nas estações de São Paulo (Itaquera, Mooca e Nossa Senhora do Ó).....	179
Figura 51 – Gráficos de dados imputados nas estações de São Paulo (Pico do Jaraguá, Pinheiros e Santo Amaro).....	180
Figura 52 – Visualização dos 4 clusters pela técnica de ACP.....	182
Figura 53 – Gráfico do parâmetro direção do vento (em graus) nas estações de estudo	187

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Métricas de ozônio para proteção da vegetação	47
Quadro 2 – Exemplos de problemas de estimação estatística	53
Quadro 3 – Exemplos de estudos de imputação de dados utilizando o Filtro de Kalman.....	54
Quadro 4 – Exemplos de estudos com aplicação de análise de agrupamentos	56
Quadro 5 – Critérios de representatividade temporal de dados.....	62
Quadro 6 – Trimestres possíveis de se estimar o índice AOT40 em um ano.....	66
Quadro 7 – Estações de monitoramento pelos 5 grupos formados.....	80
Quadro 8 – Localização das estações da Rede Automática da Cetesb (continua)	154
Quadro 9 – Script programável para imputação de dados.....	160
Quadro 10 – Script programável para análise de agrupamentos	161
Quadro 11 – Estações de monitoramento pelos 4 grupos formados.....	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Frota circulante em categorias de veículos e tipo de combustível.....	60
Tabela 2 – Sumário estatístico das estações antes e após a imputação de dados	78
Tabela 3 – Soma de quadrados intracluster e intercluster	81
Tabela 4 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 1	89
Tabela 5 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 2	94
Tabela 6 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 3	99
Tabela 7 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 4	105
Tabela 8 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 5	110
Tabela 9 – Máximos trimestrais de AOT40 e valores médios quinquenais	159
Tabela 10 – Variância e desvio padrão antes e após a imputação de dados.....	181
Tabela 11 – Soma de quadrados intracluster e intercluster dos 4 clusters	183
Tabela 12 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 1 por ano.....	184
Tabela 13 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 2 por ano.....	184
Tabela 14 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 3 por ano.....	185
Tabela 15 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 4 por ano.....	185
Tabela 16 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 5 por ano.....	186

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de Componentes Principais
AOT40	Concentração Acumulada de Ozônio Acima de 40 ppb
APA	Área de Proteção Ambiental
ARIE	Área de Relevante Interesse Ecológico
ARIMA	Modelo Autorregressivo Integrado de Médias Móveis
Cetesb	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Covid-19	<i>Coronavirus Disease 2019</i>
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
COVBs	Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos
COVNM _s	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metânicos
EE	Estação Ecológica
EEx	Estação Experimental
ELF	Fluido Epitelial de Revestimento
ERO	Espécie Reativa de Oxigênio
FE	Floresta Estadual
FN	Floresta Nacional
GNV	Gás Natural Veicular
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
M1	Média Anual dos Máximos Horários Semanais
MAPK	Proteína Quinase Ativada por Mitógeno
MONA	Monumento Natural
NHM	Número de horas medidas
NTHP	Números Total de Horas Possíveis
PAN	Nitrato de Peroxiacetila
PE	Parque Estadual
PIB	Produto Interno Bruto
PN	Parque Nacional
POD _y	Concentração Fitotóxica de Ozônio
PQAr	Padrão de Qualidade do Ar
Proálcool	Programa Nacional do Álcool
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável

ONU	Organização das Nações Unidas
Q	Razão da Soma dos Quadrados Intercluster e Intracluster
QUALAR	Sistema de Informações de Qualidade do Ar
RBCV	Reserva da Biosfera do Cinturão Verde da Cidade de São Paulo
RCQA	Regiões de Controle da Qualidade do Ar
REBIO	Reserva Biológica
RESEX	Reserva Extrativista
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RNA	Ácido Ribonucleico
RuBisCO	Ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase
RVS	Refúgio da Vida Silvestre
SQD	Minimização da Variação Intracluster
SUM00	Soma da Concentração Horária de Ozônio em Um Ano
SUM60	Soma da Concentração Horária de Ozônio Acima de 60 ppb em Um Ano
UGRHI	Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos
UNECE	Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa
VRPF	Valor de Referência à Proteção Florestal
VRPP	Valor de Referência para Proteção da Produtividade Agrícola

LISTA DE SÍMBOLOS

\approx	Aproximado
λ	Comprimento de onda
$>$	Maior
\leq	Menor ou igual
%	Por cento
°	Grau
α	Alfa
β	Beta
$\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$	Microgramas por metro cúbico hora
Ar	Argônio
C = C	Dupla ligação entre átomos de carbono
Ca^{2+}	Cálcio (íon)
CH_4	Metano
CH_3CHO	Acetaldeído
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot$	Radical ácido acético
$\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$	Radical acetil peróxi
$\text{CH}_3\cdot$	Radical metil
$\text{CH}_3\text{O}\cdot$	Radical hidroximetil
CH_3O_2	Radical metildioxi
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H	Hidrogênio
H·	Radical hidrogênio
H ₂	Hidrogênio (gás)
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HCHO	Formaldeído
HCO·	Radical formil
HCOOH	Ácido fórmico
He	Hélio
HO ₂ ·	Radical hidroperoxila

$h\nu$	Energia radiante
km	Quilômetro
km ²	Quilômetro quadrado
N ₂	Nitrogênio (gás)
nm	Nanômetro
NO	Óxido nítrico
NO _x	Óxidos de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
O(³ P)	Oxigênio atômico
O ₂	Oxigênio (gás)
O ₃	Ozônio
O ₂ ·CH ₂ OH	Radical hidroximetil peróxi
OH·	Radical hidroxila
ppb	Partículas por bilhão
ppb·h	Partículas por bilhão hora
R'CHO	Função aldeído
RH	Função alcano
RO ₂ ·	Radical peróxi
SO _x	Óxidos de enxofre
Tg	Teragrama

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Estrutura e composição da atmosfera terrestre.....	25
2.2 Formação do ozônio troposférico	28
<i>2.2.1 Compostos orgânicos voláteis como precursores de formação</i>	<i>29</i>
<i>2.2.1.1 Metano como precursor de formação</i>	<i>32</i>
<i>2.2.1.2. Aldeídos como precursores de formação.....</i>	<i>32</i>
<i>2.2.1.3 COVs biogênicos como precursores de formação.....</i>	<i>35</i>
<i>2.2.2 Monóxido de carbono como precursor de formação</i>	<i>37</i>
2.3 Efeitos adversos do O₃ troposférico à saúde	37
2.4 Efeitos adversos do ozônio troposférico à vegetação	39
<i>2.4.1 Efeitos fisiológicos do ozônio nas plantas.....</i>	<i>40</i>
<i>2.4.1.1 Absorção de ozônio pelas folhas</i>	<i>40</i>
<i>2.4.1.2 Fotossíntese e assimilação de carbono</i>	<i>43</i>
<i>2.4.1.3 Efeitos na estrutura e interações ecológicas</i>	<i>44</i>
<i>2.4.2 Agricultura, florestas e métricas de proteção da vegetação</i>	<i>44</i>
2.5 Séries temporais.....	48
<i>2.5.1 Imputação de dados em séries temporais.....</i>	<i>51</i>
<i>2.5.1.1 Filtro de Kalman.....</i>	<i>52</i>
2.6 Análise de Agrupamentos	54
2.7 O Estado de São Paulo	56
<i>2.7.1 Frota veicular no Estado de São Paulo</i>	<i>59</i>
3 MATERIAL E MÉTODOS	61
3.1 Área de estudo e rede de monitoramento.....	62
3.2 Obtenção de dados horários de ozônio	64
3.3 Cálculo do índice AOT40	65

3.3.1 Imputação de dados de AOT40	67
3.4 Análise de agrupamentos	71
3.5 Análises e interpretações gerais.....	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1 Imputação de dados de AOT40 mensal.....	75
4.2 Análise de agrupamento e AOT40 trimestral	79
4.2.1 Cluster 1	87
4.2.2 Cluster 2	92
4.2.3 Cluster 3	97
4.2.4 Cluster 4	103
4.2.5 Cluster 5	108
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	113
REFERÊNCIAS	115
ANEXO A – Localização das estações de monitoramento da qualidade do ar	154
ANEXO B – Máximos trimestrais de AOT40 e valores médios (2008–2014)	159
APÊNDICE A – Script em linguagem R para imputação de dados	160
APÊNDICE B – Script em linguagem R para análise de agrupamentos	161
APÊNDICE C – Gráficos de dados faltantes nas séries temporais de AOT40.....	162
APÊNDICE D – Gráficos de dados imputados nas séries temporais de AOT40.....	169
APÊNDICE E – Teste F para comparação de variâncias.....	181
APÊNDICE F – Análise de agrupamentos considerando 4 clusters.....	182
APÊNDICE G – Tabelas de ultrapassagens do VRPP e VRPF por ano de estudo.....	184
APÊNDICE H – Gráficos da direção do vento nas estações de estudo	187

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2015, na sede das Organizações das Nações Unidas (ONU) em Nova Iorque, foi apresentada ao mundo a Agenda 2030 com 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (Figura 1) que visam garantir o bem-estar da população mundial a partir do desenvolvimento sustentável das nações de todo o mundo até o ano de 2030.

Figura 1 – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável



Fonte: Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (2015).

Ao pautar-se no bem-estar da população e no desenvolvimento sustentável, os ODS apresentam transversalidade em praticamente todas as temáticas que envolvem a relação entre ser humano e natureza, incluindo a poluição atmosférica. O direito a um ambiente saudável, incluindo ar puro, é uma das metas para se atingir os objetivos de saúde, energia, cidades sustentáveis, produção, ações contra a mudança do clima e vida terrestre (Organizações das Nações Unidas, 2021).

O ozônio (O₃) troposférico representa um dos maiores problemas de poluição do ar no mundo, principalmente pela sua capacidade de ser transportado por longas distâncias pela atmosfera (poluente transfronteiriço); pelo seu processo de formação através de poluentes precursores como compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio (NO_x) que reagem sob ação da luz solar, caracterizando-o como poluente secundário; e pelo seu potencial como gás estufa (World Health Organization, 2006).

A exposição global ao ozônio aumentou no período de 2010–2019, principalmente devido ao aumento das temperaturas e das emissões de precursores de formação do ozônio. Dos 20 países mais populosos do planeta, 12 (incluindo o Brasil) apresentaram aumento na exposição ao ozônio (Health Effects Institute, 2020).

O aumento global da exposição ao ozônio é uma grande preocupação, pois seu alto poder oxidativo faz com que o ozônio acarrete diversos problemas na saúde humana, levando a problemas agudos e crônicos (Nuvolone; Petri; Voller, 2018), bem como pode afetar a fauna terrestre (Bosch *et al.*, 2021) e alterar processos biológicos das plantas, levando-as a respostas bioquímicas que acarretam injúrias e até mesmo a morte celular (Grulke; Heath, 2019; Ueda; Siddique; Frei, 2015).

Ao provocar efeitos adversos na planta, a exposição ao ozônio pode acarretar uma queda na produtividade primária (Chen; Gallie, 2005; Coulson; Heath, 1974) podendo afetar negativamente a produção agrícola, reduzindo a safra de forma modesta, mas que pode ser economicamente significativa (Cetesb, 2016).

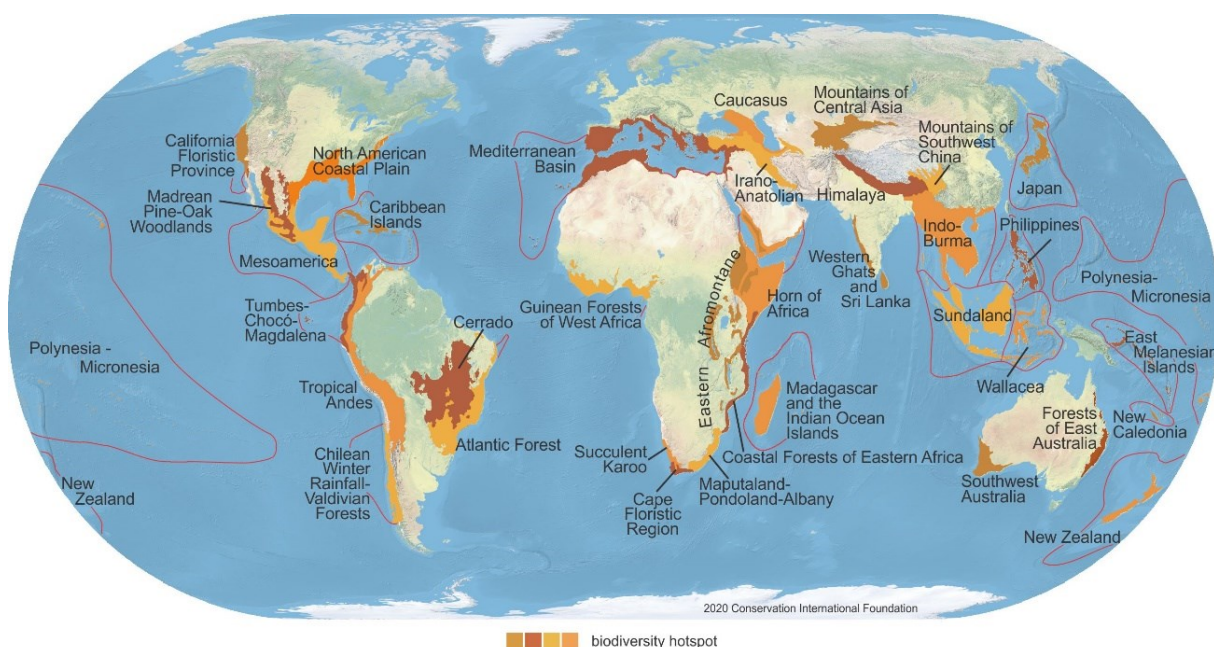
O ozônio influencia em perdas econômicas que podem ultrapassar cifras de bilhões de dólares. Estudos e modelagens de perdas econômicas já foram capazes de observar quedas no rendimento produtivo de culturas como trigo e soja na China e Índia (Feng *et al.*, 2019a; Schauburger *et al.*, 2019), além de estimar perdas bilionárias em culturas perenes como uva e morango nos Estados Unidos (Hong *et al.*, 2020), arroz na Índia (Sharma *et al.*, 2019) e produção florestal na China (Feng *et al.*, 2019b).

O comportamento do ozônio troposférico está baseado principalmente na presença de luz solar e de precursores para sua formação. Os principais precursores de formação do ozônio são os óxidos de nitrogênio e algumas espécies de hidrocarbonetos, que em grandes cidades e regiões metropolitanas do Brasil, como a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), são providos de emissões veiculares e industriais (Santolaya *et al.*, 2019).

O Brasil é um dos maiores produtores de insumos e alimentos no mundo (Oliveira; Gasques, 2019), sendo o agronegócio um setor representativo na economia do país, com participação de 24,8% do produto interno bruto (PIB) brasileiro no ano de 2022 (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada; Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil, 2023). O Estado de São Paulo é a segunda unidade federativa com maior participação no PIB do agronegócio nacional, destacando-se economicamente as produções de milho, laranja, soja e cana-de-açúcar (IBGE, 2022).

O Brasil também apresenta uma vasta biodiversidade, destacando-se os biomas do Cerrado e Mata Atlântica, considerados *hotspots*¹ prioritários para conservação da biodiversidade (Figura 2) (Conservation International, c2024; Critical Ecosystem Partnership Fund, c2024; Myers *et al.*, 2000). Ambos os biomas predominam no Estado de São Paulo, sofrendo ligeira pressão pelas atividades industriais, agropecuária e núcleos urbanos na região, sendo que já foram observados efeitos adversos em espécies vegetais no bioma Mata Atlântica pela exposição ao ozônio troposférico (Brito *et al.*, 2021; Cassimiro *et al.*, 2016; Fernandes; Moura, 2021; Moura *et al.*, 2022).

Figura 2 – Mapa de localização dos *hotspots* de biodiversidade no mundo



Conservation International (conservation.org) defines 36 biodiversity hotspots — extraordinary places that harbor vast numbers of plant and animal species found nowhere else. All are heavily threatened by habitat loss and degradation, making their conservation crucial to protecting nature for the benefit of all life on Earth.

Fonte: Koenig (2016).

Usualmente, os estudos sobre o ozônio troposférico são direcionados aos impactos de tal poluente à saúde humana. Dessa forma, o agronegócio sendo um setor econômico importante para o país e os remanescentes de Cerrado e Mata Atlântica apresentarem importância na preservação da biodiversidade, é justificada a necessidade de desenvolvimento de pesquisas que busquem associar as exposições das culturas e fragmentos florestais ao ozônio troposférico.

¹ Os *hotspots de biodiversidade* são áreas geográficas prioritárias para a preservação devido a sua alta degradação (mais de 70% do território original perdido) e pela presença de espécies de plantas vasculares endêmicas (mais de 1500 espécies), tornando esses locais insubstituíveis (Conservation International, c2024; Critical Ecosystem Partnership Fund, c2024).

A hipótese dessa pesquisa é de que em ambientes urbanos, os níveis de ozônio troposférico ultrapassam os valores máximos estabelecidos para proteção vegetal. Esse comportamento varia ao longo do ano devido à associação do processo de formação do ozônio com a emissão de elementos químicos e poluentes precursores, aliados à presença de luz solar, podendo levar a prejuízos na produtividade vegetal (natural e agrícola) em regiões do estado de São Paulo.

Sob tal contexto, o objetivo geral da pesquisa foi avaliar as concentrações de ozônio troposférico entre os anos de 2018 e 2022 nas estações da rede de monitoramento da qualidade do ar no Estado de São Paulo por meio da métrica “Concentração Acumulada de Ozônio Acima de 40 ppb·h” (AOT40) tomando como base valores de referência para proteção da produtividade agrícola (VRPP) de 6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (ou 3000 ppb·h) e proteção florestal (VRPF) de 9800 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (ou 5000 ppb·h).

Para atendimento aos objetivos gerais, destacam-se os objetivos específicos:

- ✓ Determinar o índice AOT40 mensal e trimestral entre os anos de 2018 e 2022;
- ✓ Realizar a imputação de dados do índice AOT40 mensal para construção de séries temporais trimestrais completas;
- ✓ Realizar uma análise de agrupamentos considerando as AOT40 trimestrais entre os anos de 2018 e 2022 como variáveis de análise;
- ✓ Avaliar a exposição da vegetação natural, áreas verdes e principais monoculturas agrícolas do interior do estado ao ozônio por meio da métrica AOT40 tomando os valores de referência para proteção da produtividade agrícola e florestal.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido à natureza da pesquisa, a seção abordará sobre a estrutura e composição da atmosfera, a formação de ozônio troposférico, efeitos adversos do ozônio troposférico na saúde e vegetação, séries temporais, imputação de dados e análise de agrupamentos.

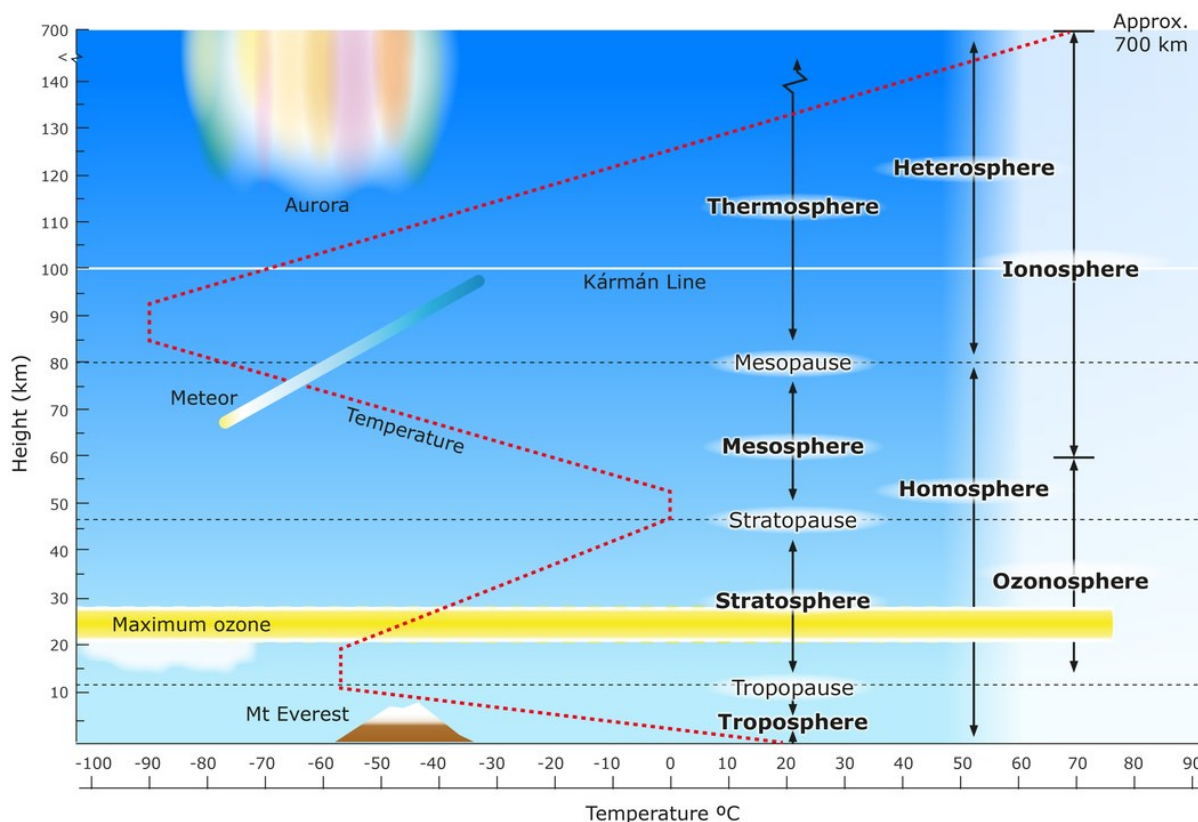
2.1 Estrutura e composição da atmosfera terrestre

Dentre os planetas do sistema solar, a atmosfera terrestre se destaca por apresentar, de forma única, uma inter-relação entre seus processos físicos e químicos com processos biológicos na superfície (Fowler *et al.*, 2009). Essa inter-relação faz com que a atmosfera terrestre seja constituída por diversos gases importantes, sendo que, nesse compartimento gasoso ocorrem diversos fenômenos meteorológicos e aeronômicos importantes na manutenção do planeta (Alvarenga; Moraes; Azevedo, 2015; Barry; Chorley, 2013).

Composta principalmente por nitrogênio (N_2) ($\approx 78\%$) e oxigênio (O_2) ($\approx 21\%$), a atmosfera terrestre apresenta também em sua constituição o argônio (Ar) ($\approx 0,9\%$), o dióxido de carbono (CO_2) ($\approx 0,03\%$) e outros gases e elementos-traços (Barry; Chorley, 2013; Seinfeld; Pandis, 1998). Estes gases e elementos de menor abundância apresentam concentrações variáveis em escala temporal e espacial, ademais, tais constituintes são importantes nas reações químicas atmosféricas (Pryor; Crippa; Sullivan, 2015).

A atmosfera terrestre pode ser subdividida em diferentes compartimentos, podendo tomar como critérios a temperatura, a composição química ou a concentração de elétrons (Figura 3). Por tomar diferentes critérios individuais os compartimentos podem acabar se sobrepondo (Knížová *et al.*, 2021).

Figura 3 – Estrutura vertical da atmosfera terrestre



Fonte: University of Waikato (2021).

A composição química atmosférica é utilizada para subdividir a atmosfera terrestre em dois compartimentos distintos: a homosfera e a heterosfera. A homosfera é caracterizada pela porção da atmosfera que apresenta uma composição química uniforme e processos de mistura turbulenta (Ahrens, 2008; Nicolet, 1959). A turbopausa (ou homopausa), uma fronteira hipotética localizada a aproximadamente 105 km de altitude, marca a transição entre a homosfera e a heterosfera (Yiğit; Medvedev, 2015). Acima da turbopausa, os movimentos convectivos não ocorrem, e os processos de difusão tornam-se predominantes, resultando na estratificação dos elementos presentes em diferentes alturas, de acordo com seu peso atômico ou molecular. A aproximadamente 80 km da superfície, o nitrogênio e o oxigênio molecular dominam, enquanto acima de 250 km, predomina o oxigênio atômico (Tourpali; Liliensten; Bojariu, 2021).

Sob a perspectiva termodinâmica, observa-se uma variação de temperatura e pressão em função da altitude na atmosfera terrestre, sendo tal condição utilizada para subdividir a atmosfera em cinco compartimentos distintos: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera. (Alvarenga; Moraes; Azevedo, 2015; Barry; Chorley, 2013; Seinfeld; Pandis, 1998).

A troposfera é a camada mais interna da atmosfera terrestre, apresentando tamanho variável ($\approx 8\text{--}16$ km) em função da latitude e época do ano. Sua característica marcante é a diminuição da temperatura com o aumento da altitude. Está limitada da estratosfera pela turbopausa, região onde ocorre uma mudança abrupta no gradiente térmico (Pommier, 2011; Seinfeld; Pandis, 1998).

A estratosfera é a segunda camada mais interna, variando da tropopausa até aproximadamente 45–50 km. Se caracteriza pelo aumento da temperatura com a altitude, sendo que tal ocorrência se dá pelo processo de fotólise de moléculas de oxigênio e ozônio. Nessa camada se encontra a camada de ozônio, responsável por proteger a vida na Terra através da absorção de radiação ultravioleta (Vargin *et al.*, 2015).

A mesosfera é a terceira camada da atmosfera terrestre variando de 50 a 90 km, sendo separada da estratosfera por uma zona de transição chamada estratopausa e da termosfera pela mesopausa. Na mesosfera a temperatura apresenta decréscimo em função da altitude e a menor temperatura da atmosfera terrestre é alcançada ao atingir a região da mesopausa. Acima da mesopausa inicia-se um aumento acentuado da temperatura, o que caracteriza o início da termosfera (Smith, 2004; Varney; Kelley, 2015).

A termosfera é a segunda camada mais externa da atmosfera terrestre, variando de 90 a 500 km. A camada se caracteriza pelas altas temperaturas que aumentam de acordo a altitude, além de ser uma camada variável que sofre influência da atividade solar. A mistura vertical do ar na termosfera é insignificante, porém a difusão molecular separa as espécies químicas conforme seu peso molecular, com N_2 e O_2 predominando na porção inferior e oxigênio atômico na porção superior (Solomon; Roble, 2015; Speight, 2017).

Logo acima da termosfera existe uma zona de transição denominada termopausa (ou exobase), limitando a termosfera e a exosfera. A exosfera é a camada mais externa da atmosfera terrestre situando-se acima de 500 km onde moléculas de gases podem escapar da atração gravitacional da Terra. O hélio (He) e o hidrogênio (H) — predominante nessa camada — absorvem fótons de alta energia provindos da radiação solar (Borduas; Donahue, 2018; Seinfeld; Pandis, 1998).

Além das subdivisões baseadas na composição química e temperatura, a atmosfera terrestre apresenta uma região específica chamada ionosfera: região ionizada por ação da radiação solar sendo constituída de íons e elétrons livres. Por ser dependente da atividade solar seus limites podem variar, podendo sobrepor a mesosfera (> 60 km), a termosfera e exosfera (até 1000 km) (Ahrens, 2008; Bilitza *et al.*, 2022; Speight, 2017).

2.2 Formação do ozônio troposférico

O ozônio (O_3) é um gás oxidante e reativo produzido naturalmente na atmosfera da Terra, podendo ser encontrado na estratosfera e na troposfera. Enquanto o ozônio estratosférico é essencial para a proteção contra a radiação ultravioleta, o ozônio troposférico pode, em concentrações elevadas, levar a efeitos respiratórios negativos em humanos (Seinfeld; Pandis, 1998).

A formação de ozônio na estratosfera é explicada por reações químicas envolvendo a energia radiante ($h\nu$) do Sol. Determinados comprimentos de ondas curtas ($\lambda \leq 240$ nm) quebram oxigênio molecular (O_2) em dois átomos de baixa energia de oxigênio elementar (Equação 1). Então, o ozônio é formado a partir da combinação de oxigênio atômico e oxigênio molecular (Equação 2) (Seinfeld; Pandis, 1998; Wang *et al.*, 2017; Souza *et al.*, 2018).



Na troposfera existem fontes distintas de ozônio: uma parte surge do transporte descendente de ozônio formado pela degradação do oxigênio na estratosfera e outra parte de reações fotoquímicas complexas na troposfera (World Health Organization, 2006; Bourgeois *et al.*, 2021)

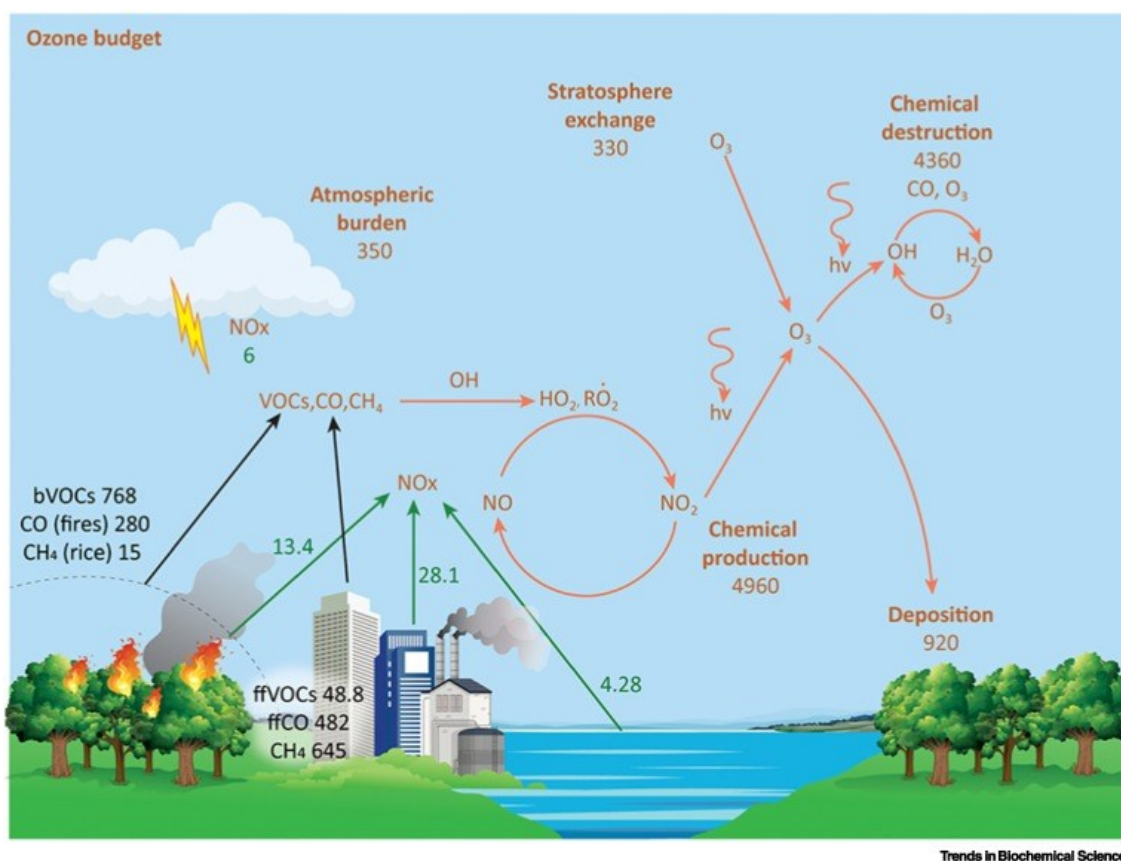
O processo de formação de O_3 na troposfera é geralmente catalisado por óxidos de nitrogênio (NO_x) na presença de radiação. Na troposfera, a fotólise do dióxido de nitrogênio (NO_2) em comprimentos de onda ≤ 424 nm acarreta a formação de óxido nítrico (NO) e oxigênio atômico ($O(^3P)$) (Equação 3), que na presença de oxigênio molecular acarreta a formação de ozônio (Equação 4). O ozônio formado, reage prontamente com NO para regenerar NO_2 (Equação 5) (Atkinson, 2000; Seinfeld; Pandis, 1998; Souza *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2017).



As equações 3 a 5 representam um estado de equilíbrio entre formação e destruição de ozônio, sendo denominada como estado fotoestacionário (Warmiński; Beś, 2018).

O processo de formação do ozônio troposférico é alimentado por metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COVs) não metânicos (COVNm) — emitidos por fontes naturais e antropogênicas — que reagem na atmosfera favorecendo a conversão de NO em NO_2 , alterando o equilíbrio do estado fotoestacionário (Figura 4) (Fitzky *et al.*, 2019; Warmiński; Beś, 2018; Wedow; Ainsworth; Li, 2021).

Figura 4 – Exemplificação do processo de formação do ozônio



Fonte: Wedow, Ainsworth e Li (2021, p. 995).

Legenda: Setas e números em verde representam fontes de NO_x em TgN/ano ; setas e números em preto representam fontes de carbono reativo em TgC/ano ; setas e números em laranja representam fontes e sumidouros de ozônio em TgO_3/ano .

2.2.1 Compostos orgânicos voláteis como precursores de formação

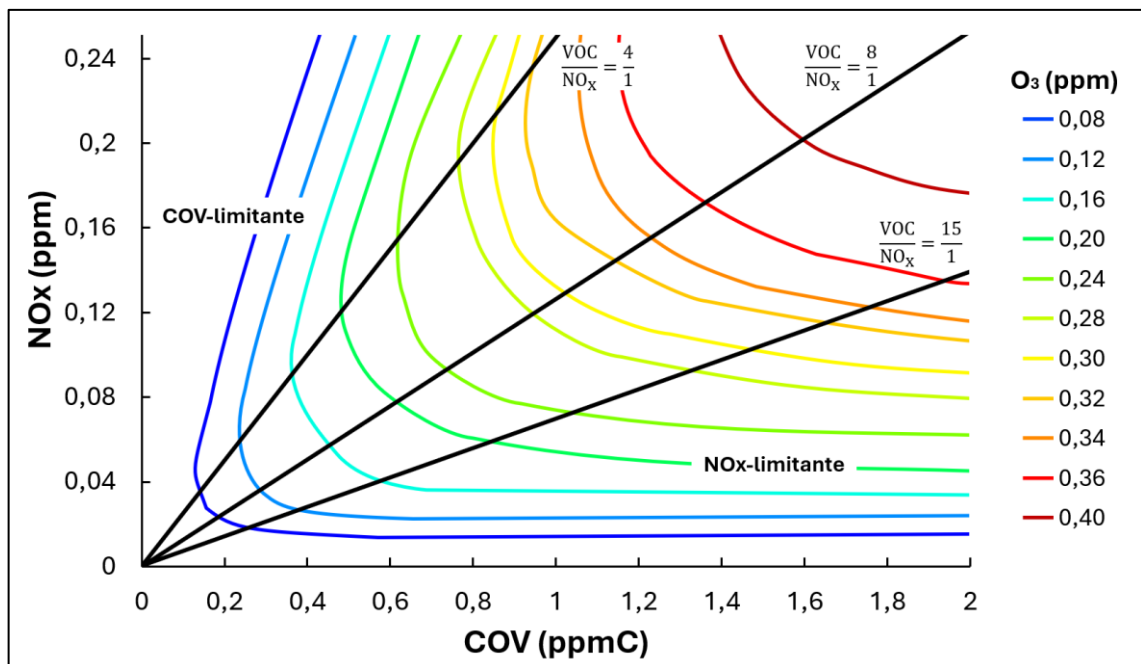
Os precursores que mais contribuem para a formação de espécies oxidantes, como o ozônio, são o dióxido de nitrogênio (NO_2) e os compostos orgânicos voláteis não metânicos, especialmente os COVs insaturados (World Health Organization, 2021). A oxidação de COVs pelo radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) acarreta formação de radicais peróxi ($\text{RO}_2\cdot$) e hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) que substituem o ozônio na conversão de NO para NO_2 (Wang, P. *et al.*, 2022), conforme equações 6 a 9.



As reações apresentadas favorecem a conversão de NO em NO₂, dessa forma acabam indiretamente promovendo a formação incremental de ozônio na troposfera (Warمیński; Bęś, 2018), conforme apresentado anteriormente na figura 4.

É bem estabelecido que a formação de ozônio troposférico é baseada na relação não linear COV/NO_x. Essa relação não linear é representada por um diagrama de isopletas (Figura 5), onde as linhas de contorno representam a concentração máxima de ozônio obtida em função das concentrações iniciais de COVs e NO_x.

Figura 5 – Diagrama de isopletas típicas de ozônio



Fonte: Autor².

O diagrama de isopletas tem como característica uma linha diagonal, também denominada como cume, que expressa a relação COV/NO_x, tipicamente igual a 8:1, onde a

² O diagrama de isopletas foi construído a partir de uma adaptação do material apresentado por National Research Council (1991, p. 165).

formação de ozônio se dá de forma mais rápida e eficiente. Porém essa razão e a forma das isopletas são sensíveis a outros fatores (National Research Council, 1991, p. 165).

As áreas à direita do cume apresentam relações COV/NO_x altas, características de zonas rurais e áreas à jusante de centros urbanos. Nesses locais, diminuir as emissões de NO_x em regime de COVs constante, ou com redução conjunta de COVs, tenderá na diminuição das concentrações de O₃ (National Research Council, 1991, p. 167; Wang, T. *et al.*, 2022). Locais com essas características são denominadas como regiões NO_x-limitante, havendo suprimento de radicais peróxi (RO₂•) e hidroperoxila (HO₂•), que de forma proporcional as concentrações de NO, reagem para formar NO₂ e conseqüentemente ozônio (Donahue, 2018; National Research Council, 1991, p. 167).

As áreas à esquerda do cume apresentam relações COV/NO_x baixas, características de áreas urbanas poluídas. Nesses locais, a redução da concentração de COVs em regime de NO_x constante, ou com redução conjunta e proporcional de NO_x, tenderá na diminuição das concentrações de O₃; enquanto a diminuição da concentração de NO_x (a COV constante) levará ao aumento da concentração de ozônio até atingir o cume. Áreas com tais características são denominadas como regiões COV-limitante (Donahue, 2018; National Research Council, 1991, p. 167; Wang, T. *et al.*, 2022).

O comportamento nas áreas de COV-limitante se dá pelas características químicas da atmosfera no processo de formação do ozônio. A primeira característica é que o ozônio é removido pela reação com NO, porém pode ser regenerado pela fotólise do NO₂, estando condicionado a taxa de fotólise desse composto. A segunda característica é que o NO₂ compete efetivamente com os COVs para reagir com radicais OH, retardando dessa forma a produção de radicais RO₂• e HO₂•. Dessa forma, a redução de NO_x em regime de COVs constante minimiza a remoção de O₃ e disponibiliza radicais OH para reagir com os COVs, formando radicais que favorecem a conversão de NO para NO₂ e por conseqüência a maiores concentrações de ozônio troposférico (Donahue, 2018; National Research Council, 1991, p. 167–168; Silva *et al.*, 2019).

De modo geral, o diagrama de isopletas fornece informações importantes para o entendimento da relação COV/NO_x na formação de ozônio e auxilia na tomada de estratégias para o controle de tal poluente (Donahue, 2018; National Research Council, 1991, p. 168–175).

2.2.1.1 Metano como precursor de formação

O metano (CH₄) atmosférico é um importante gás de efeito estufa sendo emitido por fontes antropogênicas como combustíveis fósseis e queima de biomassa (Gao; ChengHe; Zhang, 2020; Jackson *et al.*, 2020), agricultura (Qian *et al.*, 2020), resíduos (Schirmer *et al.*, 2022) etc., além de outras fontes naturais (Isaksen *et al.*, 2014; Lan *et al.*, 2021; Sauniois *et al.*, 2016; Steinbach *et al.*, 2021).

Grande parte do CH₄ atmosférico (≈ 90%) é removido da atmosfera através de reações com o radical hidroxila (Wei *et al.*, 2020), porém na presença de óxidos de nitrogênio e oxigênio ocorre incremento de NO₂, que modifica o estado fotoestacionário e leva ao incremento de ozônio na troposfera (Golomb; Fay, 1989; Isaksen *et al.*, 2014; Seinfeld; Pandis, 1998; Wei *et al.*, 2020), conforme equações 10 e 11.



O controle das emissões de metano era voltado à mitigação das mudanças climáticas, porém a redução das emissões de metano pode a longo prazo diminuir a nível global episódios de alta concentração de ozônio (Akimoto; Tanimoto, 2022; West; Fiore, 2005).

2.2.1.2. Aldeídos como precursores de formação

As carbonilas são compostos orgânicos voláteis que incluem os aldeídos e as cetonas (Atkinson, 2000), tendo a queima de combustível veicular como uma das fontes de emissões diretas desses compostos para a atmosfera; porém tais emissões são dependentes do tipo de combustível utilizado, catalisadores e condições de tráfego (Nogueira *et al.*, 2014).

A crise do petróleo em 1973 impulsionou a busca por fontes alternativas de energia em todo o mundo. Em resposta, o Brasil lançou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 1975, incentivando o uso de etanol como combustível (Nitsch, 1991; Stolf; Oliveira, 2020). O programa tornou obrigatória a mistura de gasolina com etanol (Andrade *et al.*, 2017) e estabeleceu limites para a proporção de etanol anidro na gasolina e de biodiesel no diesel, com valores máximos de 27,5% e 12%, respectivamente, até o ano de 2023 (Brasil, 2023; Vidal, 2022).

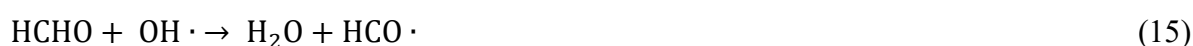
Os combustíveis alcoólicos também apresentam desvantagens em termos de qualidade do ar. Durante sua combustão, eles geram aldeídos, como formaldeído (a partir de metanol) e acetaldeído (a partir de etanol) (Gaffney; Marley, 2009), que contribuem para o aumento da formação de ozônio (Freitas; Fornaro, 2022; Nogueira *et al.*, 2015; Nogueira *et al.*, 2017). O papel desses compostos na produção de ozônio está atrelado à formação de radicais HO₂[·] nos seus processos químicos na atmosfera (Corrêa *et al.*, 2010; Grosjean, 1997; Martins *et al.*, 2007; Seinfeld; Pandis, 1998) favorecendo a conversão de NO para NO₂, dessa forma será dado destaque as reações de formação de hidroperoxila. Ressalta-se que a formação desses compostos não é exclusiva de combustíveis alcoólicos, podendo também ser formados a partir do diesel e gás natural veicular (GNV) (Martins; Arbilla, 2003), porém se faz necessário ressaltar o cenário energético brasileiro.

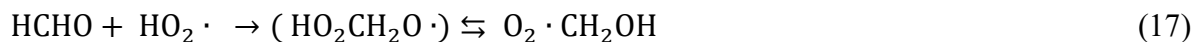
O formaldeído (HCHO) é um importante gás traço na atmosfera, sendo a carbonila mais abundante nas emissões veiculares, também sendo formado por reações químicas atmosféricas a partir de precursores como metano, o acetaldeído, o metanol e o isopreno. Sua remoção atmosférica ocorre por três processos principais: fotólise, oxidação e deposição úmida (Freitas; Fornaro, 2022; Nogueira *et al.*, 2015; Seinfeld; Pandis, 1998).

O primeiro mecanismo de remoção do formaldeído da atmosfera é a fotólise por duas rotas distintas: a primeira na faixa de comprimento de ondas de 320 a 350 nm formando gás hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO); e a segunda em comprimentos de ondas que variam de 290 a 310 nm, onde ocorre a formação de radicais H[·] e HCO[·] que reagem com oxigênio formando radicais hidroperoxila e monóxido de carbono (Anderson *et al.*, 2017; Corrêa *et al.*, 2010; Nussbaumer *et al.*, 2021; Seinfeld; Pandis, 1998), conforme equações 12 a 14.



Outro mecanismo de remoção de formaldeído da atmosfera é por oxidação através dos radicais OH[·] e HO₂[·], conforme equações 15 a 19.





Conforme equações 15 e 16, o formaldeído ao reagir com os radicais $\text{OH} \cdot$ e $\text{HO}_2 \cdot$ acaba propiciando a formação do radical $\text{HCO} \cdot$, que igualmente ao observado na equação 14 reage com oxigênio levando a formação de $\text{HO}_2 \cdot$. Ao reagir com a hidroperoxila, o formaldeído também pode levar a formação do radical $\text{O}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ que se dissocia, reagindo posteriormente com oxigênio para formar ácido fórmico e radical hidroperoxila (Corrêa *et al.*, 2010; Eiteneer *et al.*, 1998; Glarborg *et al.*, 2003; Martins; Arbilla, 2003).

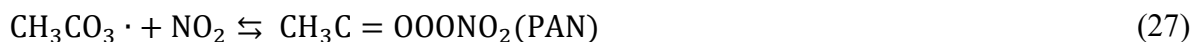
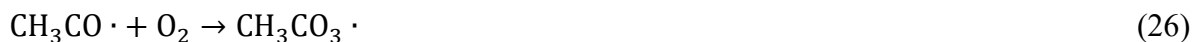
A deposição úmida é outro importante mecanismo de remoção do formaldeído da atmosfera. Nesse processo, o formaldeído em solução aquosa reage formando metanodiol, que pode ser oxidado por radicais hidroxila acarretando a formação de ácido fórmico e radicais hidroperoxila, que podem se combinar formando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Andrade *et al.*, 2002).

O acetaldeído (CH_3CHO) é outro composto orgânico volátil de importância na atmosfera que apresenta efeito na formação do ozônio assim como o formaldeído (Wang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021), sendo removido da atmosfera principalmente por processos de fotólise e reações com o radical hidroxila. O processo de fotólise acarreta a formação de monóxido de carbono, formaldeído e radicais hidroperoxila (Grosjean, 1997; Luecken *et al.*, 2012; Martins *et al.*, 2007), conforme equações 20 a 24.



As reações com o radical hidroxila acarretam a formação de nitrato de peroxiacetila (PAN) que é um poderoso oxidante químico (Corrêa *et al.*, 2010; Grosjean, 1997; Liu *et al.*, 2021), conforme equações 25 a 27.





Enquanto as emissões primárias de formaldeído levam a formação de H₂O₂, ácido fórmico, CO e ozônio, as emissões primárias de acetaldeído formam os mesmos produtos, assim como ácido acético, ácido peracético e PAN. O PAN tem efeito em escala regional na formação do ozônio devido sua capacidade em atuar no transporte de NO₂ por longas distâncias (Gaffney; Marley, 2009; Liu *et al.*, 2021).

2.2.1.3 COVs biogênicos como precursores de formação

Os compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) são gases traços orgânicos na atmosfera, excluindo dióxido de carbono e monóxido de carbono (Kesselmeier; Staudt, 1999). Os COVBs representam 90% do total das emissões de COVs, com a vegetação sendo a principal fonte, contribuindo com até 99% desse valor, especialmente as florestas (Calfapietra *et al.*, 2013; Curci *et al.*, 2009; Mengfan, An, Guy, 2021; Schirmer; Quadros, 2010; Uttamang *et al.*, 2023).

Os COVBs produzidos pelas plantas estão envolvidos no crescimento, desenvolvimento, reprodução e defesa desses organismos (Peñuelas; Staudt, 2010). Além disso, os COVBs funcionam como uma rede de comunicação dentro das comunidades vegetais, tanto nas interações planta–planta quanto nas interações planta–insetos (Janyasuthiwong *et al.*, 2022; Šimpraga; Takabayashi; Holopainen, 2016). Devido à alta reatividade química e às grandes taxas de emissão da vegetação para a atmosfera, os COVBs têm efeitos significativos sobre a composição química e as características físicas da atmosfera (Laothawornkitkul *et al.*, 2009).

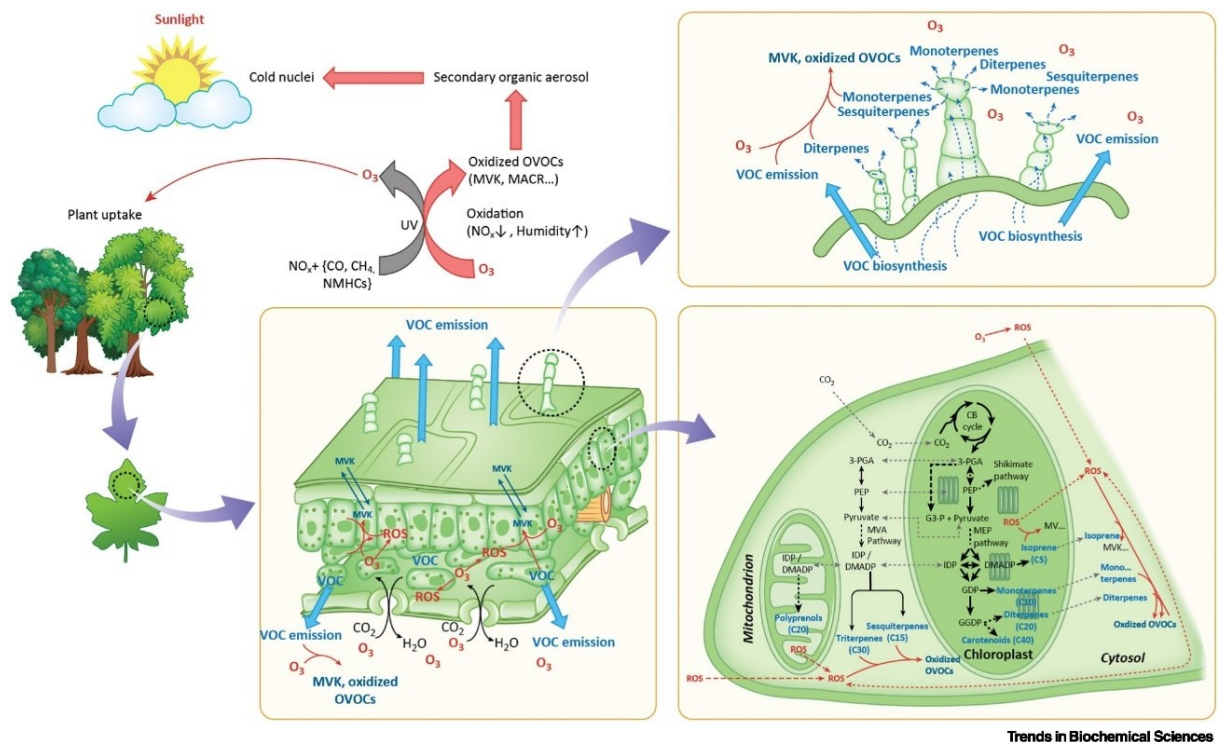
A emissão de COVBs varia entre as espécies vegetais, e a contribuição para a reatividade fotoquímica em ambientes urbanos está ligada à biodiversidade vegetal local. Os principais COVBs emitidos pelas plantas são os isoprenóides e terpenos, destacando-se o isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos e homoterpenos (Calfapietra *et al.*, 2013; Fitzky *et al.*, 2019; Uttamang *et al.*, 2023).

Emitido em altos níveis pela vegetação terrestre, o isopreno apresenta alta reatividade na troposfera, com um tempo de vida curto (1–2 horas), sendo rapidamente oxidado por radicais hidroxila, ozônio ou radicais nitrato (Cui *et al.*, 2023; Wells *et al.*, 2020; Wedow; Ainsworth; Li, 2021). A degradação dos COVBs na atmosfera resulta na formação de radicais peróxi, que reagem com NO para formar NO₂, que sofre fotólise para formar ozônio (Atkinson, 2000).

Estima-se que a emissão de isopreno pelas florestas aumente a concentração de ozônio troposférico em 15–18% (Ferracci *et al.*, 2024; Monson; Holland, 2001; Pacifico *et al.*, 2012; Wedow; Ainsworth; Li, 2021).

Os COVBs desempenham um importante papel na atmosfera e nas plantas (Figura 6), podendo: contribuir para a formação de ozônio ou reduzir suas concentrações, dependendo dos níveis de NO_x e do estado de oxidação da atmosfera; reagir diretamente com ozônio e EROs nos espaços intercelulares ou dentro das células vegetais; e serem armazenados em tricomas glandulares, onde reagem com ozônio na superfície foliar, reduzindo suas concentrações antes de entrarem no tecido vegetal (Wedow; Ainsworth; Li, 2021).

Figura 6 – Ozonólise de compostos orgânicos voláteis biogênicos



Trends in Biochemical Sciences

Fonte: Wedow, Ainsworth e Li (2021, p. 996).

Legenda: Setas vermelhas na atmosfera indicam processos de formação de ozônio, enquanto setas pretas indicam processos de destruição; setas quebradas no interior da célula indicam trocas de intermediários de carbono, moléculas de COVs (cinza), espécies reativas de oxigênio (vermelho) entre compartimentos celulares e transporte de COVs na célula para os tricomas glandulares na superfície da folha (azul).

A evidência de efeitos positivos acerca das florestas urbanas normatizou que qualquer incremento de áreas verdes é desejável e proporcionará mitigação de problemas ambientais. Porém o papel da vegetação urbana na regulação do ozônio troposférico é complexa, visto que a vegetação pode tanto atuar como sumidouros de O_3 quanto contribuir significativamente para

sua formação, principalmente em áreas limitadas por COV (Calfapietra *et al.*, 2013; Fitzky *et al.*, 2019).

De modo geral, o efeito de uma planta sobre a concentração de ozônio é dado em função da espécie vegetal, de seu estado fisiológico, de fatores ambientais de emissão e condições químicas atmosférica (Fitzky *et al.*, 2019).

2.2.2 Monóxido de carbono como precursor de formação

Proveniente de fonte naturais e antropogênicas, o monóxido de carbono (CO) é junto ao dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) uma das principais fontes de carbono da atmosfera terrestre. Ao reagir com radicais hidroxilas, o CO indiretamente contribui para o incremento das concentrações de ozônio na atmosfera (Kalbarczyk; Kalbarczyk, 2017; Wallace; Hobbs, 2006). O incremento na formação de ozônio se dá pela formação do radical hidroperoxila, conforme as equações 28 e 29.



Na primeira reação ocorre a formação do radical hidroperoxila, posteriormente este reage na presença de NO formando NO₂, conseqüentemente interferindo no estado fotoestacionário de conversão dos óxidos de nitrogênio (Crutzen, 1988; Seinfeld; Pandis, 1998; Wallace; Hobbs, 2006).

2.3 Efeitos adversos do O₃ troposférico à saúde

O ozônio troposférico é o segundo poluente atmosférico mais importante quanto ao seu impacto na saúde humana, estando atrás apenas do material particulado (Khaniabadi, 2017). Diversos efeitos adversos à saúde têm sido associados ao ozônio troposférico, dentre eles diminuição das funções pulmonares, aumento de visitas à hospitais e prontos-socorros, bem como aumento da mortalidade (Choi *et al.*, 2011).

As associações epidemiológicas entre mortalidade, morbidade e o ozônio sustenta-se principalmente na caracterização do ozônio como forte oxidante, sendo capaz de induzir danos oxidativos às células e aos fluidos de revestimento das vias aéreas (Zhang; Wei; Fang, 2019).

A exposição ao ozônio se dá quase exclusivamente por inalação, devido sua alta reatividade e baixa solubilidade. (World Health Organization, 2008).

A baixa solubilidade do ozônio dificulta sua remoção pelo trato respiratório superior, conseqüentemente o ozônio atinge o trato respiratório inferior, se dissolvendo na camada de fluido epitelial de revestimento (ELF). A composição do ELF, baseada em uma mistura de proteínas, lipídios e antioxidantes, reage com o ozônio formando produtos de oxidação secundária que causam lesão celular, alteração da sinalização celular no trato respiratório, bem como são responsáveis pela cascata inflamatória após a exposição ao ozônio (Nuvolone; Petri; Voller, 2018).

Diversos estudos epidemiológicos e várias revisões de literatura realizadas por organizações de saúde e meio ambiente em todo o mundo relataram associação entre a exposição ao ozônio e sintomas adversos à saúde humana, principalmente morbidade e mortalidade (Vicedo-Cabrera *et al.*, 2020).

As associações à curto prazo são bem estabelecidas, enquanto as associações com efeitos de longo prazo são menos conclusivas (Nuvolone; Petri; Voller, 2018). Porém, estudos prospectivos em larga escala sugerem que a exposição ao ozônio à longo prazo contribui para os riscos de mortalidade respiratória e circulatória (Turner *et al.*, 2016).

Sabe-se que a inalação de ozônio induz uma inflamação difusa em todo o trato respiratório podendo agravar doenças pulmonares preexistentes como asma, enfisema e bronquite crônica (Zhang; Wei; Fang, 2019). A inflamação aguda induzida pelo ozônio não fica restrita ao sistema respiratório, existindo evidências de neurotoxicidade induzida pela exposição ao ozônio (World Health Organization, 2008).

Considerando a exposição à curto prazo ao ozônio, alguns estudos correlacionam níveis de O₃ com a mortalidade humana (Orellano *et al.*, 2020) e exacerbações do quadro de asma, com visitas à prontos-socorros e internações (Zheng *et al.*, 2021). Existem também associações do aumento da exposição ao ozônio com o aumento da mortalidade por doenças cardiovasculares (Zhang, Jiayao *et al.*, 2019).

Além dos efeitos cardiorrespiratórios, existem outros estudos que associam positivamente o ozônio com outros problemas de saúde, como a associação de O₃ e MP com a taxa de incidência de câncer de pulmão em mulheres na China (Guo; Liu; Wei, 2021); concentrações mais altas de ozônio com parto prematuro (Olsson; Mogren; Forsberg, 2013); impactos na saúde reprodutiva, com destaque para alteração morfológica de espermatozoides (Hansen *et al.*, 2009) e declínio cognitivo (Xu; Ha; Basnet, 2016).

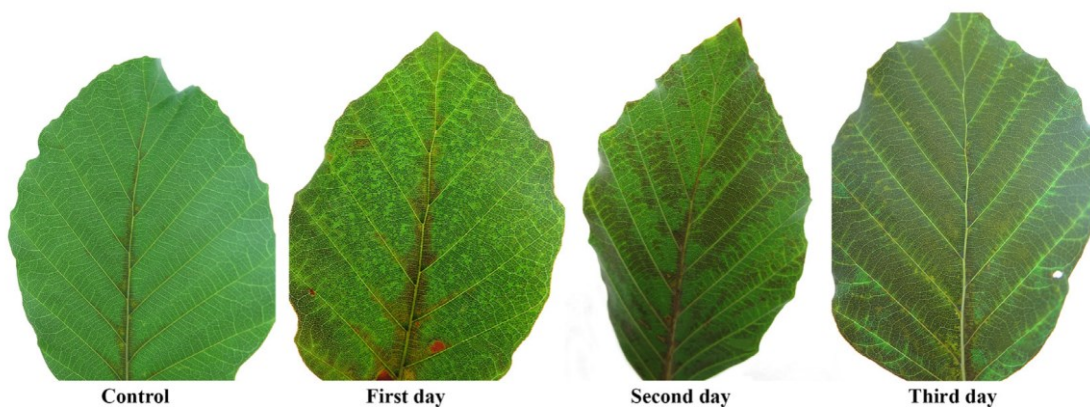
A mortalidade e morbidade relacionada ao ozônio poderia ser reduzida sob padrões mais rígidos de qualidade do ar (Berman *et al.*, 2012). Tais constatações têm relevância para a implementação de políticas climáticas visando a mitigação de tais ocorrências (Vicedo-Cabrera *et al.*, 2020). No entanto, tais políticas tendem a enfrentar a grande questão das mudanças climáticas, que devem influenciar direta e indiretamente as futuras concentrações de ozônio (Nuvolone; Petri; Voller, 2018).

2.4 Efeitos adversos do ozônio troposférico à vegetação

Na atmosfera terrestre, compostos que apresentam dupla ligação entre átomos de carbono ($C = C$) como os alcenos e os compostos carbonílicos α , β -insaturados são suscetíveis a reagir com moléculas de ozônio que levam a formação de aldeídos, cetonas e outras moléculas oxidadas (Seinfeld; Pandis, 1998). Tal mecanismo de reação também se estende às plantas. Ao penetrar a célula vegetal o ozônio reage com compostos celulares, promovendo a formação de espécies reativas de oxigênio (ERO) podendo causar dano aos tecidos do vegetal (Jurán; Grace; Urban, 2021).

A exposição ao ozônio pode ser aguda, onde altas doses em períodos curtos acarretam morte celular programada e danos foliares em espécies sensíveis (Figura 7); ou crônica, onde a exposição a doses menores em maior duração afeta a fotossíntese, crescimento e rápida senescência foliar, reduzindo a produtividade (Nowroz *et al.*, 2024).

Figura 7 – Sintomas foliares visíveis induzidos pela exposição ao ozônio em condições controladas



Fonte: Kadinov *et al.* (2017).

2.4.1 Efeitos fisiológicos do ozônio nas plantas

As plantas estão condicionadas à um ambiente dinâmico, precisando adaptar-se as condições bióticas e abióticas para completar seu ciclo de vida e perpetuar a espécie. Períodos de desvio do nicho ótimo são sentidos para antecipar tensões e ativar processos de resistência. A existência de sensores e receptores para monitorar ou capturar sinais químicos transitórios e as reações de resposta desencadeadas por atividades metabólicas modificadas são os mecanismos básicos que possibilitam a detecção e resposta às pistas ambientais dadas (Baier *et al.*, 2005).

Sob exposição ao ozônio, as plantas podem apresentar alterações na expressão gênica, perfis metabólicos e atividade enzimática (Nowroz *et al.*, 2024). São diversos os efeitos fisiológicos do ozônio sobre as plantas, como: alteração na assimilação de carbono, respiração, condutância estomática, inibição da fotossíntese, formação de EROs, formação de fitohormônios, alterações na diversidade genética e até mesmo efeitos a nível de populações, comunidades e ecossistemas (Gulke; Heath, 2019).

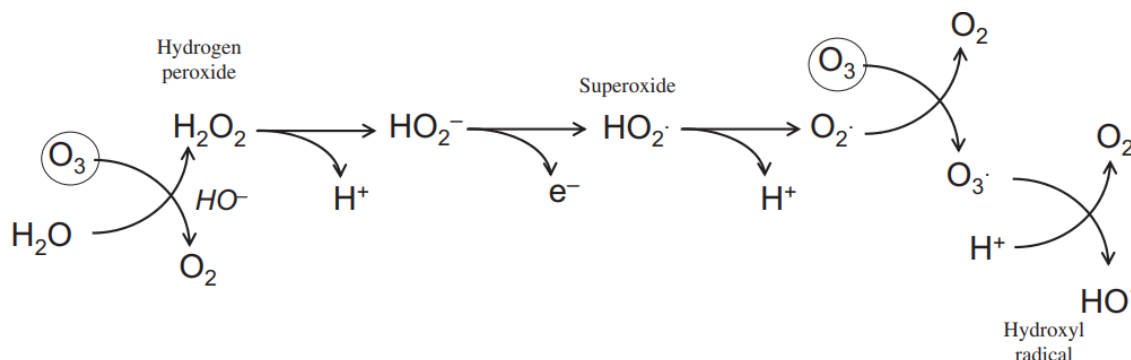
2.4.1.1 Absorção de ozônio pelas folhas

Na absorção do ozônio troposférico pelas folhas, existem três processos sequenciais que vão da concentração externa de ozônio e sua entrada na folha, até as reações do ozônio com a água e constituintes celulares, até os processos de detoxificação e regulação metabólica, que podem ou não falhar (Heath, 1980).

Os estômatos são estruturas vegetais que consistem em duas células diferenciadas (células-guarda) e um poro que conecta o meio extracelular com o meio intracelular (Merced; Renzaglia, 2017) sendo responsável pelas trocas gasosas que a planta promove (Pautov *et al.*, 2021) e é a via de entrada do ozônio troposférico na célula vegetal (Gulke; Heath, 2019). O estômato é uma estrutura dinâmica e pode aumentar ou diminuir a resistência transitória dos gases, regulando-os (Barbosa; Porto; Bertolde, 2018; Merced; Renzaglia, 2017; Pautov *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2016), dessa forma, a magnitude da exposição ao ozônio dependerá da capacidade responsiva da planta quanto ao fechamento do estômato frente às reações do ozônio com componentes celulares (Kangasjärvi; Jaspers; Kollist, 2005; Lee *et al.*, 2022; Wedow; Ainsworth; Li, 2021), sendo o fechamento estomático associado aos íons de cálcio no citosol via regulação da atividade dos canais iônicos (Baier *et al.*, 2005; Vainonen; Kangasjärvi, 2015).

O apoplasto é definido como todos os compartimentos e espaços intercelulares externos à membrana plasmática (Sattelmacher, 2001). Ao adentrar a célula vegetal por via estomática, o ozônio reage inicialmente com constituintes celulares no apoplasto produzindo espécies reativas oxidativas (radicais superóxido, radicais hidroxila e peróxido de hidrogênio) (Figura 8) (Wohlgemuth *et al.* 2002).

Figura 8 – Reações do ozônio com a água e seus produtos



Fonte: Grulke; Heath (2019).

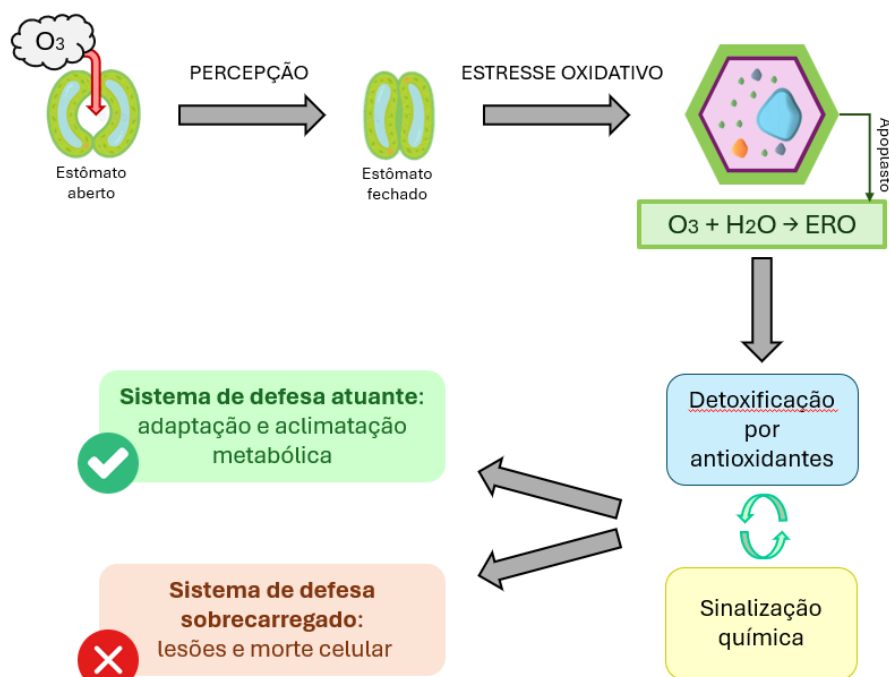
A bicamada lipídica que constitui a membrana celular é a primeira estrutura a reagir com o ozônio, formando peróxidos lipídicos que são indicadores de estresse oxidativo (Ueda *et al.*, 2013) e podem aparecer antes mesmo do surgimento dos danos foliares na planta (Höller; Meyer; Frei, 2014). Além dos peróxidos lipídicos outras ERO endógenas são formadas, acarretando uma interrupção e modificação metabólica (Li; Harley; Niinemets, 2017). Sob exposição ao ozônio inicia-se uma cascata de processos bioquímicos que acarretam o aparecimento de novas ERO, hormônios de estresse, íons cálcio (Ca^{2+}) e proteína quinase ativada por mitógeno (MAPK) (regula atividades celulares) (Grulke; Heath, 2019; Kangasjärvi; Jaspers; Kollist, 2005; Leung *et al.*, 2020; Wedow; Ainsworth; Li, 2021).

A exposição ao ozônio acarreta uma sequência de sinais em espécies sensíveis, modificando as respostas bioquímicas e expressão gênica, podendo acarretar necrose, senescência acelerada, redução da atividade fotossintética foliar e indução de morte celular programada (Chen; Gallie, 2005; Coulson; Heath, 1974; Keen; Taylor, 1975; Leung *et al.*, 2020; Li, Harley, Niinemets, 2017; Nigar *et al.*, 2023; Shang *et al.*, 2019; Yendrek *et al.*, 2017). Porém, as plantas também apresentam mecanismos contra o estresse oxidativo como a emissão de compostos terpenóides (Jud *et al.*, 2016; Loreto *et al.*, 2001; Loreto; Velikova, 2001; Wedow; Ainsworth; Li, 2021) e fitohormônios que atuam na cascata de reações (Hasan *et al.*, 2021).

No apoplasto o ozônio encontra as primeiras barreiras químicas contra o estresse oxidativo. A primeira barreira, constitutiva, irá eliminar o ozônio e ERO através de antioxidantes apoplásticos já existentes no tecido vegetal. Já a segunda barreira consiste em uma resposta indutiva desencadeada pelas ERO ao sobrecarregar o sistema antioxidante da primeira barreira, permitindo que ocorra uma troca de antioxidantes entre o apoplasto e o simplasma (Dizengremel *et al.*, 2008). O maquinário de antioxidantes para eliminação de ERO é vasto, produzindo antioxidantes enzimáticos como catalase, ascorbato peroxidase e glutathione redutase, e não enzimáticos como o ácido ascórbico, glutathione e compostos fenólicos (Gill; Tuteja, 2010).

Mesmo com a existência de evidências que os antioxidantes extinguem as ERO, a capacidade de desintoxicação difere entre as espécies vegetais e o destino bioquímico do ozônio ao entrar nas folhas pode variar (Wedow; Ainsworth; Li, 2021), visto que as ERO podem influenciar uma série de genes e conseqüentemente diversos processos biológicos das plantas (Gill; Tuteja, 2010). A expressão de genes induzidas pela exposição ao ozônio, por exemplo, podem ocasionar a formação de antioxidantes (Willenkens *et al.*, 1994) ou de modo contrário aumentar a morte celular (Ueda; Siddique; Frei, 2015). A figura 9 apresenta um esquema básico de como se dá os processos de exposição e respostas frente ao ozônio troposférico.

Figura 9 – Fluxograma das respostas fisiológicas em relação a exposição ao ozônio



Fonte: Autor.

2.4.1.2 Fotossíntese e assimilação de carbono

Como já elucidado, o ozônio entra nas plantas através dos estômatos abertos, gerando EROs que reagem com macromoléculas orgânicas, afetando processos fisiológicos como assimilação de carbono, fechamento estomático, conteúdo de pigmentos foliares, cadeia transportadora de elétrons, eficiência de enzimas do ciclo de Calvin-Benson, disponibilidade de fotossintetizados e aumento das taxas respiratórias, reduzindo assim o ganho de carbono foliar (Hoshika *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2022; Xu *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2022).

A fotossíntese é o processo pelo qual as plantas convertem energia luminosa em energia química para produzir compostos orgânicos como a glicose. Para isso, as plantas convertem CO₂ e H₂O em matéria orgânica, liberando O₂ (Kluge; Tezotto-Uliana; Silva, 2015; Moreira, 2013; Ren, 2021). Estudos já demonstraram que o aumento da concentração de ozônio pode afetar negativamente a fotossíntese, modificando o equilíbrio do sistema metabólico do oxigênio, resultando em redução da produtividade (Grulke; Heath, 2019; Schraudner; Langebartels; Sandermann, 1997; Wedow; Ainsworth; Li, 2021). O principal efeito do O₃ na fotossíntese é sua inibição, diminuindo as taxas fotossintéticas por restrições estomáticas e não estomáticas (Ren, 2021).

A restrição estomática está associada ao fechamento dos estômatos induzido pelo O₃ em resposta a sinais como íons de cálcio (Ca²⁺) (Guo *et al.*, 2024), diminuindo a entrada de CO₂ nas folhas, aumentando a resistência estomática, diminuindo a capacidade de condução e transpiração, resultando em menor taxa fotossintética (Grulke; Heath, 2019; Ren, 2021; Wedow; Ainsworth; Li, 2021). A restrição não estomática envolve a quebra de clorofila e proteínas solúveis, aceleração do envelhecimento foliar, alteração da estrutura de organelas como os cloroplastos, redução da atividade enzimática, dificultando o transporte dos produtos da fotossíntese (Ren, 2021).

A ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase (RuBisCO) é uma das proteínas mais abundantes na Terra, tendo papel primordial na fixação de carbono durante a fotossíntese e fundamental para determinar o rendimento das culturas sob várias condições de crescimento (Amaral; Lobo; Carmo-Silva, 2024). Sob exposição ao ozônio, as EROs acumuladas nas estruturas celulares danificam a maquinaria fotossintética (Ren, 2021), induzindo a perda de RuBisCO devido à redução do RNA (ácido ribonucleico) mensageiro que codifica as subunidades da proteína. Devido ao importante papel na produção de carboidratos, a perda de RuBisCO pode acarretar perdas graves para a produtividade vegetal (Grulke; Heath, 2019).

2.4.1.3 Efeitos na estrutura e interações ecológicas

De modo geral, o ozônio afeta diretamente o crescimento vegetal e a fisiologia foliar (Han *et al.*, 2020), porém é documentado que esses efeitos sobre os processos biológicos das plantas podem se propagar e ampliar em efeitos indiretos sobre os ecossistemas (Grulke; Heath, 2019; Leung *et al.*, 2020).

Alguns estudos elucidaram a problemática do ozônio troposférico a nível ecossistêmico. A nível de solo, estudos demonstraram que o ozônio tem a capacidade de modificar a comunidade de microrganismos como bactérias (Zhang, Jianwei *et al.*, 2019) e fungos encontrados na rizosfera (Gu; Wang; Li, 2023).

Efeitos a níveis de interações biológicas também já foram observados. O ozônio pode afetar os mecanismos de alocação de nutrientes como carbono e nitrogênio nas plantas (Shang *et al.*, 2019), e tal nutriente é importante para a formação de metabólitos nos insetos que quando modificados interferem em seu desempenho relativo quanto a alimentação, ovoposição, reprodução, diversidade e composição da comunidade de insetos (Sicard *et al.*, 2023).

Outra exemplificação a níveis de relações biológicas, e que pode afetar até mesmo a produção agrícola, é a capacidade do ozônio modificar a floração (Duque; Poelman; Steffan-Dewenter, 2021a) e a quantidade e composição de compostos orgânicos voláteis emitidos pelas plantas (Yuan *et al.*, 2021), o que interfere diretamente no processo de polinização, visto que polinizadores utilizam tais compostos em proporções particulares como sinal de localização das flores, dessa forma teriam dificuldade em identificar odores florais em episódios de poluição por ozônio troposférico (Dubuisson *et al.*, 2022).

A capacidade de alterar o metabolismo vegetal e conseqüentemente alterar as interações biológicas com outros organismos (Duque; Poelman; Steffan-Dewenter, 2021b) faz com que os impactos causados pelo ozônio sejam difíceis de se mensurar, ainda mais em ecossistemas complexos que impossibilitam experimentos em pequena escala (Simpson *et al.*, 2014).

2.4.2 Agricultura, florestas e métricas de proteção da vegetação

O entendimento de que o ozônio apresenta efeitos negativos é datado desde a década de 50, porém os primeiros esforços para enfrentar tal problemática só começaram ao fim da década de 70 quando o continente europeu passou a apresentar problemas de poluição atmosférica transfronteiriça, com níveis alarmantes de diversos poluentes por todo o continente (Fuhrer; Skärby; Ashmore, 1997).

Em 1979, ocorreu a Convenção sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa Distância com participação de países europeus mais Estados Unidos e Canadá. A convenção deu início a esforços mútuos para pesquisar os efeitos dos poluentes na saúde humana, atividades econômicas (agricultura) e meio ambiente (ecossistemas aquáticos e terrestres) (Guerra, 2010; Steinmetz; Gabriel; Silva, 2013).

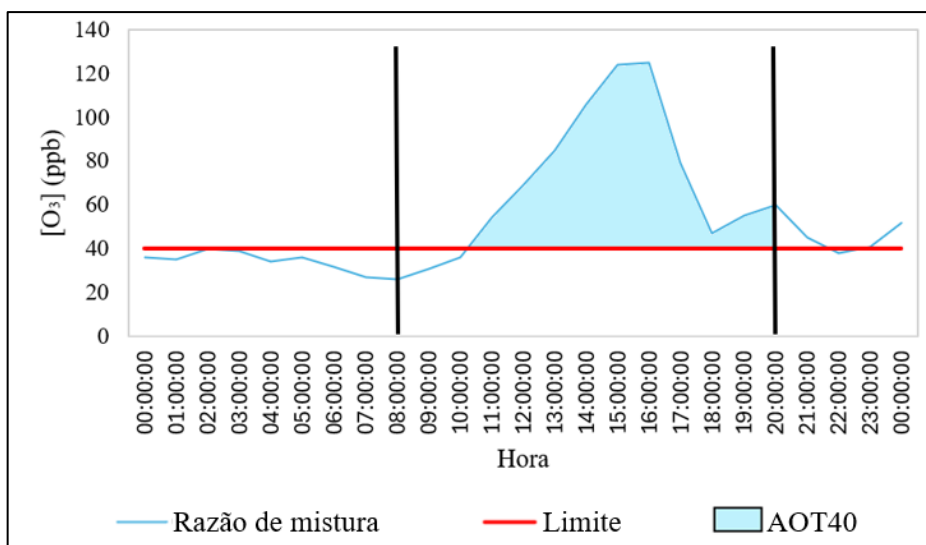
Em 1988, na cidade de Bad Harzburg na Alemanha, ocorreu uma convenção da Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa (UNECE), onde surgiu a proposta de mapear áreas críticas quanto a níveis críticos e sensibilidade de poluentes na Europa. Na mesma convenção foi finalmente definido níveis críticos de ozônio baseado na média sazonal (Bull, 1991; Bull, 1992). No ano de 1992, na cidade de Egham no Reino Unido, ocorreu outra convenção da UNECE onde foi proposto modificações na definição dos níveis críticos, substituindo a expressão anterior por uma nova que se baseava em limites de exposição cumulativa em um determinado período (Fuhrer; Skärby; Ashmore, 1997).

Ao se avaliar as respostas biológicas à exposição ao ozônio, a relação entre a resposta biológica e a concentração apresenta-se como uma função sigmóide. Para definir limites arbitrários do qual as concentrações de ozônio são prejudiciais a vegetação as funções foram simplificadas em funções escalonadas (Ashmore, 1994 *apud* Dollard *et al.*, 1995; Fuhrer; Skärby; Ashmore, 1997; Sanders *et al.*, 1995).

Então em 1993, na cidade de Berna (Suíça), foi apresentado o índice “Concentração Acumulada de Ozônio Acima de 40 ppb·h”, também chamado por AOT40, sendo que apenas em 1996, em Kuopio na Finlândia, que foram concordados níveis críticos (de referência) de exposição ao ozônio para cultivares, florestas e vegetação seminatural (Fuhrer; Skärby; Ashmore, 1997; Matyssek *et al.*, 2004; Pleijel *et al.*, 1995; Sanders *et al.*, 1995). O índice foi aplicado por Fuhrer (1994) *apud* Dollard *et al.*, 1995, onde ao analisar diversos estudos sobre a relação entre a produção de cultivares e doses de ozônio identificou que a exposição acumulada acima de um limiar de 40 ppb e o rendimento relativo apresentavam uma relação quase linear.

A AOT40 é definida como o somatório das diferenças entre a concentração média/razão de mistura horária de ozônio (em ppb·h ou $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$) e 40 ppb (ou $78,4 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$) para cada hora quando a razão de mistura for superior a 40 ppb. Para calcular o índice considera-se um período de interesse e realiza-se o somatório das AOT40 (Banja; Laska, 2011; Cetesb, 2016; Jakovljević *et al.*, 2021; Leeuw; Van Zantvoort, 1997; Tuovinen, 2000). Uma exemplificação gráfica do cálculo de AOT40 para um período compreendido entre as 08h00 e 20h00 de um dia é apresentada na figura 10.

Figura 10 – Exemplificação do método de cálculo da AOT40



Fonte: Autor.

A métrica é amplamente utilizada na literatura e normas regulatórias, muito pela facilidade do cálculo que depende unicamente dos dados de concentrações horárias de ozônio troposférico, possibilitando avaliar a exposição à longo prazo ao ozônio para espécies vegetais com relevância econômica (Agathokleous *et al.*, 2022; Ascenso *et al.* 2021; Banja; Laska, 2011; Jakovljević *et al.*, 2021; Lee *et al.*, 2023).

O objetivo da AOT40 é prever riscos pela exposição ao O₃, logo o índice não valida relações causa–efeitos fisiológicos relacionados à exposição ao ozônio nas plantas, bem como não considera o estágio de desenvolvimento da planta (Agathokleous; Kitao; Kinose, 2018; Matyssek *et al.*, 2004). Dessa forma, métricas baseadas no fluxo estomático como a “Dose fitotóxica de ozônio com fluxo limiar horário” (POD_Y), por exemplo, ganharam espaço, pois consideram aspectos fisiológicos e condições ambientais nos seus cálculos. Porém o uso dessas métricas ainda é restritivo, pois nem sempre os dados fisiológicos e ambientais estão disponíveis, o que dificulta seu cálculo e adoção por agências reguladoras, fazendo com que as métricas de exposição como a AOT40 continuem a serem usadas (Agathokleous *et al.*, 2022; Agathokleous; Kitao; Kinose, 2018; Jakovljević *et al.*, 2021; Lefohn *et al.*, 2018). O quadro 1 apresenta algumas métricas utilizadas em estudos sobre a exposição da vegetação ao ozônio.

Quadro 1 – Métricas de ozônio para proteção da vegetação

Métrica	Definição
M1	média anual dos máximos horários semanais
POD _Y	dose fitotóxica de ozônio com fluxo limiar horário
SUM00	soma de todas as concentrações horárias em um ano
SUM60	soma de todas as razões de mistura acima de 60 ppb em um ano

Fonte: Autor³.

A Diretiva Europeia 2008/50/EC estabeleceu metas a serem cumpridas para os valores de AOT40 trimestral, estabelecendo valores limites de referência para a exposição da vegetação ao ozônio. Até o ano de 2010 os valores de AOT40 não deveriam ultrapassar 18 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ para as estações de crescimento (maio a julho) durante a luz do dia, porém com a meta a longo prazo o limite passou a ser de 6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (3000 ppb·h). Além da avaliação dos limites por ano, a diretiva normatiza que o valor médio dos máximos anuais para um período de 5 anos não deve extrapolar os limites citados (European Parliament, 2008). Para a proteção de florestas, é adotado um Valor de Referência à Proteção Florestal (VRPF) de 9800 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ de ozônio (5000 ppb·h) (Agathokleous *et al.*, 2022; Agathokleous; Kitao; Kinose, 2018; Proietti *et al.*, 2021).

O desenvolvimento das plantas está intimamente relacionado com o meio ao qual estão alocadas, logo as estações de crescimento de uma planta podem variar em função da latitude e altitude, visto a influência dessas na radiação solar incidente (Gardner; Pearce; Mithcell, 1985). A avaliação de risco baseada em um período fixo como ocorre no continente europeu pode não descrever realmente os riscos de exposição para a vegetação de uma outra localidade, por isso é importante mecanismos e melhoria para que as métricas apresentem eficiência, diminuindo incertezas nas estimativas de risco (Agathokleous *et al.*, 2022).

Em seu estudo sobre a AOT40 entre os anos de 2008 e 2014, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) trabalhou com uma adaptação da AOT40 denominada Valor de Referência para Proteção da Produtividade Agrícola (VRPP). O VRPP é basicamente uma AOT40 de 6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ de ozônio acumulados em um trimestre, porém a determinação da AOT40 trimestral foi realizada para todos os trimestres possíveis dentro de um ano e não apenas para a estação de crescimento de maio a julho como no continente europeu (Cetesb, 2016).

³ Quadro construído com informações adaptadas de Agathokleous; Kitao; Kinose (2018); De Marco *et al.* (2016) e Paoletti; De Marco; Racabulto (2007).

Porém diferente do continente europeu, a Cetesb não adota um valor de referência para proteção florestal, direcionando sua análise apenas à produtividade agrícola. Alguns estudos desenvolvidos com espécies de plantas tropicais do Brasil demonstraram que elas apresentam marcadores de estresse oxidativo quando submetidas à exposição ao ozônio, assim como as espécies de clima temperado (Moura *et al.*, 2014a; Moura *et al.*, 2014b; Moura *et al.*, 2018a).

Os índices descritores de ozônio podem ou não se associar as injúrias nas plantas. Em estudos no território brasileiro, Pedroso e Alves (2015) observaram alterações celulares em *Nicotiana tabacum* 'Bel-W3' como parênquima paliçádico mais fino, menos camadas de parênquima esponjoso, maior densidade estomática, erosão das ceras cuticulares e danos estomáticos em regiões com maiores valores do índice SUM00 que também é um índice baseado em exposição como a AOT40.

Souza *et al.* (2022) observaram em *Psidium guajava* cv Paluma (goiabeira) que descritores de ozônio como a AOT40, a SUM00 e a SUM60 não apresentaram correlação linear significativa para estimar a taxa de injúria foliar; porém a AOT40 juntamente da temperatura e umidade relativa em uma regressão multilinear foram capazes de sustentar um modelo significativo capaz de prever lesões foliares em goiabeira.

Em estudo com *Astronium graveolens* Jacq. (guaritá), espécie arbórea e abundante nos fragmentos de Mata Atlântica no estado de São Paulo, Cassimiro *et al.* (2016) demonstram que a SUM00 apresentou maior relação com lesões visíveis e severidade em comparação com a AOT40, sendo que a principal hipótese para tal ocasião é que a SUM00 considera todos os dados diários, até mesmo os mais baixos pela manhã, período em que a condutância estomática do guaritá é alta.

2.5 Séries temporais

Uma série temporal é definida como um conjunto de observações ordenadas no tempo. Com aplicação em diversos campos do conhecimento como economia, engenharia, ciências naturais e sociais, a característica fundamental das séries temporais é a existência de dependência entre as observações. A análise das séries temporais busca compreender e modelar essa dependência, utilizando-se de modelos estocásticos e dinâmicos para as mais diversas aplicações (Box *et al.*, 2016).

Outra característica das séries temporais, é que elas podem ser analisadas a partir de observações em qualquer intervalo de tempo (contínuas) ou a partir de observações em intervalos de tempo equidistantes (discretas). Além disso, podem ser categorizadas como séries

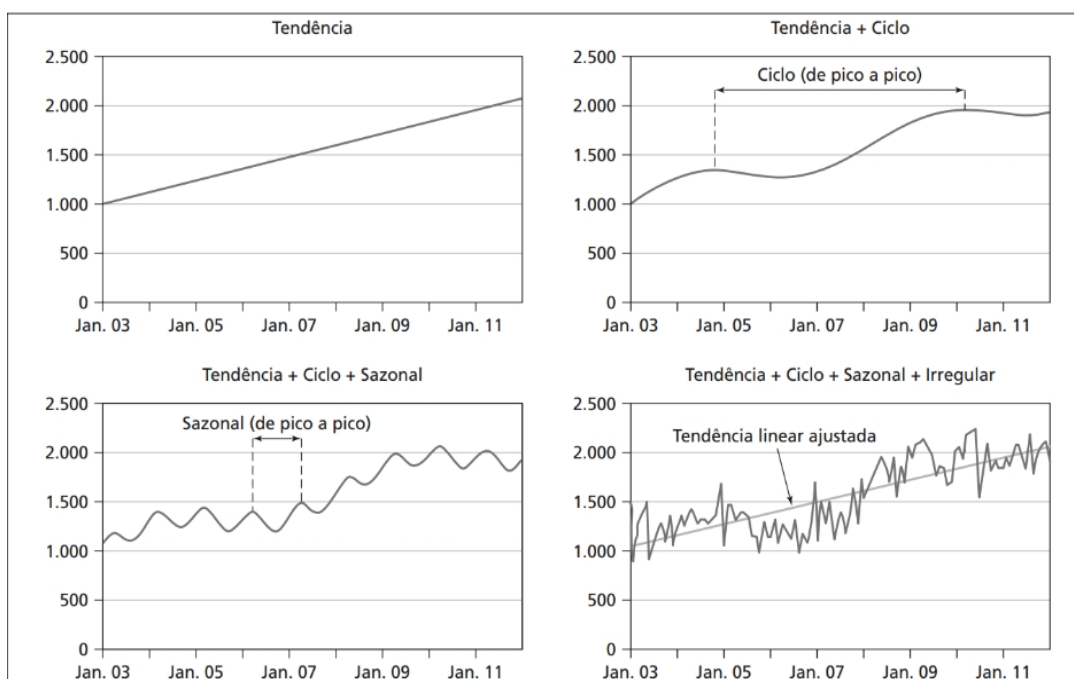
temporais determinísticas, quando os valores da série podem ser expressos por uma função do tempo ou como séries estocásticas, quando a série é escrita em termos de um componente aleatório associados à função do tempo (Carvalho, 2011).

Conforme Barros *et al.* (2017) e Gutiérrez (2003), a maneira tradicional de se analisar uma série temporal se faz a partir de sua decomposição em 4 componentes:

- Tendência: indica um comportamento de longo prazo da série que pode crescer, diminuir ou permanecer constante, e que não seja necessariamente linear;
- Sazonalidade: padrão que se repete com uma certa periodicidade em um determinado período;
- Ciclo: variações nas séries, de forma suave e repetida, em torno da componente de tendência, ou seja, em período maior, usualmente superior a 1 ano;
- Ruído ou Irregular: outras flutuações aleatórias ou sistemáticas.

A figura 11 apresenta as componentes de uma série temporal hipotética, destacando que a sobreposição dessas componentes pode levar a produzir uma série real. Destaca-se que a remoção de componentes de uma série temporal pode ser realizada por métodos estatísticos (Doane; Seward, 2014).

Figura 11 – Componentes de uma série temporal



Fonte: Doane e Seward (2014, p. 599).

Uma série temporal, denominada Z_t , composta pela combinação das componentes anteriores pode ser expressa sob a forma de dois modelos: aditivo (Equação 30) ou multiplicativo (Equação 31) (Barros *et al.*, 2017).

$$Z_t = T_t + S_t + E_t \quad (30)$$

$$Z_t = T_t \times S_t \times E_t \quad (31)$$

onde: Z_t é o dado observado no período t ; T_t é a componente ciclo-tendência no período; S_t é a componente sazonalidade e E_t é o ruído.

O ajuste de modelos estatísticos é amplamente utilizado em análise de séries temporais, tendo como objetivo descrever matematicamente e estatisticamente as principais características geradoras das observações, sendo importante para inferências da série, visto sua simplicidade e aproximação a realidade dos dados (Sousa *et al.*, 2021).

Destaca-se que os modelos utilizados para descrever as séries temporais são processos estocásticos, ou seja, são controlados por leis probabilísticas. Todos esses modelos são construídos no domínio temporal ou de frequências, devendo ser simples e parcimoniosos, ou seja, o número de parâmetros do modelo deve ser o menor possível, além disso é importante que sua utilização não seja dificultosa (Morettin, 2018).

Existem diversos modelos de séries temporais, cada um com seus procedimentos específicos. Nesses modelos, a dificuldade de especificar todas as distribuições finito-dimensionais de um processo estocástico leva a considerar suposições que visam simplificar a estrutura probabilística do processo. Uma dessas suposições é de que as séries temporais sejam estacionárias, ou seja, a dependência é determinada pelas distâncias das variáveis do processo e não pelas suas posições (Sousa *et al.*, 2021).

A maior parte dos procedimentos de análise estatística de séries temporais supõe que as séries sejam estacionárias, dessa forma, na ocorrência de uma série não estacionária, denominada $I[d]$, se faz-se necessário transformar os dados originais para uma série estacionária, denominada $I[0]$. A transformação mais comum é o processo de diferenças sucessivas da série original, onde a diferenciação d vezes leva a uma série estacionária (Morettin, 2018; Silva, 2017), sendo que a n -ésima diferença do vetor série temporal é dada por:

$$\Delta^n Z(t) = \Delta[\Delta^{n-1} Z(t)] \quad (32)$$

onde: $Z(t)$ é o vetor série temporal.

A classe de modelos autorregressivos integrados de médias móveis (ARIMA) são capazes de descrever satisfatoriamente séries estacionárias e não estacionárias, desde que elas não apresentem comportamento explosivo (Morettin, 2018).

Uma série estruturada no modelo ARIMA também é denominada como $ARIMA(p,d,q)$, onde p indica o processo autorregressivo, d indica o número de diferenciações para que a série se torne estacionária e q indica o número de termos de média móvel (Silva, 2017; Silva *et al.*, 2021). Conforme Gomes (1989), a estrutura do modelo ARIMA é expressa por:

$$W_t = \theta_0 + \phi_1 W_{t-1} + \dots + \phi_p W_{t-p} + a_t - \theta_1 a_{t-1} - \dots - \theta_q a_{t-q} \quad (33)$$

onde: W_t é o valor da série temporal no instante t ; $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p$ são os coeficientes autorregressivos; $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_q$ são os coeficientes da média móvel; e a_t são os erros (resíduos) no instante t .

Na abordagem de Box e Jenkins, o modelo ARIMA é construído por etapas em um ciclo iterativo, na qual a estrutura do modelo é baseada nos próprios dados. O ciclo iterativo consiste em quatro estágios: (I) considera-se uma classe de modelos para a análise (especificação); (II) com base na análise de autocorrelações, autocorrelações parciais e outros critérios faz-se a identificação de um modelo; (III) os parâmetros do modelo identificado são estimados; (IV) é feita uma verificação do modelo ajustado e caso ele não seja adequado, o ciclo é repetido, voltando-se para o estágio (I) (Morettin, 2018; Sousa *et al.*, 2021).

2.5.1 Imputação de dados em séries temporais

Em todo o mundo, inúmeras estações de monitoramento de qualidade do ar coletam dados periodicamente e em grande quantidade. No entanto, é comum que esses conjuntos de dados apresentem valores faltantes ou corrompidos (Arroyo *et al.*, 2018). Dados faltantes podem ocorrer em intervalos de tempo longos devido a falhas críticas ou em intervalos curtos devido a calibração, manutenção, falta de energia etc. (García *et al.*, 2022; Shahbazi *et al.*, 2018).

As estações de medição de ozônio enfrentam desafios semelhantes com dados faltantes ou corrompidos, resultantes principalmente da necessidade de calibração dos equipamentos, mal funcionamento dos sensores, transferência de dados ou até mesmo devido a estações inoperantes, sendo que o padrão de tais falhas usualmente é aleatório. A ausência de dados acaba influenciando negativamente na robustez das análises estatísticas de séries temporais (Arroyo *et al.*, 2018; Betancourt *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2020; Rubin, 1976).

Dessa forma, para evitar a complexidade e a redução da precisão nas inferências geradas pelos dados faltantes, é possível aplicar a técnica de imputação de dados, que consiste no preenchimento de dados faltantes por valores plausíveis (Nunes, 2007).

A literatura apresenta diversas técnicas para imputação de dados ausentes em estudos sobre a qualidade do ar, desde a aplicação de métodos simples até técnicas mais avançadas, como floresta aleatória por aprendizagem de máquina (Betancourt *et al.*, 2023; Oliveira *et al.*, 2021; Li; Cheng, 2021), aprendizagem de máquina associada a sensoriamento remoto (Wang, W. *et al.*, 2022), modelos e redes neurais (Arroyo *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2021), incluindo as redes adversárias generativas (Zhou *et al.*, 2021), k-ésimo vizinho mais próximo (Saeipourdzaj; Sarbakhsh; Gholampour, 2021; Zakaria; Noor, 2018), entre outras.

2.5.1.1 Filtro de Kalman

O filtro de Kalman é um sistema recursivo de assimilação de dados, no qual são calculadas a média e a variância de um estado não observado a partir das observações existentes, seja em previsão, filtragem ou suavização (Pizzinga, 2004).

O filtro de Kalman é aplicado em dois estágios, baseando-se em modelos de espaço de estados (Equação 34) (Teodoro, 2019).

$$\begin{cases} x_t = F_t x_{t-1} + \varepsilon_t \\ y_t = H_t x_t + \omega_n \end{cases} \quad (34)$$

onde: x_t é o vetor de estado do sistema no momento t , y_t é o vetor de medição correspondente no tempo t , F_t é um parâmetro de transição de estado, ε_t é o termo de ruído do estado aleatório, H_t é um parâmetro de medição e ω_t é o termo de erro de medição. Conforme Teodoro (2019), o estado do sistema e variância associada é estimado em relação à primeira expressão da equação 34, na primeira etapa. Logo, na segunda etapa, o estado estimado é atualizado com base nas duas expressões da equação 34.

O filtro de Kalman foi uma das maiores descobertas na história da estimação estatística, tendo aplicações para o controle de sistemas dinâmicos complexos, como indústria de manufatura, aeronáutica, naval e aeroespacial (Quadro 2) (Grewal, 2011).

Quadro 2 – Exemplos de problemas de estimação estatística

Aplicação	Sistema dinâmico	Tipo de sensor
Controle de processos	Planta química	Pressão, temperatura, vazão, analisador de gases
Previsão de inundações	Hidrologia	Nível, pluviômetro, radar meteorológico
Rastreamento	Nave espacial	Radar, sistema de imagem
Navegação	Aeronaves, mísseis	Log
	Automóveis	Acelerômetro
	Satélites	Receptor GNSS
	Ônibus espacial	Receptor GNSS, Sistema de Navegação Inercial

Fonte: Autor⁴.

As recursões do filtro de Kalman fornecem projeções ortogonais das coordenadas dos vetores de estado sobre o subespaço gerado por informações de medições, sendo que tais recursões podem ser denominadas como previsor, filtro ou suavizador, em função das informações de medição utilizadas (Pizzinga, 2004). Devido à natureza dessa pesquisa, será apresentado apenas a definição da suavização de Kalman.

A suavização de Kalman é uma recursão reversa na qual é possível calcular um estimador suavizado do vetor de perturbação em um instante t , a partir de observações até tal instante, juntamente com observações posteriores (“futuras”) (Agbailu; Seno; Clement, 2021; García *et al.*, 2022; Kalman, 1960; Moritz; Bartz-Beielstein, 2017; Pizzinga, 2004; Wijesekara; Liyanage, 2020).

Em aspectos de aplicação, Moritz e Bartz-Beielstein (2017) apresentam a suavização de Kalman como uma ferramenta de imputação de dados de séries temporais, possibilitando dessa forma a construção de séries temporais completas, eliminando os *gaps*. O filtro de Kalman é aplicável para imputação de dados em séries temporais de variáveis climatológicas e de qualidade do ar. Alguns exemplos dessa aplicação são apresentados no quadro 3.

⁴ Quadro construído a partir de adaptação do material apresentado por Grewal (2011).

Quadro 3 – Exemplos de estudos de imputação de dados utilizando o Filtro de Kalman

Aplicação	Fonte
Imputação de dados em séries temporais de material particulado (< 2,5 µm).	Hadeed <i>et al.</i> (2020)
Manipulação de valor ausentes e observações incomuns em séries diárias de precipitação.	Saputra <i>et al.</i> (2021)
Preenchimento de lacunas em séries temporais de evapotranspiração para estudos de balanço hídrico.	Alavi, Warland e Berg (2006)
Imputação de dados em séries temporais climáticas (temperatura, umidade e velocidade do vento) de alta resolução.	Afrifa-Yamoah <i>et al.</i> (2020)
Imputação em séries temporais incompletas de medições horárias de dióxido de nitrogênio, óxidos de azoto, dióxido de enxofre e material particulado (< 10 µm).	García <i>et al.</i> (2022)

Fonte: Autor.

2.6 Análise de Agrupamentos

A análise de agrupamentos compreende um conjunto de técnicas multivariadas com objetivo de verificar a existência de comportamentos semelhantes entre observações, agrupando objetos em diferentes grupos (clusters) com base em suas características. A ideia é que os grupos formados, com a aplicação da técnica, sejam internamente homogêneos (objetos agrupados apresentem semelhanças) e heterogêneos entre si (Fávero; Belfiore, 2017; Hair Jr. *et al.*, 2009).

Segundo Rosa (2019), a condução de uma análise de agrupamentos envolve três decisões importantes:

- 1 – Seleção e pré-processamento dos dados;
- 2 – Definição de uma medida de similaridade entre os objetos;
- 3 – Escolha de um algoritmo de partição

A primeira tomada de decisão é de extrema importância, pois há impacto direto das variáveis no resultado da pesquisa, tornando necessário que elas caracterizem adequadamente os objetos da amostra e tenham associação aos objetivos reais da pesquisa a ser desenvolvida (Bussab; Miazaki; Andrade, 1990; Hair Jr. *et al.*, 2009; Rosa, 2019).

Neto e Moita (1998) estabelecem que em uma análise de agrupamentos, a similaridade entre duas amostras é expressa por uma função da distância entre dois pontos dessas amostras no espaço n-dimensional. Para Gan, Ma e Wu (2007), a escolha da medida de distância é

fundamental para as aplicações nas análises de agrupamento; entretanto, a melhor escolha é alcançada por uma combinação de fatores que envolvem a experiência, habilidade, conhecimento e até mesmo sorte. Existem vários tipos de medidas de similaridade, como a distância Euclidiana, a distância de Manhattan, a distância de Minkowski, a distância máxima, a distância de Mahalanobis, entre outras.

A escolha do algoritmo de partição é a última ação prévia à execução de uma análise de agrupamentos, destacando-se que existem dois métodos de agrupamento: o método hierárquico e o método não-hierárquico (Linden, 2009).

No método hierárquico a partição se inicia com o cálculo da distância de cada indivíduo da amostra em relação a todos os outros, sendo formados por um processo de aglomeração ou divisão. No método aglomerativo, todos os grupos iniciam com um único indivíduo, sendo unidos gradualmente mediante suas características semelhantes, até que todos estejam em um único grupo. No método divisivo, inicialmente todos os indivíduos estão alocados em um único grupo que então é subdividido em 2 grupos, após essa divisão inicial, são movidos elementos de um agrupamento para outro ou são formadas melhores subdivisões nos agrupamentos já formados (Valli, 2002).

Devido à adição de novos padrões no processo de hierarquização, variados métodos para medir a distância entre os grupos podem ser aplicados. Alguns exemplos de métodos para medir a distância entre grupos são: ligação simples, ligação completa, método do centroide e o método de Ward (Cruz; Ferreira; Pessoni, 2011; Vale, 2005).

No método não-hierárquico, também chamado de particional, os algoritmos aplicados visam maximizar a homogeneidade dentro de cada agrupamento, sem necessariamente utilizar um processo hierárquico (Fávero; Belfiore, 2017). No processo de clusterização, os indivíduos podem ser realocados, buscando uma otimização com base em critérios predefinidos (Vale, 2005; Valli, 2002).

Diferente do método hierárquico, na execução de um algoritmo de agrupamento não-hierárquico, é necessário estabelecer um número k de agrupamentos a priori (Vale, 2005). Alguns métodos podem ser utilizados para que a escolha não seja totalmente arbitrária, como os métodos do cotovelo (Shi *et al.*, 2021), da silhueta (Maciel; Vinhas e Câmara) e *gap* (Charrad *et al.*, 2014).

A aplicação da análise de agrupamentos se estende as mais variadas áreas das ciências, sendo encontradas aplicações na engenharia, computação, saúde, ciências biológicas, astronomia, ciências da terra, ciências humanas e sociais aplicadas (Xu; Wunsch, 2009).

Na área das ciências atmosféricas, são encontrados diversos estudos que aplicam a análise de agrupamentos, com alguns exemplos expressos no quadro 4.

Quadro 4 – Exemplos de estudos com aplicação de análise de agrupamentos

Aplicação	Fonte
Delimitação de regiões em função do poluente material particulado 2,5 (< 2,5 µm).	Zhang; Zhou e Song (2020)
Algoritmos de aprendizado de máquina na análise de material particulado 2,5 (< 2,5 µm).	Godoy <i>et al.</i> (2021)
Agrupamento de estações a partir das concentrações de material particulado 2,5 (< 2,5 µm), dióxido de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio e enxofre.	Tian <i>et al.</i> (2020)
Agrupamento de escores de análise fatorial de índices climatológicos.	Andrade <i>et al.</i> (2021)
Agrupamento de regiões homogêneas com base na média mensal de precipitações intensas.	Néto e Santos (2022)

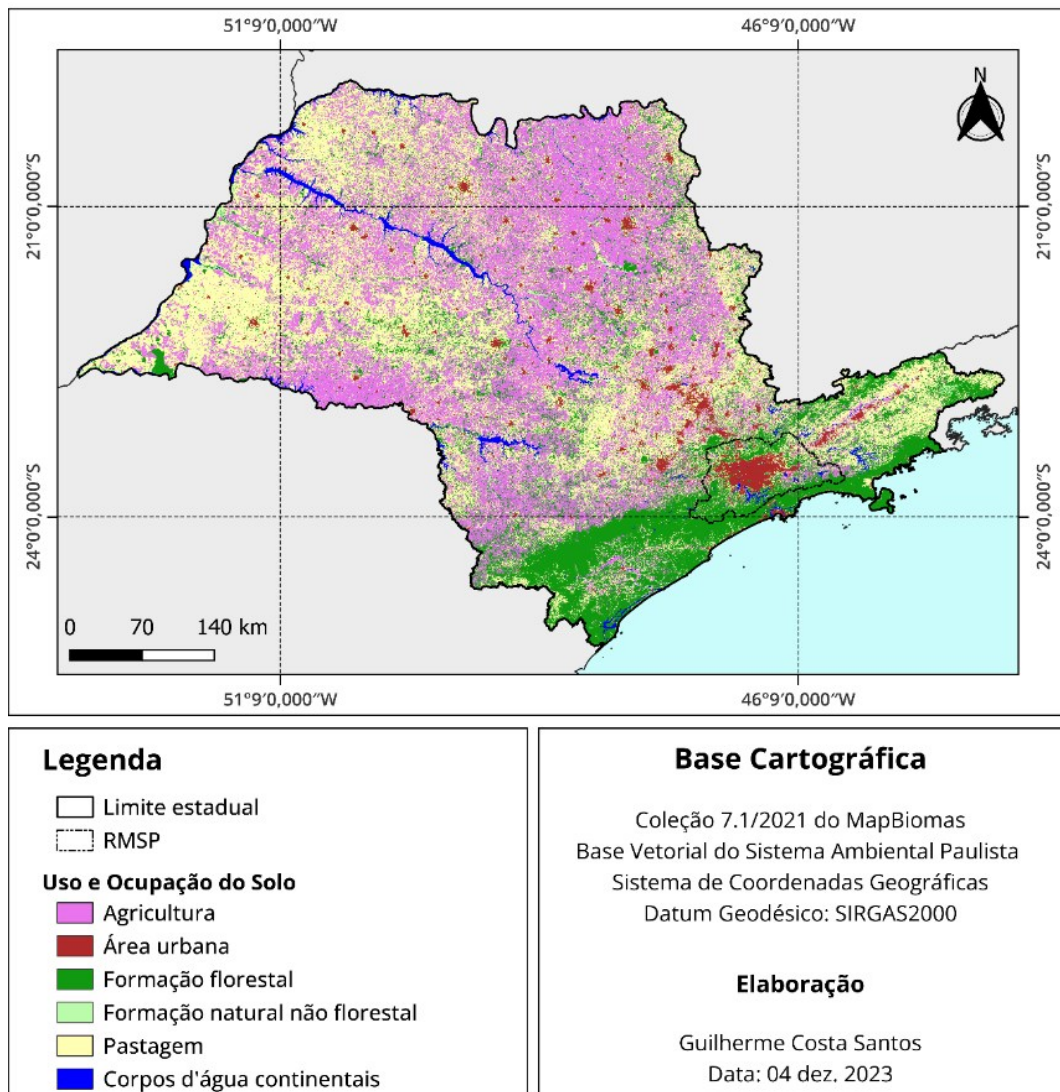
Fonte: Autor.

2.7 O Estado de São Paulo

São Paulo, a unidade federativa mais populosa do Brasil, abriga uma população estimada em mais de 44 milhões de pessoas. Com 8 614,62 km² de área urbanizada, São Paulo é o estado mais urbanizado do país (IBGE, 2023). Além disso, o estado é um importante centro econômico, contribuindo com quase 1/3 do PIB nacional. Sua economia diversificada destaca-se pelo parque industrial, agropecuária de alta produtividade e serviços qualificados (São Paulo, 2022), tendo como consequência alteração na qualidade do ar. O uso e ocupação do solo no estado é caracterizado pela presença de grandes núcleos urbanos, áreas florestais, pastagens e agricultura (Figura 12).

Dentre os núcleos urbanos, destacam-se as regiões metropolitanas do Vale do Paraíba e Litoral Norte, Baixada Santista, São Paulo, Campinas, Jundiaí, Sorocaba e Piracicaba, que formam uma extensa rede metropolitana integrada, com 75% da população e 74% da frota veicular do estado. Além da expressiva frota veicular, a região destaca-se pelo elevado grau de industrialização e desenvolvimento agrícola em algumas áreas, evidenciando sua influência nos impactos ambientais do estado (Cetesb, 2023).

Figura 12 – Mapa de uso e ocupação do solo em São Paulo (SP)



Fonte: Autor.

Composta por 39 municípios e uma população total de 20 731 940 habitantes (IBGE, 2023), a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) destaca-se como a principal concentração urbana da América do Sul, integrando um grupo de megacidades mundiais (Benatti; Pérez-Martínez; Miranda, 2022; Cetesb, 2022a). Diante do crescimento demográfico, desenvolvimento industrial e aumento da frota veicular, a RMSP passou a apresentar concentrações elevadas de poluentes atmosféricos, exercendo impactos negativos tanto em aspectos ambientais quanto na saúde pública (Silva, 2021).

No interior do estado, especialmente nas regiões Sudoeste, Oeste, Norte e Centro, destacam-se as atividades agropecuárias que resultaram no desenvolvimento de indústrias de transformação, como a sucroalcooleira, induzindo ao crescimento populacional e, por conseguinte, ao aumento da frota veicular nessas localidades. Caracterizadas pela produção

agrícola e animal, essas regiões têm como principais fontes de emissões atmosféricas a frota veicular, as usinas sucroalcooleiras e outras atividades industriais (Cetesb, 2023).

O Estado de São Paulo destaca-se pela concentração de centros de pesquisa, empresas produtoras de bens de produção e agroindústrias do ramo sucroalcooleiro (Baccarin, 2019). Em 2022, o estado apresentava mais de 5,5 milhões de hectares de áreas plantadas ou destinadas à colheita de cana-de-açúcar, equivalente a 55,6% da área total no Brasil (IBGE, 2022; SEADE, 2021).

Sendo o maior consumidor de etanol hidratado do Brasil, São Paulo, no ano de 2021, contava com 149 de um total de 360 unidades autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis para produzir etanol. Os principais polos da indústria sucroalcooleira no estado localizam-se nas regiões de São José do Rio Preto, Ribeirão Preto, Araçatuba e Bauru (SEADE, 2021).

Como meio facilitador para a colheita de cana-de-açúcar, a prática de queimadas em canaviais tornou-se habitual e intensiva a partir da década de 70 no estado de São Paulo. No entanto essa prática intensificou os impactos socioambientais, que se expandiram proporcionalmente à expansão da produção sucroalcooleira no estado (Sabadin, 2020). Na literatura, é estabelecido que a poluição decorrente da queima da cana-de-açúcar pode causar doenças respiratórias, aumento nas internações, além de aumentar a quantidade de gases precursores da formação de ozônio troposférico (Borges *et al.*, 2020).

Além dos centros urbanos e áreas destinadas à agricultura ou pastagem, o Estado de São Paulo abriga diversas áreas protegidas voltadas à preservação, conservação e uso sustentável de recursos, desempenhando um papel essencial na manutenção da diversidade biológica. Essas áreas protegidas incluem unidades de conservação de proteção integral, como Estações Ecológicas (EE), Reservas Biológicas (REBIO), Parques Nacionais (PN), Estaduais (PE) ou Municipais, Monumentos Naturais (MONA) e Refúgios de Vida Silvestre (RVS), bem como unidades de conservação de uso sustentável, como Áreas de Proteção Ambiental (APA), Áreas de Relevante Interesse Ecológico (ARIE), Florestas Nacionais (FN), Estaduais (FE) ou Municipais, e Reservas Extrativistas (RESEX), entre outras (São Paulo, 2024).

A vegetação natural desempenha um papel dual, podendo tanto contribuir para a emissão de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs), favorecendo a formação de ozônio troposférico, quanto atuar como sumidouro desse poluente, sofrendo os efeitos negativos do estresse oxidativo. Embora ainda não haja uma compreensão completa do papel da vegetação na formação do ozônio troposférico, é amplamente documentado que ela é

impactada por sua exposição (Calfapietra *et al.*, 2013), sendo já identificados efeitos negativos na vegetação natural no Estado de São Paulo (Fernandes; Moura, 2021).

A emissão de poluentes precursores de formação do ozônio provoca desequilíbrio no estado fotoestacionário, levando a episódios de poluição por ozônio troposférico. No Estado de São Paulo, as maiores concentrações de ozônio troposférico são observadas na transição do inverno para a primavera, sendo um período caracterizado pelo tempo quente e seco. A complexidade das reações químicas de formação, fatores meteorológicos e até mesmo topográficos, acabam por influenciar no processo de dispersão de poluentes primários e secundários como o ozônio. Logo, episódios de altas concentrações de ozônio podem ocorrer em locais distintos de onde ocorre a emissão de poluentes precursores (Cetesb, 2016).

2.7.1 Frota veicular no Estado de São Paulo

Em ambientes urbanos, as emissões de poluentes atmosféricos ocorrem principalmente a partir de veículos, indústrias e outras atividades humanas (Guarieiro; Vasconcellos; Solci, 2011). As emissões veiculares são as mais significativas quanto às emissões de contaminantes nos centros urbanos, isso devido a maior quantidade de veículos movidos à combustível (Drumm *et al.*, 2014; Teixeira; Feltes; Santana, 2008).

Um aspecto importante a ser entendido é que a quantidade e características dos poluentes emitidos estão em função do tipo de motor, regulagem, manutenção, modo de dirigir (Loureiro, 2005; Teixeira; Feltes; Santana, 2008) e principalmente do tipo de combustível utilizado, que pode influenciar nas emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Abrantes *et al.*, 2009), formaldeído, benzenos, sulfatos, acroleína (Pinto *et al.*, 2005), orgânicos nitrogenados (Gaffney; Marley, 2009) entre outros.

Veículos pesados como caminhões e ônibus que utilizam o óleo diesel como combustível contribuem principalmente para as emissões de material particulado e óxidos de nitrogênio e de enxofre, já os veículos leves como carros e motocicletas que utilizam gasolina e etanol hidratado contribuem para as emissões de compostos orgânicos voláteis e monóxido de carbono (Teixeira; Feltes; Santana, 2008).

No ano de 2020, o Estado de São Paulo apresentava uma frota veicular estimada de 15 202 145 de veículos. A Região Metropolitana de São Paulo tem uma parcela muito representativa dessa frota veicular, apresentando uma frota estimada em 7 216 745 veículos, o que representa 47,5% de toda a frota veicular do Estado de São Paulo. A frota veicular do estado

se categoriza em automóveis, veículos comerciais leves, caminhões, ônibus e motocicletas (Cetesb, 2022b).

O tipo de combustível utilizado pelos veículos pode influenciar nos tipos de poluentes emitidos (Loureiro, 2005), dessa forma, se faz importante ter conhecimento das características gerais da frota veicular em estudos de emissões atmosféricas. De acordo a Cetesb (2022b), a frota veicular do estado utiliza principalmente a gasolina, o etanol hidratado e o diesel como combustíveis, sendo que veículos *flex-fuel* podem utilizar gasolina e etanol hidratado. Na tabela 1, são apresentadas as estimativas da frota circulante do estado de São Paulo, município de São Paulo e RMSP em 2020.

Tabela 1 – Frota circulante em categorias de veículos e tipo de combustível

Categoria	Combustível	Estado de São Paulo	Município de São Paulo	RMSP
Automóveis	Gasolina	2 357 334	857 272	1 310 565
	Etanol	159 685	43 351	65 063
	<i>Flex-fuel</i>	7 928 215	2 453 578	3 914 281
Comerciais leves	Gasolina C	338 648	128 502	191 784
	Etanol	14 995	3806	5714
	<i>Flex-fuel</i>	805 006	225 245	355 522
	Diesel	511 958	145 505	222 571
Caminhões	Semi leves	29 917	6143	11 695
	Leves	100 781	20 787	39 411
	Médios	57 497	11 855	22 562
	Semi pesados	113 840	23 697	44 962
	Pesados	137 585	28 428	54 246
Ônibus	Urbanos	62 920	20 554	33 139
	Micro-ônibus	16 019	5326	8569
	Rodoviários	28 340	9310	14 879
Motocicletas	Gasolina	1 704 180	397 536	680 314
	<i>Flex-fuel</i>	835 225	136 408	241 468
Total		15 202 145	4 517 303	7 216 745

Fonte: Autor⁵.

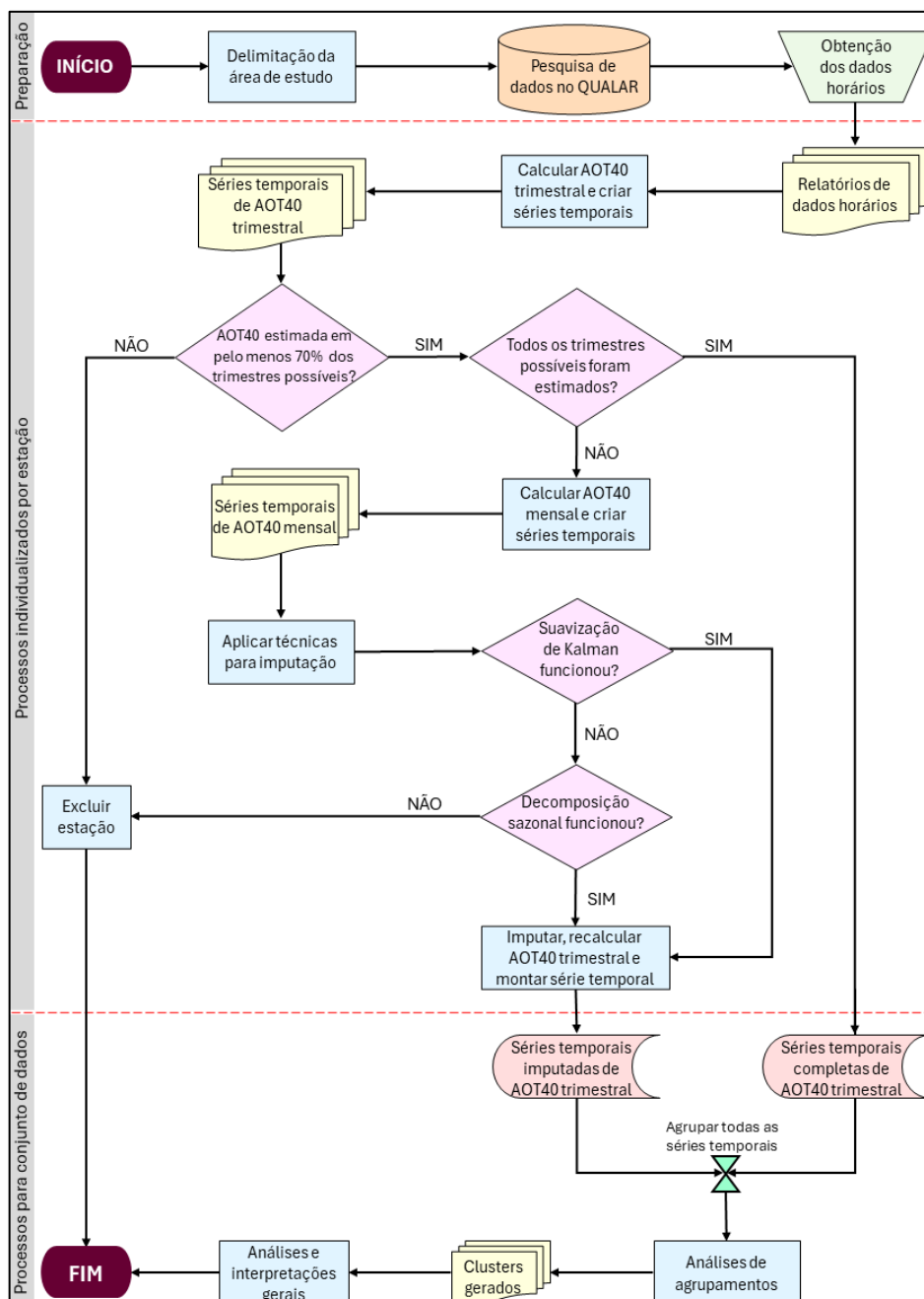
O incremento de novas tecnologias substituindo a frota veicular antiga vem contribuindo para a redução nas emissões de poluentes atmosféricos como por exemplo o monóxido de carbono, COVNM, óxidos de nitrogênio e enxofre etc. (Cetesb, 2023).

⁵ A tabela foi construída a partir de uma adaptação do material apresentado por Cetesb (2022b).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Com o intuito de alcançar os objetivos propostos, o estudo foi delineado em diversas etapas: delimitação da área de estudo, obtenção de dados horários de ozônio troposférico, cálculos dos índices AOT40 trimestral e construção de séries temporais completas, imputação de dados (quando necessário), análise de agrupamentos, e análises e interpretações gerais. As etapas deste estudo são visualizadas na figura 13.

Figura 13 – Fluxograma das etapas realizadas no estudo



Fonte: Autor.

3.1 Área de estudo e rede de monitoramento

Para monitorar a qualidade do ar, a Cetesb mantém um conjunto de equipamentos em várias cidades do estado de São Paulo, formando a Rede de Monitoramento de Qualidade do Ar. Esta pesquisa incluiu todas as cidades da rede onde havia o monitoramento de ozônio. Para fins de gerenciamento e em conformidade com o Decreto Estadual nº 59.113, de 23 de maio de 2013, as estações são agrupadas em Regiões de Controle da Qualidade do Ar (RCQA), coincidindo com as Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) de São Paulo (Cetesb, 2022a; SIGRH, 2023).

A Rede de Monitoramento é subdividida em Rede Automática e Rede Manual. Os principais objetivos da rede de monitoramento incluem verificar a qualidade do ar, considerando limites de concentrações de poluentes que podem afetar a saúde humana, e gerar dados históricos que dão suporte a diversos estudos sobre a qualidade do ar no estado (Cetesb, 2016; Cetesb, 2021; Cetesb, 2022a).

Os dados medidos pela Cetesb atendem a critérios de representatividade temporal (Quadro 5), sendo de extrema importância nos sistemas de monitoramento para minimizar que as falhas nas medições influenciem negativamente na interpretação dos resultados.

Quadro 5 – Critérios de representatividade temporal de dados

Média	Critério
Horária	3/4 das medidas válidas na hora
Diária	2/3 das médias horárias válidas no dia
Mensal	2/3 das médias diárias válidas no mês
Anual	1/2 das médias diárias válidas para os quadrimestres janeiro–abril, maio–agosto e setembro–dezembro

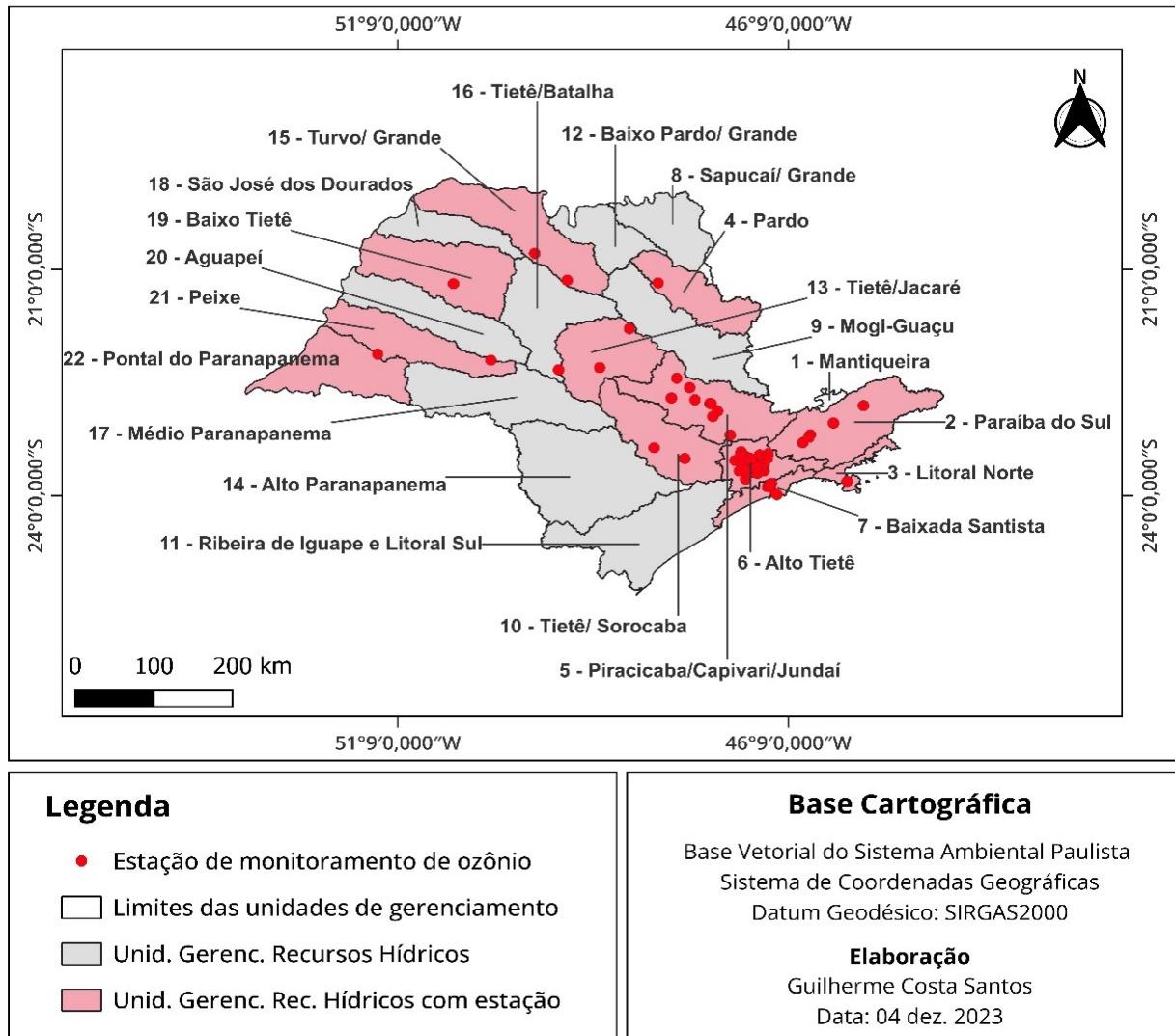
Fonte: Autor⁶.

O monitoramento do ozônio troposférico até o ano de 2022 era realizado em 52 estações fixas (Figura 14). A localização de todas as estações de monitoramento de O₃ troposférico da Rede Automática de Monitoramento está disposta no Anexo A. Para realizar as medições das concentrações de O₃, a Cetesb utiliza o método de absorção ultravioleta (Cetesb, 2022a), baseado na absorção de luz ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm, permitindo a

⁶ As informações para a construção do quadro foram originalmente apresentadas por Cetesb (2023).

determinação da concentração de O_3 pela aplicação da lei de Lambert-Beer (Petrucci *et al.*, 2022; Saitanis *et al.*, 2020; Spicer; Joseph; Ollison, 2010).

Figura 14 – Mapa das URGHI com estações de monitoramento de O_3 troposférico



Fonte: Autor.

Os dados de concentrações de ozônio e de outros poluentes são registrados de forma contínua na Rede Automática da Cetesb. Os dados são tratados, processados e disponibilizados para acesso via internet a cada intervalo de hora, já que a rede é conectada a uma central por sistema de telemetria. Os dados da Rede de Monitoramento são disponibilizados no Sistema de Informações de Qualidade do Ar (QUALAR) (Cetesb, 2022a).

3.2 Obtenção de dados horários de ozônio

Para este estudo, utilizou-se o sistema QUALAR para realizar o download dos Relatórios Mensais de Dados Horários de todas as 52 estações que realizam o monitoramento de ozônio troposférico. Dentro do sistema do QUALAR, foi possível aplicar filtros (Figura 15) para selecionar apenas as informações de interesse. Dessa forma, definiram-se os seguintes filtros:

- UGRHI: TODOS;
- Estação: TODOS;
- Parâmetro: O₃ (Ozônio);
- Mês/Ano Inicial: 12/2017;
- Mês/Ano Final: 01/2023.

Figura 15 – Layout do Sistema de Informações da Qualidade do Ar (QUALAR)

SISTEMA DE INFORMAÇÕES DA QUALIDADE DO AR		V 3.83
ESTAÇÃO PARÂMETRO ENTRADA DE DADOS CONSULTAS RELATÓRIOS SAIR	<p style="text-align: right;">Guilherme Costa Santos</p> <h3>Relatórios - Mensal Dados Horários</h3> <p>MENSAL DADOS HORÁRIOS</p> <p>UGRHI: <input type="text" value="TODOS"/></p> <p>Estação: <input type="text" value="TODOS"/></p> <p>Parâmetro: <input type="text" value="O3 (Ozônio)"/></p> <p>Mês/Ano Inicial*: <input type="text" value="12/2017"/> Mês/Ano Final*: <input type="text" value="01/2023"/></p> <p style="text-align: right;"><input type="button" value="Gerar"/></p>	

Fonte: Autor.

No processo de filtragem, os filtros “UGRHI” e “Estação” possibilitaram limitar a busca de dados para apenas alguma região hidrográfica ou estação específica de interesse, enquanto o filtro “Parâmetro” limitou os relatórios para o poluente deste estudo. Todos os dados de concentrações horárias dos relatórios gerados foram organizados em planilhas *Excel* (.xlsx) individualizadas para cada estação, visando o seguimento da pesquisa.

3.3 Cálculo do índice AOT40

A partir dos relatórios das estações da Cetesb sobre qualidade do ar obtidos no QUALAR, realizou-se uma tabulação de dados de concentração horária de ozônio para definir critérios de exclusão de estações e realizar o cálculo do índice AOT40.

O cálculo do índice AOT40 consiste em um simples somatório dos dados de concentrações horárias de ozônio de um intervalo de tempo (dia, semana, mês, trimestre, ano etc.), sendo obtido por meio da equação 35 (Agathokleous *et al.*, 2022; Cetesb, 2016; Jakovljević *et al.*, 2021).

$$AOT40 = \sum_{i=TI}^{TF} ([O_3] - 78,4 \frac{\mu g O_3}{m^3} \cdot h), \text{ para } [O_3] > 78,4 \frac{\mu g O_3}{m^3} \cdot h \quad (35)$$

onde: TI é o tempo de início, TF o tempo final de um intervalo de tempo analisado e $[O_3]$ é a concentração horária de ozônio que excede $78,4 \mu g/m^3 \cdot h$. Concentrações horárias de ozônio que não excedem ao valor de $78,4 \mu g/m^3 \cdot h$ não contribuem para o índice, logo não são consideradas no somatório.

Nesse estudo, estabeleceu-se para todas as estações o cálculo de AOT40 trimestral, considerando dois critérios para o conjunto de dados, conforme Cetesb (2016).

Critério I: Para o trimestre em análise, deverão existir pelo menos 70% dos dados horários de concentração de ozônio;

Critério II: O período considerado para os cálculos será compreendido das 08h00 às 20h00.

A ocorrência de dados faltantes é uma situação que pode acontecer em estações de monitoramento de poluentes atmosféricos. Assim, com o atendimento dos critérios acima, os valores de AOT40 trimestrais estimados foram obtidos após a aplicação do fator de correção, conforme equação 36.

$$AOT40 \text{ (estimado)} = AOT40 \cdot \frac{NTHP}{NHM} \quad (36)$$

onde: AOT40 é o valor da AOT de um determinado trimestre, NTHP é o número total de horas possíveis de medição de ozônio no intervalo de tempo analisado (Critério II) em um trimestre e NHM é o número total de horas medidas no intervalo de tempo (Critério II) analisado em um trimestre.

O cálculo das AOT40 trimestrais foi efetuado para todos os trimestres possíveis (Quadro 6) entre os anos de 2018 e 2022, utilizando a ferramenta *Excel* para as 52 estações. Além disso, os dados mensais de dezembro de 2017 e janeiro de 2023 também foram incorporados na análise para estimar o primeiro trimestre de 2018 e o último trimestre de 2022.

Quadro 6 – Trimestres possíveis de se estimar o índice AOT40 em um ano

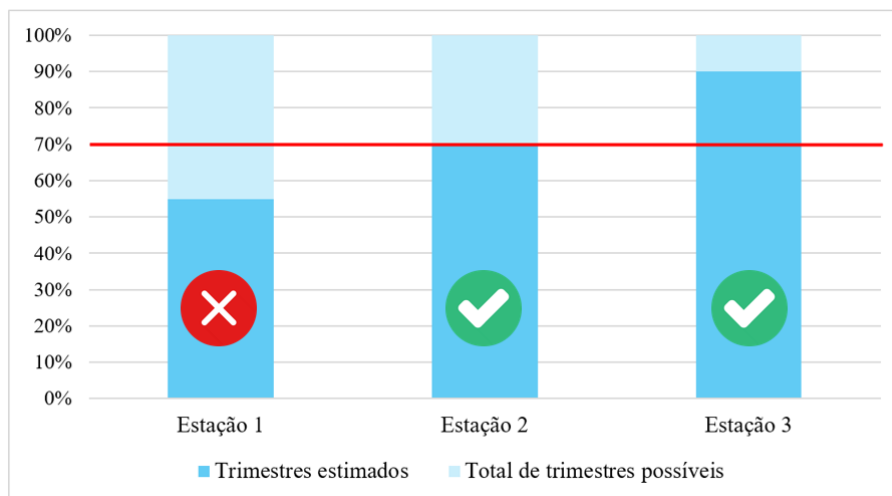
Trimestres possíveis
Dezembro*–janeiro–fevereiro
janeiro–fevereiro–março
fevereiro–março–abril
março–abril–maio
abril–maio–junho
maio–junho–julho
junho–julho–agosto
julho–agosto–setembro
agosto–setembro–outubro
setembro–outubro–novembro
outubro–novembro–dezembro
novembro–dezembro–janeiro**

Fonte: Autor.

Legenda: * Considera-se dezembro do ano anterior; ** considera-se janeiro do ano posterior.

Com o cálculo da AOT40 trimestral, foram construídas séries temporais de AOT40 trimestral para cada estação, e estabeleceu-se um critério de exclusão de estações baseado na quantidade de trimestres em que foi possível estimar o índice. As estações que apresentaram pelo menos 70% do total de trimestres (42 de 60 trimestres) com o índice estimado foram consideradas aptas para continuidade do estudo; as estações com menos de 70% dos trimestres estimados foram excluídas (Figura 16).

Figura 16 – Exemplificação da seleção de estações aptas e inaptas para o estudo



Fonte: Autor.

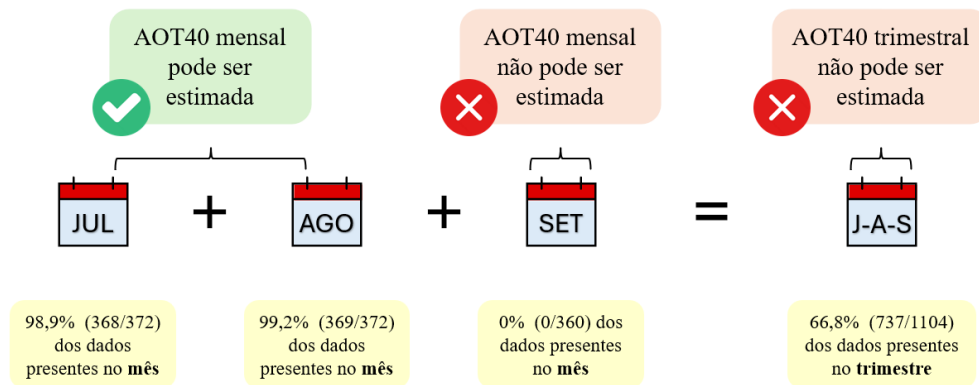
A adoção do critério se fez com intuito de selecionar apenas estações com um número considerável de informações (70% de trimestres estimados), visando à imputação de dados para uma análise de agrupamentos posterior.

3.3.1 Imputação de dados de AOT40

Observou-se a presença de dados faltantes ou corrompidos na Rede de Monitoramento da Cetesb. Para o cálculo do índice AOT40 trimestral, foi considerado aceitável a ausência de até 30% dos dados de concentração horária de ozônio troposférico, conforme critérios previamente estabelecidos. No entanto, mesmo seguindo esses critérios, ocorreu impossibilidade de estimativa da AOT40 trimestral em algumas estações, tornando necessário a imputação de dados para a construção de séries temporais completas de AOT40 trimestral em todas as estações que tal situação foi observada.

A imputação de dados para uma estação poderia ser realizada a partir da série temporal de AOT40 trimestrais estimados. Entretanto, dentro de um trimestre onde não foi possível estimar a AOT40 trimestral, existe a possibilidade de ter meses completos de dados reais que seriam desconsiderados e substituídos por valores imputados (Figura 17). Nunes (2007) destaca que a imputação de dados apresenta incertezas, uma vez que os dados imputados não são reais. Portanto, “perder” dados reais se torna desvantajoso para as análises.

Figura 17 – Exemplificação da estimativa de AOT40 mensal e trimestral



Fonte: Autor.

Para isso adotou-se a redução da escala temporal do índice AOT40 como alternativa para o processo de imputação de dados. Em cada estação, a AOT40 foi estimada mensalmente para os 62 meses possíveis (dez./2017 até jan./2023), considerando a existência de no mínimo 70% dos dados de concentração horária de O₃ para o período das 08h00 às 20h00 no mês de análise, aplicando, quando necessário, o fator de correção. Meses em que não foram possíveis as estimativas, foram tratados como dados faltantes, passíveis de imputação.

Para cada estação, foram tabulados os dados de AOT40 mensal estimado em função do mês, gerando uma série temporal com lacunas onde a estimativa da AOT40 mensal não foi possível.

Com a construção das séries temporais, definiu-se o uso das técnicas de “Suavização de Kalman (Filtro de Kalman) por Modelo Autorregressivo Integrado de Médias Móveis (ARIMA)” e “Suavização de Kalman com Decomposição Sazonal” para a imputação de dados de AOT40 mensal. Conforme Moritz e Bartz-Beielstein (2017), ambas as técnicas demonstram bom desempenho para a imputação de dados em séries temporais.

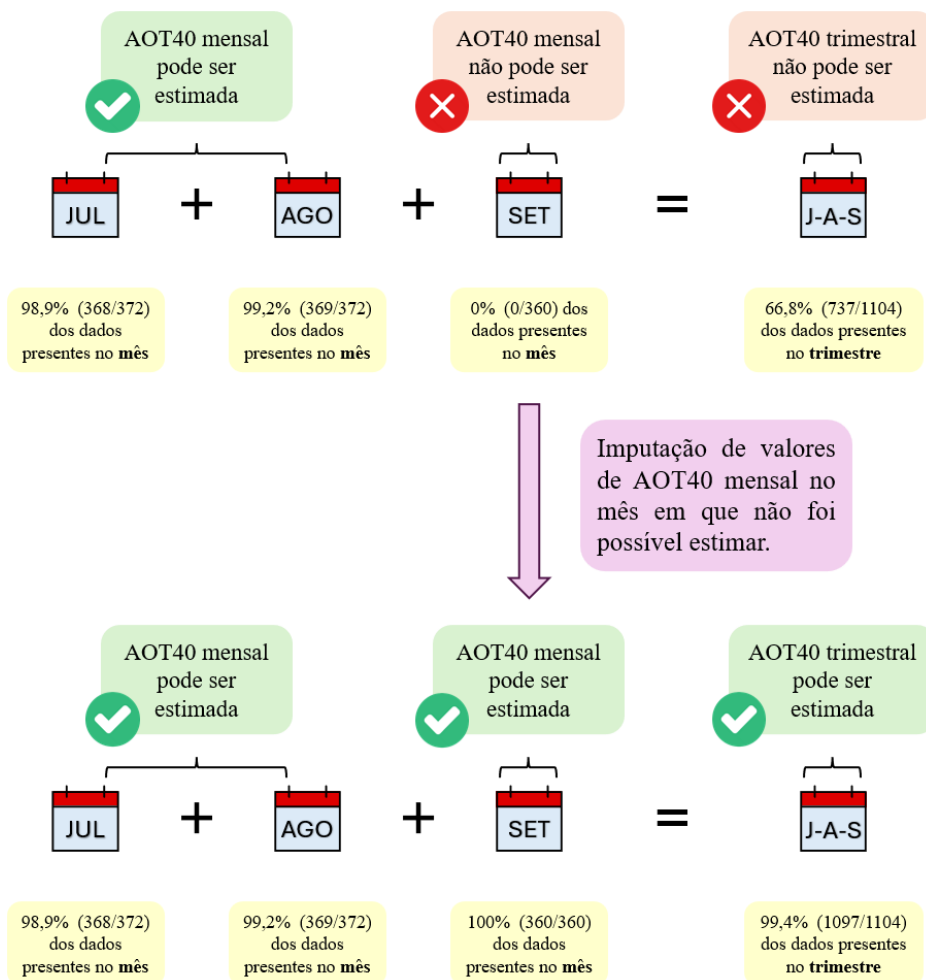
Para realizar a imputação de dados nas séries temporais, foi construído um *script* programável que foi executado no software *RStudio*. O *script* completo, apresentado no Apêndice A, foi executado individualmente para cada estação com dados faltantes em suas respectivas séries temporais.

A primeira etapa para a imputação foi requisitar os pacotes “*imputeTS*”, “*forecast*” e “*readxl*” no *RStudio*, garantindo, dessa forma, a execução das demais etapas. Com os pacotes carregados, realizou-se a importação dos dados e aplicou-se uma função para transformá-los em uma série temporal. A transformação dos dados em uma série temporal possibilitou a imputação de dados utilizando a técnica de Suavização de Kalman, especificando que o modelo de estado de espaços no qual a suavização seria executada fosse o ARIMA.

Na impossibilidade de estimar valores a ser imputados pela técnica anterior, aplicou-se a técnica de imputação a partir de decomposição sazonal, conforme apresentado por Cleveland *et al.* (1990). A técnica consistiu em decompor uma série temporal em componentes de sazonalidade, tendência e resíduo. Com isso, realizou-se a imputação através da suavização de Kalman na série sazonalmente ajustada, adicionando-a novamente à componente de sazonalidade para obter-se os valores de imputação. Estações que eventualmente apresentassem impossibilidade de estimar valores a serem imputados pelas duas técnicas seriam excluídas da análise.

Com o cálculo dos valores faltantes de AOT40 mensal, realizou-se a imputação na série temporal. A imputação dos dados de AOT40 mensal ocorreu apenas nos meses constituintes de um trimestre onde não foi possível estimar a AOT40 trimestral (Figura 18).

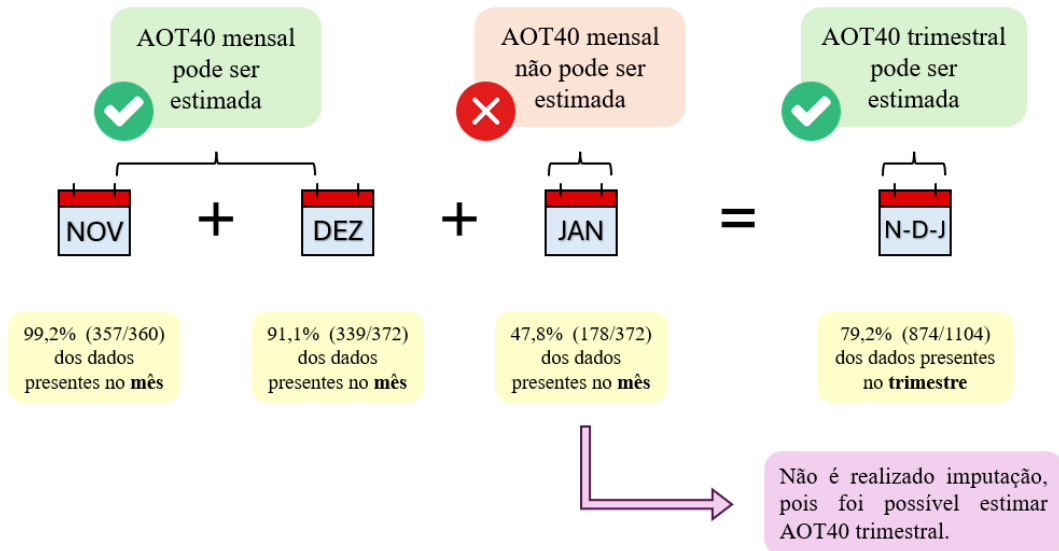
Figura 18 – Exemplo de imputação de dados para recálculo da AOT40 trimestral referente ao trimestre de julho a setembro



Fonte: Autor.

Meses em que a AOT40 mensal não pôde ser estimada, mas constituía um trimestre cuja AOT40 trimestral pôde ser estimada, não tiveram dados imputados, permanecendo os originais (Figura 19). Logo, destaca-se que nem todos os valores imputáveis dos gráficos no Apêndice D foram utilizados.

Figura 19 – Exemplo de mês em que não foi aplicado a imputação de dados



Fonte: Autor.

A avaliação da imputação de dados se deu através da aplicação de um teste de médias para duas amostras independentes. O teste utilizado foi o teste t de Student, a um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), considerando a hipótese nula (Equação 37) e a hipótese alternativa (Equação 38).

$$H_0: \mu_{\text{PRÉ-IMPUTAÇÃO}} = \mu_{\text{PÓS-IMPUTAÇÃO}} \quad (37)$$

$$H_1: \mu_{\text{PRÉ-IMPUTAÇÃO}} \neq \mu_{\text{PÓS-IMPUTAÇÃO}} \quad (38)$$

onde: $\mu_{\text{PRÉ-IMPUTAÇÃO}}$ é a média da série temporal de uma estação antes da imputação de dados e $\mu_{\text{PÓS-IMPUTAÇÃO}}$ é a média da série temporal de uma estação após a imputação de dados gerada na ferramenta *RStudio*. A inferência estatística se deu pela avaliação do p-valor, sendo aceita a hipótese nula quando este foi maior que 0,05.

De forma prévia a execução do teste de médias, realizou-se um teste de variâncias por meio do teste F, com intuito de verificar se as variâncias de um conjunto de dados pré e pós-imputação eram significativamente diferentes. O teste F foi aplicado a um nível de

significância de 5% ($\alpha = 0,05$), considerando a hipótese nula (Equação 39) e a hipótese alternativa (Equação 40).

$$H_0: \sigma^2_{\text{PRÉ-IMPUTAÇÃO}} = \sigma^2_{\text{PÓS-IMPUTAÇÃO}} \quad (39)$$

$$H_1: \sigma^2_{\text{PRÉ-IMPUTAÇÃO}} \neq \sigma^2_{\text{PÓS-IMPUTAÇÃO}} \quad (40)$$

onde: $\sigma^2_{\text{PRÉ-IMPUTAÇÃO}}$ é a variância da série temporal de uma estação antes da imputação de dados e $\sigma^2_{\text{PÓS-IMPUTAÇÃO}}$ é a média da série temporal de uma estação após a imputação de dados. A inferência estatística se deu pela avaliação do p-valor, sendo aceita a hipótese nula quando este foi maior que 0,05.

Com a verificação se há ou não diferença significativa entre as médias de séries antes e após imputação, a AOT40 trimestral foi recalculada para gerar séries temporais completas.

É importante destacar que a aplicação das técnicas descritas para a imputação de séries do índice AOT40 pode representar uma abordagem inovadora na literatura, pois não foram identificadas pesquisas que tenham utilizado essas técnicas especificamente para esse índice.

3.4 Análise de agrupamentos

Concluída a imputação, as planilhas de séries temporais completas de AOT40 trimestral foram consolidadas em uma única planilha *Excel* para realizar uma análise de agrupamentos com o propósito de categorizar as estações.

Para conduzir a análise de agrupamentos, foi desenvolvido um *script* programável executado no software *RStudio*. O *script* completo, apresentado no Apêndice B, foi executado com o conjunto de dados contendo séries temporais completas de 50 estações.

A primeira etapa consistiu em importar as informações para o software e padronizar os dados, de forma a minimizar possíveis efeitos de escala que poderiam vir a afetar os resultados.

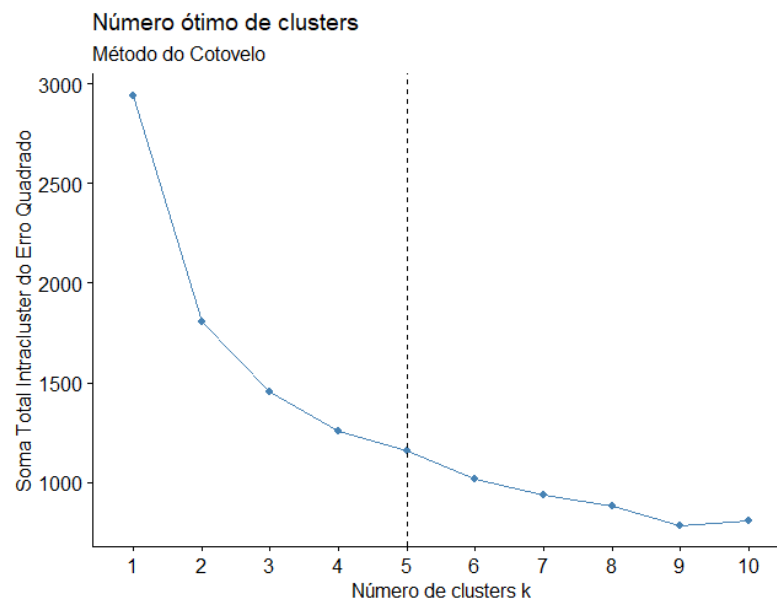
Para o agrupamento das estações, optou-se por um método de agrupamento não-hierárquico utilizando o algoritmo *k-means*. O método busca que a variação intracluster seja minimizada pela soma total da distância dos elementos em relação aos centros dos clusters aos quais foram atribuídos. A medida de dissimilaridade comumente utilizada é a distância euclidiana (Boleti *et al.*, 2020; Flynt; Dean, 2016; Kassambara, 2017; Lyapina; Schultz; Hense, 2016), escolhida também neste estudo. A minimização da variação intracluster (SQD) e, consequentemente, a qualidade do agrupamento é dado pela equação 41.

$$SQD = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_k} E_{\text{dist}}(c_i, x_{ij})^2 \quad (41)$$

onde: k é o número de clusters, n_k é o número de observações nos k -ésimo clusters, E_{dist} é a distância euclidiana, c_i é o número de objetos no i -ésimo cluster e x_{ij} é o j -ésimo objeto no i -ésimo cluster.

Ao executar o algoritmo *k-means*, é necessário ter conhecimento antecipado do número de clusters a serem gerados, embora, geralmente, essa informação seja desconhecida inicialmente (Sinaga; Yang, 2020). Portanto, para determinar o número de clusters a ser gerado, optou-se pelo método do cotovelo⁷ (método *elbow*). A partir do cálculo da soma total intracluster do erro quadrado, foi elaborado o gráfico dessa variável em relação ao número de clusters, conforme apresentado na figura 20.

Figura 20 – Determinação do número de clusters pelo método do cotovelo



Fonte: Autor.

⁷ O método consiste em plotar a soma dos erros quadrados intracluster em função do número de clusters. Os primeiros clusters contribuirão significativamente para ganho de variância e informação, mas eventualmente o ganho de informação diminuirá, resultando em uma mudança angular no gráfico, gerando um “cotovelo”. O número ideal de clusters é determinado a partir desse ponto. No entanto, a aplicação da técnica nem sempre é possível sem alguma ambiguidade (Nanjundan *et al.*, 2019).

A partir do esboço gráfico, observou-se uma estabilização da soma total intracluster do erro quadrado em torno de 4 e 5 clusters, sendo decidido realizar uma análise comparativa dos agrupamentos considerando tais números de clusters. Esta escolha se deve à possibilidade de ambiguidade na determinação do número ideal de clusters. A análise revelou que o agrupamento com 5 clusters proporcionou os resultados mais favoráveis, considerando não apenas os valores do índice utilizado no agrupamento, mas também aspectos geoespaciais relevantes das estações de monitoramento.

Com o número de clusters definido, o algoritmo *k-means* foi executado considerando 20 iterações para a constituição dos objetos nos grupos e 50 partições aleatórias, o que possibilitou a construção de 5 clusters.

A análise de agrupamentos é um método de estatística multivariada, onde a análise de dados é não supervisionada e não inferencial, ou seja, não há conhecimento inicial para julgar se os clusters formados são adequados ou não (Rosa, 2019). Por conta disso, utilizou-se a razão da soma dos quadrados intercluster e intracluster (Q) para avaliar a qualidade dos clusters, conforme:

$$Q(\%) = \left(\frac{SQ_{INTER}}{(SQ_{INTRA} + SQ_{INTER})} \right) * 100 \quad (42)$$

onde: SQ_{INTRA} é a soma dos quadrados intracluster total e SQ_{INTER} é a soma dos quadrados intercluster. Quanto menor for o valor da soma de quadrados intracluster, ou seja, quanto mais denso forem os clusters formados, mais próximo de 100% será a razão Q e, conseqüentemente, melhor será o agrupamento.

No agrupamento não-hierárquico, não é gerada uma figura para visualização do agrupamento realizado, diferente do agrupamento hierárquico, onde é possível construir um dendrograma possibilitando sua visualização.

A visualização dos agrupamentos em uma projeção bidimensional ou tridimensional, no caso da AOT40 trimestral, é impossibilitada pela quantidade considerável de variáveis (60). Dessa forma, utilizou-se do artifício de Análise de Componentes Principais (ACP) reduzindo o número de variáveis para duas novas variáveis, conforme apresentado por Kassambara (2017).

3.5 Análises e interpretações gerais

As análises e interpretações foram realizadas para os clusters de forma individualizada. A primeira avaliação consistiu em determinar um resumo estatístico básico para cada cluster, determinando a média ($\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$) e desvio padrão ($\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$).

Utilizando a ferramenta *QGis 3.28.11*, foram criados mapas para visualização da localização das estações agrupadas. Os mapas incluíram camadas vetoriais das unidades vocacionais do estado de São Paulo (agropecuária, conservação, indústria e industrialização) com o objetivo de caracterizar os clusters gerados em função das atividades prioritárias. As unidades vocacionais são as mesmas apresentadas em Cetesb (2016).

Para cada cluster, a variação anual da AOT40 trimestral por estação de monitoramento foi analisada e interpretada, comparando-a ao Valor de Referência para Proteção da Produtividade Agrícola (VRPP) de $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ e ao Valor de Referência para Proteção Florestal (VRPF) de $9800 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$. Essa análise verificou a quantidade de ultrapassagens no período de estudo, elucidando possíveis causas com base em estudos anteriores e informações meteorológicas (direção do vento) disponíveis no QUALAR. Destaca-se que não há um Valor de Referência para Proteção Florestal no Brasil, dessa forma, as inferências apresentadas nessa pesquisa consideram o padrão europeu apresentado pela Diretiva Europeia 2008/50/EC, porém entende-se que a vegetação florestal brasileira pode apresentar suscetibilidade diferente frente à exposição ao ozônio troposférico.

Para todas as estações, determinou-se a média dos valores máximos de AOT40 trimestral ao longo de cinco anos (2018–2022). Essa média foi calculada usando os valores máximos observados em cada ano de interesse. A interpretação desses valores médios foi baseada na Diretiva Europeia 2008/50/EC, que estabelece metas progressivas para o valor médio dos últimos 5 anos de AOT40, com uma meta a longo prazo de $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ como limite padrão, utilizado para efeito de comparação. Mesmo não sendo abordado pela diretiva, também se fez a comparação da média de 5 anos em termos do valor do VRPP.

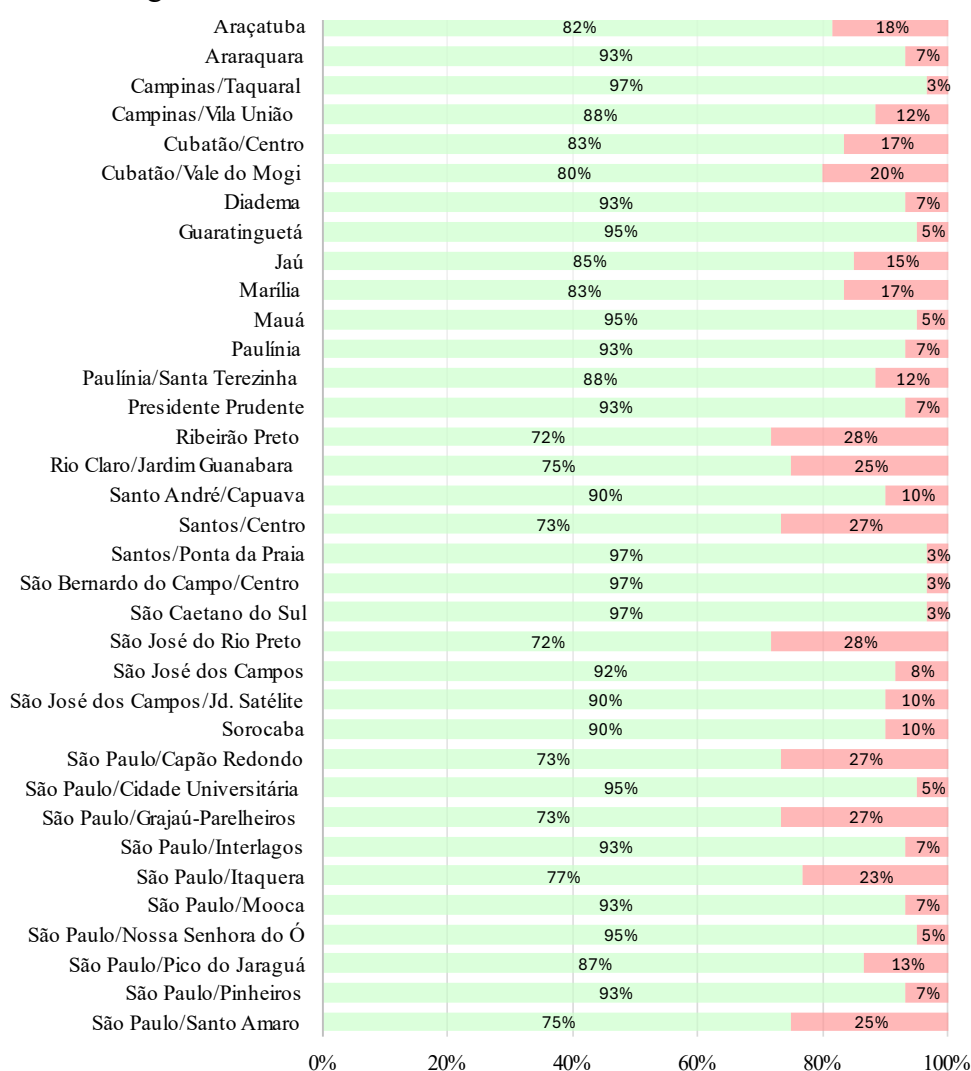
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Imputação de dados de AOT40 mensal

A partir dos dados obtidos pelo Sistema de Informações de Qualidade do Ar (QUALAR) e aplicação metodológica de seleção de estações conforme seção “3.3. Cálculo do índice AOT40”, 50 estações foram selecionadas como aptas (das 52 iniciais) visto que foi possível estimar a AOT40 trimestral em pelo menos 70% dos trimestres possíveis no período de análise para cada estação. As estações de monitoramento de Jacareí (UGRHI 2) e de São Sebastião (UGRHI 3) não foram utilizadas no estudo.

Dentre as 50 estações, pelo menos 36 apresentaram trimestres em que não foi possível estimar a AOT40. O resumo quantitativo dessas estimativas é apresentado na figura 21.

Figura 21 – Resumo das estimativas de AOT40 trimestral



Fonte: Autor.

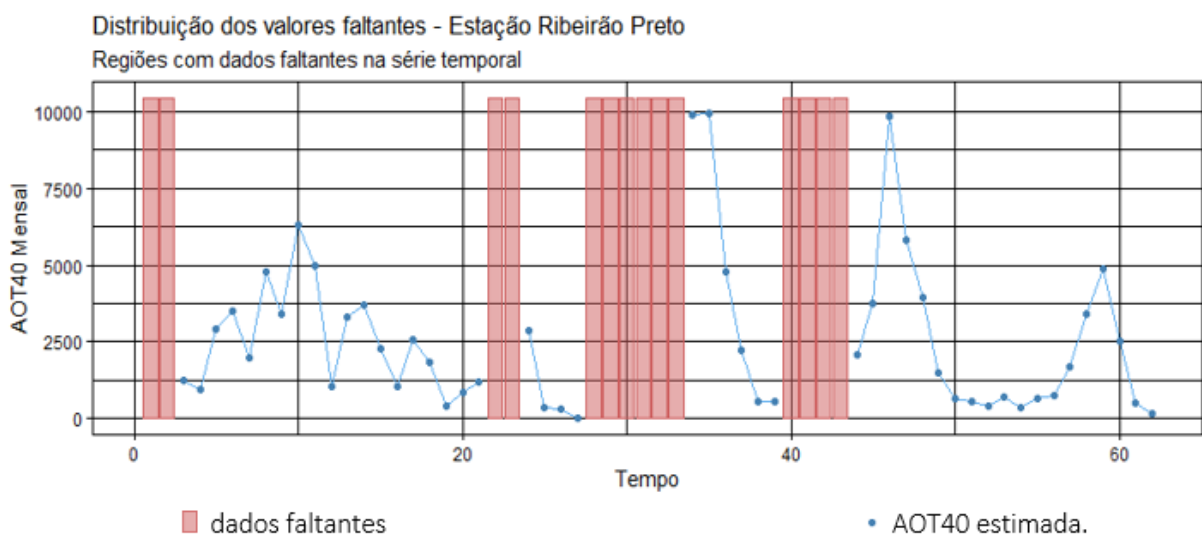
A presença de falhas e dados ausentes no monitoramento da concentração de ozônio nas estações do estado de São Paulo é uma questão recorrente em qualquer estação de controle de qualidade do ar, independentemente da variável em estudo. Segundo Davison e Hemphill (1967) e Schultz *et al.* (2017), a ausência de dados em séries temporais de ozônio geralmente está associada a problemas no funcionamento do sensor, falta de manutenção, questões na transferência de dados, erros humanos, entre outros.

A AOT40 é uma métrica de avaliação da exposição da vegetação, calculada ao longo de um período que pode variar. Contudo, na literatura, já está consolidado um valor de referência para a escala trimestral. De acordo com Betancourt *et al.* (2023), as métricas de ozônio para qualidade do ar geralmente representam um agregado de dados horários em escalas mais amplas. Portanto, a presença frequente de falhas diárias pode comprometer a análise adequada de métricas baseadas em escalas anuais, por exemplo.

Neste estudo, foi estabelecido um limite de 30% de dados horários ausentes do total no período analisado para aplicar a AOT40, assim, a ultrapassagem desse limite podia comprometer sua confiabilidade e impactar a imputação de dados.

As 36 estações com algum valor de AOT40 trimestral não estimada foram submetidas a um processo de imputação. Contudo, esse processo reduziu a escala de análise de AOT40 trimestral para AOT40 mensal. A figura 22 mostra uma série temporal de AOT40 mensal com falhas a serem preenchidas no processo de imputação.

Figura 22 – Exemplo de dados faltantes em uma série temporal de AOT40 mensal

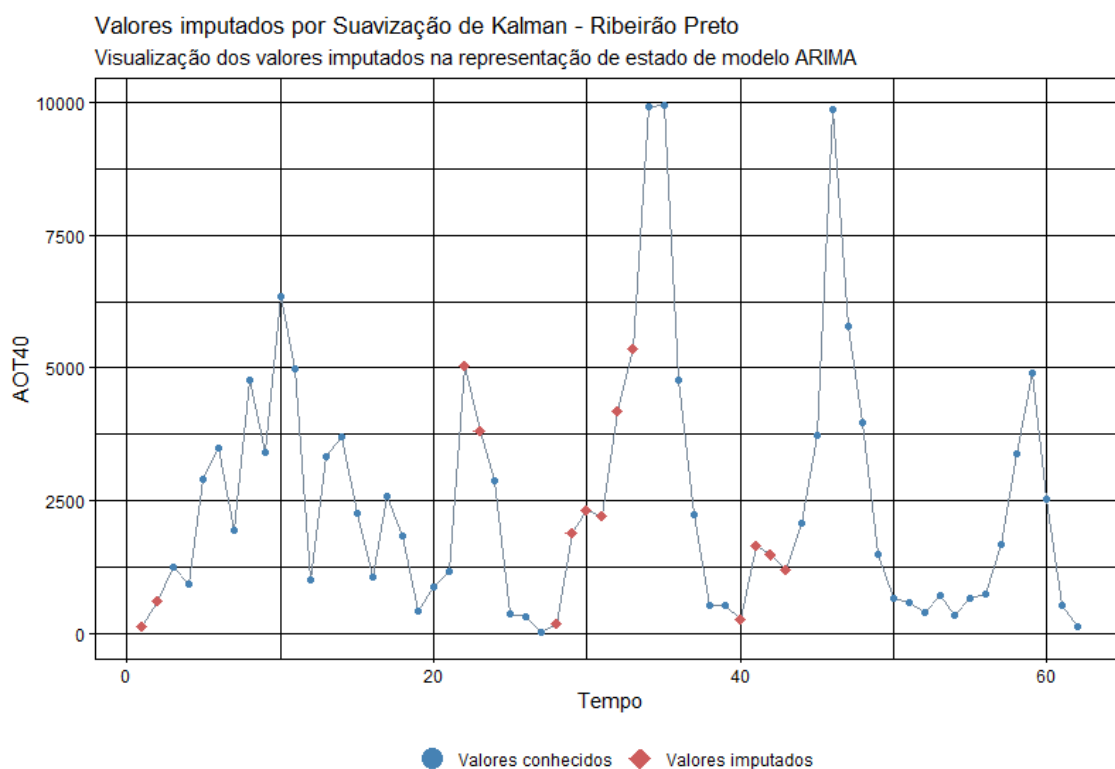


Fonte: Autor.

Os gráficos de séries temporais com dados faltantes em cada uma das 36 estações elegíveis para o processo de imputação estão disponíveis no Apêndice C.

Após a aplicação das técnicas de imputação de dados, foram estimados valores de AOT40 mensal, os quais foram imputados, permitindo uma reestimativa da AOT40 trimestral. Posteriormente ao processo de imputação, foi possível visualizar graficamente a evolução mensal da AOT40 durante o período de estudo, como exemplificado na figura 23.

Figura 23 – Série temporal de AOT40 mensal estimada com dados imputados



Fonte: Autor.

Os gráficos da AOT40 mensal, resultantes do processo de imputação de dados nas 36 estações, podem ser encontrados no Apêndice D.

A tabela 2 apresenta um resumo estatístico com valores de média, desvio padrão amostral e p-valor do teste de *t* Student para comparação de médias para as séries temporais de AOT40 mensal estimada antes e após o processo de imputação de dados para cada estação.

Tabela 2 – Sumário estatístico das estações antes e após a imputação de dados

Estação	Pré-imputação ($\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$)		Pós-imputação ($\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$)		p-valor*
	Média	Desvio	Média	Desvio	
Americana ¹	3 727,92	2 483,37	3 769,81	2 411,27	0,93
Araçatuba	946,49	1 519,75	997,43	1 515,52	0,86
Araraquara	2 542,74	2 477,73	2 477,54	2 392,43	0,89
Campinas/Taquaral ¹	3 115,15	2 400,31	3 190,43	2 483,00	0,87
Campinas/Vila União ¹	999,45	859,68	989,12	827,19	0,95
Cubatão/Centro ¹	788,62	722,39	712,03	687,32	0,56
Cubatão/Vale do Mogi ¹	167,87	230,71	176,01	216,82	0,85
Diadema ¹	1 882,72	1 448,05	1 863,44	1 422,38	0,94
Guaratinguetá ¹	807,74	928,66	794,12	897,31	0,94
Jau ²	963,43	1 661,70	908,74	1 566,35	0,86
Marília ¹	1 345,09	1 904,41	1 200,39	1 795,85	0,68
Mauá ¹	1 180,63	1 237,14	1 151,56	1 244,82	0,9
Paulínia ¹	2 213,44	1 866,82	2 319,98	1 854,00	0,76
Paulínia/Sta. Terezinha ¹	2 551,42	2 177,82	2 423,81	2 077,47	0,75
Presidente Prudente ¹	963,39	1 540,82	1 013,66	1 554,59	0,86
Ribeirão Preto ¹	2 586,65	2 520,04	2 492,02	2 365,21	0,84
Rio Claro/Jd. Guanabara ¹	2 107,03	2 143,74	2 032,02	1 950,42	0,85
Santos/Centro ¹	276,85	335,29	255,43	304,37	0,73
Santos/Ponta da Praia ¹	151,40	204,72	147,75	202,46	0,92
Santo André/Capuava ²	1 640,77	1 367,21	1 668,88	1 357,78	0,91
São Bernardo do Campo/Centro ¹	2 387,77	1 471,15	2 386,59	1 438,72	1
São Caetano do Sul ¹	2 007,41	1 565,66	2 036,92	1 554,36	0,92
São José do Rio Preto ¹	1 087,42	1 669,68	1 412,22	1 901,10	0,36
São José dos Campos ²	990,53	888,25	1 066,91	870,56	0,64
São José dos Campos/Jd. Satélite ¹	1 349,00	1 249,95	1 363,45	1 203,36	0,95
Sorocaba ¹	792,09	701,34	850,16	719,23	0,66
São Paulo/Capão Redondo ¹	1 735,52	1 368,98	1 652,65	1 270,36	0,74
São Paulo/Cidade Universitária ¹	3 286,56	2 461,08	3 410,99	2 399,05	0,78
São Paulo/Grajaú-Parelheiros ¹	1 100,24	920,00	1 064,83	835,77	0,83
São Paulo/Interlagos ¹	2 311,79	1 506,68	2 293,24	1 449,55	0,95
São Paulo/Itaquera ²	2 997,54	2 319,66	3 028,46	2 119,60	0,94
São Paulo/Mooça ¹	2 147,91	1 621,93	2 084,15	1 575,26	0,55
São Paulo/Nossa Senhora do Ó ¹	2 025,28	1 526,71	1 924,06	1 506,87	0,72
São Paulo/Pico do Jaraguá ¹	3 688,73	2 872,12	3 662,71	2 792,99	0,96
São Paulo/Pinheiros ²	1 363,57	1 234,48	1 333,65	1 194,61	0,89
São Paulo/Santo Amaro ²	1 446,17	1 130,13	1 556,00	1 014,12	0,6

Fonte: Autor.

Legenda: ¹ Imputação realizada com a técnica de Suavização de Kalman – Modelo ARIMA; ² Imputação realizada com a técnica de Decomposição Sazonal por algoritmo de suavização de Kalman; * Valores de p-valor > 0,05 indicam aceite da hipótese nula e conclui-se com 95% de confiança que a média dos dados de uma estação antes da imputação não difere significativamente da média dos dados após a imputação.

Ao observar a tabela 2, observa-se que a maioria das estações apresentou valores de desvio padrão na série pós-imputação inferiores aos das séries pré-imputação. Em termos gerais, observa-se que uma série temporal com dados faltantes e uma série temporal completa

pós-imputação podem exibir valores diferentes para medidas de tendência central (média) e dispersão (desvio padrão), porém, não necessariamente essas diferenças sejam significativas em termos estatísticos. Gualán, Saquicela e Tran-Than (2018) destacam que a integridade dos dados é de extrema importância, pois mesmo a ausência de uma pequena quantidade de dados pode causar impedimento e/ou variação no cálculo de estatística básica.

Embora a métrica AOT40 pudesse ser analisada apenas nos períodos em que fosse estimada, a complexidade das análises estatísticas (análise de agrupamentos) exigiu o processo de imputação. Rodrigues (2019) explicita que os métodos de agrupamento clássicos exigem que todos os dados matriciais estejam presentes, visto sua importância no cálculo de distâncias que é uma das etapas da análise de agrupamentos. Assim, a etapa de imputação foi fundamental para construir séries temporais completas, viabilizando a realização da análise de agrupamentos.

Pelo teste estatístico *t* de Student, fez-se a determinação do p-valor para verificar a igualdade das médias dos dados pré e pós-imputação. Observou-se que a média dos dados pré-imputação de todas as estações não apresentavam diferenças significativas quando comparadas as médias dos dados pós-imputação. Tal conclusão é um indicativo de que o processo de imputação possa ter sido adequado. Destaca-se também que a variância dos conjuntos de dados pré-imputação e pós-imputação também não apresentaram diferenças significativas nas estações. O Apêndice E apresenta os valores (p-valor) do teste F e sua inferência para cada uma das estações na avaliação das variâncias.

Internacionalmente, diversos estudos comparativos de metodologias para a imputação de dados de séries temporais de poluentes atmosféricos podem ser encontrados (García *et al.*, 2022; Huang, 2023; Peña, Ortega e Orellana, 2019; Saeipourdizaj, Sarbakhsh e Gholampour, 2021; Sayeed *et al.*, 2022; Sukatis *et al.*, 2019; Wijesekara e Liyanage, 2023). Nesses estudos não são estabelecidos parâmetros para o sucesso da imputação, ficando restritos a comparação de metodologias com base no erro quadrado médio dos métodos de imputação, buscando aquelas que melhor se adequem a distintos conjuntos de dados.

4.2 Análise de agrupamento e AOT40 trimestral

A aplicação do algoritmo *k-means* possibilitou agrupar as estações de monitoramento de ozônio de São Paulo usando a AOT40 trimestral como variável. As estações foram agrupadas em 4 clusters (Apêndice F) e 5 clusters (Quadro 7). Após a aplicação do algoritmo de agrupamento, a qualidade dos grupos foi avaliada por meio da razão entre a soma dos quadrados

intracluster e a soma dos quadrados total (intracluster + intercluster), conforme equação 42. Os grupos também foram avaliados qualitativamente, isto é, considerando características locais quanto ao tipo de fontes emissoras presentes próximas e tipo de uso e ocupação do solo, baseado em informações bibliográficas.

Pela razão da soma de quadrados e pelo melhor agrupamento em aspectos físicos e qualitativos (uso e ocupação do solo, valores do índice AOT40, localização da estação etc.), optou-se por dar seguimento ao estudo considerando 5 clusters.

Quadro 7 – Estações de monitoramento pelos 5 grupos formados

Cluster 1	Araraquara (3) Limeira (17) Paulínia (20) Paulínia/Santa Terezinha (21)	Piracicaba (22) Ribeirão Preto (24) Rio Claro/Jardim Guanabara (25) São Paulo/Santana (46)
Cluster 2	Americana (1) Campinas/Taquaral (5) Jundiaí (16) São Paulo/Cidade Universitária/USP (35)	São Paulo/Ibirapuera (37) São Paulo/Itaquera (40) São Paulo/Pico do Jaraguá (44)
Cluster 3	Araçatuba (2) Bauru (4) Catanduva (8) Jaú (15) Marília (18)	Presidente Prudente (23) São José do Rio Preto (31) São José dos Campos/Jardim Satélite (33) Tatuí (49) Taubaté (50)
Cluster 4	Carapicuíba (7) Diadema (11) Guarulhos/Paço Municipal (13) Guarulhos/Pimentas (14) Mauá (19) Santo André/Capuava (26) São Bernardo do Campo/Centro (29) São Caetano do Sul (30)	São Paulo/Capão Redondo (34) São Paulo/Interlagos (38) São Paulo/Itaim Paulista (39) São Paulo/Mooça (41) São Paulo/Nossa Senhora do Ó (42) São Paulo/Parque Dom Pedro II (43) São Paulo/Santo Amaro (47)
Cluster 5	Campinas/Vila União (6) Cubatão/Centro (9) Cubatão/Vale do Mogi (10) Guaratinguetá (12) Santos/Centro (27)	Santos/Ponta da Praia (28) São José dos Campos (32) São Paulo/Grajaú-Parelheiros (36) São Paulo/Pinheiros (45) Sorocaba (48)

Fonte: Autor.

Legenda: Nesse estudo, os números em parênteses são utilizados para identificação numérica da estação.

O sumário da soma dos quadrados da análise de agrupamentos considerando 5 grupos (clusters) está apresentado na tabela 3.

Tabela 3 – Soma de quadrados intracluster e intercluster

Soma de quadrado	Valor
Intracluster – Cluster 1	264,13
Intracluster – Cluster 2	278,42
Intracluster – Cluster 3	127,01
Intracluster – Cluster 4	306,96
Intracluster – Cluster 5	138,74
Intracluster total	1 115,26
Intercluster	1825
<i>Soma de quadro intracluster/Soma de quadrados total</i>	62,1%

Fonte: Autor.

Conforme Kassambara (2017), a proposta de uma análise de agrupamentos pelo algoritmo *k-means* é minimizar a variação intracluster e maximizar a variação intercluster. Ao realizar a análise considerando 4 clusters (Apêndice F), observou-se que a média das distâncias intracluster era 7,04, enquanto a intercluster era 11,5 e a razão da soma de quadrados era igual a 57,7%. Em contraste, na análise de agrupamentos considerando 5 grupos, obteve-se que a média das distâncias intracluster era de 6,7, enquanto a intercluster era 11,06 e a razão da soma de quadrados era igual a 62,1%.

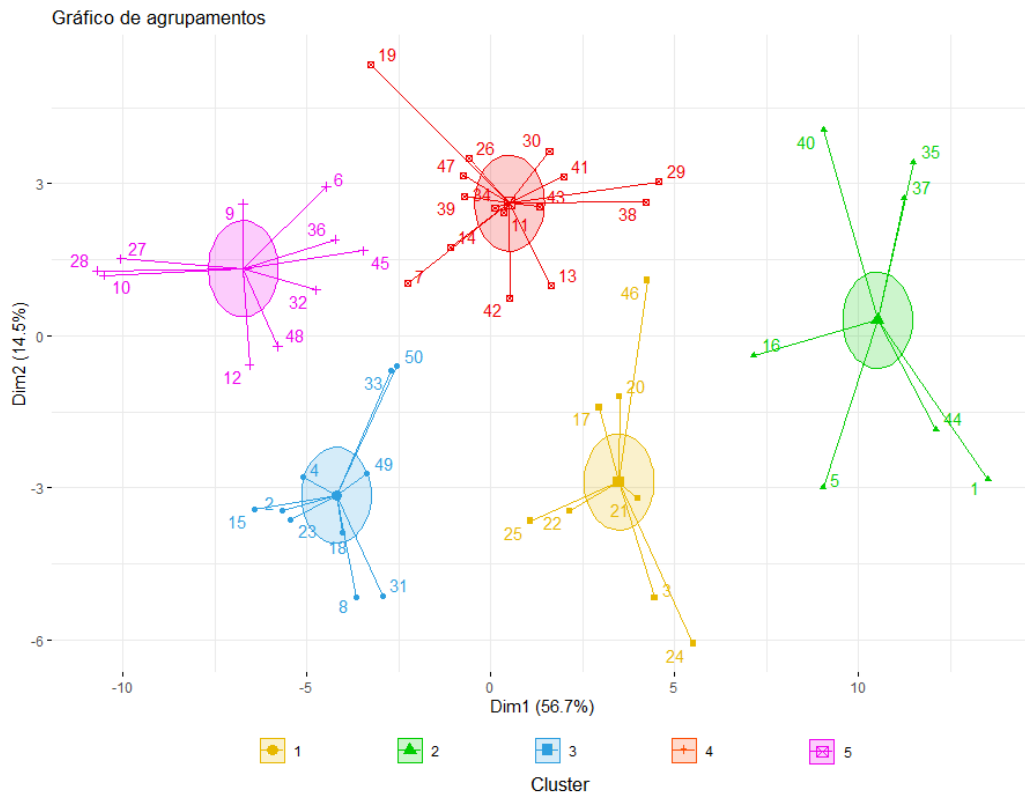
O valor da soma de quadrados de 62,1% foi considerado razoável para as premissas deste estudo, uma vez que valores mais próximos de 100% indicam um agrupamento mais eficaz. Os valores representativos da compacidade dos clusters e da maximização da variação intercluster, obtidos nesse estudo, poderiam ser melhorados por meio de modificações nas especificações do agrupamento. Isso envolveria a minimização da variância em cada grupo, permitindo que a separação dos centroides explicasse de maneira mais eficaz a distinção entre os clusters.

A análise de agrupamentos é comumente aplicada a dados estáticos com pouca variação ao longo do tempo. Dessa forma, o uso do agrupamento de séries temporais de AOT40 trimestral em seu estado bruto impactou nos resultados encontrados. Essa constatação não implica que a abordagem foi incorreta; ela apenas ressalta que séries temporais adotadas pelo pesquisador podem resultar em conclusões diferentes das encontradas neste estudo.

Liao (2005), Aghabozorgi, Shirkhorshidi e Wah (2015) destacam que a análise de agrupamentos para séries temporais envolve nuances na escolha do algoritmo de partição, medidas de similaridade e validação, podendo gerar resultados distintos e até inadequados, dependendo da natureza dos dados. Isso enfatiza a necessidade de esforços na validação de metodologias específicas para dados de séries temporais.

A visualização dos clusters foi realizada por meio da Análise de Componentes Principais (ACP), uma técnica que permitiu reduzir as 60 variáveis para apenas duas novas variáveis representadas pelas dimensões 1 e 2, o que possibilitou sua plotagem em um gráfico. A figura 24 ilustra o agrupamento resultante da aplicação da técnica de ACP.

Figura 24 – Visualização dos clusters pela técnica de ACP



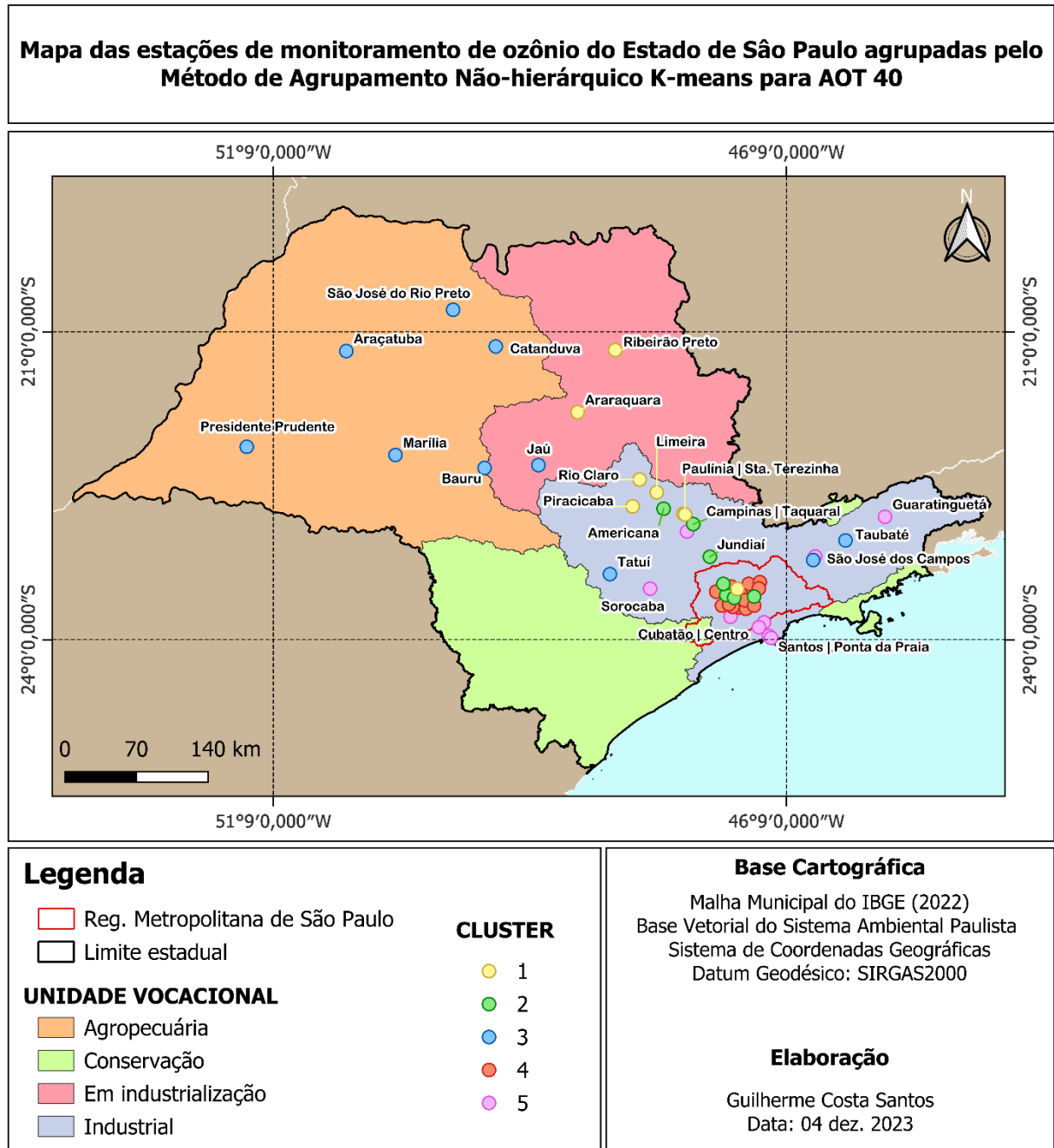
Fonte: Autor.

A aplicação da técnica de ACP se deu unicamente para visualização gráfica dos clusters formados. Porém, ressalta-se que conforme a figura 24, observou-se que a componente 1 explicava 56,7% da variabilidade dos dados, enquanto a componente 2 explicava 14,5%, totalizando 71,2%, valor adequado (superior a 70%) para avaliar a relação entre as variáveis nos distintos clusters.

Kassambara (2017) aborda a aplicação da técnica de Análise de Componentes Principais como uma alternativa para viabilizar a visualização bidimensional de conjuntos de dados multidimensionais, situação que se aplicou a esse estudo.

As estações de monitoramento foram representadas em mapas para facilitar a visualização da disposição geográfica em relação aos agrupamentos formados. A figura 25 apresenta as estações no estado de São Paulo.

Figura 25 – Estações de monitoramento do Estado de São Paulo agrupadas pelo algoritmo *k-means* para AOT40

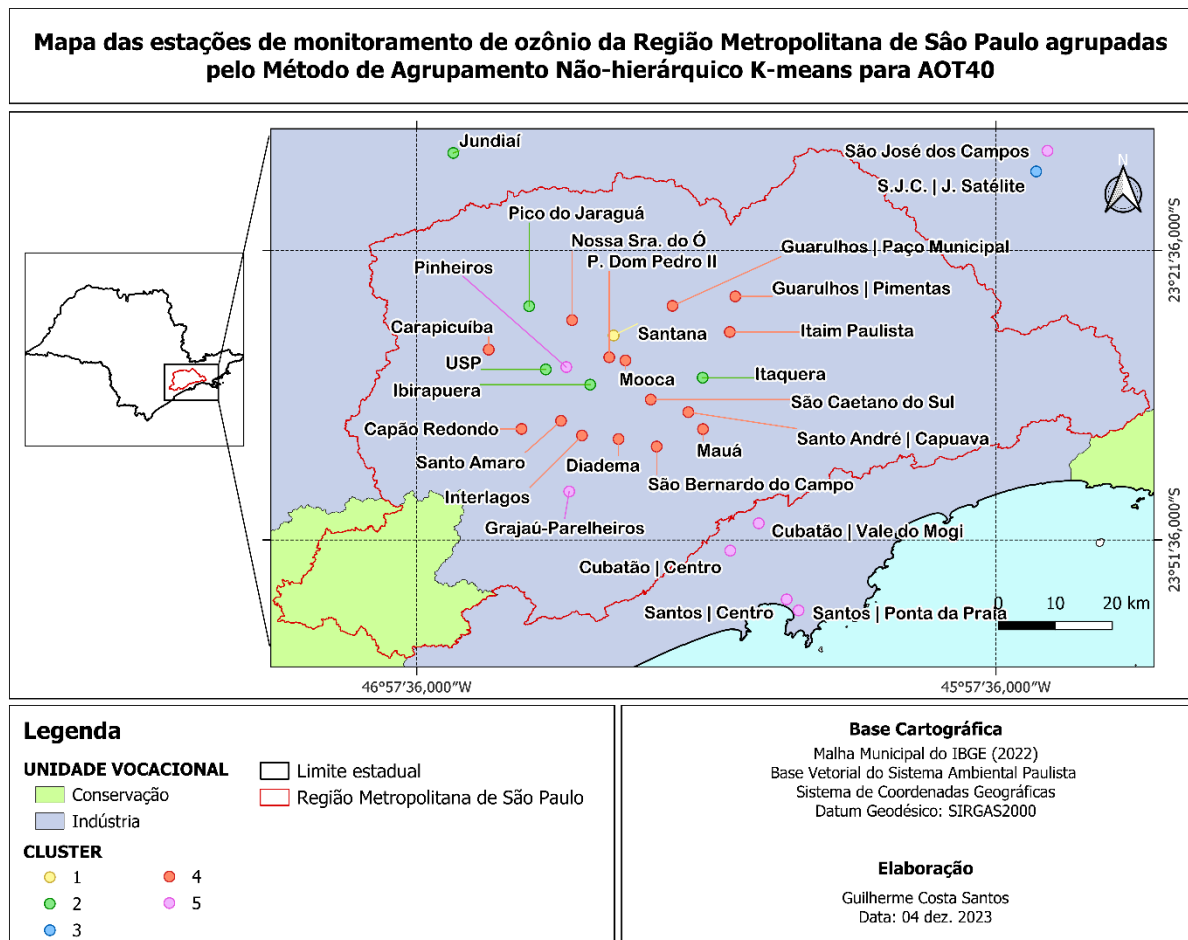


Fonte: Autor.

Os grupos formados exibem uma distribuição geográfica diversificada. As estações do cluster 1 predominam no interior do estado, com apenas 1 estação na RMS, abrangendo as unidades vocacionais de “indústria” e “em industrialização”. No cluster 2, as estações estão localizadas nas regiões metropolitanas de Campinas e São Paulo, principalmente em áreas verdes urbanas. As estações do cluster 3 localizam-se exclusivamente no interior, abrangendo

as unidades vocacionais de “agropecuária”, “indústria” e “em industrialização”. As estações do cluster 4 predominam na Região Metropolitana de São Paulo, o que pode ser reflexo da urbanização e industrialização intensa. As estações do cluster 5 predominam em cidades do interior de médio a grande porte e cidades no litoral do estado. A figura 26 exhibe a disposição das estações agrupadas na Região Metropolitana de São Paulo.

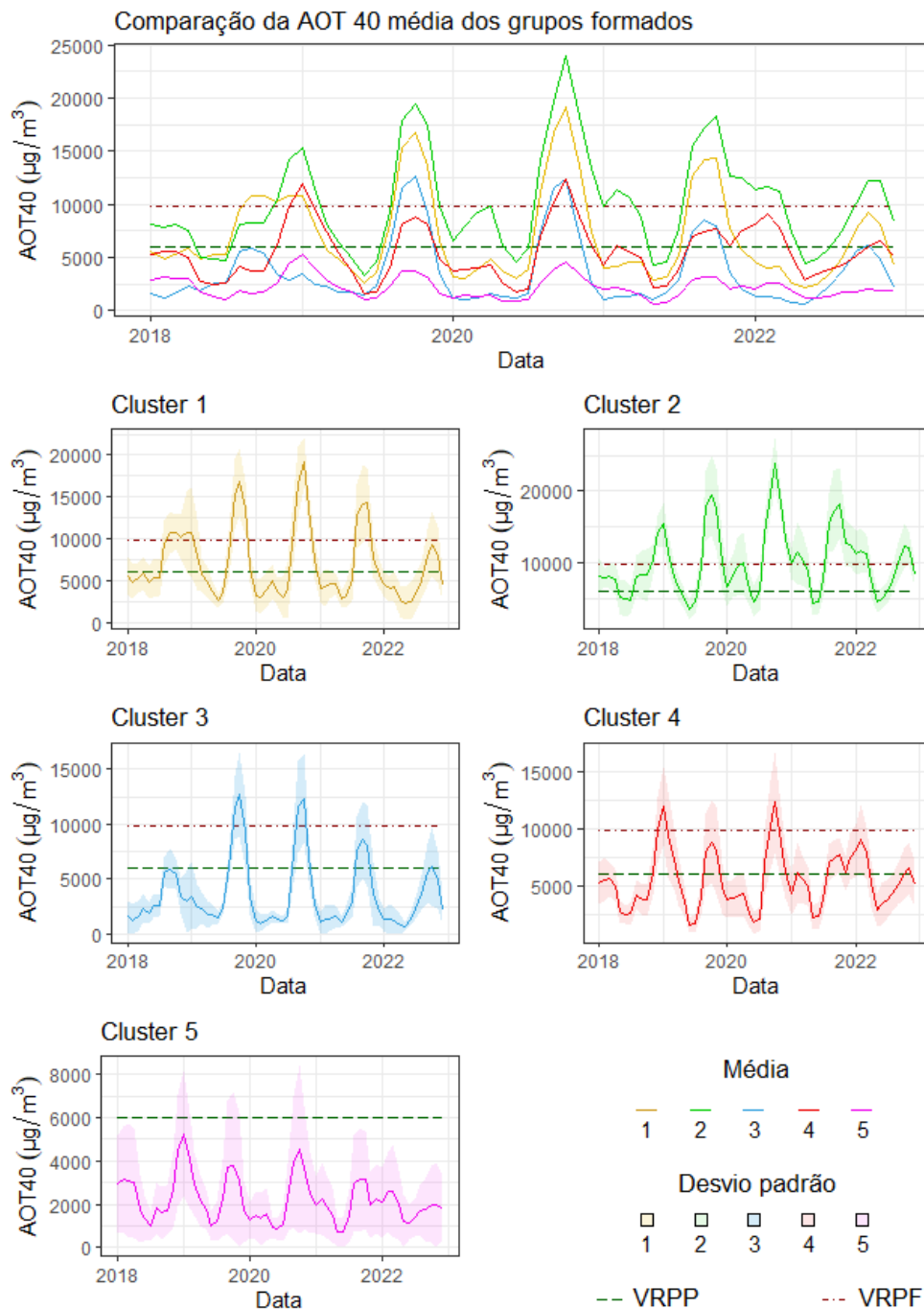
Figura 26 – Mapa das estações de monitoramento de ozônio da RMSPP agrupadas pelo método de agrupamento não-hierárquico k-means para AOT40



Fonte: Autor.

Considerando os clusters criados, foi possível identificar particularidades nos dados e no padrão de variação dos valores de AOT40 ao longo do período de análise. A figura 27 compara os valores médios da AOT40 ao longo do período analisado, bem como o comportamento médio e o desvio padrão para cada grupo formado.

Figura 27 – Variação temporal da média e desvio padrão por cluster



Fonte: Autor.

O processo de agrupamento não-hierárquico resultou na criação de grupos com características distintas em relação à variável analisada (AOT40 trimestral). No entanto, é importante ressaltar que as características apresentadas refletem o comportamento dos valores de ozônio em cada estação que compõe os diferentes grupos.

A análise da AOT40 trimestral nos clusters evidenciou uma clara sazonalidade, comumente observando os maiores valores no segundo semestre do ano. Essa observação se

assemelha ao comportamento de elevadas concentrações de ozônio troposférico em grande parte do estado de São Paulo, o que era esperado pela natureza do índice AOT40.

A Cetesb (2023) destaca que os meses de primavera e verão oferecem as melhores condições para formação de ozônio, enquanto os meses de maio a julho são menos propícios. No entanto, os picos geralmente ocorrem na transição do inverno para a primavera, como também observado para o índice AOT40 nesse estudo. Santos, Reboita e Carvalho (2018) ressaltam que a menor nebulosidade na primavera, associada à alta radiação solar, contribui para os maiores valores de ozônio troposférico, explicando as observações encontradas para o índice AOT40 nos diferentes clusters.

Os maiores valores de AOT40 observados nesse estudo, na transição do inverno para a primavera, se sobrepõe ao período de crescimento da vegetação natural, com muitas espécies vegetais entrando no processo de floração para reprodução no mesmo período, onde ocorre naturalmente a maior emissão de compostos orgânicos voláteis biogênicos que podem contribuir no processo de formação do ozônio troposférico. Além disso, os maiores valores de AOT40 se sobrepõe ao período de plantio de diversos cultivares no Sudeste, como arroz, feijão (1ª safra), mamona, milho (1ª safra) e soja, conforme o Calendário Agrícola apresentado pelo Conab (2019).

As variações nas concentrações de ozônio entre as estações decorrem de diversas características, como fontes de emissão, representatividade espacial das estações, condições meteorológicas locais e sistemas de macro e mesoescala (Cetesb, 2023). Essas características influenciam nos processos de formação e transporte de ozônio e de seus precursores em diferentes regiões, impactando, assim, índices de exposição como o AOT40.

A topografia, o uso e ocupação do solo e a localização são aspectos que influenciam nas concentrações de ozônio, seja por meio das emissões da vegetação e/ou proximidade das fontes antropogênicas de COVs e NO_x, sendo que algumas dessas características prevaleceram nos grupos formados. As próximas subseções abordarão os valores calculados de AOT40 trimestral entre os anos de 2018 e 2022 para cada estação nos diferentes clusters, buscando elucidar os valores e comportamento do índice. Os valores médios de 5 anos desse estudo foram comparados com os valores médios de 5 anos de 2010 a 2014 apresentados pela Cetesb (2016), conforme destacado no Anexo B. As AOT40 de cada estação são apresentadas graficamente, tomando como base comparativa o Valor de Referência para Proteção da Produtividade Agrícola (VRPP) de 6000 µg/m³·h e o Valor de Referência à Proteção Florestal (VRPF) de 9800 µg/m³·h.

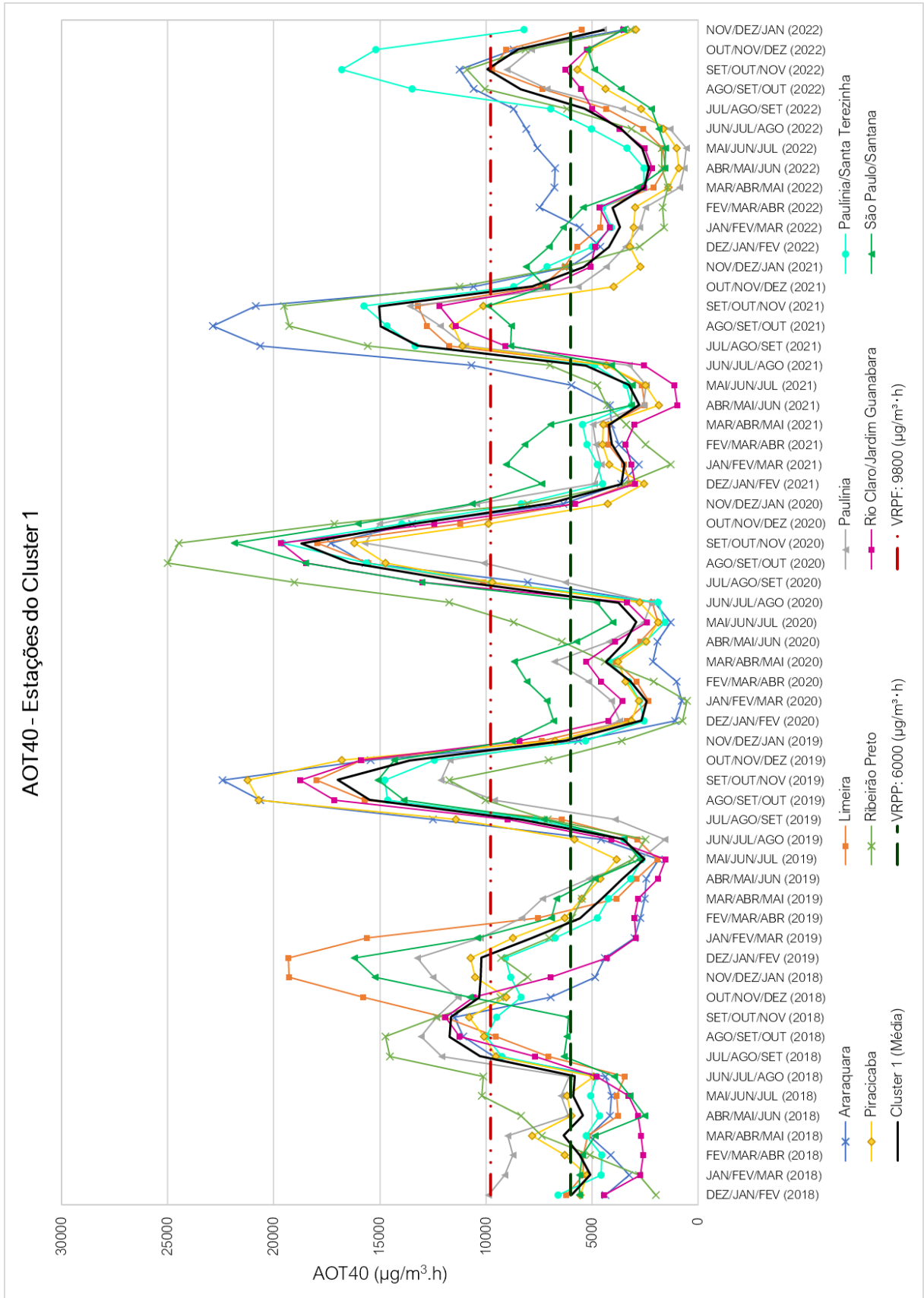
4.2.1 Cluster 1

O cluster 1 (Quadro 7, Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27) foi constituído de 8 estações, sendo 7 localizadas no interior do estado e 1 na RMSP. A AOT40 trimestral média do cluster foi de 7 068,91 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$, apresentando um aspecto sazonal, com valores de AOT40 crescentes, principalmente a partir dos trimestres de junho–julho–agosto nos anos estudados.

Em aspectos de localização quanto à unidade vocacional, seis estações (Paulínia, Paulínia/Santa Terezinha, Limeira, Piracicaba, Rio Claro/Jardim Guanabara e São Paulo/Santana) estão situadas em cidades cuja atividade prioritária é a “indústria”, enquanto as outras duas estações (Araraquara e Ribeirão Preto) estão em cidades de unidade vocacional “em industrialização”. Destaca-se que as cidades de Araraquara e Ribeirão Preto estão em uma região de forte atividade da indústria sucroalcooleira do Estado de São Paulo, com áreas extensivas de plantio de cana-de-açúcar.

A figura 28 apresenta uma figura da variação temporal da AOT40 trimestral para o período de estudo em todas as 8 estações do cluster 1, destacando a variação temporal média, os valores de referência a produtividade agrícola (VRPP) e para a proteção florestal (VRPF).

Figura 28 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 1



Fonte: Autor.

As séries temporais de AOT40 trimestral do cluster 1 apresentam conjuntos de valores maiores do que os observados no cluster 3, 4 e 5, fluando abaixo e acima dos valores de referência VRPP e VRPF. Também é possível observar que usualmente há um aumento nos valores do índice a partir do trimestre junho–julho–agosto, atingindo picos na transição do inverno para a primavera. Destaca-se também a amplitude anual do índice AOT40 trimestral, que atinge valores mínimos inferiores a 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ e máximos superiores a 20 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ em algumas estações.

A tabela 4 apresenta a quantidade de ultrapassagens dos valores de referência para a proteção da vegetação, o valor médio de 5 anos das máximas anuais de ATO40 trimestral nos anos de estudo nas estações do cluster 1 e a comparação desses valores aos observados no período de 2008–2014.

Tabela 4 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 1

Estação	Soma das ultrapassagens		Média dos máximos anuais de 5 anos ($\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$)	Comparação aos valores observados de 2008–2014
	VRPP	VRPF		
Araraquara	28	16	17 070,6 ▲	▲ 54%
Limeira	26	15	15 899,3 ▲	Não se aplica
Paulínia	32	17	12 920,7 ▲	▼ 42%
Paulínia/Santa Terezinha	27	13	15 387,9 ▲	Não se aplica
Piracicaba	23	14	13 104,6 ▲	▼ 25%
Ribeirão Preto	33	18	16 378,9 ▲	▲ 156%
Rio Claro/Jardim Guanabara	19	12	13 752,2 ▲	Não se aplica
São Paulo/Santana	34	13	14 050,7 ▲	▲ 8%
Média Cluster	25	18	14 484,3 ▲	Não se aplica

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal; ▲ – médias superiores ao VRPP e VRPF; ▲ – aumento; ▼ – redução.

No Apêndice G são apresentados os valores de ultrapassagem dos valores de referência nas estações do cluster 1 em função do ano.

Todas as 8 estações apresentaram trimestres com valor de AOT40 superiores ao VRPP e VRPF, assim como médias de 5 anos dos máximos anuais superiores ao VRPF, indicando possível injúrias da vegetação (plantada e natural) pela exposição ao ozônio troposférico. Em comparação aos valores apresentados pela Cetesb (2016) do período de 2010 a 2014, a média quinquenal dos máximos anuais aumentou consideravelmente nas estações de Ribeirão Preto e Araraquara, e apresentou quedas nas estações de Piracicaba e Paulínia.

Ribeirão Preto tem grande importância na economia paulista, destacando-se os plantios extensivos de cana-de-açúcar (37 mil hectares) (IBGE, 2022) e a indústria. Mesmo sendo proibida por lei, a queima de cana-de-açúcar ainda é comum, o que resulta na emissão de poluentes como o dióxido de carbono, metano e outros compostos orgânicos voláteis, sendo este último uma fonte importante de formação de O₃. As atividades econômicas locais, somadas às emissões veiculares, são potenciais fontes de precursores de ozônio troposférico na região (Cetesb, 2023). As observações anteriores podem corroborar às ultrapassagens consideráveis do VRPP e VRPF nos anos estudados.

O processo de combustão de biomassa acarreta a formação de compostos como monóxido de carbono e COVs, que ao serem incorporados na atmosfera, podem sofrer processos físico-químicos que levam a formação de poluentes secundários como o ozônio (Gonçalves; Castro; Hacon, 2012; Sarra; Mülfarth, 2021). Dessa forma, os eventos de queimadas, associados às emissões veiculares, industriais, o *feedback* de emissão de COVs biogênicos devido ao estresse oxidativo e condições meteorológicas favoráveis à formação de ozônio, podem elucidar a ocorrência das ultrapassagens de VRPP e VRPF nos anos de estudo na estação de Ribeirão Preto.

No ano de 2020, a cidade de Ribeirão Preto apresentou uma associação de estiagem e queimadas que elevaram a concentração de poluentes atmosféricos como material particulado, ácidos orgânicos, amônia e aldeídos no mês de setembro (Talamone, 2020). As condições de estiagem, associadas ao aumento das concentrações de poluentes precursores de formação do ozônio, como os aldeídos, pode ter sido um fator que favoreceu ao pico elevado no trimestre de agosto–setembro–outubro no ano de 2020.

A ocorrência de eventos de exposição prolongada ao ozônio pode afetar significativamente os plantios de cana-de-açúcar e, conseqüentemente, toda sua cadeia de produção nas cidades com predominância de tal monocultura. Cheesman *et al.* (2023) e Moura *et al.* (2018b), destacam que a cana-de-açúcar é suscetível a sofrer efeitos negativos pela exposição ao ozônio.

Porém como observado por Moura *et al.* (2018b), o índice AOT40 não apresenta um desempenho adequado para se correlacionar às perdas de biomassa em algumas espécies vegetais. Porém, no estudo, os autores observaram danos às plantas, destacando que as concentrações submetidas no experimento superam os valores de referência adotados pela Cetesb (6000 µg/m³·h), sendo tais valores observados em estações como a de Ribeirão Preto.

As cidades de Limeira, Piracicaba, Rio Claro (Jardim Guanabara) e São Paulo (Santana) registraram ultrapassagens consideráveis ao longo dos anos. Esses municípios apresentam uma

frota veicular significativa, além de atividades industriais que possivelmente contribuíram para as ultrapassagens nos índices de AOT40 trimestral. É crucial ressaltar que essas cidades estão próximas à Região Metropolitana de Campinas, ou inclusas na RMSP (São Paulo/Santana), o que pode indicar a influência de poluentes provenientes dessa área, conforme Cetesb (2019) e Cetesb (2020).

A cidade de Araraquara apresentou somatório de ultrapassagens próximas das demais estações no cluster 1; também registrou eventos de altas consideráveis na transição do inverno para a primavera, especialmente em setembro dos anos de 2019 e 2021, contribuindo para trimestres com AOT40 superior a 20.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$. Esses eventos de máximos de AOT40 contribuíram para que a estação de Araraquara apresentasse a maior média de 5 anos dos máximos anuais entre as estações.

No ano de 2019, o mês de setembro registrou temperaturas superiores às máximas normais e baixa precipitação, favorecendo a formação de ozônio (Cetesb, 2022a). Em setembro de 2021, a predominância de uma área de instabilidade continental com altas temperaturas, alta incidência de radiação solar e baixa precipitação propiciaram ultrapassagens generalizadas de ozônio em todo o estado de São Paulo (Cetesb, 2022a). Essas condições meteorológicas podem estar associadas aos episódios de altas de AOT40 em Araraquara, assim como nas demais estações durante os mesmos períodos.

Assim como Ribeirão Preto, o município de Araraquara apresenta importância na indústria sucroalcooleira no Estado de São Paulo, com 42 mil hectares de áreas plantadas ou destinadas a colheita de cana-de-açúcar (IBGE, 2022). Dessa forma, a ocorrência de queimadas e emissão de COVs biogênicos também podem explicar os valores de AOT40 observados.

Na cidade de Paulínia houve ultrapassagens do VRPP e VRPF nas duas estações, entretanto, a estação mais centralizada, localizada no bairro Vila Bressani, apresentou ultrapassagens em todos os trimestres de 2018, com reduções ao longo dos anos.

Paulínia integra a Região Metropolitana de Campinas, sendo marcada por indústrias e um polo petroquímico significativo. Tresmondi e Tomaz (2004) ressaltam a influência das emissões industriais nas concentrações de dióxido de enxofre e ozônio na cidade. Em 2018, a Cetesb (2019) destacou que Paulínia apresentou padrões de qualidade do ar classificados como “MUITO RUIM”, decorrentes das fontes fixas locais e da contribuição da poluição de outras localidades. As emissões fixas locais, em conjunto com o transporte de poluentes, são fatores que podem ter contribuído para as ultrapassagens de AOT40 trimestral observadas nas estações em Paulínia.

Altos valores de AOT40 trimestral já foram registrados em Paulínia. Moura *et al.* (2014a), em estudos sobre o potencial fitotóxico do ozônio, identificaram valores de AOT40 superiores ao VRPP e VRPF nos anos de 2003 a 2006 e 2008 a 2011. Os autores também observaram lesões visíveis causadas pela exposição ao ozônio em algumas espécies arbóreas de Mata Atlântica durante a estação chuvosa.

Os municípios com estações agrupadas no cluster 1 apresentam unidades de conservação e áreas verdes urbanas municipais (parques, jardins, bosques, praças etc.) que podem contribuir para a emissão de COVBs e/ou podem estar sofrendo efeitos negativos pela exposição ao ozônio troposférico. Além das áreas verdes urbanas municipais, destacam-se: a Estação Experimental (EEx) de Araraquara, a EEx Tupi (Piracicaba), a APA Piracicaba/Juqueri-Mirim – Área I e a FE Edmundo Navarro de Andrade, ambas em Rio Claro, e a APA Morro de São Bento e a EE Ribeirão Preto, ambas no município de Ribeirão Preto.

As observações feitas nas estações ressaltam a necessidade de medidas para minimizar a exposição vegetal (cultivada e natural) à poluição por ozônio troposférico. Além disso, são necessários estudos para compreender os fenômenos de dispersão de poluentes precursores e do ozônio em si no interior do estado de São Paulo.

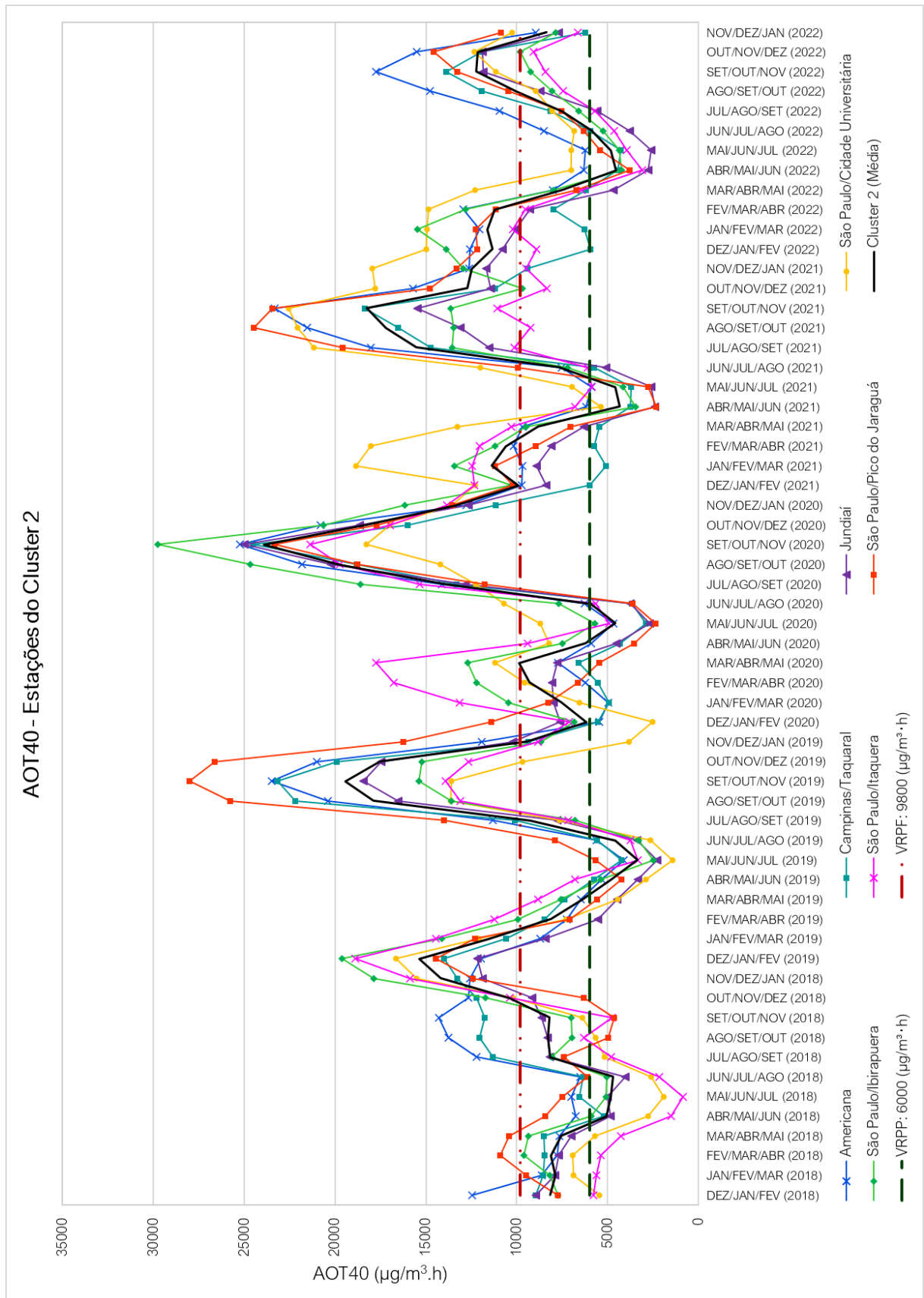
4.2.2 Cluster 2

O cluster 2 (Quadro 7, Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27) foi composto por 7 estações distribuídas nas regiões metropolitanas de Campinas, Jundiaí e São Paulo, apresentando uma AOT40 trimestral média de 10 067,60 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$, a maior entre os grupos formados.

A característica mais proeminente no cluster 2 foi o agrupamento de estações presentes em parques ou próximos de áreas vegetadas, podendo estar sendo influenciadas pela emissão de COVBs, incrementando a produção de ozônio. Porém, ainda não está totalmente esclarecido na literatura a ação dos COVBs na formação de ozônio, nem o papel do ozônio na emissão desses compostos pelas plantas. Calfapietra *et al.* (2013) destaca que a compreensão da emissão de COVBs sobre a formação de ozônio é complicada, o que torna desafiador determinar as estimativas de ozônio pela ação desses compostos em nível urbano.

A figura 29 ilustra graficamente a variação temporal da AOT40 trimestral durante o período de estudo em todas as 7 estações do cluster 2, destacando a variação temporal média, os valores de referência para produtividade agrícola (VRPP) e para proteção florestal (VRPF).

Figura 29 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 2



Fonte: Autor.

Ao analisar o gráfico, observa-se que as séries temporais de AOT40 trimestral exibem comportamento temporal semelhantes aos do cluster 1, porém com picos mais pronunciados na série temporal que favoreceram o maior quantitativo de ultrapassagens. A amplitude da AOT40 em um mesmo ano é considerável, mas menor comparada as observações do cluster 1.

A tabela 5 apresenta a quantidade de ultrapassagens dos valores de referência para a proteção da vegetação, o valor médio de 5 anos das máximas anuais de ATO40 trimestral nos anos de estudo nas estações do cluster 2 e a comparação desses valores aos observados no período de 2008–2014.

Tabela 5 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 2

Estação	Soma das ultrapassagens		Média dos máximos anuais de 5 anos ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)	Comparação aos valores observados de 2008–2014
	PP	PF		
Americana	52	30	20 812,6 ▲	▲ 55%
Campinas/Taquaral	39	23	18 635,3 ▲	Não se aplica
Jundiaí	41	20	16 542,0 ▲	▲ 3%
São Paulo/Cidade Universitária	46	30	17 597,1 ▲	▼ 8%
São Paulo/Ibirapuera	48	27	19 260,4 ▲	▼ 8%
São Paulo/Itaquera	42	23	15 763,8 ▲	▲ 15%
São Paulo/Pico do Jaraguá	47	31	20 560,2 ▲	Não se aplica
Média Cluster	47	27	17 608,0 ▲	Não se aplica

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal; ▲ – médias superiores ao VRPP e VRPF; ▲ – aumento; ▼ – redução.

No Apêndice G são apresentados os valores de ultrapassagem dos valores de referência nas estações do cluster 2 em função do ano.

A partir da figura 29 e da tabela 5, observou-se uma grande quantidade de ultrapassagens aos valores de referência, com destaque para a cidade de Americana, com 52 trimestres com ultrapassagens do VRPP. Todas as sete estações do cluster registraram ultrapassagens de VRPP e VRPF durante o período de estudo, destacando-se as elevadas médias quinquenais dos máximos anuais, que superaram os valores de referência.

Em comparação com os dados apresentados pela Cetesb (2016) para o período de 2010 a 2014, a média quinquenal da AOT40 determinada neste estudo mostrou aumento nas estações de Americana, Jundiaí e São Paulo/Itaquera. Os valores observados para os anos de 2018 a 2022 foram menores nas estações de São Paulo/Ibirapuera e São Paulo/Cidade Universitária em comparação com os anos de 2010 a 2014.

A estação de Americana registrou ultrapassagens significativas do VRPP nos anos de 2018, 2021 e 2022. Além das ultrapassagens, essa estação apresentou a maior média quinquenal dos máximos anuais entre todas as estações neste estudo. Os altos valores de AOT40 nessa localidade podem estar associados às fontes fixas e móveis locais, como a vegetação natural próxima da estação e emissões veiculares, bem como ao transporte de ozônio e seus precursores provenientes de Paulínia e Campinas, conforme indicado pela Cetesb (2022a). A direção predominante do vento (Apêndice H) do quadrante sul-leste durante o período de estudo respalda a observação apresentada pela Cetesb (2022a).

Na estação de Jundiaí, as maiores ultrapassagens ocorreram nos anos de 2018, 2020 e 2021. Já em Campinas, na estação do Taquaral (Parque Portugal), os anos com mais ultrapassagens foram 2018, 2019 e 2022. Os valores obtidos de AOT40 trimestral nessas estações estão condicionados às emissões locais (biogênicas e antropogênicas), bem como ao transporte de poluentes advindos da RMSP.

A Cetesb (2019) destaca que a proximidade de Jundiaí com a RMSP e a direção predominante dos ventos oriunda dessa região favorece os episódios de ozônio na cidade. Dessa forma, as condicionantes para os valores de AOT40 trimestral indicam o risco a efeitos negativos pela exposição ao ozônio nas cidades de Jundiaí e Campinas.

Em modelagens para simular a interação das regiões metropolitanas de Campinas e São Paulo, Boian e Andrade (2012) verificaram que as concentrações de ozônio na área de Campinas são associadas às fontes locais e aos precursores oriundos da RMSP. Eles observaram que o conjunto de características meteorológicas, como a predominância de ventos do sul e sudeste, bem como a topografia, favorece o transporte de poluentes entre as regiões e a baixa dispersão na área metropolitana de Campinas. Essas ponderações elucidam o observado nas estações de Jundiaí e Campinas/Taquaral; também sugerem a ideia de que as estações na área metropolitana de Campinas, como Paulínia, Americana e outras cidades próximas, como Rio Claro e Piracicaba, podem sofrer com o transporte de poluentes oriundos da RMSP, visto os altos valores de AOT40 trimestral observados nas estações dessas cidades.

As estações do Pico do Jaraguá, do Ibirapuera, da Cidade Universitária/USP e de Itaquera, situadas no município de São Paulo, destacam-se pelos maiores valores de AOT40 na RMSP. Como anteriormente abordado, as diferenças observadas nas estações da RMSP estão associadas às condições locais que, juntamente com sistemas meteorológicos de grande e média escala, influenciam na circulação e transporte de ozônio e seus precursores. Nas estações citadas, as condições locais têm forte influência nos valores observados, pois estão em áreas grandes, com presença de vegetação (emissão de COVs biogênicos) e tráfego veicular em áreas

adjacentes, e considerando o tempo de reação de formação, acabam por estar presentes em locais propícios a episódios de altas de ozônio.

A estação Pico do Jaraguá está localizada no interior do Parque Estadual do Jaraguá, em uma altitude superior às demais estações da RMSP, tendo um papel na observação da dispersão de poluentes em escala regional, sendo considerada uma estação de representatividade espacial urbana para o ozônio troposférico, servindo de *background* urbano. As estações do Ibirapuera e Itaquera também estão inclusas dentro de parques urbanos, sendo eles o Parque do Ibirapuera e o Parque Natural Municipal Fazenda do Carmo, respectivamente. Já a estação Cidade Universitária está em uma área bem arborizada. Coincidentemente, todas as quatro estações apresentam representatividade espacial em escala urbana.

Um aspecto comum a essas estações é a ausência ou baixa quantidade de fontes de emissão próximas, o que condiciona a baixos valores de NO, interferindo na razão COV/NO_x, favorecendo a formação de ozônio em uma área de NO_x limitante. Destaca-se que as máximas de AOT40 ocorrem na primavera, onde há um aumento das emissões de COVBs. Essas observações foram abordadas por Chiquetto (2008), que verificou altas concentrações de ozônio no Ibirapuera e no Pico do Jaraguá.

Para o Pico do Jaraguá, a Cetesb (2020) afirma que a estação não apresenta fontes de emissão de poluentes próximo, o que indica que os níveis de ozônio são oriundos do transporte de ozônio e precursores pelos ventos do quadrante leste-sul.

As condições de baixas fontes de NO para consumir o O₃ e o transporte de ozônio e precursores acabam por influenciar nos altos valores de ozônio troposférico nessas estações de São Paulo, contribuindo para os valores de AOT40 observados. Para as estações da Cidade Universitária, Ibirapuera e Itaquera, observou-se que a AOT40 apresentou os menores valores no período de inverno. Os maiores valores de AOT40 foram observados nos anos de 2020 e 2021, onde em pelo menos 1 trimestre o índice ultrapassou o valor de 20 000 µg/m³·h.

No ano de 2020, a estação do Ibirapuera apresentou valores de AOT40 de 24 682,59 µg/m³·h, 29 748,18 µg/m³·h e 20 651,10 µg/m³·h nos trimestres de agosto–setembro–outubro, setembro–outubro–novembro e outubro–novembro–dezembro respectivamente. A estação de Itaquera apresentou valores de AOT40 de 19 743,08 µg/m³·h, 21 371,41 µg/m³·h e 16 969,56 µg/m³·h para os mesmos trimestres respectivamente. No ano de 2021, os maiores valores foram observados na estação da Cidade Universitária.

De acordo com a Cetesb (2021) e Cetesb (2022a), as estações anteriormente citadas apresentaram episódios de altas de ozônio, ocasionados pelo transporte do poluente e de seus precursores, principalmente por ventos oriundos do quadrante leste-sul; dessa forma, as

condições meteorológicas juntamente aos efeitos da pandemia de Covid-19 (do inglês *Coronavirus Disease 2019*) na cidade podem ter contribuído para os episódios de valores de AOT40 trimestral altos.

Cetesb (2022c), Nakada e Urban (2020) e Freitas *et al.* (2020) destacam que houve um aumento da concentração de ozônio na RMSP ao longo do ano de 2020, o qual pode ser justificado pela queda nas emissões de NO durante o período de isolamento social provocado pela pandemia de Covid-19. O aumento das concentrações de ozônio, atrelados à queda das emissões veiculares, pode explicar os maiores valores de AOT40 observados nos anos de 2020 e 2021 nas estações da RMSP.

Finalmente, é importante observar que, além dos trimestres em torno dos meses de primavera (agosto–setembro–outubro), também houveram ultrapassagens em torno dos meses de verão (dezembro–janeiro–fevereiro) e outono (fevereiro–março–abril), indicando que, também nessas épocas, a vegetação está exposta a maiores valores de AOT40 e, portanto, mais suscetível aos efeitos negativos da poluição do ar.

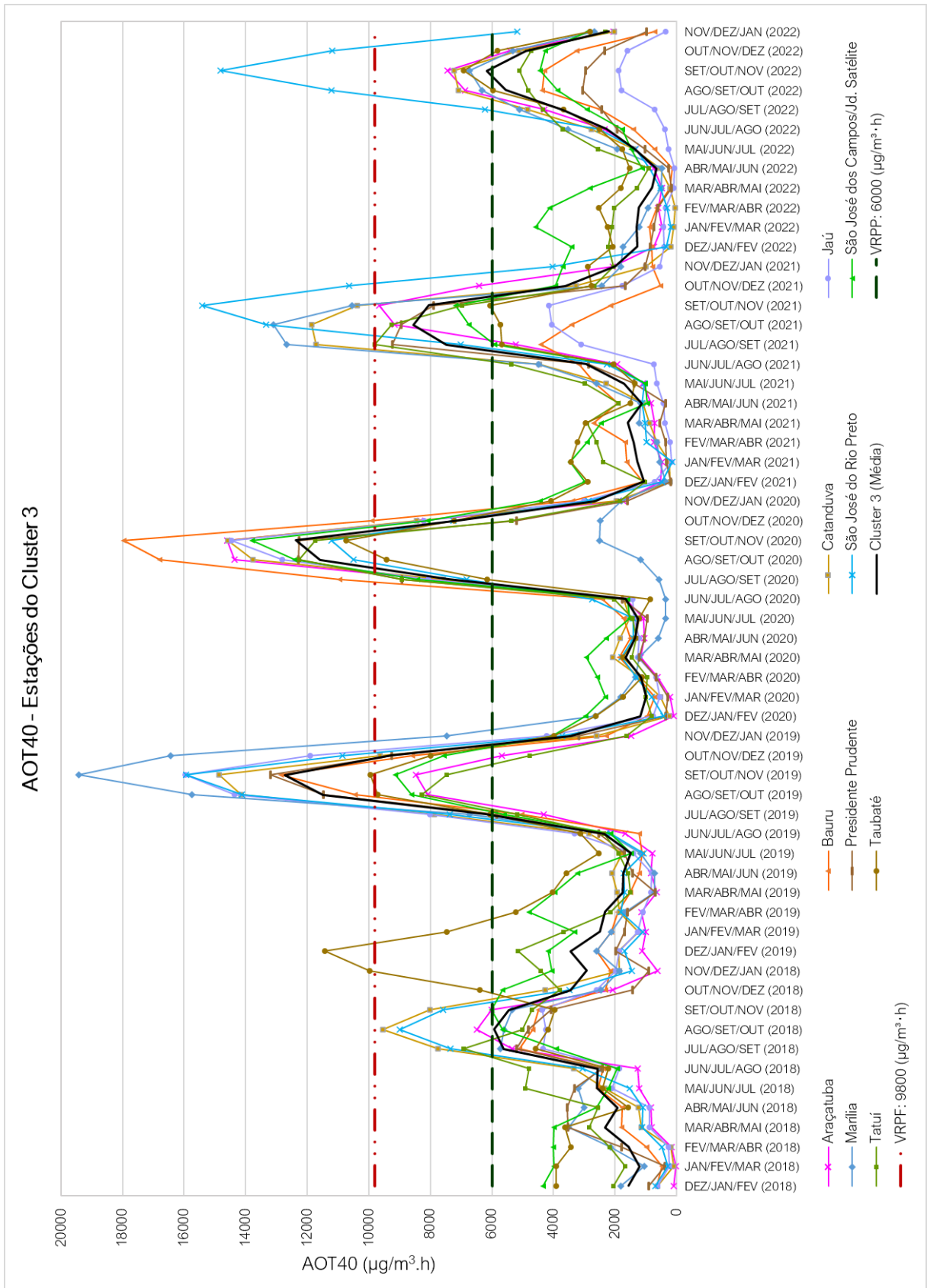
4.2.3 Cluster 3

O cluster 3 (Quadro 7, Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27) foi composto por 10 estações, sendo todas elas situadas no interior do estado. A AOT40 trimestral média do cluster foi de 3 643,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$, a segunda menor dentre os grupos formados, apresentando uma clara sazonalidade, com valores mais elevados no segundo semestre de cada ano.

Todas as estações situadas em cidades com unidade vocacional de “agropecuária” (Bauru, Catanduva, Presidente Prudente, São José do Rio Preto, Marília e Araçatuba) foram agrupadas no cluster 3. As demais estações estão localizadas em cidades com unidades vocacionais voltadas para a “indústria” (São José dos Campos/J. Satélite, Taubaté e Tatuí) e “em industrialização” (Jaú).

A figura 30 apresenta um gráfico da variação temporal da AOT40 trimestral para o período de estudo em todas as 10 estações do cluster 3, destacando a variação temporal média, os valores de referência a produtividade agrícola (VRPP) e de proteção florestal (VRPF).

Figura 30 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 3



Fonte: Autor.

Ao observar o gráfico, é perceptível que as séries temporais de AOT40 trimestral assemelham-se a funções trigonométricas, evidenciando picos notáveis durante o segundo semestre em grande parte das estações, ultrapassando os valores de referência a proteção da vegetação (VRPP e VRPF).

A tabela 6 apresenta a quantidade de ultrapassagens dos valores de referência para a proteção da vegetação, o valor médio de 5 anos das máximas anuais de ATO40 trimestral nos anos de estudo nas estações do cluster 3 e a comparação desses valores aos observados no período de 2008–2014.

Tabela 6 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 3

Estação	Soma das ultrapassagens		Média dos máximos anuais de 5 anos ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)	Comparação aos valores observados de 2008–2014
	PP	PF		
Araçatuba	13	2	9 328,8 ▲	▼20%
Bauru	7	6	8 945,5 ▲	Não se aplica
Catanduva	16	7	11 610,9 ▲	▲31%
Jaú	8	5	8 165,1 ▲	▼33%
Marília	10	6	9 895,4 ▲	▼4%
Presidente Prudente	9	4	8 598,7 ▲	▼14%
São José do Rio Preto	19	11	13 274,7 ▲	▲23%
São José dos Campos/Jd. Satélite	10	2	8 117,0 ▲	▼46%
Tatuí	9	3	8 479,7 ▲	▼24%
Taubaté	14	4	9 019,8 ▲	Não se aplica
Média Cluster	12	4	9 155,9 ▲	Não se aplica

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal; ▲ – médias superiores ao VRPP e inferiores ao VRPF; ▲ – médias superiores ao VRPP e VRPF; ▲ – aumento; ▼ – redução.

No Apêndice G são apresentados os valores de ultrapassagem dos valores de referência nas estações do cluster 3 em função do ano.

A partir da figura 30 e da tabela 6, observou-se que as maiores ultrapassagens ocorreram nos anos de 2019, 2020 e 2021, destacando que nesses dois últimos ainda houve influência de restrições sanitárias por conta da pandemia de Covid-19.

Nas estações de cidades do Vale do Paraíba (São José dos Campos/Jardim Satélite e Taubaté) observou-se ultrapassagens nos valores de VRPP e VRPF, sobretudo nos trimestres do segundo semestre de cada ano. As estações de São José dos Campos/Jardim Satélite e Taubaté apresentaram 10 e 14 ultrapassagens respectivamente do VRPP, enquanto as ultrapassagens do VRPF foi de 2 e 4 respectivamente para cada estação.

São José dos Campos e Taubaté estão em uma região altamente industrializada, acompanhando a Rodovia Presidente Dutra (BR-116), que conecta as cidades de São Paulo e Rio de Janeiro. A via e as cidades associadas são caracterizadas pelo intenso fluxo de veículos, ou seja, apresentam importantes fontes de emissão de poluentes primários que podem preceder a formação do ozônio. Além disso, essas cidades estão situadas em condições topográficas bem características, situando-se em um vale entre a Serra da Mantiqueira e Serra do Mar.

As características topográficas do Vale do Paraíba têm o potencial de condicionar um microclima local, capaz de influenciar nos processos de formação e dispersão de ozônio, impactando, por conseguinte, índices de exposição, como a AOT40. Simões, Campos Velho e Freitas (2009) e Conti (2020) abordam todas essas condições topográficas em seus estudos sobre a dispersão de poluentes na região. Segundo Simões, Campos Velho e Freitas (2009), a circulação catabática e anabática, juntamente com a canalização de ventos, são fenômenos comuns. Essa observação pode sugerir a dispersão de precursores de ozônio de uma cidade para outra nessa região, levando a valores mais elevados de AOT40, como observado em Taubaté.

A estação de Taubaté apresentou dois picos entre o segundo semestre de 2018 e o primeiro semestre de 2019. O primeiro pico não foi acentuado, ocorrendo na transição do inverno e primavera, sendo inferior ao VRPP e VRPF. Esses dois picos podem ter sido influenciados pelas condições meteorológicas específicas nos meses de outubro e dezembro de 2018 e janeiro de 2019. Conforme o INPE (2018a), na região do Vale do Paraíba, outubro apresentou precipitação frequente e bem distribuída, sendo tal condição um fator para os menores valores de AOT40 nesse mês e consequentemente nos trimestres associados. O INPE (2018b) e (2019) destaca que os meses de dezembro e janeiro apresentaram predomínio de tempo seco e baixa nebulosidade, o que pode ter influenciado nas altas de AOT40 trimestrais associadas a esses meses.

Apesar de não ser uma região com predominância de atividades do primeiro setor da economia (agropecuária), a avaliação da exposição da vegetação ao ozônio no Vale do Paraíba é importante devido à considerável participação na produção de arroz, conforme destacado por São Paulo (2019), e especialmente por estar situada em uma área com remanescentes preservados do bioma Mata Atlântica.

Durante o período de estudo, todas as estações da região (São José dos Campos e Taubaté) registraram valores médios das máximas anuais superiores ao VRPP, sugerindo que a exposição acumulada ao ozônio a longo prazo pode estar impactando negativamente a produtividade agrícola e vegetação natural. Comparando com os valores apresentados pela Cetesb (2016), a estação de São José dos Campos apresentou valores médios inferiores aos

observados entre 2010 e 2014. Quanto ao VRPF, nenhuma das estações apresentou médias que ultrapassassem tal valor de referência. No entanto, com tais observações, se faz importante a continuidade do monitoramento, visto que a Mata Atlântica é um dos biomas mais degradados do Brasil.

A cidade de Tatuí, na Região Metropolitana de Sorocaba, apresentou ultrapassagem do VRPP em pelo menos 9 trimestres e do VRPF em 3 trimestres. As maiores ocorrências de ultrapassagens aconteceram durante a transição do inverno para a primavera, período em que a radiação solar aumenta e as chuvas ainda não são constantes. A partir da base de dados do QUALAR, foi possível observar, durante o período de estudo, a predominância média de ventos provenientes do sul e sudeste nos trimestres em que ocorreram altas de AOT40 trimestral, indicando a possibilidade de transporte de poluentes da RMSP e de Sorocaba para Tatuí. No entanto, é importante ressaltar que essa observação demanda estudos adicionais para confirmar se há contribuição dessas regiões para a poluição por ozônio em Tatuí. A estação de Tatuí também apresentou valores de médias quinquenais inferiores aos observados pela Cetesb (2016) para os anos de 2010 a 2014.

As cidades de Jaú, Bauru, Catanduva, São José do Rio Preto, Araçatuba, Marília e Presidente Prudente apresentaram ultrapassagens tanto de VRPP quanto de VRPF. As médias de 5 anos dos máximos anuais de AOT40 trimestral para todas as estações foram superiores ao VRPP, sendo que as estações de Marília, Catanduva e São José do Rio Preto também apresentaram médias acima do VRPF. Com exceção da estação de Jaú, todas essas estações estão localizadas em uma região cuja unidade vocacional é a agropecuária, porém, todas (incluindo Jaú) estão situadas em localidades onde o uso e ocupação do solo é marcado pelas atividades agropecuárias, sendo observados plantações extensivas e pastagem para criação de gado. A presença dessas atividades enfatiza fortemente a necessidade de monitoramento do ozônio nessas localidades.

Em 2018, as estações de São José do Rio Preto, Araçatuba e Catanduva apresentaram ultrapassagens do VRPP, enquanto Bauru, Jaú, Marília e Presidente Prudente não apresentaram nenhuma ultrapassagem. A ocorrência de poucas ultrapassagens do VRPP pode estar relacionada às chuvas acima da média na região, principalmente no mês de setembro, quando usualmente observam-se os maiores valores de concentrações de ozônio. Essas considerações sobre as condições meteorológicas são abordadas pela Cetesb (2019), que destaca que no terceiro trimestre de 2018 houve poucos dias favoráveis à formação de ozônio no estado.

Comparando os resultados desse estudo com os valores das médias de 5 anos de AOT40 apresentados pela Cetesb (2016) para os anos de 2010 a 2014, foram observadas reduções no

valor médio para as estações de Jaú, Araçatuba, Marília e Presidente Prudente. As estações de Catanduva e São José do Rio Preto apresentaram valores superiores de média quinzenal.

Os plantios de cana-de-açúcar e a indústria sucroalcooleira predominam nas cidades ao norte da unidade vocacional de agropecuária, enquanto a pecuária é comum nas cidades ao sul e sudeste dessa região. Como já explicitado, as queimadas em plantações de cana-de-açúcar ainda são comuns e podem emitir COVs que incrementam a produção de ozônio troposférico. As emissões provenientes da indústria, frota veicular local e queimadas podem estar relacionadas aos valores AOT40 trimestral encontrados nas estações em discussão. Para o ano de 2019, a Cetesb (2020) destaca a ocorrência de queimadas consideráveis nas regiões de Marília e São José do Rio Preto, o que pode ter favorecido os picos elevados observados nessas estações.

Em 2019, Marília apresentou temperatura média acima da normal climatológica, bem como uma menor precipitação, em destaque para os meses do fim do inverno e início da primavera (Pantano; Camparotto; Meireles, 2021). Essa observação pode dar suporte para explicar o alto valor de AOT40 observado no trimestre de setembro–outubro–novembro para a estação de Marília.

Carvalho *et al.* (2020) e Squizzato *et al.* (2021) destacam a ocorrência de fenômenos de altas de ozônio na ocorrência de baixas concentrações de NO_x, indicando a existência de limitação por COV, sendo tais ocorrências observadas nas cidades de Presidente Prudente, Marília e Araçatuba. Essas observações podem explicar as ocorrências de ultrapassagens com valores máximos consideráveis nos anos de 2020 e 2021, os quais foram impactados diretamente pelas condições da pandemia de Covid-19.

Em setembro e outubro de 2020, Bauru apresentou baixa precipitação, com 88% e 65% de precipitação abaixo das respectivas média mensais históricas; além de temperaturas elevadas, com mínimas e máximas acima da média em setembro e outubro respectivamente (IPMet/UNESP, 2020a; IPMet/UNESP, 2020b). Os altos valores de AOT40 observados em Bauru no ano de 2020 podem estar associados às condições de baixa precipitação e altas temperaturas, que juntamente da emissão de poluentes são favoráveis a formação de ozônio troposférico.

Como abordado em algumas estações do cluster 1, a cana-de-açúcar apresenta suscetibilidade a perdas pela exposição ao ozônio, o que torna primordial ações para minimizar a exposição dessa cultura a tal poluente, bem como necessidade de estudos para verificar a ocorrência de danos nos diferentes estágios de desenvolvimento vegetal. Em aspectos gerais, o monitoramento constante utilizando índices de exposição e, quando possível, índices de fluxo,

é fundamental em áreas com predominância de atividades agropecuárias, dada sua importância na economia local.

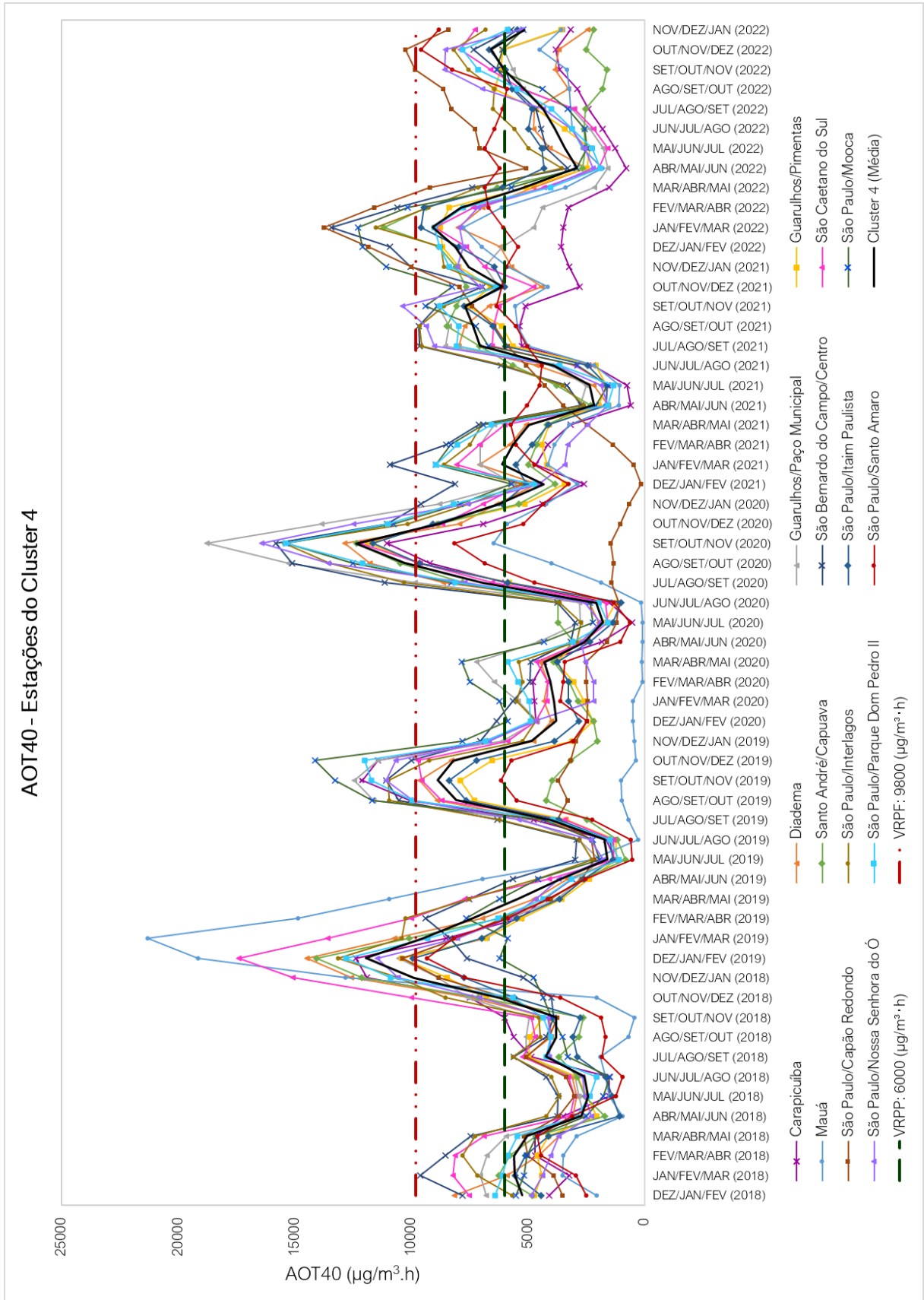
A capacidade do ozônio ser transportado por longas distâncias é um sinal de alerta para unidades de conservação na área urbana ou proximidades dos municípios do cluster 3, seja para exposição aguda ou crônica, pois podem provocar efeitos negativos à vegetação natural. Outra questão é a potencial contribuição de COVBs das áreas verdes urbanas e adjacentes na formação do ozônio troposférico que precisa ser elucidada. Além das áreas verdes urbanas municipais, destacam-se a APA Rio Batalha, o RVS Aimorés, a EE Sebastião Aleixo da Silva, a EEx Bauru, a ARIE Leopoldo Magno Coutinho, que forma o Mosaico de Unidades de Conservação do Cerrado Paulista, sendo todas localizadas no município de Bauru, a EEx de Jaú, a EE de Marília, a EE Noroeste Paulista, a EEx São José do Rio Preto e a FE Noroeste Paulista em São José do Rio Preto, a APA Banhado e APA São Francisco Xavier, ambas localizadas em São José dos Campos.

4.2.4 Cluster 4

O cluster 4 (Quadro 7, Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27) foi o maior grupo formado na análise, consistindo em 15 estações distribuídas exclusivamente na Região Metropolitana de São Paulo, apresentando AOT40 trimestral média de 5 534,66 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$.

A figura 31 apresenta um gráfico da variação temporal da AOT40 trimestral para o período de estudo em todas as 16 estações do cluster 4, destacando a variação temporal média, os valores de referência a produtividade agrícola (VRPP) e de referência a proteção florestal (VRPF).

Figura 31 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 4



Fonte: Autor.

Observa-se no gráfico que as séries temporais de AOT40 seguem um comportamento semelhante à média, com algumas exceções. Destaca-se o caráter sazonal dos valores, com a maior parte dos picos observados durante a transição da primavera para o verão — exceto 2020 com picos na transição do inverno para primavera — e valores mais baixos nos meses de inverno.

Conforme Carvalho *et al.* (2020), os maiores valores de concentração de ozônio ocorrem na primavera, devido à baixa nebulosidade e à alta incidência de radiação solar. Durante o inverno, observam-se as menores concentrações, devido à menor incidência de radiação solar e às concentrações consideráveis de NO_x na atmosfera. As medições de AOT40 neste estudo são semelhantes às condições mencionadas.

A tabela 7 apresenta a quantidade de ultrapassagens dos valores de referência para a proteção da vegetação, o valor médio de 5 anos das máximas anuais de ATO40 trimestral nos anos de estudo nas estações do cluster 4 e a comparação desses valores aos observados no período de 2008–2014.

Tabela 7 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 4

Estação	Soma das ultrapassagens		Média dos máximos anuais de 5 anos (µg/m ³ ·h)	Comparação aos valores observados de 2008–2014
	PP	PF		
Carapicuíba	11	6	8 899,4 ▲	▼32%
Diadema	21	5	11 170,0 ▲	▲8%
Guarulhos/Paço Municipal	28	8	10 998,6 ▲	▼0,1%
Guarulhos/Pimentas	20	2	9 487,7 ▲	Não se aplica
Mauá	10	5	10 843,2 ▲	▼24%
Santo André/Capuava	19	6	11 629,3 ▲	▼16%
São Bernardo do Campo/Centro	35	12	12 174,1 ▲	Não se aplica
São Caetano do Sul	31	6	12 338,9 ▲	▼23%
Capão Redondo	19	7	9 082,7 ▲	▼25%
Interlagos	35	11	12 067,3 ▲	▼22%
Itaim Paulista	19	2	9 321,5 ▲	▼21%
Mooca	28	10	11 666,6 ▲	▲2%
Nossa Senhora do Ó	24	9	11 476,2 ▲	▼6%
Parque Dom Pedro II	28	8	11 402,9 ▲	▲4%
Santo Amaro	18	0	8 225,1 ▲	▼26%
Média Cluster	24	4	10 192,1 ▲	Não se aplica

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal; ▲ – médias superiores ao VRPP e inferiores ao VRPF; ▲ – médias superiores ao VRPP e VRPF; ▲ – aumento; ▼ – redução.

No Apêndice G são apresentados os valores de ultrapassagem dos valores de referência nas estações do cluster 4 em função do ano.

Cada uma das 15 estações apresentaram ultrapassagens dos valores de referência para a proteção da produtividade agrícola e florestal. As maiores ultrapassagens do VRPP ocorreram em 2021 na estação de São Bernardo do Campo/Centro (10 ultrapassagens) e em 2022 nas estações de São Paulo/Santo Amaro (10 ultrapassagens) e São Paulo/Capão Redondo (11 ultrapassagens).

Ao comparar a média quinquenal dos máximos anuais deste estudo com os valores de 2010 a 2014 da Cetesb (2016), verificou-se que as estações de Carapicuíba, Guarulhos/Paço Municipal, Mauá, Santo André/Capuava, São Caetano do Sul e São Paulo (Capão Redondo, Interlagos, Itaim Paulista, Nossa Senhora do Ó e Santo Amaro), apresentaram menores valores de 2018 a 2022. No entanto, as estações de Diadema e São Paulo (Mooça e Parque Dom Pedro II) apresentaram ligeiro aumento. Apesar dessas variações, os valores permanecem acima do VRPP e das metas de longo prazo da Agência Ambiental Europeia, evidenciando a necessidade de medidas para reduzir a poluição em São Paulo.

É perceptível que ao longo dos anos analisados, ocorreram variações nos valores de AOT₄₀, sendo destacado que tais ocorrências estão condicionada às características meteorológicas dos períodos de estudo. Conforme Cetesb (2018), a variação da emissão de precursores de ozônio de um ano para outro na RMSP é muito pequena, o que condiciona as concentrações de ozônio às condições meteorológicas e locais.

No geral, o ano de 2018 foi aquele que apresentou a menor quantidade de ultrapassagens. Esse número de ultrapassagens pode ser atribuído às condições meteorológicas do ano equivalente. Conforme Cetesb (2018), o ano de 2018 apresentou notadamente menores índices de incidência solar nos meses de janeiro, fevereiro, outubro e novembro, quando as médias das máximas temperaturas foi abaixo da média climatológica, mesmo com as chuvas mensais abaixo ou próximo das normais climatológicas.

Sabe-se que o ozônio é um poluente secundário dependente da presença de precursores como NO_x e COVs, geralmente lançados na atmosfera por veículos automotores. Além disso, a relação COV/NO_x influencia na formação do poluente. As condições impostas pela pandemia de Covid-19 influenciaram na queda de emissões de NO_x, ocorrendo aumento dos níveis de ozônio troposférico (Nakada; Urban, 2020; Freitas *et al.*, 2020), o que pode ter contribuído para algumas ultrapassagens nos anos de 2020 e 2021 nas estações da RMSP que possuem características de NO_x limitante.

As características locais de cada estação da RMSP, juntamente com as condições meteorológicas de micro e macroescala, condicionam os valores de AOT40 distintos observados entre as estações. Essa afirmação é respaldada em alguns estudos, como o de Chiquetto (2008), que destaca que as estações de Diadema, São Paulo/Santo Amaro, São Paulo/Mooça, São Paulo/Nossa Senhora do Ó, São Caetano do Sul, Santo André/Capuava e Mauá estão em parques, áreas de lazer, educacionais ou residenciais, onde geralmente são encontrados altos valores de ozônio.

Carvalho *et al.* (2015) também destacam que algumas estações da RMSP apresentam padrões de emissões distintos, geralmente relacionados à emissão de NO_x. Os autores destacam, que algumas estações apresentam maiores valores de O₃ em comparação a outras, devido à emissão de NO_x proveniente da circulação de veículos nas proximidades. Dessa forma, além das características topográficas e de uso e ocupação já apresentadas, o fluxo veicular também tem influência nos valores distintos de AOT40 observados nas estações da RMSP.

Na área urbana, os valores de VRPP podem não apresentar significado prático ao se pensar na produtividade agrícola; no entanto, considerando o tempo de residência na atmosfera e a dispersão do ozônio em escala regional, bem como a existência de fragmentos florestais urbanos, unidades de conservação e áreas verdes no interior, torna evidente que há vegetação suscetível aos efeitos do O₃, e a elucidação dos mecanismos fisiológicos diante esse poluente deve ser compreendida.

Nesse contexto, destaca-se na Região Metropolitana a presença do PE da Cantareira, o PE Águas da Billings, o PE Jaraguá, o PE Cantareira, PE Juquery, PE Itaberaba, PE Alberto Löfgren, APA Várzea do Rio Tietê entre outras áreas protegidas. Importante salientar que as áreas verdes da RMSP estão totalmente englobadas na Reserva da Biosfera do Cinturão Verde da Cidade de São Paulo (RBCV), assim como a Baixada Santista e, parcialmente, as regiões administrativas de Campinas, São José dos Campos, Sorocaba e Registro.

Criada em junho de 1994, a RBCV proporciona serviços ecossistêmicos, como recursos hídricos, recursos florestais, regulação de processos erosivos, produção de alimentos, benefícios culturais etc. E como marco a nível mundial, a RBCV é uma reserva da biosfera inserida em contexto urbano/metropolitano de uma megalópole, tendo seus serviços ecossistêmicos vinculados ao cotidiano local e sendo influenciado por vetores de alteração ambiental oriundos dessa mesma área urbana (Rodrigues; Victor; Pires, 2006; São Paulo, 2020, p. 9–10).

Schuch *et al.* (2019) destacam que o controle da qualidade do ar em regiões metropolitanas como a de São Paulo não se limita apenas às condições locais e meteorológicas,

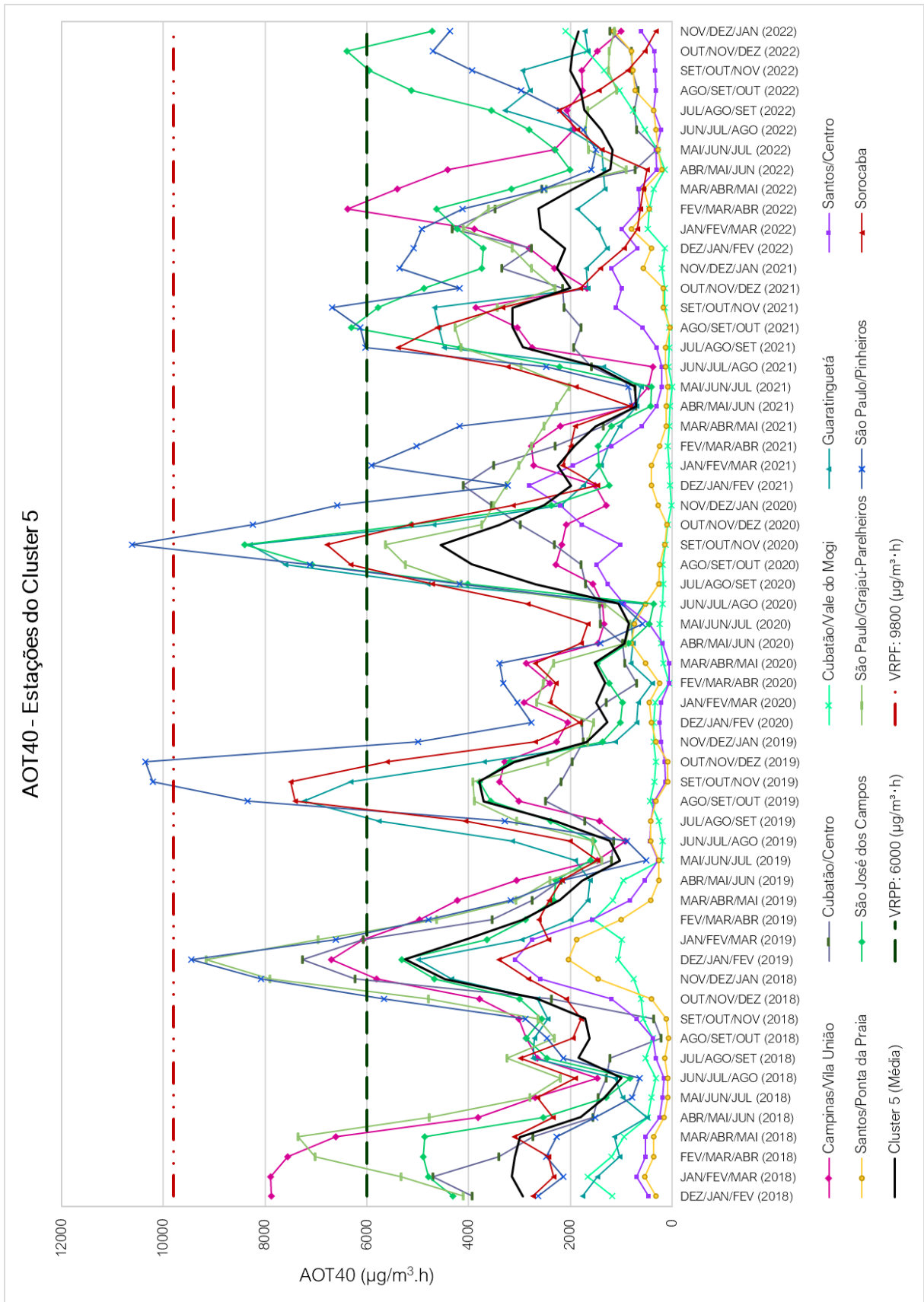
mas também envolve questões econômicas, de transporte e políticas. As ultrapassagens dos valores de referência na RMSP e, na macrometrópole paulista como um todo, tornam evidente a possível ocorrência de injúrias vegetais pela exposição ao ozônio. Dessa forma, torna-se importante compreender os mecanismos de formação, dispersão e impacto da poluição gerada pela RMSP no estado, bem como o papel da vegetação nesse impacto.

4.2.5 Cluster 5

O cluster 5 (Quadro 7, Figura 24, Figura 25, Figura 26 e Figura 27) foi constituído de 10 estações, todas localizadas em unidade vocacional industrial. Dessas, 4 estações (Campinas, Sorocaba, Guaratinguetá e São José dos Campos) estão no interior, 4 (2 em Santos e 2 em Cubatão) na Baixada Santista e 2 (Grajaú-Parelheiros e Pinheiros) estão localizadas na RMSP. A AOT40 trimestral média do cluster foi de 2 224,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$, o menor dentre os clusters formados. A série apresenta clara sazonalidade, com valores mais elevados no segundo semestre de cada ano.

A figura 32 apresenta um gráfico da variação temporal da AOT40 trimestral para o período de estudo em todas as 10 estações do cluster 5, destacando a variação temporal média, os valores de referência a produtividade agrícola (VRPP) e de referência a proteção florestal (VRPF).

Figura 32 – Variação temporal da AOT40 para estações do Cluster 5



Fonte: Autor.

Ao observar o gráfico, é perceptível que as séries temporais de AOT40 trimestral apresentam flutuações abaixo do VRPP, porém sendo observados picos nas estações de Sorocaba, Campinas/Vila União, São Paulo/Pinheiros, São Paulo/Grajaú-Parelheiros, Guaratinguetá e São José dos Campos ao longo dos anos, principalmente na transição do inverno para primavera e em alguns meses do verão e outono, ultrapassando os valores de referência a proteção da vegetação (VRPP e VRPF). Outra característica é que as estações de Santos e Cubatão apresentam valores quase que constantes ao longo do ano, com pequenas variações entre os valores máximos e mínimos anuais.

A tabela 8 apresenta a quantidade de ultrapassagens dos valores de referência a proteção da vegetação para os anos de estudo nas estações do cluster 5.

Tabela 8 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 5

Estação	Soma das ultrapassagens		Média dos máximos anuais de 5 anos ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)	Comparação aos valores observados de 2008–2014
	PP	PF		
Campinas/Vila União	7	0	4 263,9	Não se aplica
Cubatão/Centro	3	0	3 882,7	▼52%
Cubatão/Vale do Mogi	0	0	962,0	▼77%
Guaratinguetá	4	0	5 697,2	Não se aplica
Santos/Centro	0	0	1 729,3	▼38%
Santos/Ponta da Praia	0	0	1 037,8	▲1,5%
São José dos Campos	4	0	6 043,5 ▲	▼46%
São Paulo/Grajaú-Parelheiros	5	0	4 923,0	▼31%
São Paulo/Pinheiros	13	3	8 360,9 ▲	▼21%
Sorocaba	4	0	5 062,2	▼51%
Média Cluster	0	0	3745	Não se aplica

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal; ▲ – médias superiores ao VRPP e inferiores ao VRPF; ▲ – aumento; ▼ – redução.

No Apêndice G são apresentados os valores de ultrapassagem dos valores de referência nas estações do cluster 5 em função do ano.

Nas estações das cidades do Vale do Paraíba (Guaratinguetá e São José dos Campos), apenas nos anos de 2019 e 2020 foram observadas ultrapassagens nos valores de VRPP; quanto ao VRPF, nenhuma ultrapassagem foi observada. Assim como Taubaté (Cluster 3), as cidades de Guaratinguetá e São José dos Campos estão em uma região altamente industrializada, as margens de uma rodovia que liga as duas principais metrópoles nacionais. A presença do intenso tráfego veicular, juntamente das emissões industriais apresentam-se como as principais fontes de emissões de poluentes precursores de formação de ozônio.

As características topográficas do Vale do Paraíba condicionam o microclima local, podendo ter influenciado nos valores de AOT40 observados. Como já explicitado, mesmo não apresentando predominância de atividades do primeiro setor, a região do Vale do Paraíba tem participação na produção de cereais como o arroz, além da presença de remanescentes florestais de Mata Atlântica, sendo importante o monitoramento do ozônio na região.

Durante o período de estudo, apenas as estações de São José dos Campos e São Paulo/Pinheiros apresentaram valores médios das máximas anuais superiores ao VRPP. Comparando com os valores apresentados por Cetesb (2016), ambas as estações apresentaram valores médios inferiores aos observados entre 2010 e 2014, indicando que houve queda nos níveis de ozônio troposférico nas localidades. Quanto ao VRPF, nenhuma das estações do cluster apresentaram médias que ultrapassassem o valor de referência.

Nas estações da Baixada Santista (Santos e Cubatão), apenas a estação Cubatão/Centro apresentou ultrapassagens do VRPP, ocorridas no verão de 2018 para 2019. Nenhuma das estações apresentou valores superiores para o VRPF. Além disso, todas as quatro estações da região tiveram valores médios das máximas anuais menores do que o VRPP, indicando que a exposição acumulada da vegetação nas áreas abrangidas pelas estações não foi algo comumente observado no período de estudo. Comparando aos valores das médias de 5 anos de AOT40 para os anos de 2010 a 2014, observou-se redução nas estações de Cubatão/Vale do Mogi, Cubatão/Centro e Santos/Centro. A estação de Santos/Ponta da Praia apresentou um valor ligeiramente maior, porém muito próximo ao observado anteriormente. Em termos gerais, a exposição vegetal ao ozônio diminuiu ou se manteve para a Baixada Santista.

De acordo com a Cetesb (2023), Cubatão apresenta comportamento sazonal de ozônio diferenciado em relação ao estado, com valores de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar (PQAr) nos meses de verão e início do outono. As três ultrapassagens de AOT40 trimestral em Cubatão ocorreram justamente no período destacado pela Cetesb, indicando que o padrão de altas concentrações de ozônio e, conseqüentemente, de índices de exposição, tende a ocorrer nesse período.

Silva (2018) destaca em seus estudos que a brisa marítima e a terrestre desempenham papel importante nas concentrações de ozônio observadas em Cubatão, pois os movimentos de ar levam poluentes precursores para o oceano durante a noite e durante o dia são retornados para a cidade pela brisa marítima. A brisa marítima é frequente nos meses de verão, sendo também uma das possíveis causas para os valores de AOT40 observados na estação de Cubatão.

Mesmo com fontes de precursores para a formação de ozônio, os valores de AOT40 trimestral para a cidade de Santos foram consideravelmente baixos, possivelmente devido aos

movimentos de massa que condicionam a dispersão do poluente para outras cidades e regiões. Tal consideração se assemelha ao apontado por Andrade (2016) em estudos sobre a qualidade do ar, onde observou poucas ultrapassagens no padrão de qualidade do ar, sugerindo que os poluentes precursores de ozônio e até mesmo ozônio formado na cidade de Santos possam ser transportados pelas massas de ar atingindo outras cidades como Cubatão e até mesmo a RMSP.

Devido à localização em uma região litorânea, as cidades de Cubatão e Santos experimentam uma dinâmica meteorológica peculiar que influencia os processos de formação e dispersão de poluentes secundários, como o ozônio. De maneira geral, os valores de AOT40 trimestral observados podem estar relacionados à pluviosidade e nebulosidade bem distribuídas ao longo do ano, à direção do vento, efeitos de brisas e até mesmo ao relevo.

As estações Campinas/Vila União, São Paulo/Grajaú-Parelheiros e Sorocaba apresentaram ultrapassagens do VRPP em 7, 5 e 4 trimestres, respectivamente, apresentando médias de 5 anos dos máximos anuais inferiores aos valores de referência. Isso sugere que a vegetação local pode não estar sofrendo exposição a longo prazo de ozônio, porém não isenta a ocorrência de exposições agudas. Na estação de Sorocaba, observou-se uma redução pela metade da média de 5 anos para os anos de 2018 a 2022 em comparação ao período de 2010 a 2014. Na estação de Grajaú-Parelheiros também houve redução de 31% na média quinquenal em comparação ao valor observado para 2010 a 2014.

A estação de Pinheiros na RMSP apresentou ultrapassagens do VRPP e do VRPF no período de estudo, no entanto, com médias de 5 anos dos máximos anuais inferiores ao VRPF. A estação também apresentou valores de médias de 5 anos inferiores aos observados pela Cetesb (2016) para os anos de 2010 a 2014.

Os padrões de AOT40 trimestral nas estações da RMSP seguem os padrões de ultrapassagens do PQAr observados pela Cetesb nos anos de 2018 a 2022 (Cetesb, 2019; Cetesb, 2020; Cetesb, 2021; Cetesb, 2022a; Cetesb, 2023), em que as estações aqui agrupadas apresentaram as menores ultrapassagens de ozônio para o padrão legislado em comparação com as outras estações presentes na área metropolitana. Tais observações eram esperadas, visto que a AOT40 é um índice de exposição acumulada.

A ocorrência de valores inferiores de AOT40 trimestral nas estações em relação às outras estações das mesmas regiões (Região Metropolitana de Campinas e Região Metropolitana de São Paulo) pode ser explicada pela representatividade espacial, bem como por serem regiões onde prevalece a predominância de emissões de poluentes primários que são transportados para outras localidades, aspecto também destacado por Orlando (2008) e Orlando *et al.* (2010).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De modo geral, a presente a presente pesquisa proporcionou visualizar o panorama da exposição da vegetação ao ozônio troposférico no estado de São Paulo. Por meio de técnicas de imputação de dados, foi possível preencher lacunas nas séries temporais de AOT40, garantindo uma análise de agrupamentos mais adequada. Porém, o processo de imputação pode ser um mecanismo complexo para séries temporais como a do ozônio, o que torna necessário o desenvolvimento de estudos para se verificar as melhores metodologias de imputação em séries de dados para esse poluente.

A análise de agrupamentos possibilitou a formação de clusters com padrões e interações distintas, para a variável AOT40 trimestral, entre os anos de 2018 e 2022. A análise de agrupamentos possibilitou a formação de cinco grupos com características importantes, podendo orientar em estratégias de manejo e políticas de proteção ambiental, voltadas para a qualidade do ar. Essas ações podem ser colocadas em prática a partir da criação de um grupo multidisciplinar, com pesquisadores, institutos de pesquisa, figuras políticas etc.

Como o ozônio troposférico é um poluente secundário, dependendo de diversas condições para formação e dispersão, verificou-se pelos agrupamentos que características locais tem importante influência nos valores de ozônio. Para esse estudo, verificou-se que a topografia, uso e ocupação do solo e tráfego veicular foram características que deram suporte ao agrupamento de estações em mesmos clusters, indicando sua influência no índice AOT40.

A avaliação das séries temporais de AOT40 revelou padrões essenciais ao longo do período analisado, proporcionando uma perspectiva das variações na exposição da vegetação ao ozônio. Essa visão temporal pode desempenhar um papel fundamental no aprimoramento de estratégias preventivas e eficazes para minimizar as perdas na produtividade agrícola e florestal pela exposição ao ozônio.

Em termos gerais, 47 estações deste estudo apresentaram valores trimestrais de AOT40 acima dos referenciais de proteção à vegetação (VRPF e/ou VRPP), indicando a necessidade de pesquisas para avaliar e quantificar as perdas de vegetação devido à exposição ao poluente. A AOT40 é um índice destinado a avaliar o risco de exposição ao ozônio. Portanto, embora as observações trimestrais de AOT40 nas estações estudadas não permitam estimar perdas, existem equações na literatura que buscam correlacionar lesões nas plantas com os valores do índice.

Em comparação aos valores de AOT40 determinados para o período de 2008 a 2014 pela Cetesb, foi constatado que 27 estações mantiveram ou reduziram os valores de AOT40.

Doze estações apresentaram um aumento, sendo que os aumentos significativos foram observados principalmente no interior do estado, uma situação que representa uma real preocupação para a produtividade agrícola. Esse cenário enfatiza a necessidade de um estudo mais longo e adequado para compreender os processos de formação e dispersão do ozônio troposférico no interior do estado.

Por fim, a determinação dos valores de AOT40 e sua avaliação junto aos valores de referência para a proteção da vegetação contribuem para visualizar o panorama da exposição da vegetação no estado de São Paulo. Mesmo apresentando limitações, a AOT40 se mostrou um índice interessante para identificar possíveis áreas onde a vegetação possa estar sofrendo injúrias pela exposição ao ozônio. Importante considerar que a presença de valores elevados de AOT40 na RMSP podem oferecer riscos à produtividade agrícola do interior do estado, uma vez que este poluente pode ser transportado na atmosfera para regiões onde a agricultura é mais intensa. Os resultados aqui observados, com a integração de técnicas de imputação de dados, análise de agrupamentos e séries temporais abre novas perspectivas para estudos futuros, promovendo a sustentabilidade e a preservação dos ecossistemas.

Algumas sugestões para trabalhos futuros:

- 1 – Avaliar distintas técnicas de imputação de dados para séries temporais de ozônio, considerando as escalas temporais (diária, mensal, anual);
- 2 – Avaliar especificações (método de agrupamento, distância, transformação das séries temporais etc.) distintas em análises de agrupamentos para séries temporais de ozônio e índices de qualidade do ar;
- 3 – Analisar o índice AOT40 para as condições atmosféricas do território brasileiro, buscando uma adaptação de valores de referência para as condições locais.
- 4 – Realizar uma modificação do índice AOT40 considerando os períodos de abertura estomática e avaliar se há correlação de tal índice modificado com efeitos negativos observáveis na vegetação.
- 5 – Realizar uma análise de agrupamento que considere informações adicionais, tais como, parâmetros meteorológicos e tipo de uso do solo para refinar as características comuns entre as estações de monitoramento.

REFERÊNCIAS

- ABRANTES, R. *et al.* Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 43, n. 3, p. 648–654, Jan. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008009382>. Acesso em: 11 ago. 2022.
- AFRIFA-YAMOA, E. *et al.* Missing data imputation of high-resolution temporal climate time series data. **Meteorological Applications**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 27, n. 1, e1873, 9 Jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/met.1873>. Disponível em: <https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/met.1873>. Acesso em: 29 jun. 2024.
- AGATHOKLEOUS, E. *et al.* isoAOT40: An improved ozone exposure index based on the Annual Ozone Spectrum Profile (AO3SP). **J. For. Res.**, [s.l.], v. 33, p. 1949–1955, 23 Sept. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11676-022-01537-7>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11676-022-01537-7>. Acesso em: 16 out. 2022.
- AGATHOKLEOUS, E.; KITAO, M.; KINOSE, Y. A review study on ozone phytotoxicity metrics for setting critical levels in Asia. **Asian Journal of Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 12, n. 1, 1 Mar. 2018. DOI: <https://doi.org/10.5572/ajae.2018.12.1.001>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.5572/ajae.2018.12.1.001>. Acesso em: 9 set. 2022.
- AGBAILU, A. O.; SENO, A.; CLEMENT, O. O. Kalman Filter Algorithm versus other methods of estimating missing values: time series evidence. **African Journal of Mathematics and Statistics Studies**, Portland, OR, United States of America, v. 4, n. 2, 3 May 2021. DOI: <https://doi.org/10.52589/AJMSS-VFVNMQLX>. Disponível em: <https://abjournals.org/ajmss/papers/volume-4/issue-2/kalman-filter-algorithm-versus-other-methods-of-estimating-missing-values-time-series-evidence/>. Acesso em: 14 ago. 2023.
- AGHABOZORGI, S.; SHIRKHORSHIDI, A. S.; WAH, T. Y. Time-series clustering – A decade review. **Information Systems**, [s.l.], v. 53, p. 16–38, Oct.–Nov. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.is.2015.04.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306437915000733?via%3Dihub>. Acesso em: 16 set. 2023.
- AHRENS, C. D. **Meteorology Today: An Introduction to Weather, Climate, and the Environment**. 9. ed. Belmont, CA, United States of America: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2008.
- AKIMOTO, H.; TANIMOTO, H. Rethinking of the adverse effects of NO_x-control on the reduction of methane and tropospheric ozone – Challenges toward a denitrified society. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 277, e119033, 15 May 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119033>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223102200098X?via%3Dihub>. Acesso em: 12 ago. 2022.

ALAVI, N.; WARLAND, J. S.; BERG, A. A. Filling gaps in evapotranspiration measurements for water budget studies: Evaluation of a Kalman filtering approach. **Agricultural and Forest Meteorology**, [s.l.], v. 141, n. 1, p. 57–66, 6 Dec. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2006.09.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168192306002814?via%3Dihub>. Acesso em: 27 jun. 2024.

ALVARENGA, A. A.; MORAES, M. E. de O.; AZEVEDO, L. L. C. **Agrometeorologia: Princípios, Funcionalidades e Instrumentos de Medição**. São Paulo: Editora Érica, 2015.

AMARAL, J.; LOBO, A. K. M.; CARMO-SILVA, E. Regulation of Rubisco activity in crops. **New Phytologist**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 241, n. 1, p. 35–51, Jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1111/nph.19369>. Disponível em: <https://nph.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/nph.19369>. Acesso em: 11 jun. 2024.

ANDERSON, D. C. *et al.* Formaldehyde in the tropical western Pacific: Chemical sources and sinks, convective transport, and representation in CAM-Chem and the CCM1 models. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, [s.l.], v. 122, p. 11,201–11,226, 6 Oct. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/2016JD026121>. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2016JD026121>. Acesso em: 30 maio 2023.

ANDRADE, A. R. S. *et al.* Análise fatorial na identificação dos fatores para obtenção de índice climatológico. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, Recife, v. 6, n. 1, p. 79–99, 22 mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.24221/jeap.6.1.2021.3270.079-099>. Disponível em: <https://www.journals.ufrpe.br/index.php/JEAP/article/view/3270/482483996>. Acesso em: 19 jul. 2024.

ANDRADE, M. de F. *et al.* Air quality in the megacity of Sao Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 159, p. 66–82, June 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.051>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017302212?via%3Dihub>. Acesso em: 11 abr. 2022.

ANDRADE, M. V. A. S. de *et al.* Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, São Paulo (Município), v. 25, n. 6B, 1117-1131, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/7sT3bQSR9WWVMsnJWxqZSbj/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 25 maio 2023.

ANDRADE, R. M. G. de. **Avaliação da qualidade do ar no município de Santos de 2011 a 2015 analisada com base nos dados do QUALAR**. 2016. 61 f. Monografia (Especialização em Gerenciamento Ambiental) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

ARROYO, Á. *et al.* Neural models for imputation of missing ozone data in air-quality datasets. **Hindawi Complexity**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 2018, e238015, 8 Mar. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/7238015>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2018/7238015>. Acesso em: 14 nov. 2023.

ASCENSO, A. *et al.* Assessing Douro vineyards exposure to tropospheric ozone. **Atmosphere**, Basel, Switzerland, v. 12, n. 2, 2 Feb. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/atmos12020200>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4433/12/2/200>. Acesso em: 17 jun. 2022.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. **Atmospheric Environment**, [s.l.], n. 34, p. 2063–2101, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004604?via%3Dihub>. Acesso em: 22 jun. 2022.

BACCARIN, J. G. Efeitos ambientais, sociais e econômicos de mudanças tecnológicas recentes na cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, Brasil. **Revista Pegada**, Presidente Prudente, v. 20, n. 3, p. 141–173, set.–dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.33026/peg.v3i20.6559>. Disponível em: <https://revista.fct.unesp.br/index.php/pegada/article/view/6559>. Acesso em: 11 ago. 2024.

BAIER, M. *et al.* Oxidative stress and ozone: perception, signalling and response. **Plant, Cell and Environment**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 28, n. 8, p. 1012–1020, 31 Mar. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2005.01326.x>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-3040.2005.01326.x>. Acesso em: 11 jun. 2024.

BANJA, M.; LASKA, A. Ozone effect on vegetation in Tirana Area. **Natura Montenegrina**, Podgorica, Montenegro, v. 10, n. 3, p. 295–301, 2011. Disponível em: <https://drive.google.com/file/d/1vGDxkvtpcPOjyv1EOpmResM3OEQ10T7d/view>. Acesso em: 26 abr. 2022.

BARBOSA, L. C.; PORTO, S. M.; BERTOLDE, F. Z. Análise estomática de duas espécies arbóreas nativas de Mata Atlântica. **Pindorama**, Eunápolis, v. 8, n. 8, 1º ago. 2018. DOI: <https://doi.org/10.55847/pindorama.v8i8.589>. Disponível em: <https://publicacoes.ifba.edu.br/Pindorama/article/view/589>. Acesso em: 19 mar. 2023.

BARROS, A. C. *et al.* **Análise de Séries Temporais em R: Curso Introdutório**. Rio de Janeiro (Município): Grupo GEN, 2017. E-book. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788595154902/>. Acesso em: 8 jul. 2024.

BARRY, R. G.; CHORLEY, R. J. **Atmosfera, tempo e clima**. Tradução: Ronaldo Cataldo Costa. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BENATTI, J. R. S.; PÉREZ-MARTÍNEZ, P. J.; MIRANDA, R. M. Fatores de emissão e de enriquecimento da crosta para elementos traço (MP_{2,5}) emitidos pela frota veicular na Região Metropolitana de São Paulo, Brasil. **Quim. Nova**, São Paulo (Município), v. 45, n. 9, p. 1075–1082, 21 jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170923>. Disponível em: <https://quimicanova.s bq.org.br/pdf/AR2021-0341>. Acesso em: 19 out. 2022.

BERMAN, J. D. *et al.* Health benefits from large-scale ozone reduction in the United States. **Environmental Health Perspectives**, Durham, NC, United States of America, v. 120, n. 10, p. 1404–1410, 18 July 2012. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.1104851>. Disponível em: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.1104851>. Acesso em: 5 maio 2022.

BETANCOURT, C. *et al.* Graph Machine Learning for Improved Imputation of Missing Tropospheric Ozone Data. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, United States of America, v. 57, n. 46, p. 18246-18258, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c05104>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.3c05104>. Acesso em: 16 nov. 2023.

BILITZA, D. *et al.* The International Reference Ionosphere model: A review and description of an ionospheric benchmark. **Reviews of Geophysics**, Hoboken, NJ, v. 60, n. 4, e2022RG000792, 28 Sept. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1029/2022RG000792>. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2022RG000792>. Acesso em: 18 mar. 2023.

BOIAN, C.; ANDRADE, M. de F. Characterization of ozone transport among metropolitan regions. **Revista Brasileira de Meteorologia**, São Paulo (Município), v. 27, n. 2, p. 229–242, July 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0102-77862012000200009>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbmet/a/YbNNT3YY9BzcMj9tD5VbxcD/?lang=en#>. Acesso em: 30 nov. 2023.

BOLETI, E. *et al.* Temporal and spatial analysis of ozone concentrations in Europe based on timescale decomposition and a multi-clustering approach. **Atmos. Chem. Phys.**, Göttingen, Germany, v. 20, p. 9051–9066, 30 Jul. 2020. DOI: <https://doi.org/10.5194/acp-20-9051-2020>. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/20/9051/2020/>. Acesso em: 23 out. 2023.

BORDUAS, N.; DONAHUE, N. M. Chapter 3.1 - The Natural Atmosphere. *In*: TÖRÖK, B.; DRANSFIELD, T. (ed.). **Green Chemistry: An Inclusive Approach**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2018. p. 131–150. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00006-6>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128092705000066?via%3Dihub>. Acesso em: 18 mar. 2023.

BORGES, L. F. dos S. *et al.* Impactos ambientais e sociais causados pela queima da cana-de-açúcar. **Monumenta**, Paraíso do Norte, PR, v. 1, n. 1, p. 73–83, maio 2020. Disponível em: <https://revistaunibf.emnuvens.com.br/monumenta/article/view/11/8>. Acesso em: 12 jul. 2024.

BOSCH, J. *et al.* Increased tropospheric ozone levels enhance pathogen infection levels of amphibians. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 759, e143461, 10 Mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143461>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720369928>. Acesso em: 20 abr. 2022.

BOURGEOIS, I. *et al.* Large contribution of biomass burning emissions to ozone throughout the global remote troposphere. **PNAS**, Washington, DC, v. 118, n. 52, e2109628118, 20 Dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.2109628118>. Disponível em: <https://www.pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.2109628118>. Acesso em: 24 jun. 2022.

BOX, G. E. P. *et al.* **Time Series Analysis: Forecasting and Control**. 5. ed. Hoboken, NJ, United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 2016. 709 p.

BRASIL. Resolução nº 3, de 20/03/2023. Altera a Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018, que dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 61, p. 2, 29 maio 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2023/ResCNPE32023.pdf>. Acesso em: 08 out. 2022.

BRITO, M. S. *et al.* Response of the Tropical Tree Species *Astronium graveolens* to Meteorological Conditions and Ground-Level Ozone in São Paulo, Brazil. **Water Air Soil Pollut**, [s.l.], v. 232, n. 320, 27 July 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05272-3>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-021-05272-3>. Acesso em: 1º jun. 2024.

BULL, K. R. An introduction to critical loads. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 77, n. 2–3, p. 173–176, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90074-K](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90074-K). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026974919190137L?via%3Dihub>. Acesso em: 09 jun. 2022.

BULL, K. R. The critical loads/levels approach to gaseous pollutant emission control. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 69, n. 2–3, p. 105–123, 1991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(91\)90137-L](https://doi.org/10.1016/0269-7491(91)90137-L). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026974919190137L?via%3Dihub>. Acesso em: 9 jun. 2022.

BUSSAB, W. de O.; MIAZAKI, E. S.; ANDRADE, D. **Introdução à análise de agrupamentos**. São Paulo (município): Associação Brasileira de Estatística, 1990. 105 p.

CALFAPIETRA, C. *et al.* Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 183, p. 71–80, Dec. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749113001310?via%3Dihub>. Acesso em: 23 dez. 2023.

CARVALHO, N. A. da S. **Aplicação de modelos estatísticos para previsão e monitoramento da cobrabilidade de uma empresa de distribuição de energia elétrica no Brasil**. 2011. 154 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia) – Programa de Pós-graduação em Metrologia para Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CARVALHO, V. S. B. *et al.* Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental Science & Policy**, [s.l.], v. 47, p. 68–79, Mar. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2014.11.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1462901114002081?via%3Dihub>. Acesso em: 11 set. 2023.

CARVALHO, V. S. B. *et al.* Variance analysis applied to ground-level ozone concentrations in the state of São Paulo, Brazil. **Braz. J. Chem. Eng.**, [s.l.], v. 37, p. 505–513, 27 July 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00045-7>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s43153-020-00045-7>. Acesso em: 7 set. 2023.

CASSIMIRO, J. C. *et al.* Ozone stomatal flux and O₃ concentration-based metrics for *Astronium graveolens* Jacq., a Brazilian native forest tree species. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 213, p. 1007–1015, June 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116300057?via%3Dihub>. Acesso em: 22 mar.2023.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA; CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL. **PIB do agronegócio 2022**. São Paulo: CEPEA, 2023. Disponível em: [https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/PIB-DO-AGRONEGOCIO-2022.17MAR2023\(1\).pdf](https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/PIB-DO-AGRONEGOCIO-2022.17MAR2023(1).pdf). Acesso em: 26 mar. 2023.

CETESB. **Avaliação dos níveis de ozônio troposférico (AOT40) com referência à proteção da vegetação no estado de São Paulo 2008 a 2014**. São Paulo: CETESB, 2016. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/Relat%C3%B3rio-AOT40-online.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2022.

CETESB. **Emissões veiculares no estado de São Paulo 2020**. São Paulo: CETESB, 2022b. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2022/03/Relatorio-Emissoes-Veiculares-2020.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2022.

CETESB. **Pandemia de Covid 19: Reflexos na poluição do ar na Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2022c. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2022/06/Pandemia-de-Covid-19-reflexos-na-poluicao-do-ar-na-Regiao-Metropolitana-de-Sao-Paulo.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2024.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2018**. São Paulo: CETESB, 2019. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2019/07/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-do-Ar-2018.pdf>. Acesso em: 4 maio 2022.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2019**. São Paulo: CETESB, 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2020/07/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-do-Ar-2019.pdf>. Acesso em: 4 maio 2022.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2020**. São Paulo: CETESB, 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: 4 maio 2022.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2021**. São Paulo: CETESB, 2022a. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2022/10/Relatorio-de-Qualidade-do-Ar-no-Estado-de-Sao-Paulo-2021.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2022.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2022**. São Paulo: CETESB, 2023. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2023/07/Relatorio-de-Qualidade-do-Ar-no-Estado-de-Sao-Paulo-2022.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2024.

CHARRAD, M. *et al.* NbClust: An R Package for Determining the Relevant Number of Clusters in a Data Set. **Journal of Statistical Software**, Innsbruck, Austria, v. 61, n. 6, 3 Nov. 2014. DOI: <https://doi.org/10.18637/jss.v061.i06>. Disponível em: <https://www.jstatsoft.org/article/view/v061i06>. Acesso em: 18 jul. 2024.

CHEESMAN, A. *et al.* Characterizing the O₃ yield gap in the sugarcane production of SE Brazil. In: EGU GENERAL ASSEMBLY, 2023, Vienna, Austria. **Abstracts** [...]. Vienna, Austria: EGU, 2023. DOI: <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-14543>. Disponível em: <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU23/EGU23-14543.html>. Acesso em: 26 dez. 2023.

CHEN, Z.; GALLIE, D. R. Increasing Tolerance to Ozone by Elevating Foliar Ascorbic Acid Confers Greater Protection against Ozone Than Increasing Avoidance. **Plant Physiology**, Oxford, United Kingdom, v. 138, n. 3, p. 1673–1689, July 2005. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.105.062000>. Disponível em: <https://academic.oup.com/plphys/article/138/3/1673/6103113>. Acesso em: 20 mar. 2023.

CHIQUETTO, J. B. **Padrões atmosféricos associados a concentrações de ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo**. 2008. 344 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Departamento de Geografia, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CHOI, M. *et al.* Association between ozone and emergency department visits: An ecological study. **International Journal of Environmental Health Research**, London, United Kingdom, v. 21, n. 3, p. 201–221, 3 May 2011. DOI: <https://doi.org/10.1080/09603123.2010.533366>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09603123.2010.533366>. Acesso em: 05 maio 2022.

CLEVELAND, R. B. *et al.* STL: A seasonal-trend decomposition procedure based on loess. **Journal of Official Statistics**, Stockholm, Sweden, v. 6, n. 1, p. 3–33, Mar. 1990.

CONAB. Calendário de plantio e colheita de grãos no Brasil: 2019. Brasília, DF: Conab, t. 50. 2019. ISSN: 2318-6852.

CONSERVATION INTERNATIONAL. **Biodiversity hotspots**: Targeted investment in nature's most important places. Arlington, VA: Conservation International, c2024. Disponível em: <https://www.conservation.org/priorities/biodiversity-hotspots>. Acesso em: 30 maio 2024.

CONTI, L. M. **Modelagem da dispersão de poluentes na mesorregião do Vale do Paraíba durante a greve nacional dos caminhoneiros em 2018**. 2020. 143 f. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2020. Disponível em: <http://mtc-m21c.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.13.15.40/doc/publicacao.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2023.

CORRÊA, S. M. *et al.* Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area – Brazil. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 44, n. 19, p. 2302–2308, June 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.043>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231010002694?via%3Dihub>. Acesso em: 24 maio 2023.

COULSON, C.; HEATH, R.L. Inhibition of the Photosynthetic Capacity of Isolated Chloroplasts by Ozone. **Plant Physiology**, Oxford, United Kingdom, v. 53, n. 1, p. 32–38, Jan. 1974. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.53.1.32>. Disponível em: <https://academic.oup.com/plphys/article/53/1/32/6073968>. Acesso em: 20 mar. 2023.

CRITICAL ECOSYSTEM PARTNERSHIP FUND. **Biodiversity hotspots defined**. Arlington, VA: CEPF, c2024. Disponível em: <https://www.cepf.net/our-work/biodiversity-hotspots/hotspots-defined>. Acesso em: 30 maio 2024.

CRUTZEN, P. J. Tropospheric Ozone: An Overview. *In*: ISAKSEN, I. S. A. (ed). **Tropospheric Ozone: Regional and Global Scale Interactions**. NATO ASI Series, v. 227. Dordrecht, Netherlands: Springer, 1988. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-009-2913-5_1. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-2913-5_1. Acesso em: 16 ago. 2022.

CRUZ, C. D.; FERREIRA, F. M.; PESSONI, L. A. **Biometria aplicada ao estudo da diversidade genética**. Visconde de Rio Branco, MG: Suprema Gráfica Editora, 2011. 620 p.

CUI, L. *et al.* Enhanced dataset of global marine isoprene emissions from biogenic and photochemical processes for the period 2001–2020. **Earth System Science Data**, Göttingen, Germany, v. 15, n. 12, p. 5403–5425, 4 Dec. 2023. DOI: <https://doi.org/10.5194/essd-15-5403-2023>. Disponível em: <https://essd.copernicus.org/articles/15/5403/2023/>. Acesso em: 09 jun. 2024.

CURCI, G. *et al.* Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 43, n. 7, p. 1444–1455, Mar. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.070>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008002124?via%3Dihub>. Acesso em: 9 jun. 2024.

DAVISON, A. C.; HEMPHILL, M. W. On the statistical analysis of ambient ozone data when measurements are missing. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 21, n. 3, p. 629–639, 1967. DOI: [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90045-X](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90045-X). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000469818790045X?via%3Dihub>. Acesso em: 17 nov. 2023.

DE MARCO, A. *et al.* Assessing the role of soil water limitation in determining the Phytotoxic Ozone Dose (PODY) thresholds. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 147, p. 88–97, Dec. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.066>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016307853?via%3Dihub>. Acesso em: 16 jun. 2022.

DIZENGREMEL, P. *et al.* Ozone risk assessment for plants: Central role of metabolism-dependent changes in reducing power. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 156, n. 1, p. 11-15, 1 Nov. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.024>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749107006161?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

DOANE, D. P.; SEWARD, L. E. **Estatística aplicada à administração e economia**. Porto Alegre: Grupo A, 2014. E-book. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788580553949/>. Acesso em: 8 jul. 2024.

DOLLARD, G. *et al.* Ozone measurements in Europe. **Water, Air and Soil**, [s.l.], v. 85, p. 1949–1954, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01186119>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01186119>. Acesso em: 6 jun. 2022.

DONAHUE, N. M. Chapter 3.2 - Air pollution and air quality. *In*: TÖRÖK, B.; DRANSFIELD, T. (ed.). **Green Chemistry: An Inclusive Approach**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2018. p. 151–176. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00007-8>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128092705000078?via%3Dihub>. Acesso em: 03 jun. 2024.

DRUMM, F.C. *et al.* Air Pollution from the Burning of Fuels Derived from Petroleum in Motor Vehicles. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, RS, v. 18 n. 1, p. 66–78, abr. 2014. DOI: <https://doi.org/10.5902/2236117010537>. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/index.php/reget/article/view/10537>. Acesso em: 21 jul. 2024.

DUBUISSON, C. *et al.* Tropospheric Ozone Alters the Chemical Signal Emitted by an Emblematic Plant of the Mediterranean Region: The True Lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.). **Frontiers in Ecology and Evolution**, [s.l.], v. 10, 14 Mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3389/fevo.2022.795588>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/ecology-and-evolution/articles/10.3389/fevo.2022.795588/full>. Acesso em: 20 mar. 2023.

DUQUE, L.; POELMAN, E. H.; STEFFAN-DEWENTER, I. Effects of ozone stress on flowering phenology, plant-pollinator interactions and plant reproductive success. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 272, e115953, 1 Mar. 2021a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115953>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749120366422?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

DUQUE, L.; POELMAN, E. H.; STEFFAN-DEWENTER, I. Plant age at the time of ozone exposure affects flowering patterns, biotic interactions and reproduction of wild mustard. **Sci Rep**, [s.l.], v. 11, n. 23448, 6 Dec. 2021b. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02878-9>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-02878-9>. Acesso em: 20 mar. 2023.

EITENEER, B. *et al.* Determination of Rate Coefficients for Reactions of Formaldehyde Pyrolysis and Oxidation in the Gas Phase. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, DC, v. 102, n. 27, p. 5196-5205, 17 June 1998. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp981184v>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp981184v>. Acesso em: 26 maio 2023.

EUROPEAN PARLIAMENT. European Parliament Council; Council of the European Union. Directive 2008/50/EC of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. **Official Journal of the European Union**, Strasbourg, France, v. 51, L 152, p. 1–44, 11 June 2008. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02008L0050-20150918#E0012>. Acesso em: 5 maio 2022.

FÁVERO, L. P.; BELFIORE, P. **Análise de dados: estatística e modelagem multivariada com Excel®, SPSS® e Stata®**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.

FENG, Z. *et al.* Economic losses due to ozone impacts on human health, forest productivity and crop yield across China. **Environment International**, [s.l.], v. 131, e104966, Oct. 2019b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104966>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412019306373?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

FENG, Z. *et al.* Impacts of current ozone pollution on wheat yield in China as estimated with observed ozone, meteorology and day of flowering. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 2017, e116945, 15 Nov. 2019a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116945>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231019305849?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

FERNANDES, F. F.; MOURA, B. B. Foliage visible injury in the tropical tree species, *Astronium graveolens* is strictly related to phytotoxic ozone dose (POD_y). **Environ Sci Pollut Res**, [s.l.], v. 28, p. 41726–41735, 31 Mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13682-3>. Disponível em : <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-021-13682-3>. Acesso em: 1º jun. 2024.

FERRACCI, V. *et al.* Atmospheric isoprene measurements reveal larger-than-expected Southern Ocean emissions. **Nature Communications**, [s.l.], v. 15, e2571, 22 Mar. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-46744-4>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-024-46744-4>. Acesso em: 9 jun. 2024.

FITZKY, A. C. *et al.* The Interplay Between Ozone and Urban Vegetation–BVOC Emissions, Ozone Deposition, and Tree Ecophysiology. **Front. For. Glob. Change**, [s.l.], v. 2, n. 50, 5 Sept. 2019. DOI: <https://doi.org/10.3389/ffgc.2019.00050>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/forests-and-global-change/articles/10.3389/ffgc.2019.00050/full>. Acesso em: 24 jun. 2022.

FLYNT, A.; DEAN, N. A Survey of Popular R Packages for Cluster Analysis. **Journal of Educational and Behavioral Statistics**, [s.l.], v. 41, n. 2, p. 205–225, 1 Apr. 2016. DOI: <https://doi.org/10.3102/1076998616631743>. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.3102/1076998616631743>. Acesso em: 23 out. 2023.

FOWLER, D. *et al.* Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions, **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 43, n. 33, p. 5193–5267, Oct. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.068>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009006633?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mar. 2023.

FREITAS, A. D.; FORNARO, A. Atmospheric Formaldehyde Monitored by TROPOMI Satellite Instrument throughout 2020 over São Paulo State, Brazil. **Remote Sensing**, Basel, Switzerland, v. 14, n. 13, e3032, 24 June 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs14133032>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-4292/14/13/3032>. Acesso em: 25 maio 2023.

FREITAS, E. D. *et al.* Mobility Restrictions and Air Quality under COVID-19 Pandemic in São Paulo, Brazil. **Preprints**, e2020040515, 30 Apr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.20944/preprints202004.0515.v1>. Disponível em: <https://www.preprints.org/manuscript/202004.0515/v1>. Acesso em: 6 abr. 2024.

FUHRER, J.; SKÄRBY, L.; ASHMORE, M. R. Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 97, n. 1-2, p. 91–106, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00067-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00067-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749197000675?via%3Dihub>. Acesso em: 19 jun. 2022.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A. The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond. **Atmospheric Environment**, [s. l.], n. 43, n. 1, p. 23-36, Jan. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008009175>. Acesso em: 15 jun. 2022.

GAN, G.; MA, C.; WU, J. Chapter 6 – Similarity and Dissimilarity Measures. *In*: GAN, G.; MA, C.; WU, J. **Data Clustering: Theory, Algorithms, and Applications**. Philadelphia, PA: SIAM, 2007. p. 67–106.

GAO, J.; CHENGHE, G.; ZHANG, B. China's CH₄ emissions from coal mining: A review of current bottom-up inventories. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 725, e138295, 10 July 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138295>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720318088?via%3Dihub>. Acesso em: 02 maio 2022.

GARCÍA, L. A. M. *et al.* A Method of Pruning and Random Replacing of Known Values for Comparing Missing Data Imputation Models for Incomplete Air Quality Time Series. **Appl. Sci.**, Basel, Switzerland, v. 12, n. 13, 25 June 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/app12136465>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/12/13/6465>. Acesso em: 24 nov. 2023.

GARDNER, F. P.; PEARCE, R. B.; MITHCELL, R. L. **Physiology of crop plants**. Ames, IA, United States of America: Iowa State University, 1985. 327p.

GILL, S. S.; TUTEJA, N. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, [s.l.], v. 48, n. 12, p. 909–930, Dec. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2010.08.016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0981942810001798?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

GLARBORG, P. *et al.* Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a flow reactor. **Combustion and flame**, [s.l.], v. 132, n. 4, p. 629–638, Mar. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00535-7](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00535-7). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218002005357?via%3Dihub>. Acesso em: 28 maio 2023.

GODOY, A. R. L. *et al.* Application of machine learning algorithms to PM_{2.5} concentration analysis in the state of São Paulo, Brazil. **Brazilian Journal of Environmental Sciences**, Rio de Janeiro (município), v. 56, n. 1, p. 152–165, Mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z21769478782>. Disponível em: https://www.rbciamb.com.br/Publicacoes_RBCIAMB/article/view/782/585?. Acesso em: 19 jul. 2024.

GOLOMB, D. S.; FAY, J. A. **The role of methane in tropospheric chemistry**. Cambridge, MA, United States of America: Energy Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 1989. Disponível em: https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/60612/EL_TR_1989_001.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 3 mar. 2023.

GOMES, F. C. Os Modelos ARIMA e a Abordagem de Box-Jenkins: Uma Aplicação na Previsão do IBOVESPA a Curtíssimo Prazo. **Revista de Administração de Empresas**, São Paulo (Município), v. 29, n. 2, p. 63–70, abr.-jun. 1989. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rae/a/BP6kZBPWFtJdR87rvrdh4mr/?format=pdf>. Acesso em: 9 jul. 2024.

GONÇALVES, K. dos S.; CASTRO, H. A. de; HACON, S. de S. As queimadas na região amazônica e o adoecimento respiratório. **Ciênc saúde coletiva**, Rio de Janeiro (Município), v. 17, n. 6, p. 1523–1532, jun. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-81232012000600016>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/csc/a/6cLNhxWzMDbhPwkLth9Jcsd/?lang=pt>. Acesso em: 6 nov. 2023.

GREWAL, M. S. Kalman Filtering. *In*: LOVRIC, M. (eds). **International Encyclopedia of Statistical Science**. Berlin: Springer, 2011. p. 705–708. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-04898-2_321. Disponível em: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-642-04898-2_321. Acesso em: 16 maio 2024.

GROSJEAN, D. Atmospheric chemistry of alcohols. **J. Braz. Chem. Soc.**, Campinas, v. 8, n. 4, p. 433–442, 1997. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/SnNtvb6zqPZpSTYr3T5STTK/?format=pdf&lang=en>. Acesso em: 14 maio 2023.

GRULKE, N. E.; HEATH, R. L. Ozone effects on plants in natural ecosystems. **Plant Biol J**, Oxford, United Kingdom, v. 22, p. 12–37, 7 Feb. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1111/plb.12971>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/plb.12971>. Acesso em: 6 maio 2022.

GUALÁN, R., SAQUICELA, V., TRAN-THANH, L. EDA and a Tailored Data Imputation Algorithm for Daily Ozone Concentrations. *In*: BOTTO-TOBAR, M. *et al.* (ed.). Information and Communication Technologies of Ecuador (TIC.EC). **Springer**, Advances in Intelligent Systems and Computing, v. 884, 2019. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-02828-2_27. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-02828-2_27. Acesso em: 22 nov. 2023.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. **Rev. Virtual Quim.**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 434–445, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20110047>. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/188>. Acesso em: 28 jul. 2022.

GUERRA, S. Para efetiva proteção do meio ambiente no plano internacional: a criação do tribunal internacional do meio ambiente. *In*: ENCONTRO NACIONAL DO CONPEDI, 19., 2010, Fortaleza. **Anais [...]** Fortaleza: CONPEDI, 2010. p. 1605–1627.

GUO, C. *et al.* Plant defense mechanisms against ozone stress: Insights from secondary metabolism. **Environmental and Experimental Botany**, [s.l.], v. 217, e105553, Jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2023.105553>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098847223003489?via%3Dihub>. Acesso em: 11 jun. 2024.

GUO, H.; LIU, J.; WEI, J. Ambient ozone, PM₁ and female lung cancer incidence in 436 chinese counties. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, Switzerland, v. 18, n. 19, e10386, 2 Oct. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph181910386>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/19/10386>. Acesso em: 5 maio 2022.

GUTIÉRREZ, J. L. C. Monitoramento da instrumentação da barragem de Corumbá I por redes neurais e modelos de Box & Jenkins. 2003. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

GU, X.; WANG, T.; LI, C. Elevated ozone decreases the multifunctionality of belowground ecosystems. **Global Change Biology**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 29, n. 3, p. 890–908, Feb. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1111/gcb.16507>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gcb.16507>. Acesso em: 20 mar. 2023.

HADEED, S. J. *et al.* Imputation methods for addressing missing data in short-term monitoring of air pollutants. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 730, e139140, 15 Aug. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139140>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720326577?via%3Dihub>. Acesso em: 16 jun. 2024.

HAIR JR., J. F. *et al.* **Análise multivariada de dados**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HANSEN, C. *et al.* The effect of ambient air pollution on sperm quality. **Environmental Health Perspectives**, Durham, NC, United States of America, v. 118, n. 2, p. 203–209, 18 Sept. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.0901022>. Disponível em: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.0901022>. Acesso em: 5 maio 2022.

HAN, Y. J. *et al.* Plant responses to ozone: Effects of different ozone exposure durations on plant growth and biochemical quality of *Brassica campestris* L. ssp. *Chinensis*. **Scientia Horticulturae**, [s.l.], v. 262, e108921, 27 Feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.108921>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423819308076?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

HASAN, M. M. *et al.* Ozone Induced Stomatal Regulations, MAPK and Phytohormone Signaling in Plants. **Int. J. Mol. Sci.**, Basel, Switzerland, v. 22, n. 12, e6304, 11 June 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms22126304>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/22/12/6304>. Acesso em: 20 mar. 2023.

HEALTH EFFECTS INSTITUTE. **State of Global Air 2020. Special Report.** Boston, MA, United States of America: Health Effects Institute, 2020. Disponível em: <https://www.stateofglobalair.org/sites/default/files/documents/2022-09/soga-2020-report.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2022.

HEATH, R. L. Initial Events in Injury to Plants by Air Pollutants. **Annual Review of Plant Biology**, [s.l.], v. 31, n. 1, p. 395-431, June 1980. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.pp.31.060180.002143>. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.pp.31.060180.002143>. Acesso em: 07 jun. 2024.

HÖLLER, S.; MEYER, A.; FREI, M. Zinc deficiency differentially affects redox homeostasis of rice genotypes contrasting in ascorbate level. **Journal of Plant Physiology**, [s.l.], v. 171, n. 18, p. 1748-1756, 15 Nov. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2014.08.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0176161714002302?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

HONG, C. *et al.* Impacts of ozone and climate change on yields of perennial crops in California. **Nat Food**, [s.l.], v. 1, p. 166–172, 16 Mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s43016-020-0043-8>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s43016-020-0043-8>. Acesso em: 26 out. 2022.

HOSHIKA, Y. *et al.* Species-specific variation of photosynthesis and mesophyll conductance to ozone and drought in three Mediterranean oaks. **Physiologia Plantarum**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 174, n. 1, e13639, 29 Jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1111/ppl.13639>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ppl.13639>. Acesso em: 11 jun. 2024.

HUANG, G. Missing data imputation strategies: A comparative analysis of hourly and daily pollution models. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 314, 1 Dec. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120121>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231023005472?via%3Dihub>. Acesso em: 3 dez. 2023.

IBGE. **PAM – Produção Agrícola Municipal 2022**. Rio de Janeiro: IBGE, 1974- . 2022. ISSN 0101-3963. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=resultados>. Acesso em: 31 maio 2024.

IBGE. **Censo Brasileiro de 2022**. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. Disponível em: <https://censo2022.ibge.gov.br/panorama/>. Acesso em: 3 jan. 2024.

INPE. **Boletim do Vale do Paraíba e Litoral Norte de São Paulo**: Dezembro de 2018. Cachoeira Paulista, SP: INPE, 2018b. Disponível em: https://s0.cptec.inpe.br/webcptec/sites/tempo/assets/pdf/boletim-vale-paraiba/Relatorio_Dezembro.pdf. Acesso em: 8 abr. 2024.

INPE. **Boletim do Vale do Paraíba e Litoral Norte de São Paulo**: Janeiro de 2019. Cachoeira Paulista, SP: INPE, 2019. Disponível em: https://s1.cptec.inpe.br/webcptec/sites/tempo/assets/pdf/boletim-vale-paraiba/Relatorio_Janeiro.pdf. Acesso em: 8 abr. 2024.

INPE. **Boletim do Vale do Paraíba e Litoral Norte de São Paulo**: Outubro de 2018. Cachoeira Paulista, SP: INPE, 2018a. Disponível em: https://s0.cptec.inpe.br/webcptec/sites/tempo/assets/pdf/boletim-vale-paraiba/Relatorio_Outubro.pdf. Acesso em: 8 abr. 2024.

IPMET/UNESP. **Balanco da Precipitação e da Temperatura em Setembro–2020 na cidade de Bauru/SP**. Bauru: UNESP, 2020a. Disponível em: <https://www.ipmetradar.com.br/2relatos/2020-09-Prec-Temp-Bauru.pdf>. Acesso em: 08 abr. 2024.

IPMET/UNESP. **Balanco da Precipitação e da Temperatura em Outubro–2020 na cidade de Bauru/SP**. Bauru: UNESP, 2020b. Disponível em: <https://www.ipmetradar.com.br/2relatos/2020-10-Prec-Temp-Bauru.pdf>. Acesso em: 08 abr. 2024.

ISAKSEN, I. S. A. *et al.* Atmospheric ozone and methane in a changing climate. **Atmosphere**, Basel, Switzerland, v. 5, n. 3, p. 518–535, 29 July 2014. DOI: <https://doi.org/10.3390/atmos5030518>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4433/5/3/518>. Acesso em: 02 maio 2022.

JACKSON, R. B. *et al.* Increasing anthropogenic methane emissions arise equally from agricultural and fossil fuel sources. **Environmental Research Letters**, Bristol, United Kingdom, v. 15, n. 7, e071002, 15 July 2020. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab9ed2>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/ab9ed2>. Acesso em: 02 maio 2022.

JAKOVLJEVIĆ, T. *et al.* Impact of ground-level ozone on Mediterranean forest ecosystems health. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 783, e147063, 20 Aug. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147063>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721021331?via%3Dihub>. Acesso em: 6 jun. 2022.

JANYASUTHIWONG, S. *et al.* Biogenic volatile organic compound emission from tropical plants in relation to temperature changes. **Environmental Challenges**, [s.l.], v. 9, e100643, Dec. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100643>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667010022001998?via%3Dihub>. Acesso em: 9 jun. 2024.

JUD, W. *et al.* Plant surface reactions: an opportunistic ozone defence mechanism impacting atmospheric chemistry. **Atmos. Chem. Phys.**, Göttingen, Germany, v. 16, n. 1, p. 277–292, 18 Jan. 2016. DOI: <https://doi.org/10.5194/acp-16-277-2016>. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/16/277/2016/>. Acesso em: 20 mar. 2023.

JURÁŇ, S.; GRACE, J.; URBAN, O. Temporal Changes in Ozone Concentrations and Their Impact on Vegetation. **Atmosphere**, Basel, Switzerland, v. 12, n. 1, 7 Jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/atmos12010082>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4433/12/1/82>. Acesso em: 19 mar. 2023.

KADINOV, G. *et al.* Visible foliar injury and response of antioxidant defense system in beech (*Fagus sylvatica* L.) to acute ozone exposure under controlled conditions. **Genetics and Plant Physiology**, Sofia, Bulgaria, v. 7, n. 1–2, p. 34–48, 11 Oct. 2017. Disponível em: http://www.bio21.bas.bg/ippg/bg/wp-content/uploads/2017/09/GPP_7_1-2_2017_34-48.pdf. Acesso em: 13 jun. 2024.

KALBARCZYK E., KALBARCZYK R. Variability and temporal structure of concentrations of carbon monoxide in Poznań (central-western Poland). **Journal of Elementology**, Olsztyn, Poland, v. 22, n. 2, p. 697–711, 4 Mar. 2017. DOI: <https://doi.org/10.5601/jelem.2016.21.3.1152>. Disponível em: <https://jsite.uwm.edu.pl/articles/view/1152/>. Acesso em: 28 ago. 2022.

KALMAN, R. E. A new approach to linear filtering and prediction problems. **J. Basic Eng.**, [s.l.], v. 82, n. 1, p. 35–45, 1 Mar. 1960. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.3662552>. Disponível em: <https://asmedigitalcollection.asme.org/fluidsengineering/article-abstract/82/1/35/397706/A-New-Approach-to-Linear-Filtering-and-Prediction?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 27 jul. 2023.

KANGASJÄRVI, J.; JASPERS, P.; KOLLIST, H. Signalling and cell death in ozone-exposed plants. **Plant, Cell and Environment**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 28, n. 8, p. 1021–1036, 9 Mar. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2005.01325.x>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-3040.2005.01325.x>. Acesso em: 19 mar. 2023.

KASSAMBARA, A. **Practical guide to cluster analysis in R: unsupervised machine learning**. [S.l.]: STHDA, 2017.

KEEN, N. T.; TAYLOR, O. C. Ozone Injury in Soybeans: Isoflavonoid Accumulation Is Related to Necrosis. **Plant Physiology**, Oxford, United Kingdom, v. 55, n. 4, p. 731–733, 1 Apr. 1975. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.55.4.731>. Disponível em: <https://academic.oup.com/plphys/article/55/4/731/6074641>. Acesso em: 20 mar. 2023.

KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. **Journal of Atmospheric Chemistry**, [s.l.] v. 33, p. 23–88, May 1999. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1006127516791>. Acesso em: 7 jun. 2024.

KHANIABADI, Y. O. *et al.* Cardiopulmonary mortality and COPD attributed to ambient ozone. **Environmental Research**, [s.l.], v. 152, p. 336–341, Jan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.10.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116303474?via%3Dihub>. Acesso em: 06 maio 2022.

KIM, T. *et al.* Missing value imputations of time-series air-quality data via deep neural networks. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, Basel, Switzerland, v. 18, n. 22, 20 Nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph182212213>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/22/12213>. Acesso em: 14 nov. 2023.

KLUGE, R. A.; TEZOTTO-ULIANA, J. V.; SILVA, P. P. M. da. Aspectos Fisiológicos e Ambientais da Fotossíntese. **Rev. Virtual Quim.**, [s.l.], v. 7, n. 1, p. 56–73, 2015. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/996/531>. Acesso em: 11 jun. 2024.

KNÍŽOVÁ, P. K. *et al.* Ionosphere Influenced From Lower-Lying Atmospheric Regions. **Frontiers in Astronomy and Space Sciences**, [s.l.], v. 8, e651445, 6 May 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fspas.2021.651445>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fspas.2021.651445>. Acesso em: 17 mar. 2023

KOENIG, K. **Biodiversity Hotspots Map (English labels)**. 2016. 1 ilustração. Disponível em: <https://doi.org/10.5281/zenodo.4311850>. Acesso em: 31 maio 2024.

LAN, X. *et al.* What do we know about the global methane budget? Results from four decades of atmospheric CH₄ observations and the way forward. **Phil. Trans. R. Soc. A.**, [s.l.], v. 379, n. 2210, 27 Sept. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0440>. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2020.0440>. Acesso em: 2 maio 2022.

LAOTHAWORNKITKUL, J. *et al.* Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. **New Phytologist**, [s.l.], v. 183, n. 1, p. 27–51, 3 June 2009. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x>. Disponível em: <https://nph.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x>. Acesso em: 9 jun. 2024.

LEE, J. *et al.* Long-term changes of rice yield loss estimated with AOT40 and M7 metrics using comprehensive ozone and rice cultivation data over South Korea. **Asian J. Atmos. Environ**, Seoul, Republic of Korea, v. 17, n. 21, 8 Dec. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s44273-023-00021-w>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s44273-023-00021-w>. Acesso em: 3 jan. 2024.

LEE, J. K. *et al.* Individual and Interactive Effects of Elevated Ozone and Temperature on Plant Responses. **Horticulturae**, Basel, Switzerland, v. 8, n. 3, 28 Feb. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/horticulturae8030211>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2311-7524/8/3/211>. Acesso em: 19 mar. 2023.

LEEuw; F. A. A. M.; VAN ZANTVOORT, E. D. G. Mapping of exceedances of ozone critical levels for crops and forest trees in The Netherlands: Preliminary results. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 96, n. 1, p. 89–98, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00141-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00141-8). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749196001418?via%3Dihub>. Acesso em: 15 jun. 2022.

LEFOHN, A. S. *et al.* Tropospheric ozone assessment report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research. **Elem Sci Anth**, Oakland, CA, United States of America, v. 6, n. 27, 6 Apr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.279>. Disponível em: <https://online.ucpress.edu/elementa/article/doi/10.1525/elementa.279/112779/Tropospheric-ozone-assessment-report-Global-ozone>. Acesso em: 17 jun. 2022.

LEUNG, F. *et al.* Evidence of Ozone-Induced Visible Foliar Injury in Hong Kong Using Phaseolus Vulgaris as a Bioindicator. **Atmosphere**, Basel, Switzerland v. 11, n. 3, 7 Mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/atmos11030266>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4433/11/3/266>. Acesso em: 20 mar. 2023.

LIAO, T. W. Clustering of time series data—a survey. **Pattern Recognition**, [s.l.], v. 38, n. 11, p. 1857–1874, Nov. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.patcog.2005.01.025>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031320305001305?via%3Dihub>. Acesso em: 16 set. 2023.

LINDEN, R. Técnicas de Agrupamento. **Revista de Sistemas de Informação da FSMA**, Macaé, RJ, n. 4, p. 18–36, 2009. Disponível em: https://www.fsma.edu.br/si/edicao4/FSMA_SI_2009_2_Tutorial.pdf. Acesso em: 18 jul. 2024.

LI, S.; HARLEY, P. C.; NIINEMETS, Ü. Ozone-induced foliar damage and release of stress volatiles is highly dependent on stomatal openness and priming by low-level ozone exposure in Phaseolus vulgaris. **Plant, Cell and Environment**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 40, n. 9, p. 1984–2003, 17 June 2017. DOI: <https://doi.org/10.1111/pce.13003>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/pce.13003>. Acesso em: 19 mar. 2023.

LI, T.; CHENG, X. Estimating daily full-coverage surface ozone concentration using satellite observations and a spatiotemporally embedded deep learning approach. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, [s.l.], v. 101, e102356, Sept. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jag.2021.102356>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0303243421000635?via%3Dihub>. Acesso em: 16 nov. 2023.

LIU, X. *et al.* Spatial imputation for air pollutants data sets via low rank matrix completion algorithm. **Environment International**, [s.l.], v. 139, e105713, June 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105713>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412019341704?via%3Dihub>. Acesso em: 28 nov. 2023.

LIU, Y. *et al.* Formation of peroxyacetyl nitrate (PAN) and its impact on ozone production in the coastal atmosphere of Qingdao, North China. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 778, e146265, 15 July 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146265>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721013334?via%3Dihub>. Acesso em: 28 maio 2023.

LORETO, F. *et al.* Ozone Quenching Properties of Isoprene and Its Antioxidant Role in Leaves. **Plant Physiology**, Oxford, United Kingdom, v. 126, n. 3, p. 993–1000, 1 July 2001. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.126.3.993>. Disponível em: <https://academic.oup.com/plphys/article/126/3/993/6103612>. Acesso em: 20 mar. 2023.

LORETO, F.; VELIKOVA, V. Isoprene Produced by Leaves Protects the Photosynthetic Apparatus against Ozone Damage, Quenches Ozone Products, and Reduces Lipid Peroxidation of Cellular Membranes. **Plant Physiology**, Oxford, United Kingdom, v. 127, n. 4, p. 1781–1787, 1 Dec. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.010497>. Disponível em: <https://academic.oup.com/plphys/article/127/4/1781/6103640>. Acesso em: 20 mar. 2023.

LOUREIRO, L. N. **Panorâmica sobre emissões atmosféricas, estudo de caso: avaliação do inventário emissões atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro para fontes móveis**. 2005. Dissertação (Mestre em Ciências em Planejamento Energético) – Programa de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

LUECKEN, D. J. *et al.* Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 47, p. 477–490, Feb. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231011010508?via%3Dihub>. Acesso em: 27 maio 2023.

LYAPINA, O.; SCHULTZ, M. G.; HENSE, A. Cluster analysis of European surface ozone observations for evaluation of MACC reanalysis data. **Atmos. Chem. Phys.**, Göttingen, Germany, v. 16, p. 6863–6881, 6 June 2016. DOI: <https://doi.org/10.5194/acp-16-6863-2016>. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/16/6863/2016/>. Acesso em: 23 out. 2023.

MACIEL, A. M.; VINHAS, L.; CÂMARA, G. Algoritmos de clustering para separação de culturas agrícolas e tipos de uso e cobertura da Terra utilizando dados de sensoriamento remoto. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 17., 2015, João Pessoa. **Anais [...]** João Pessoa: INPE, 2015. p. 4620–4627. Disponível em: <http://www.dsr.inpe.br/sbsr2015/files/p0903.pdf>. Acesso em: 26 out. 2023.

MA, L. *et al.* The Effects of Elevated Tropospheric Ozone on Carbon Fixation and Stable Isotopic Signatures of Durum Wheat Cultivars with Different Biomass and Yield Stability. **Plants**, Basel, Switzerland, v. 11, n. 22, e3185, 21 Nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/plants11223185>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2223-7747/11/22/3185>. Acesso em: 11 jun. 2024.

MARTINS, E. M.; ARBILLA, G. Computer modeling study of ethanol and aldehyde reactivities in Rio de Janeiro urban air. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 37, n. 13, p. 1715–1722, Apr. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00081-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231003000815?via%3Dihub>. Acesso em: 24 maio 2023.

MARTINS, E. M. *et al.* Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. **Chemosphere**, [s.l.], v. 67, n. 10, p. 2096–2103, May 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.088>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506011854?via%3Dihub>. Acesso em: 22 maio 2023.

MATYSSEK, R. *et al.* Comparison between AOT40 and ozone uptake in forest trees of different species, age and site conditions. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 38, n. 15, p. 2271–2281, May 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.078>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004001098?via%3Dihub>. Acesso em: 5 maio 2022.

MENGFAN, C.; AN, C.; GUY, C. A scientometric analysis and review of biogenic volatile organic compound emissions: Research hotspots, new frontiers, and environmental implications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 149, e111317, Oct. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111317>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121006043?via%3Dihub>. Acesso em: 9 jun. 2024.

MERCED, A.; RENZAGLIA, K. S. Structure, function and evolution of stomata from a bryological perspective. **Bry. Div. Evo.**, Auckland, New Zeland, v. 39, n. 1, p. 7–20, 24 July 2017. DOI: <https://doi.org/10.11646/bde.39.1.4>. Disponível em: <https://mapress.com/bde/article/view/bde.39.1.4/11847>. Acesso em: 19 mar. 2023.

MONSON, R. K.; HOLLAND, E. A. Biospheric Trace Gas Fluxes and Their Control Over Tropospheric Chemistry. **Annual Review of Ecology, Evolution, And Systematics**, [s.l.], v. 32, p. 547-576, Nov. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.32.081501.114136>. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.ecolsys.32.081501.114136>. Acesso em: 09 jun. 2024.

MOREIRA, C. Fotossíntese. **Revista de Ciência Elementar**, Porto, Portugal, v. 1, n. 1, e0003, 2013. DOI: <http://doi.org/10.24927/rce2013.005>. Disponível em: https://www.fc.up.pt/pessoas/jfgomes/pdf/vol_1_num_1_03_art_fotossintese.pdf. Acesso em: 10 jun. 2024.

MORETTIN, P. A. **Análise de Séries Temporais**. São Paulo: Editora Blucher, 2018. E-book. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521213529/>. Acesso em: 8 jul. 2024.

MORITZ, S.; BARTZ-BEIELSTEIN, T. imputeTS: Time Series Missing Value Imputation in R. **The R Journal**, [s.l.], v. 9, n. 1, June, 2017. Disponível em: <https://journal.r-project.org/archive/2017/RJ-2017-009/RJ-2017-009.pdf>. Acesso em: 17 set. 2023.

MOURA, B. B. *et al.* Exposure- and flux-based assessment of ozone risk to sugarcane plants. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 176, p. 252–260, 2018b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.12.039>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017308865?via%3Dihub>. Acesso em: 8 mar. 2024.

MOURA, B. B. *et al.* Ozone affects leaf physiology and causes injury to foliage of native tree species from the tropical Atlantic Forest of southern Brazil. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 610–611, p. 912–925, 1 Jan. 2018a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.130>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717321289?via%3Dihub>. Acesso em: 24 mar. 2023.

MOURA, B. B. *et al.* Ozone Impact on Emission of Biogenic Volatile Organic Compounds in Three Tropical Tree Species From the Atlantic Forest Remnants in Southeast Brazil. **Front. Plant Sci.**, [s.l.], v. 13, 24 June 2022. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.879039>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/plant-science/articles/10.3389/fpls.2022.879039/full>. Acesso em: 31 maio 2024.

MOURA, B. B. *et al.* Ozone phytotoxic potential with regard to fragments of the Atlantic Semi-deciduous Forest downwind of Sao Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 192, p. 65–73, Sept. 2014a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.05.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749114002024?via%3Dihub>. Acesso em: 24 mar. 2023

MOURA, B. B. *et al.* Response of Brazilian native trees to acute ozone dose. **Environ Sci Pollut Res**, [s.l.], v. 21, p. 4220–4227, 2014b. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2326-1>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-013-2326-1>. Acesso em: 24 mar. 2023.

MYERS, N. *et al.* Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, [s.l.], v. 403, p. 853–858, 24 Feb. 2000. DOI: <https://doi.org/10.1038/35002501>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/35002501>. Acesso em: 30 maio 2024.

NAKADA, L. Y. K.; URBAN, R. C. COVID-19 pandemic: Impacts on the air quality during the partial lockdown in São Paulo state, Brazil. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 730, 15 Aug. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139087>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720326048?via%3Dihub>. Acesso em: 5 abr. 2024.

NANJUNDAN, S. *et al.* Identifying the number of clusters for K-Means: A hypersphere density based approach. **arXiv**, [s.l.], 2019. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1912.00643>. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1912.00643>. Acesso em: 3 abr. 2024.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution**. Washington, DC: The National Academies Press, 1991. DOI: <https://doi.org/10.17226/1889>. Disponível em: <https://nap.nationalacademies.org/catalog/1889/rethinking-the-ozone-problem-in-urban-and-regional-air-pollution>. Acesso em: 03 jun. 2024.

NETO, J. M. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Quím. Nova**, São Paulo (município), v. 21, n. 4, Jul. 1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000400016>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/b64d96fbT5jMHmnc48SdXnr/?lang=pt>. Acesso em: 18 jul. 2024.

NÉTO, N. C. G.; SANTOS, E. B. Análise Espaço-Temporal dos Eventos de Precipitação Intensa no Estado do Rio de Janeiro. **Rev. bras. meteorol.**, Rio de Janeiro (município), v. 37, n. 1, jan.–mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1590/0102-77863710081>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbmet/a/MgG9YvLfyqBbhG9sjfxJqDG/?lang=pt#>. Acesso em: 19 jul. 2024.

NICOLET, M. The Constitution and Composition of the Upper Atmosphere. **Proceedings of the IRE**, [s.l.], v. 47, n. 2, p. 142–147, 1959. DOI: <https://doi.org/10.1109/JRPROC.1959.287258>. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/4065653>. Acesso em: 17 mar. 2023.

NIGAR, S. *et al.* Response of *Vigna radiata* L. (Mung Bean) to Ozone Phytotoxicity Using Ethylenediurea and Magnesium Nitrate. **Journal of Plant Growth Regulation**, [s.l.], v. 42, p. 121–133, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00344-021-10535-8>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00344-021-10535-8>. Acesso em: 20 mar. 2023.

NITSCH, M. O programa de biocombustíveis Proálcool no contexto da estratégia energética brasileira. **Brazilian Journal of Political Economy**, São Paulo (Município), v. 11, n. 2, p. 274–299, Apr.–Jun. 1991. DOI: <https://doi.org/10.1590/0101-31571991-0712>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rep/a/zK6xW3v6NsCY7Dh94Lvprmq/?lang=pt>. Acesso em: 5 maio 2023.

NOGUEIRA, T. *et al.* Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012–2013. **Fuel**, [s.l.], v. 134, p. 505–513, 15 Oct. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.091>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114005535?via%3Dihub>. Acesso em: 23 maio 2023.

NOGUEIRA, T. *et al.* On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 108, p. 88–97, May 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.064>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015001892?via%3Dihub>. Acesso em: 27 maio 2023.

NOGUEIRA, T. *et al.* Seasonal Trends of Formaldehyde and Acetaldehyde in the Megacity of São Paulo. **Atmosphere**, Basel, Switzerland, v. 8, n. 8, e144, 8 Aug. 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/atmos8080144>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4433/8/8/144>. Acesso em: 26 maio 2023.

NOWROZ, F. *et al.* Elevated tropospheric ozone and crop production: potential negative effects and plant defense mechanisms. **Frontiers in Plant Science**, [s.l.], v. 14, e1244515, 8 Jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2023.1244515>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/plant-science/articles/10.3389/fpls.2023.1244515/full>. Acesso em: 10 jun. 2024.

NUNES, L. N. **Métodos de imputação de dados aplicados na área da saúde**. 2007. 120 f. Tese (Doutorado em Epidemiologia) – Faculdade de Medicina, Programa de Pós-Graduação em Epidemiologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/11422/000615212.pdf>. Acesso em: 9 dez. 2023.

NUSSBAUMER, C. M. *et al.* Measurement report: Photochemical production and loss rates of formaldehyde and ozone across Europe. **Atmos. Chem. Phys.**, Göttingen, Germany, v. 21, n. 24, p. 18413–18432, 17 Dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.5194/acp-21-18413-2021>. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/21/18413/2021/>. Acesso em: 25 maio 2023.

NUVOLONE, D.; PETRI, D.; VOLLER, F. The effects of ozone on human health. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 25, p. 8074–8088, 1 Mar. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9239-3>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-017-9239-3>. Acesso em: 5 maio 2022.

O COMETA de Sozin, 2ª parte: Os velhos mestres. *In*: **AVATAR: A lenda de Aang**. Criação de Bryan Konietzko e Michael Dante DiMartino. Nova Iorque, Estados Unidos: Nickelodeon Productions, 2008. 23 min, son. color. Temporada 3, episódio 19. Série exibida pela Netflix.

OLIVEIRA, D. V. de; GASQUES, J. G. Produção e Economia Regional. *In*: VIEIRA FILHO, J. R. *et al.* (org.). **Diagnóstico e desafios da agricultura brasileira**. Rio de Janeiro: IPEA, 2019. p. 31-57. Disponível em: https://portalantigo.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/livros/livros/191126_diagnostico_e_desafios_da_agricultura_brasileira.pdf. Acesso em: 15 maio 2022.

OLIVEIRA, R. C. G. *et al.* Forecasts of tropospheric ozone in the Metropolitan Area of Rio de Janeiro based on missing data imputation and multivariate calibration techniques. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s.l.], v. 193, n. 531, 28 July 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09333-2>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-021-09333-2>. Acesso em: 13 dez. 2023.

OLSSON, D.; MOGREN, I.; FORSBERG, B. Air pollution exposure in early pregnancy and adverse pregnancy outcomes: a register-based cohort study. **BMJ Open**, London, United Kingdom, v. 3, e001955, 5 Feb. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1136/bmjopen-2012-001955>. Disponível em: <https://bmjopen.bmj.com/content/3/2/e001955>. Acesso em: 5 maio 2022.

ORELLANO, P. *et al.* Short-term exposure to particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}), nitrogen dioxide (NO₂), and ozone (O₃) and all-cause and cause-specific mortality: Systematic review and meta-analysis. **Environment International**, [s.l.], v. 142, e105876, Sept. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105876>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412020318316?via%3Dihub>. Acesso em: 23 jun. 2022.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Um em cada três países não possui padrões legais de qualidade do ar, revela PNUMA**. Nações Unidas no Brasil. Brasília, DF, 2021. Portal: Nações Unidas Brasil. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/142867-um-em-cada-tr%C3%AAs-pa%C3%ADses-n%C3%A3o-possui-padr%C3%B5es-legais-de-qualidade-do-ar-revela-pnuma>. Acesso em: 5 ago. 2023.

ORLANDO, J. P. **Estudo dos precursores de ozônio na cidade de São Paulo através de simulação computacional**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-16092009-142951/publico/JoaoPauloOrlando.pdf>. Acesso em: 19 maio 2022.

ORLANDO, J. P. *et al.* Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area, **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 408, n. 7, p. 1612–1620, 1 Mar. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.060>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709011759?via%3Dihub>. Acesso em: 25 maio 2022.

PACIFICO, F. *et al.* Sensitivity of biogenic isoprene emissions to past, present, and future environmental conditions and implications for atmospheric chemistry. **JGR Atmospheres**, [s.l.], v. 117, n. D22, 20 Nov. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1029/2012JD018276>. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2012JD018276>. Acesso em: 9 jun. 2024.

PANTANO, A. P.; CAMPAROTTO, LD. B.; MEIRELES, E. J. L. **Monitoramento agrometeorológico para regiões cafeeiras do Estado de São Paulo: Janeiro/2010–Dezembro/2019**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2021. 45p. (Série Tecnologia APTA. Boletim técnico IAC, 224) on-line. Disponível em: <https://www.iac.sp.gov.br/media/publicacoes/iacbt224.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2024.

PAOLETTI, E.; DE MARCO, A.; RACALBUTO, S. Why Should We Calculate Complex Indices of Ozone Exposure? Results from Mediterranean Background Sites. **Environ. Monit. Assess.**, [s.l.], v. 128, p. 19–30, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9412-5>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-006-9412-5>. Acesso em: 24 mar. 2023.

PAUTOV, A. *et al.* Stomatal rings: structure, functions and origin. **Botanical Journal of the Linnean Society**, Oxford, United Kingdom, v. 195, n. 3, p. 357–379, Mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1093/botlinnean/boaa096>. Disponível em: <https://academic.oup.com/botlinnean/article-abstract/195/3/357/6026576?redirectedFrom=full-text>. Acesso em: 19 mar. 2023.

PEDROSO, A. N. V.; ALVES, E. S. Temporal dynamics of the cellular events in tobacco leaves exposed in São Paulo, Brazil, indicate oxidative stress by ozone. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, [s.l.], v. 22, p. 6535–6545, 8 Jan. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-4025-y>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-4025-y>. Acesso em: 23 mar. 2023.

PEÑA, M.; ORTEGA, P.; ORELLANA, M. A novel imputation method for missing values in air pollutant time series data. *In*: IEEE Latin American Conference on Computational Intelligence (LA-CCI), VI, 2019. **Proceedings** [...] Guayaquil, Ecuador: IEEE, 2019. p. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1109/LA-CCI47412.2019.9037053>. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9037053>. Acesso em: 24 nov. 2023.

PEÑUELAS, J.; STAUDT, M. BVOCs and global change. **Trends in Plant Science**, Cambridge, MA, v. 15, n. 3, p. 133–144, Mar. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.005>. Disponível em: [https://www.cell.com/trends/plant-science/abstract/S1360-1385\(09\)00319-7?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS1360138509003197%3Fshowall%3Dtrue](https://www.cell.com/trends/plant-science/abstract/S1360-1385(09)00319-7?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS1360138509003197%3Fshowall%3Dtrue). Acesso em: 9 jun. 2024.

PETRUCI, J. F. da S. *et al.* Analytical methods Applied for ozone gas detection: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 149, Apr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116552>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993622000358?via%3Dihub>. Acesso em: 1º set. 2022.

PINTO, A. C. *et al.* Biodiesel: An Overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, Campinas, v. 16, n. 6B, p. 1313–1330, Nov. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/XjvNVsBFJgJH3cbRvCJDdBS/>. Acesso em: 30 jul. 2022.

PIZZINGA, A. H. **Modelos em espaço de estado com restrições nas componentes de interesse**: aplicações em análise dinâmica de estilo para fundos de investimento brasileiros. 2004. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

PLEIJEL, H. *et al.* Gradients of ozone at a forest site and over a field crop-consequence for the AOT40 concept of critical level. **Water, Air and Soil Pollution**, [s.l.], v. 85, p. 2033–2038, Dec. 1995. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01186133>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01186133>. Acesso em: 5 maio 2022.

POMMIER, M. **Caractérisation de la pollution dans la troposphère arctique**: utilisation des données satellitaires et aéroportées dans le cadre de la campagne API/POLARCAT. 2011. 253 f. These (Doctorat em Sciences de l'environnement) - Océan, Atmosphère, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2011. Français. Disponível em: <https://theses.hal.science/tel-00587583>. Acesso em: 16 mar. 2023.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO. **Acompanhando a agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável**: Subsídios iniciais do Sistema das Nações Unidas no Brasil sobre a identificação de indicadores nacionais referentes aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Brasília, DF: PNUD, 2015. Disponível em: <https://svs.aids.gov.br/daent/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/ods/publicacoes/acompanhando-a-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustentavel.pdf>. Acesso em: 19 dez. 2023.

PROIETTI, C. *et al.* Trends in tropospheric ozone concentrations and forest impact metrics in Europe over the time period 2000–2014. **J. For. Res.**, [s.l.], v. 32, p. 543–551, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11676-020-01226-3>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11676-020-01226-3>. Acesso em: 23 jun. 2022.

PRYOR, S. C.; CRIPPA, P.; SULLIVAN, R. C. Atmospheric Chemistry. *In: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. [s.l.]: Elsevier, 2015, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09177-6>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095489091776?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mar. 2023.

QIAN, H. *et al.* Lower-than-expected CH₄ emissions from rice paddies with rising CO₂ concentrations. **Global Change Biology**, [s.l.], v. 26, n. 4, p. 2368–2376, 31 Jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1111/gcb.14984>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gcb.14984>. Acesso em: 02 maio 2022.

REN, J. Effects of O₃ pollution near formation on crop yield and economic loss. **Environmental Technology & Innovation**, [s.l.], v. 22, e101446, May 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101446>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186421000948?via%3Dihub>. Acesso em: 11 jun. 2024.

RODRIGUES, A. K. G. **Agrupamento fuzzy kernelizado adaptado para dados faltantes**. 2019. 64 f. Dissertação (Mestrado em Estatística) – Pós-Graduação em Estatística do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/35328>. Acesso em: 23 out. 2023

RODRIGUES, E. A.; VICTOR, R. A. B. M.; PIRES, B. C. C. A Reserva da Biosfera do Cinturão Verde da Cidade de São Paulo como marco para a gestão integrada da cidade, seus serviços ambientais e o bem-estar humano. **São Paulo em Perspectiva**, São Paulo (Município), v. 20, n. 2, p. 71–89, abr.–jun. 2006. Disponível em: http://produtos.seade.gov.br/produtos/spp/v20n02/v20n02_06.pdf. Acesso em: 9 ago. 2024.

ROSA, A. S. da. **Análise de agrupamentos aplicada à obtenção de modelos de referência para estudos de desempenho térmico de edificações**. 2019. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

RUBIN, D. B. Inference and Missing Data. **Biometrika**, Oxford, United Kingdom, v. 63, n. 3, p. 581–592, Dec. 1976. DOI: <https://doi.org/10.2307/2335739>. Disponível em: <https://academic.oup.com/biomet/article-abstract/63/3/581/270932?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 14 ago. 2023.

SABADIN, A. C. Do fogo à fumaça: a construção social do problema ambiental das queimadas nos canaviais paulistas. **Argumentos**, Montes Claros, v. 17, n. 1, p. 85–104, 14 fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.32887/issn.2527-2551v17n1p.85-104>. Disponível em: <https://www.periodicos.unimontes.br/index.php/argumentos/article/view/943/999>. Acesso em: 12 jul. 2024.

SAEIPOURDIZAJ, P.; SARBAKSHSH, P.; GHOLAMPOUR, A. Application of imputation methods for missing values of PM10 and O3 data: Interpolation, moving average and K-nearest neighbor methods. **Environmental Health Engineering and Management Journal**, Kerman, Iran, v. 8, n. 3, p. 215–226, 16 Sept. 2021. DOI: <https://doi.org/10.34172/EHEM.2021.25>. Disponível em: <http://ehemj.com/article-1-815-en.html>. Acesso em: 16 nov. 2023.

SAITANIS, C. J. *et al.* On the atmospheric ozone monitoring methodologies. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, [s.l.], v. 18, p. 40–46, Dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.07.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468584420300465?via%3Dihub>. Acesso em: 1º maio 2022.

SANDERS, G. E. *et al.* Establishing critical levels for the effects of air pollution on vegetation. **Water Air Soil Pollut**, [s.l.], v. 85, p. 189–200, Dec. 1995. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00483700>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00483700>. Acesso em: 9 jun. 2022.

SANTOLAYA, C. *et al.* Contribuição de fatores químicos e meteorológicos para a formação de ozônio troposférico em São Paulo. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, Rio de Janeiro (Município), n. 54, p. 90-104, 30 dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820190577>. Disponível em: https://www.rbciamb.com.br/Publicacoes_RBCIAMB/article/view/577?. Acesso em: 23 abr. 2022.

SANTOS, T. C. dos; REBOITA, M. C.; CARVALHO, V. S. B. Investigação da relação entre variáveis atmosféricas e a concentração de MP₁₀ e O₃ no Estado de São Paulo. **Rev. bras. meteorol.**, Rio de Janeiro (Município), v. 33, n. 4, p. 631–645, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/0102-7786334006>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbmet/a/DfJjG68rDmhFdqPP9NwPwby/?lang=pt>. Acesso em: 02 dez. 2023.

SÃO PAULO (Estado). **Áreas Protegidas**. São Paulo (Município), 2024. Portal. Disponível em: <https://fflorestal.sp.gov.br/areas-protegidas/>. Acesso em: 24 maio. 2024.

SÃO PAULO (Estado). **Plano de desenvolvimento econômico do Estado de São Paulo 2022-2040**. São Paulo: Governo de São Paulo, 2022. Disponível em: https://www.desenvolvimentoeconomico.sp.gov.br/wp-content/uploads/2022/03/pde_vf.pdf. Acesso em: 26 mar. 2023.

SÃO PAULO (Estado). **Serviços Ecológicos e Bem-Estar Humano na Reserva da Biosfera do Cinturão verde da Cidade de São Paulo**. São Paulo (Município): Instituto Florestal, 2020. 608p. Disponível em: <https://reservasdabiosfera.org.br/wp-content/uploads/2021/11/Livro-RBCV-Servic%CC%A7os-Ecológicos.pdf>. Acesso em: 9 ago. 2024.

SÃO PAULO (Estado). **Vale do Paraíba se destaca pela produção de arroz**. SP Notícias, São Paulo, 26 ago. 2019. Portal. Disponível em: <https://www.saopaulo.sp.gov.br/spnoticias/vale-do-paraiba-se-destaca-pela-producao-de-arroz/>. Acesso em: 26 ago. 2023.

SAPUTRA, M. D. *et al.* Handling Missing Values and Unusual Observations in Statistical Downscaling Using Kalman Filter. **Journal of Physics: Conference Series**, [s.l.], v. 1863, e012035, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1863/1/012035>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1863/1/012035>. Acesso em: 29 jan. 2023.

SARRA, S. R.; MÜLFARTH, R. C. K. Impactos das queimadas da região Centro-Oeste do Brasil sobre as cidades do estado de São Paulo. **Brazilian Journal of Development**, São José dos Pinhais, PR, v. 7, n. 5, p. 51237–51257, 7 jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv.v7i5.30161>. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/30161>. Acesso em: 27 set. 2022.

SATTELMACHER, B. The apoplast and its significance for plant mineral nutrition. **New Phytologist**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 149, n. 2, p. 167–192, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2001.00034.x>. Disponível em: <https://nph.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1469-8137.2001.00034.x>. Acesso em: 19 mar. 2023.

SAUNOIS, M. *et al.* The growing role of methane in anthropogenic climate change. **Environmental Research Letters**, Bristol, United Kingdom, v. 11, n. 12, e120207, 12 Dec. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/12/120207>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/11/12/120207>. Acesso em: 02 maio 2022.

SAYEED, A. *et al.* CNN-based model for the spatial imputation (CMSI version 1.0) of in-situ ozone and PM_{2.5} measurements. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 289, 15 Nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119348>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231022004137?via%3Dihub>. Acesso em: 9 out. 2023.

SCHAUBERGER, B. *et al.* Global historical soybean and wheat yield loss estimates from ozone pollution considering water and temperature as modifying effects. **Agricultural and Forest Meteorology**, [s.l.], v. 265, p. 1–15, 15 Feb. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.11.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168192318303502?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023

SCHIRMER, W. N. *et al.* Biofiltration of fugitive methane emissions from landfills using scum from municipal wastewater treatment plants as alternative substrate. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s.l.], v. 24, p. 2041–2053, 24 July 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01468-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10163-022-01468-9>. Acesso em: 12 ago. 2022.

SCHIRMER, W. N.; QUADROS, M. R. Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano. **REVSBAU**, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 25–42, 2010. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/revsbau/article/view/66235/38112>. Acesso em: 9 jun. 2024.

SCHRAUDNER, M.; LANGEBARTELS, C.; SANDERMANN, H. Changes in the biochemical status of plant cells induced by the environmental pollutant ozone. **Physiologia Plantarum**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 100, n. 2, p. 274–280, June 1997. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1997.tb04783.x>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1399-3054.1997.tb04783.x>. Acesso em: 11 jun. 2024.

SCHUCH, D. *et al.* A two decades study on ozone variability and trend over the main urban areas of the São Paulo state, Brazil. **Environ Sci Pollut Res**, [s.l.], v. 26, p. 31,699–31,716, 4 Sept. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06200-z>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-019-06200-z>. Acesso em: 8 set. 2023.

SCHULTZ, M. G. *et al.* Tropospheric Ozone Assessment Report: Database and metrics data of global surface ozone observations. **Elem Sci Anth**, Oakland, CA, United States of America, v. 5, n. 58, 18 Oct. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.244>. Disponível em: <https://online.ucpress.edu/elementa/article/doi/10.1525/elementa.244/112447/Tropospheric-Ozone-Assessment-Report-Database-and>. Acesso em: 8 fev. 2022.

SEADE. **São Paulo lidera produção de etanol no país**. SEADE Informa Economia, São Paulo, nov. 2021. Portal. Disponível em: <https://informa.seade.gov.br/sao-paulo-lidera-producao-de-etanol-no-pais/>. Acesso em: 18 jul. 2024.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

SHAHBAZI, H. *et al.* A novel regression imputation framework for Tehran air pollution monitoring network using outputs from WRF and CAMx models. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 187, p. 24–33, Aug. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.055>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018303650?via%3Dihub>. Acesso em: 24 nov. 2023.

SHANG, B. *et al.* Elevated ozone reduced leaf nitrogen allocation to photosynthesis in poplar. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 657, p. 169–178, 20 Mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.471>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718348265?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

SHARMA, A. *et al.* Revisiting the crop yield loss in India attributable to ozone. **Atmospheric Environment: X**, [s.l.], v. 1, e100008, Jan. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590162119300115?via%3Dihub>. Acesso em: 26 out. 2023.

SHI, C. *et al.* A quantitative discriminant method of elbow point for the optimal number of clusters in clustering algorithm. **J Wireless Com Network**, [s.l.], n. 31, 15 Feb. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13638-021-01910-w>. Disponível em: <https://jwcn-urasipjournals.springeropen.com/articles/10.1186/s13638-021-01910-w>. Acesso em: 16 jul. 2024.

SICARD, P. *et al.* Trends in urban air pollution over the last two decades: A global perspective. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 858, e160064, 1 Feb. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160064>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722071649?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

SIGRH. **Divisão Hidrográfica**. São Paulo: SIGHR/Governo do Estado de São Paulo, 2023. Disponível em: https://sigrh.sp.gov.br/divisaohidrografica#_ftn1. Acesso em: 20 mar. 2023.

SILVA, A. B. dos S. *et al.* Modelo Autorregressivo Integrado de Médias Móveis (ARIMA): aspectos conceituais e metodológicos e sua aplicabilidade na mortalidade infantil. **Rev. Bras. Saúde Mater. Infant.**, Recife, PE, v. 21, n. 2, abr.-jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/1806-93042021000200016>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbsmi/a/QyYHhYbYK9wRnKmV3cP5v9n/?lang=en>. Acesso em: 8 jul. 2024.

SILVA, C. M. da *et al.* Modelos fotoquímicos simples como ferramenta para o gerenciamento da qualidade do ar. **Química Nova**, São Paulo (Município), v. 42, n. 3, p. 273–282, 23 jan. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170343>. Disponível em: <https://quimicanova.sbq.org.br/pdf/AR20180379>. Acesso em: 04 jun. 2024.

SILVA, J. A. **Análise temporal da poluição atmosférica na Região Metropolitana de São Paulo**. 2021. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2021. Disponível em: <https://hdl.handle.net/11600/62928>. Acesso em: 9 out. 2022.

SILVA, L. da. **Análise da aplicação do modelo ARIMA**: Estudo em uma Instituição Federal de Ensino Superior. 2017. 31 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Produção) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2017. Disponível em: https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/445/2018/12/TCC_Luiza_da_Silva_90.pdf. Acesso em: 9 jul. 2024.

SILVA, T. D. da. **Efeito das circulações de brisa nas concentrações de ozônio em Cubatão**. 2018. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

SIMÕES, P. M. ; CAMPOS VELHO, H. F. de ; FREITAS, S. R. de. Avaliação de diferentes cenários de dispersão de poluentes para o Vale do Rio Paraíba. **Ciência e Natura**, Santa Maria, RS, v. 31, p. 261–264, 19 nov. 2009. Edição Especial: Micrometeorologia. DOI: <https://doi.org/10.5902/2179460X9567>. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/cienciaenatura/article/view/9567/0>. Acesso em: 14 fev. 2024.

ŠIMPRAGA, M.; TAKABAYASHI, J.; HOLOPAINEN, J. K. Language of plants: Where is the word? **Journal of Integrative Plant Biology**, [s.l.], v. 58, n. 4, p. 343–349, Apr. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1111/jipb.12447>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jipb.12447>. Acesso em: 9 jun. 2024.

SIMPSON, D. *et al.* Ozone - the persistent menace: interactions with the N cycle and climate change. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 9–10, p. 9–19, Nov. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2014.07.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877343514000414?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

SINAGA, K. P.; YANG, M.-S. Unsupervised K-Means Clustering Algorithm. **IEEE Access**, [s.l.], v. 8, p. 80,716–80,727, 13 May 2020. DOI: <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2988796>. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9072123>. Acesso em: 19 nov. 2023.

SMITH, A. K. Physics and chemistry of the mesopause region. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, [s.l.], v. 66, n. 10, p. 839–857, July, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2004.01.032>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364682604000513?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mar. 2023.

SOLOMON, S. C.; ROBLE, R. G. Thermosphere. *In*: NORTH, G. R.; PYLE, J.; ZHANG, F. (ed.). **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**. 2. ed. Cambridge, Massachusetts, United States of America: Academic Press, Elsevier, 2015. p. 402–408. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382225-3.00408-4>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123822253004084?via%3Dihub>. Acesso em: 17 mar. 2023

SOUSA, A. R. S. *et al.* **Análise de séries temporais**. Porto Alegre: Grupo A, 2021. E-book. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9786556902876/>. Acesso em: 8 jul. 2024.

SOUZA, A. *et al.* Análise da relação entre O₃, NO e NO₂ usando técnicas de regressão linear múltipla. **GEOgraphia**, Niterói, v. 20, n. 43, p.124–135, 16 out. 2018. DOI: <https://doi.org/10.22409/GEOgraphia2018.v20i43.a27215>. Disponível em: <https://periodicos.uff.br/geographia/article/view/27215>. Acesso em: 04 abr. 2022.

SOUZA, B. B. *et al.* Critical analysis of the potential of *Psidium guajava* cv Paluma (guava tree) for ozone biomonitoring under seasonal subtropical climate. **Ecological Indicators**, [s.l.], v. 143, e109296, Oct. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.109296>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X22007683?via%3Dihub>. Acesso em: 24 mar. 2023.

SPEIGHT, J. G. Chapter 1 - Chemicals and the Environment. *In*: SPEIGHT, J. G. (ed.). **Environmental Organic Chemistry for Engineers**. Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann, 2017. p. 1–41. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804492-6.00001-0>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128044926000010?via%3Dihub>. Acesso em: 17 mar. 2023.

SPICER, C. W.; JOSEPH, D. W.; OLLISON, W. M. A Re-Examination of Ambient Air Ozone Monitor Interferences, **Journal of the Air & Waste Management Association**, London, United Kingdom, v. 60, n. 11, p. 1353–1364, 2010. DOI: <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.11.1353>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.3155/1047-3289.60.11.1353>. Acesso em: 1º set. 2022.

SQUIZZATO, R. *et al.* Beyond megacities: tracking air pollution from urban areas and biomass burning in Brazil. **npj Clim Atmos Sci**, [s.l.], v. 4, n. 17, 17 Mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41612-021-00173-y>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41612-021-00173-y>. Acesso em: 29 ago. 2023.

STEINBACH, J. *et al.* Source apportionment of methane escaping the subsea permafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf. **PNAS**, Washington, DC, v. 118, n. 10, e2019672118, 1 Mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.2019672118>. Disponível em: <https://www.pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.2019672118>. Acesso em: 02 maio 2022.

STEINMETEZ, B. T. B.; GABRIEL, T.; SILVA, L. X. da. A poluição atmosférica transfronteiriça. *In*: LOBATO, A. O. C.; PIERRE, P. (org.). **Direito, justiça e ambiente: perspectivas franco-brasileiras**. Rio Grande, RS: Editora da FURG, 2013.

STOLF, R.; OLIVEIRA, A. P. R. de. The success of the Brazilian alcohol program (Proálcool) - a decade-by-decade brief history of ethanol in Brazil. **Engenharia Agrícola (Online)**, Jaboticabal, v. 40, n. 2, p. 243-248, Mar.-Apr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v40n2p243-248/2020>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/eagri/a/z8TkLPmKtJcVvk3gHGvGdn4r/>. Acesso em: 23 maio 2023.

SUKATIS, F. F. *et al.* Estimation Of Missing Values In Air Pollution Dataset By Using Various Imputation Methods. **International Journal of Conservation Science**, Iași, Romania, v. 10, n. 4, p. 791–804, Oct.–Dec. 2019. Disponível em: <http://eprints.unm.ac.id/18852/>. Acesso em: 24 nov. 2023.

SUN, S. *et al.* Investigation of the influence of liquid surface films on O₃ and PAN deposition to plant leaves coated with organic/inorganic solution. **J. Geophys. Res. Atmos.**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 121, n. 23, p. 14,239–14,256, 21 Nov. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/2016JD025519>. Disponível em:

<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2016JD025519>. Acesso em: 19 mar. 2023.

TALAMONE, R. **Estiagem e queimadas**: baixa qualidade do ar em Ribeirão Preto preocupa cientistas. *Jornal da USP, Ribeirão Preto*, 23 out. 2020. Portal. Disponível em:

<https://jornal.usp.br/ciencias/estiagem-e-queimadas-baixa-qualidade-do-ar-em-ribeirao-preto-preocupa-cientistas/>. Acesso em: 6 abr. 2024.

TEIXEIRA, E. C.; FELTES, S.; SANTANA, E. R. R. de. Estudo das emissões de fontes móveis na Região Metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Quim. Nova**, São Paulo (Município), v. 31, n. 2, p. 244–248, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000200010>. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/4YhvrWNcLgBjGGYRPzjYrfK/#>. Acesso em: 06 ago. 2024.

TEODORO, V. A. **Comparação de método de imputação para dados de precipitação diária**. 2019. 86 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019. Disponível em:

https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11134/tde-13092019-142935/publico/Valiana_Alves_Teodoro_versao_revisada.pdf. Acesso em: 26 jul. 2024.

TIAN, D. *et al.* Characteristic and Spatiotemporal Variation of Air Pollution in Northern China Based on Correlation Analysis and Clustering Analysis of Five Air Pollutants. **JGR Atmospheres**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 125, n. 8, e2019JD031931, 6 Apr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1029/2019JD031931>. Disponível em:

<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2019JD031931>. Acesso em: 19 jul. 2024.

TOURPALI, K.; LILENSTEN, J.; BOJARIU, R. The Earth’s atmosphere: an introduction. *In*: LILENSTEN, J.; DE WIT, T. D.; MATTHES, K. (coord.). **Earth’s climate response to a changing Sun**. Les Ulis, France: EDP Science, 2021. p. 4–11 DOI:

<https://doi.org/10.1051/978-2-7598-1849-5.c003>. Disponível em:

<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1051/978-2-7598-1849-5.c003/html>. Acesso em: 29 mar. 2023.

TRESMONDI, A. C. C. D. L., TOMAZ, E. Air pollution and the influence of sources on Paulinia (Brazil) and surroundings. **International Journal of Environment and Pollution**, [s.l.], v. 22, n. 4, p. 490–506, 18 Nov. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1504/IJEP.2004.005683>. Disponível em: <https://www.inderscience.com/offers.php?id=5683>. Acesso em: 22 nov. 2023.

TURNER, M. C. *et al.* Long-Term Ozone Exposure and Mortality in a Large Prospective Study. **American journal of respiratory and critical care medicine**, New York, NY, v. 193, n. 10, p. 1134–1142, 15 May 2016. DOI: <https://doi.org/10.1164/rccm.201508-1633OC>. Disponível em: <https://www.atsjournals.org/doi/10.1164/rccm.201508-1633OC>. Acesso em: 05 maio 2022.

TUOVINEN, J. P. Assessing vegetation exposure to ozone: properties of the AOT40 index and modifications by deposition modelling. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 109, n. 3, p. 361–372, Sept. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00040-3). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749100000403?via%3Dihub>. Acesso em 7 jun. 2022.

UEDA, Y. *et al.* Impacts of acute ozone stress on superoxide dismutase (SOD) expression and reactive oxygen species (ROS) formation in rice leaves. **Plant Physiology and Biochemistry**, [s.l.], v. 70, p. 396–402, Sept. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.06.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0981942813002404?via%3Dihub>. Acesso em: 19 mar. 2023.

UEDA, Y.; SIDDIQUE, S.; FREI, M. A Novel Gene, OZONE-RESPONSIVE APOPLASTIC PROTEIN1, Enhances Cell Death in Ozone Stress in Rice, **Plant Physiology**, Oxford, United Kingdom, v. 169, n. 1, p. 873–889, Sept. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.15.00956>. Disponível em: <https://academic.oup.com/plphys/article/169/1/873/6114290>. Acesso em: 20 mar. 2023.

UNIVERSITY OF WAIKATO. **Vertical structure of the atmosphere**. 02 Nov. 2021. 1 ilustração. Disponível em: <https://www.sciencelearn.org.nz/images/268-vertical-structure-of-the-atmosphere>. Acesso em: 16 mar. 2023.

UTTAMANG, P. *et al.* Effects of biogenic volatile organic compounds and anthropogenic NO_x emissions on O₃ and PM_{2.5} formation over the northern region of Thailand. **Frontiers in Environmental Science**, [s.l.], v. 11, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1146437>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/environmental-science/articles/10.3389/fenvs.2023.1146437/full>. Acesso em: 09 jun. 2024.

VAINONEN, J. P.; KANGASJÄRVI, J. Plant signalling in acute ozone exposure. **Plant, Cell and Environment**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 38, n. 2, p. 240–252, 19 Jan. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1111/pce.12273>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/pce.12273>. Acesso em: 11 jun. 2024.

VALE, M. N. do. **Agrupamentos de Dados: Avaliação de Métodos e Desenvolvimento de Aplicativo para Análise de Grupos**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

VALLI, M. Análise de Cluster. **Augusto Guzzo Revista Acadêmica**, São Paulo (município), v. 04, p. 77, 2002.

VARGIN, P. N. *et al.* Stratosphere-troposphere interactions. **Her. Russ. Acad. Sci.**, [s.l.], v. 85, p. 56–63, 05 Mar. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1019331615010074>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1019331615010074>. Acesso em: 16 mar. 2023

VARNEY, R. H.; KELLEY, M. C. Mesosphere | Polar Summer Mesopause. *In*: NORTH, G. R.; PYLE, J.; ZHANG, F. (ed.). **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**. 2. ed. Cambridge, Massachusetts, United States of America: Academic Press, Elsevier, 2015. p. 436–443. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382225-3.00221-8>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123822253002218?via%3Dihub>. Acesso em: 17 mar. 2023

VICEDO-CABRERA, A. M. *et al.* Short term association between ozone and mortality: global two stage time series study in 406 locations in 20 countries. **The BMJ**, London, United Kingdom, v. 368, m108, 10 Feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1136/bmj.m108>. Disponível em: <https://www.bmj.com/content/368/bmj.m108>. Acesso em: 05 maio 2022.

VIDAL, M. de F. Agroindústria – Etanol. **Caderno Setorial ETENE**, Fortaleza, v. 7, n. 237, set. 2022. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1409/3/2022_CDS_237.pdf. Acesso em: 20 maio 2023.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. Atmospheric Chemistry. *In*: WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. (ed.). **Atmospheric Science: An Introductory Survey**. 2. ed. Cambridge, MA: Academic Press, 2006. p. 153–207.

WANG, P. *et al.* Is atmospheric oxidation capacity better in indicating tropospheric O₃ formation? **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, [s.l.], v. 16, n. 65, 20 May 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11783-022-1544-5>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11783-022-1544-5>. Acesso em: 24 jun. 2022.

WANG, S. *et al.* Atmospheric Acetaldehyde: Importance of Air-Sea Exchange and a Missing Source in the Remote Troposphere. **Geophysical Research Letters**, [s.l.], v. 46, n. 10, p. 5601–5613, 29 Apr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1029/2019GL082034>. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2019GL082034>. Acesso em: 26 maio 2023.

WANG, T. *et al.* Ground-level ozone pollution in China: a synthesis of recent findings on influencing factors and impacts. **Environmental Research Letters**, Bristol, United Kingdom, v. 17, n. 6, e063003, 24 May 2022. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac69fe>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/ac69fe>. Acesso em: 24 jun. 2022.

WANG, T. *et al.* Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 575, p. 1582-1596, 1 Jan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.081>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716322471?via%3Dihub>. Acesso em: 24 jun. 2022.

WANG, W. *et al.* A machine learning model to estimate ground-level ozone concentrations in California using TROPOMI data and high-resolution meteorology. **Environment International**, [s.l.], v. 158, e106917, Jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106917>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412021005420?via%3Dihub>. Acesso em: 14 nov. 2023.

WARMINSKI, K.; BEŚ, A. Atmospheric Factors Affecting a Decrease in the Night-Time Concentrations of Tropospheric Ozone in a Low-Polluted Urban Area. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s.l.], v. 229, n. 350, 25 Oct. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4012-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-018-4012-x>. Acesso em: 24 jun. 2022.

WEDOW, J. M.; AINSWORTH, E. A.; LI, S. Plant biochemistry influences tropospheric ozone formation, destruction, deposition, and response. **Trends in Biochemical Sciences**, Cambridge, MA, v. 46, n. 12, Dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibs.2021.06.007>. Disponível em: [https://www.cell.com/trends/biochemical-sciences/fulltext/S0968-0004\(21\)00141-9?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS0968000421001419%3Fshowall%3Dtrue](https://www.cell.com/trends/biochemical-sciences/fulltext/S0968-0004(21)00141-9?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS0968000421001419%3Fshowall%3Dtrue). Acesso em: 23 abr. 2022.

WEI, C. *et al.* Temporal characteristics of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) in the megacity Shanghai, China: Association with air pollutants and meteorological conditions. **Atmospheric Research**, [s.l.], v. 235, e104759, 1 May 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104759>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809519305691?via%3Dihub>. Acesso em: 2 maio 2022.

WELLS, K. C. *et al.* Satellite isoprene retrievals constrain emissions and atmospheric oxidation. **Nature**, [s.l.], v. 585, p. 225–233, 9 Sept. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2664-3>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-020-2664-3>. Acesso em: 9 jun. 2024.

WEST, J. J.; FIORE, A. M. Management of tropospheric ozone by reducing methane emissions. **Environ. Sci. Technol.** Washington, DC, v. 39, n. 13, p. 4685–4691, 28 May 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/es048629f>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es048629f>. Acesso em: 2 maio 2022.

WIJESEKARA, L.; LIYANAGE, L. Mind the Large Gap: Novel Algorithm Using Seasonal Decomposition and Elastic Net Regression to Impute Large Intervals of Missing Data in Air Quality Data. **Atmosphere**, Basel, Switzerland, v. 14, n. 2, 10 Feb. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/atmos14020355>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4433/14/2/355>. Acesso em: 23 nov. 2023.

WIJESEKARA, W. M. L. K. N.; LIYANAGE, L. Comparison of Imputation Methods for Missing Values in Air Pollution Data: Case Study on Sydney Air Quality Index. *In*: ARAI, K.; KAPOOR, S.; BHATIA, R. (eds.). **Advances in Information and Communication: Proceedings of the 2020 Future of Information and Communication Conference (FICC)**. [S.l.]: Springer, 2020. p. 257–269. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-39442-4_20. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-39442-4_20. Acesso em: 5 May 2023.

WILLEKENS, H. *et al.* Ozone, Sulfur Dioxide, and Ultraviolet B Have Similar Effects on mRNA Accumulation of Antioxidant Genes in *Nicotiana plumbaginifolia* L. **Plant Physiology**, Oxford, United Kingdom, v. 106, n. 3, p. 1007–1014, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.106.3.1007>. Disponível em: <https://academic.oup.com/plphys/article/106/3/1007/6068693>. Acesso em: 19 mar. 2023.

WOHLGEMUTH, H. *et al.* Activation of an oxidative burst is a general feature of sensitive plants exposed to the air pollutant ozone. **Plant, Cell and Environment**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 25, n. 6, p. 717–726, 24 June 2002. DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.2002.00859.x>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-3040.2002.00859.x>. Acesso em: 19 mar. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air Quality Guidelines Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide**. Copenhagen, Denmark: World Health Organization Regional for Europe, 2006. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-SDE-PHE-OEH-06.02>. Acesso em: 05 maio 2022.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Global Air Quality Guidelines**. Particulate matter (PM_{2,5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2021. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>. Acesso em: 05 maio 2022.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution**. Copenhagen, Denmark: World Health Organization Regional for Europe, 2008. Disponível em: <https://www.who.int/europe/publications/i/item/9789289042895>. Acesso em: 05 maio 2022.

XU, R.; WUNSCH, D. Cluster Analysis. In: XU, R.; WUNSCH, D. **Clustering**. Piscataway, NJ, United States of America: IEEE, 2009. p.1–13. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470382776.ch1>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470382776.ch1>. Acesso em: 16 jul. 2024.

XU, Y. *et al.* Effect of elevated ozone, nitrogen availability and mesophyll conductance on the temperature responses of leaf photosynthetic parameters in poplar. **Tree Physiology**, v. 40, Oxford, United Kingdom, n. 4, p. 484–497, 6 Feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1093/treephys/tpaa007>. Disponível em: <https://academic.oup.com/treephys/article/40/4/484/5728679>. Acesso em: 11 jun. 2024.

XU, Y. *et al.* Elevated ozone decreases the activity of Rubisco in poplar but not its activation under fluctuating light. **Tree Physiology**, Oxford, United Kingdom, v. 42, n. 9, p. 1762–1775, 21 Apr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1093/treephys/tpac043>. Disponível em: <https://academic.oup.com/treephys/article/42/9/1762/6571910>. Acesso em: 10 jun. 2024.

XU, X.; HA, S. U.; BASNET, R. A Review of Epidemiological Research on Adverse Neurological Effects of Exposure to Ambient Air Pollution. **Frontiers in Public Health**, v. 4, n. 157, 4 Aug. 2016. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpubh.2016.00157>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/public-health/articles/10.3389/fpubh.2016.00157/full>. Acesso em: 5 maio 2022.

YENDREK, C. R. *et al.* Elevated ozone reduces photosynthetic carbon gain by accelerating leaf senescence of inbred and hybrid maize in a genotype-specific manner. **Plant, Cell and Environment**, Hoboken, NJ, United States of America, v. 40, n. 12, p. 3088–3100, 17 Oct. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1111/pce.13075>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/pce.13075>. Acesso em: 20 mar. 2023.

YİĞİT, E.; MEDVEDEV, A. S. Internal wave coupling processes in Earth's atmosphere.

Advances in Space Research, [s.l.], v. 55, n. 4, p. 983–1003, Feb. 2015. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.asr.2014.11.020>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273117714007236?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mar. 2023.

YUAN, X. *et al.* Effects of elevated ozone on the emission of volatile isoprenoids from flowers and leaves of rose (*Rosa sp.*) varieties. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 291,

e118141, 15 Dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118141>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749121017231?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

ZAKARIA, N. A.; NOOR, N. M. Imputation methods for filling missing data in urban air pollution data for Malaysia. **Urbanism. Architecture. Constructions**, Bucharest, Romenia,

v. 9, n. 2, p. 159–166, 2018. Disponível em: <https://uac.incd.ro/Art/v9n2a04.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2023.

ZHANG, B.; ZHOU, F.; SONG, G. Regional Delimitation of PM_{2.5} Pollution Using Spatial Cluster for Monitoring Sites: A Case Study of Xianyang, China. **Atmosphere**, Basel,

Switzerland, v. 11, n. 9, e972, 11 Sept. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/atmos11090972>.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4433/11/9/972>. Acesso em: 16 jul. 2024.

ZHANG, H. *et al.* Smog Chamber Study on the Ozone Formation Potential of Acetaldehyde.

Advances in Atmospheric Sciences, [s.l.], v. 38, p. 1238–1251, 10 June 2021. DOI:

<https://doi.org/10.1007/s00376-021-0407-5>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00376-021-0407-5>.

Acesso em: 26 maio 2023.

ZHANG, Jianwei *et al.* Effects of elevated ground-level ozone on paddy soil bacterial community and assembly mechanisms across four Years. **Science of The Total**

Environment, [s.l.], v. 654, p. 505–513, 1 Mar. 2019. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.130>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718344851?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2023.

ZHANG, Jiayao *et al.* The acute health effects of ozone and PM_{2.5} on daily cardiovascular disease mortality: A multi-center time series study in China. **Ecotoxicology and**

Environmental Safety, [s.l.], v. 174, p. 218–223, 15 June 2019. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.085>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651319302507?via%3Dihub>. Acesso em: 7 maio 2022.

ZHANG, J. J.; WEI, Y.; FANG, Z. Ozone pollution: A major health hazard worldwide.

Frontiers in Immunology, [s.l.], v. 10, e2518, 30 Oct. 2019. DOI:

<https://doi.org/10.3389/fimmu.2019.02518>. Disponível em:

<https://www.frontiersin.org/journals/immunology/articles/10.3389/fimmu.2019.02518/full>.

Acesso em: 23 jun. 2022.

ZHENG, X. *et al.* Short-term exposure to ozone, nitrogen dioxide, and sulphur dioxide and emergency department visits and hospital admissions due to asthma: A systematic review and meta-analysis. **Environment International**, [s.l.], v. 150, e106435, May 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106435>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016041202100060X?via%3Dihub>. Acesso em: 23 jun. 2022.

ZHOU, X. *et al.* Federated conditional generative adversarial nets imputation method for air quality missing data. **Knowledge-Based Systems**, [s.l.], v. 228, e107261, 27 Sept. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.knosys.2021.107261>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950705121005232?via%3Dihub>. Acesso em: 27 nov. 2023.

ANEXO A – Localização das estações de monitoramento da qualidade do ar

Quadro 8 – Localização das estações da Rede Automática da Cetesb (continua)

UGRHI	LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES	ENDEREÇO	COORD. UTM (SIRGAS 2000)	OBSERVAÇÕES
2	Guaratinguetá	Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Portal das Colinas - Guaratinguetá UNESP - Faculdade de Engenharia	23k 480385 7478395	Início da operação: 01/01/2017
	Jacareí	Av. Nove de Julho, 745 Jd. Pereira do Amparo - Jacareí Escola Técnica Agrícola Cônego José Bento	23k 400987 7423581	Início da operação: 01/01/2011
	São José dos Campos	Rua Ana Gonçalves Cunha, 40 Monte Castelo - São José dos Campos Obra Social Célio Lemos	23k 410840 7435414	Início de operação: 03/05/2000
	São José dos Campos - Jd. Satélite	Rua Cefeu, 664 Jardim Satélite - São José dos Campos Centro Poliesportivo "João do Pulo"	23k 408858 7431443	Início da operação: 02/06/2015
	São José dos Campos - Vista Verde	Rua Estados Unidos, 435 Vista Verde - São José dos Campos EMEF Prof. Waldemar Ramos	23k 414962 7435902	Início da operação: 02/06/2015
	Taubaté	Rua Espanha, 386 Jardim das Nações - Taubaté	23k 441004 7452783	Início da operação: 01/10/2015
3	São Sebastião	Av. Dr. Altino Arantes, 410 Centro - São Sebastião Companhia Docas de São Sebastião (Sede)	23k 459247 7367283	Início de operação: 12/11/2019
4	Ribeirão Preto - Ipiranga	Rua General Câmara, 157 Ipiranga - Ribeirão Preto Escola Estadual Edgardo Cajado	23k 206253 7658197	Estação desativada. Monitoramento de 20/08/2008 a 04/12/2013, como Ribeirão Preto
	Ribeirão Preto	Rua Felipe Camarão, s/nº Parque Ecológico Maurílio Biaggi - Ribeirão Preto	23k 207285 7655653	Início de operação: 07/12/2016 (anteriormente Ribeirão Preto-Centro)
5	Americana - Santa Maria	Rua Suécia, 465, esquina com Av. Europa Vila Santa Maria - Americana	23k 259708 7485109	Estação desativada. Monitoramento de 19/05/2008 a 22/02/2018, como Americana
	Americana	Rua Tailândia, 364 Parque das Nações - Americana	23k 258896 7485068	Início da operação: 26/02/2018
	Campinas - Centro	Av. Anchieta, 42 Centro - Campinas Escola Estadual Carlos Gomes	23k 288991 7465796	Início de operação: 02/02/2000 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Campinas - Taquaral	Av. Dr. Heitor Penteado, s/nº - Portão 5 Parque Taquaral - Campinas	23k 288767 7468884	Início da operação: 29/05/2015
	Campinas - Vila União	Rua Conselho das Sociedades de Bairro, 620 Jd. Yeda - Campinas CEI Caic Prof. Zeferino Vaz	23k 282693 7460810	Início da operação: 03/02/2015
	Jundiaí	Rua Amadeu Ribeiro, 500 Anhangabaú - Jundiaí Complexo Esportivo "Bolão"	23k 305834 7433959	Início da operação: 14/10/2008

Quadro 8 – Localização das estações da Rede Automática da Cetesb (continua)

UGRHI	LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES	ENDEREÇO	COORD. UTM (SIRGAS 2000)	OBSERVAÇÕES
5	Limeira	Rua João Kuhl Filho, s/nº, esquina com Rua João Jacom Parque Cidade de Limeira - Vila São João - Limeira	23k 251737 7502780	Início da operação: 01/01/2016
	Paulínia	Praça Oadil Pietrobom, s/nº Vila Bressani - Paulínia	23k 278763 7480073	Início da operação: 15/02/2000 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Paulínia - Santa Terezinha	Rua Vitalino Ferro, 350 Santa Terezinha - Paulínia	23k 280399 7479223	Início de operação: 08/03/2018
	Paulínia - Sul	Rua Angelo Pigatto Ferro, s/nº Bairro Santa Terezinha - Paulínia	23k 280664 7478496	Monitoramento de 04/03/2008 a 16/02/2018
	Piracicaba	Av. Monsenhor Martinho Salgot, 560 Vila Areão - Piracicaba Campus FUMEP	23k 227797 7487124	Início da operação: 02/09/2008
	Rio Claro - Jd. Guanabara	Rua 10 JG, nº 104 B Jd. Guanabara - Rio Claro.	23k 234305 7516288	Início da operação: 23/02/2019
	Santa Gertrudes	Rua Nossa Senhora Aparecida, 320 Jardim Luciana - Santa Gertrudes EMEI "Lygia Buschinelli"	23k 238993 7514053	Início da operação: 24/07/2014
6	Capão Redondo	Estrada de Itapeperica, 5859 Capão Redondo - São Paulo Campus UNASP	23k 318469 7381358	Início da operação: 01/09/2012
	Cerqueira César	Av. Dr. Arnaldo, 725 Sumaré - São Paulo Faculdade de Saúde Pública – USP	23k 329269 7394205	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Cid. Universitária - USP - IPEN	Av. Profº Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária - São Paulo IPEN-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares	23k 322680 7392709	Início da operação: 01/01/2007
	Congonhas	Al. dos Tupiniquins, 1571 Planalto Paulista - São Paulo Escola Municipal Prof. J.C. da Silva Borges	23k 330293 7387264	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Grajaú - Parelheiros	Av. Paulo Guilguer Reimberg, 2448 Jd. Novo Horizonte - São Paulo E.E. Pres. Tancredo de Almeida Neves	23k 327086 7369511	Início da operação: 22/06/2007
	Ibirapuera	Parque do Ibirapuera s/nº - setor 25 Prq. Ibirapuera - São Paulo	23k 330545 7389978	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Interlagos	Rua Domingas Galleteri Blota, 171 Campo Grande - São Paulo Hospital Geral Pedreira	23k 329195 7380142	Início da operação: 27/02/2012
Itaim Paulista	Rua Jaguar, 225 Vila Curuçá - São Paulo Biblioteca Municipal Vicente Paulo Guimarães	23k 354934 7400240	Início da operação: 03/07/2012	

Quadro 8 – Localização das estações da Rede Automática da Cetesb (continua)

UGRHI	LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES	ENDEREÇO	COORD. UTM (SIRGAS 2000)	OBSERVAÇÕES
6	Itaquera	Av. Fernando do Espírito Santo Alves de Matos, 1000 - Parque do Carmo - São Paulo SESC Itaquera	23k 350334 7391504	Início da operação: 09/08/2007
	Marg. Tietê - Ponte dos Remédios	Av. Embaixador Macedo Soares, 12889 Vila Leopoldina - São Paulo - Centro de Treinamento do Comando de Policiamento Rodoviário da Polícia Militar	23k 322013 7397977	Início da operação: 01/09/2012
	Mooca	Rua Bresser, 2341 - Moóca - São Paulo Centro Esportivo Municipal - Subprefeitura da Moóca	23k 336644 7394711	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Nossa Senhora do Ó	Rua Cap. José Amaral, 80 Vila Portuguesa - São Paulo Escola Estadual Cacilda Becker	23k 327198 7402315	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Parque D. Pedro II	Parque D. Pedro II, s/nº Centro - São Paulo Palácio das Indústrias	23k 333855 7395221	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Perus	Estrada São Paulo-Jundiaí, nº 1666 Perus - São Paulo Centro de Esporte e Lazer Perus	23k 320570 7409644	Início da operação: 10/03/2019
	Pico do Jaraguá	Estr. Turística do Jaraguá, s/nº, alt do nº 9000, em frente a rotatória Cabo Leão Vila Jaraguá - São Paulo	23k 319602 7404863	Início da operação: 20/07/2016
	Pinheiros	Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 Alto de Pinheiros - São Paulo CETESB	23k 326287 7393293	Início da operação: 01/09/1999 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Santana	Av. Santos Dumont, 1019 Santana - São Paulo Parque de Material Aeronáutico	23k 333675 7399522	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Santo Amaro	Rua Padre José Maria 555, acesso pela Rua Humboldt Santo Amaro - São Paulo Centro Educacional e Esportivo Mun. Joerg Brüder	23k 325596 7382927	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Carapicuíba	Av. Inocêncio Seráfico, esq. com Rua São Miguel Carapicuíba Reservatório da SABESP	23k 312589 7396454	Início da operação: 27/02/2012
	Diadema	Rua Benjamin Constant, 3 Vila Diadema - Diadema Prefeitura Municipal de Diadema	23k 335670 7379622	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Guarulhos - Paço Municipal	Av. João Bernardo Medeiros, 173 Bom Clima - Guarulhos Paço Municipal	23k 344893 7405233	Início da operação: 27/02/2012
	Guarulhos - Pimentas	Rua Imperial, 230 Parque das Nações - Guarulhos Hospital Municipal Pimentas - Bonsucesso	23k 355969 7407053	Início da operação: 03/06/2015
Mauá	Rua Vitorino Dell Antonia, s/nº Vila Noêmia - Mauá Paço Municipal	23k 350501 7381701	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998	
Mogi das Cruzes - EM	Rua Olegário Paiva, 145 Centro - Mogi das Cruzes	23k 378832 7398616	Monitoramento com Estação Móvel de 24/02/2017 a 31/12/2018	

Quadro 8 – Localização das estações da Rede Automática da Cetesb (continua)

UGRHI	LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES	ENDEREÇO	COORD. UTM (SIRGAS 2000)	OBSERVAÇÕES
6	Osasco	Av. dos Autonomistas, s/nº - esquina com Rua São Maurício Vila Quitaúna - Osasco	23k 317045 7397028	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Santo André - Capuava	Rua Manágua, 2 Parque Capuava - Santo André Posto de Puericultura do Alto de Capuava	23k 347853 7384857	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Santo André - Paço Municipal	Praça IV Centenário, s/nº Centro - Santo André Paço Municipal	23k 343866 7382911	Início da operação: 23/06/2009 Desativada em: 20/02/2020
	São Bernardo do Campo - Centro	Rua dos Vianas, 625 Vila Baeta Neves - São Bernardo do Campo	23k 342354 7378279	Início da operação: 02/04/2014
	São Bernardo do Campo - Paulicéia	Rua Xavier de Toledo, 521 Vila Paulicéia - São Bernardo do Campo E.M. de Ensino Básico Arlindo Ferreira	23k 338401 7381261	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	São Caetano do Sul	Av. Presidente Kennedy, 700 Santa Paula - São Caetano do Sul Hospital Municipal de Emergências Albert Sabin	23k 341225 7387152	De 1981 até 12/12/2007 R. Aurélia, nº 257 - Vila Paula Qualar: a partir de 01/01/1998
	Taboão da Serra	Praça Nicola Vivilechio, 99 Jd. Bom Tempo - Taboão da Serra	23k 320607 7387923	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
7	Cubatão - Centro	Rua Salgado Filho, 121 Pq. Fernando Jorge - Cubatão Centro Social Urbano de Cubatão	23k 355580 7358443	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Cubatão - Vale do Mogi	Av. Engº Plínio de Queiróz, s/nº Jardim São Marcos - Cubatão	23k 360510 7363745	Início da operação: 05/04/2006
	Cubatão - Vila Parisi	Rua Prefeito Armando Cunha, 70 Vila Parisi - Cubatão	23k 358583 7361752	Início da operação:1981 Qualar: a partir de 01/01/1998
	Santos	Rua Dr. Oswaldo Cruz, 197 Boqueirão - Santos Hospital Guilherme Álvaro	23k 365576 7349234	Início da operação: 07/06/2011
	Santos - Ponta Praia	Praça Engº José Rebouças, s/nº Ponta da Praia - Santos	23k 367697 7347234	Início da operação: 18/11/2011
9	Pirassununga - EM	Rua XV de Novembro, 2448 Centro - Pirassununga	23k 249384 7564329	Monitoramento com estação móvel de 02/06/2012 a 12/07/2013
10	Sorocaba	Rua Nhonhô Pires, 260 Vila Lucy - Sorocaba Escola Estadual Monsenhor João Soares	23k 246841 7398675	Início da operação: 28/01/2000
	Tatui	Rua Ruy Barbosa, 601 Jd. N. Sra. de Fátima - Tatui Escola de Enfermagem Dr. Gualter Nunes	23k 206499 7413627	Início da operação: 01/01/2011

Quadro 8 – Localização das estações da Rede Automática da Cetesb (conclusão)

UGRHI	LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES	ENDEREÇO	COORD. UTM (SIRGAS 2000)	OBSERVAÇÕES
13	Araraquara	Av. Angelo Hortence, 1990 Centro - Araraquara Ginásio da Pista Guilherme Fragoso Ferrão / Centro Esportivo Domingos Sávio	22k 791007 7588591	Início da operação: 11/07/2008
	Bauru	Rua Castro Alves s/nº, Q4 Vila Souto - Bauru 12º Grupamento de Bombeiros	22k 696439 7529779	Início da operação: 09/05/2008
	Jaú	Rua 7 de Setembro esq com R. Benjamin Constant Vila Nova Jaú - Jaú 27º Batalhão da Polícia Militar do Interior	22k 750614 7532100	Início da operação: 25/09/2008
15	Catanduva	Rua Fortaleza, 1310 Vila Rodrigues - Catanduva Reservatório Santo Antônio (Caixa D'Água)	22k 709450 7660813	Início da operação: 15/04/2009
	São José do Rio Preto	Rua Jales, 3055 Eldorado - São José do Rio Preto Campo Atletismo Eldorado	22k 666719 7700854	Início da operação: 23/04/2008
19	Araçatuba	Rua Clovis Pestana, 801A Jd. Dona Amélia - Araçatuba UNESP - Campus da Veterinária	22k 558199 7657071	Início da operação: 20/08/2008
21	Marília	Rua Pascoal Moreira, 250 Lorenzetti - Marília Unidade Básica de Saúde	22k 607206 7544689	Início da operação: 30/04/2008
22	Presidente Prudente	Rua Roberto Simonsen, 464 Vila Sta. Helena - Presidente Prudente UNESP - Laboratório de Climatologia	22k 457841 7553841	Início da operação: 15/05/2008

Fonte: Cetesb (2023).

ANEXO B – Máximos trimestrais de AOT40 e valores médios (2008–2014)

Tabela 9 – Máximos trimestrais de AOT40 e valores médios quinquenais

RMSP		AOT40 Máximo trimestral						MÁXIMA de AOT40	MÉDIA de AOT40			
		2014	2013	2012	2011	2010	2009	2008	(2008/2014)	(2008/2014)	(2010/2014)	(2012/2014)
São Paulo	Capão Redondo	13.162	8.604	14.379					14.379	12.048	12.048	12.048
	Cid. Universitária USP-Ipen	25.752	10.665	19.683	25.289	13.905	11.400	12.996	25.752	17.099	19.059	18.700
	Ibirapuera	21.696	17.876	24.548	23.004	17.792	11.243	9.914	24.548	18.010	20.983	21.374
	Interlagos	21.534	10.463	14.408					21.534	15.468	15.468	15.468
	Itaim Paulista	14.475	7.717	13.212					14.475	11.801	11.801	11.801
	Itaquera	15.025	9.689	15.262	16.572	11.876			16.572	13.685	13.685	13.325
	Moóca	12.651	8.699	19.030	8.044	8.967	9.482	8.477	19.030	10.764	11.478	13.460
	Nossa Senhora do Ó	16.240	9.457	16.438	10.756	7.912	7.864	11.494	16.438	11.452	12.161	14.045
	Parelheiros	11.058	4.122	10.064	5.746	4.488			11.058	7.096	7.096	8.415
	Pinheiros	11.080	5.894	11.748	14.619	9.247	5.135	3.810	14.619	8.790	10.518	9.574
	Parque D. Pedro II	13.795	8.379	10.817	10.042	11.971	5.081	4.771	13.795	9.265	11.001	10.997
	Santana	17.887	8.311	15.553	11.972	11.356	9.588	14.352	17.887	12.717	13.016	13.917
Santo Amaro	15.063	7.141	13.247		9.203	9.759	9.085	15.063	10.583	11.163	11.817	
Demais Municípios da RMSP	Carapicuíba	18.001	7.437	13.770					18.001	13.069	13.069	13.069
	Diadema	13.154	8.118	12.064	10.655	7.915	5.318	5.333	13.154	8.937	10.381	11.112
	Guarulhos-Paço Municipal	11.012	7.340	14.684					14.684	11.012	11.012	11.012
	Mauá	15.262	12.788	17.896	12.219	13.181	9.609	11.506	17.896	13.209	14.269	15.315
	Santo André-Capuava	20.180	9.845	18.692	10.171	10.582	8.793	7.498	20.180	12.251	13.894	16.239
	São Bernardo do Campo-Centro	17.210										
	São Caetano do Sul	13.179	6.846	22.608	22.670	14.389	11.331	7.105	22.670	14.018	15.938	14.211

INTERIOR		AOT40 Máximo trimestral						MÁXIMA de AOT40	MÉDIA de AOT40			
		2014	2013	2012	2011	2010	2009	2008	(2008/2014)	(2008/2014)	(2010/2014)	(2012/2014)
Unidades Vocacionais Industriais	Americana	16.867	7.418	16.554	12.425	13.890	11.281	11.833	16.867	12.896	13.431	13.613
	Jacareí	13.285	4.958	13.607	9.718				13.607	10.392	10.392	10.616
	Jundiaí	21.017	12.878	21.529	16.917	7.855	10.173	12.570	21.529	14.706	16.039	18.475
	Paulínia	21.470	15.579	27.910	24.494	22.819	13.243	16.288	27.910	20.258	22.455	21.653
	Paulínia Sul	17.408	11.268	19.079	19.700	19.283	13.135	10.511	19.700	15.769	17.348	15.919
	Piracicaba	23.341	15.623	18.817	12.589	16.656	14.391	18.636	23.341	17.150	17.405	19.260
	São José dos Campos	9.137	3.231	16.784	9.928	16.406	6.347	5.364	16.784	9.600	11.097	9.717
	Sorocaba	15.584	8.872	14.630	4.360	7.963	5.161	6.357	15.584	8.990	10.282	13.029
	Tatuí	15.597	6.492	13.419	8.955				15.597	11.116	11.116	11.836
	Santos	6.721	4.246	4.857	9.936	14.528	4.706	3.611	14.528	6.944	8.058	5.275
Baixada Santista	Cubatão-Centro	4.033	4.869	2.933	3.242	6.051	2.652		6.051	3.963	4.226	3.945
	Cubatão-Vale do Mogi	1.826	3.099	3.083	3.074				3.099	2.771	2.771	2.670
Unidades Vocacionais Em Industrialização e Agropecuária	Santos Ponta da Praia - EM	1.077	1.017	974					1.077	1.023	1.023	1.023
	Aracatuba	9.886	7.123	19.505	10.979	10.977	3.997	7.563	19.505	10.004	11.694	12.171
	Araraquara	8.589	10.578	18.939	5.773	11.377	3.729	7.212	18.939	9.457	11.051	12.702
	Bauru	11.212	6.057	13.690	6.004	7.852	2.560	5.019	13.690	7.485	8.963	10.320
	Catanduva	11.801	4.033	10.967	7.205	10.174	2.908		11.801	7.848	8.836	8.934
	Jauá	10.309	6.265	16.147	11.064	17.121	2.584	5.650	17.121	9.877	12.181	10.907
	Marília	10.868	5.015	13.066	10.060	12.314	3.036	2.967	13.066	8.189	10.264	9.650
	Pirassununga-EM		3.352	9.221								
	Presidente Prudente	16.808	5.784	14.359	4.029	9.137	1.713	4.332	16.808	8.023	10.023	12.317
	Ribeirão Preto		4.899	15.525	4.173	7.442	1.455	5.590	15.525	5.583	6.408	6.808
São José do Rio Preto	10.067	5.204	16.236	8.259	14.042	4.281	7.776	16.236	9.409	10.761	10.502	

Fonte: Cetesb (2016).

APÊNDICE A – Script em linguagem R para imputação de dados

Quadro 9 – Script programável para imputação de dados

```
#Script Imputação com imputeTS
#Instalar e requisitar pacotes

require(readxl)
require(fBasics)
require(forecast)
require(imputeTS)

#Carregar os dados
dados_NA<-read_excel("Nome_da_estacao.xlsx.",range="A1:A63")
attach(dados_NA)
names(dados_NA)
dados_NA
print(dados_NA,n=62)

#Contando os NA's

nrow(na.omit(dados_NA))
nrow(dados_NA)

#Transformação para série temporal

AOT_ts<-ts(dados_NA$AOT, start = c(2017,12),frequency = 12)
AOT_ts
ggplot_na_distribution(AOT_ts,title="Distribuição dos valores faltantes -
Estação ...",subtitle="Regiões com dados faltantes na série
temporal",xlab="Tempo",ylab="AOT40")

#Imputação Kalman - Modelo ARIMA

imput_Kalman<-na_kalman(AOT_ts,model="auto.arima")
imput_Kalman

ggplot_na_imputations(AOT_ts, imput_Kalman, title="Valores imputados por
Suavização de Kalman - Nome da estação",subtitle="Visualização dos valores
imputados na representação de estado de modelo
ARIMA",xlab="Tempo",ylab="AOT40",label_known="Valores
conhecidos",label_imputations="Valores imputados")

#Imputação por Decomposição Sazonal - Imputação por Suavização de Kalman

imput_seadec<-na_seadec(AOT_ts,algorithm="kalman")
imput_seadec

ggplot_na_imputations(AOT_ts, imput_seadec, title="Valores imputados por
Decomposição Sazonal - Ribeirão Preto",subtitle="Visualização dos valores
imputados por algoritmo de suavização de
Kalman",xlab="Tempo",ylab="AOT40",label_known="Valores
conhecidos",label_imputations="Valores imputados")

#Sumário estatístico básico das imputações

summary(AOT_ts)
summary(imput_Kalman)
summary(imput_seadec)
```

Fonte: Autor.

APÊNDICE B – Script em linguagem R para análise de agrupamentos

Quadro 10 – Script programável para análise de agrupamentos

```
# Análise de cluster não hierárquico - K-means
# Instalar e requerir pacotes

library(readxl)
library(factoextra)

# Carregar os dados

dados1<-read_excel("AOT_Final.xlsx.")
attach(dados1)
names(dados1)
dados1

# Exclusão da primeira coluna com os nomes das estações

X <- dados1[, -(1)]

# Padronização Zscore das variáveis

Z <- scale(dados1[, -1])

# Visualização da SQ em função do número de clusters

fviz_nbclust(Z, kmeans, method = "wss")

# Visualização da SQ com definição de k grupos

fviz_nbclust(Z, kmeans, method = "wss")+
geom_vline(xintercept = 5, linetype = 2)

# Agrupamento por algoritmo k-means

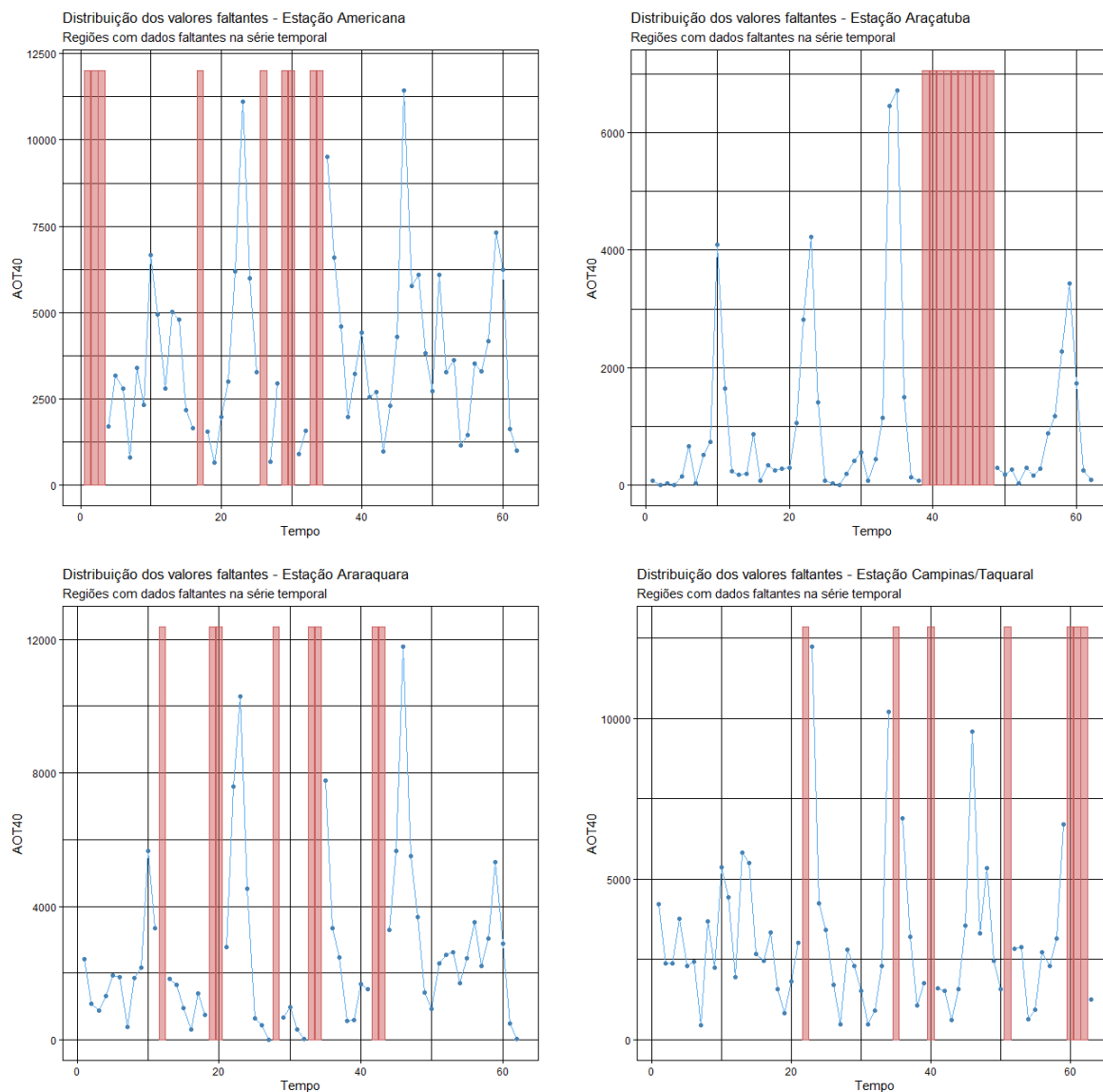
result=kmeans(Z, centers=5, iter.max=20, nstart=50)
result
str(result)

# Visualização dos clusters

agrup=cbind(X, cluster=result$cluster)
head(agrup)
result$center
fviz_cluster(result, data=agrup,
              palette = c("#E7B800", "green3", "#2E9FDF", "red2",
                          "magenta2"),
              ellipse.type="euclid",
              star.plot=TRUE,
              repel=TRUE,
              main="Gráfico de agrupamentos",
              ggtheme=theme_minimal()
              )

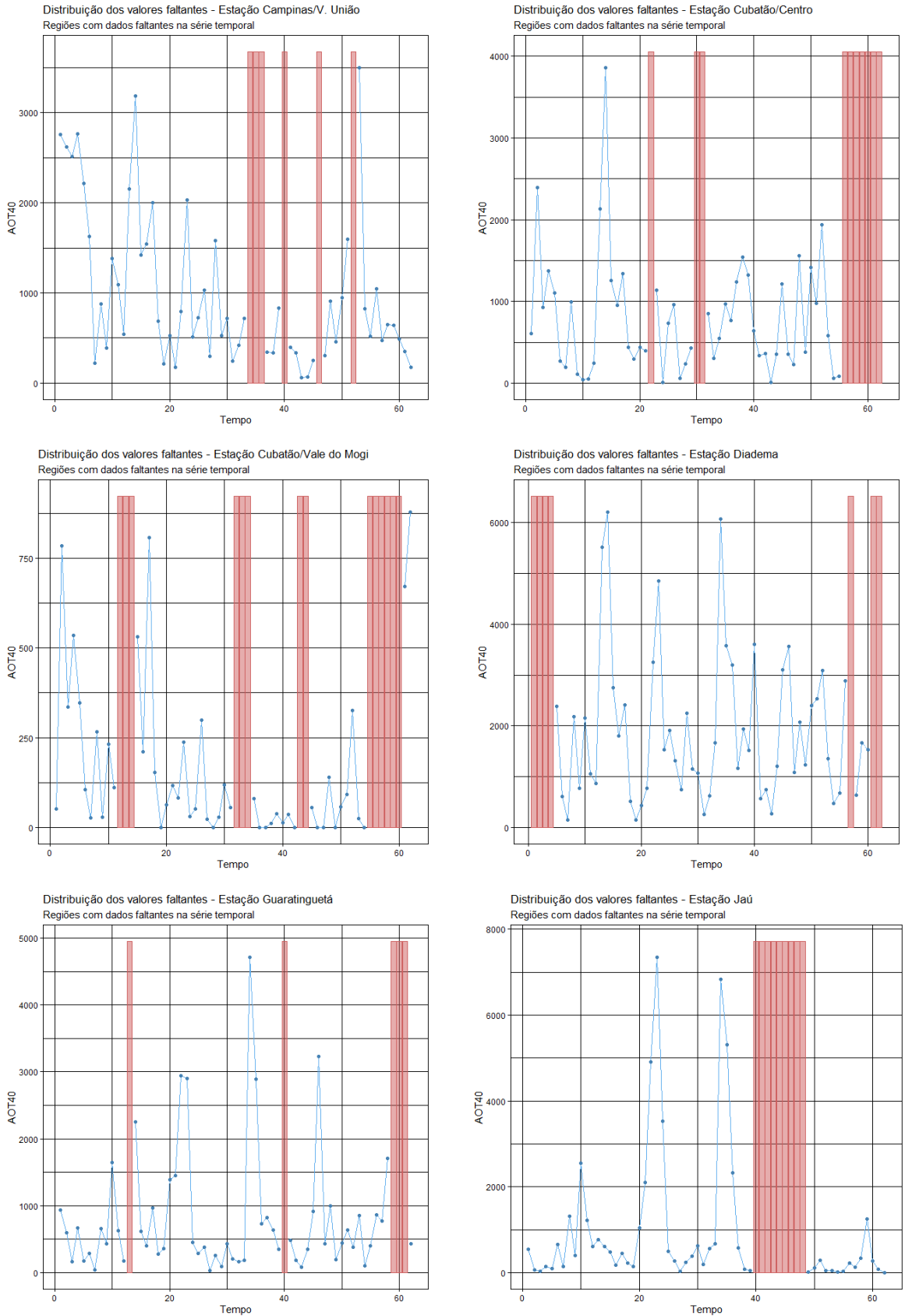
# Calculando a estatística básica por grupo
aggregate(X, by=list(cluster=result$cluster), mean)
aggregate(X, by=list(cluster=result$cluster), sd)
aggregate(X, by=list(cluster=result$cluster), max)
```

Fonte: Autor.

APÊNDICE C – Gráficos de dados faltantes nas séries temporais de AOT40**Figura 33 – Gráficos de valores faltantes nas estações de Americana, Araçatuba, Araraquara e Campinas/Taquaral**

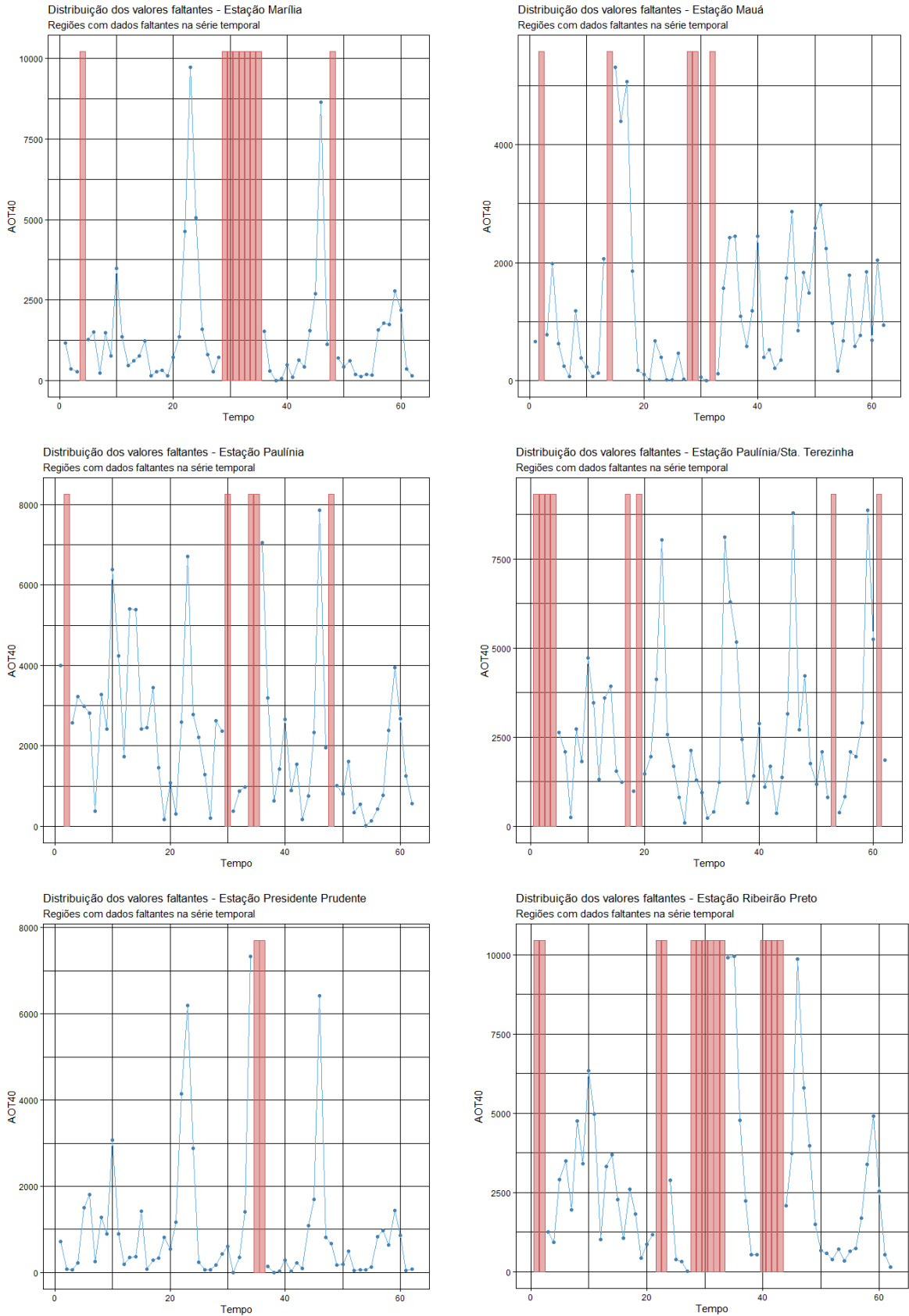
Fonte: Autor.

Figura 34 – Gráficos de valores faltantes nas estações de Campinas/Vila União, Cubatão (Centro e Vale do Mogi), Diadema, Guaratinguetá e Jaú



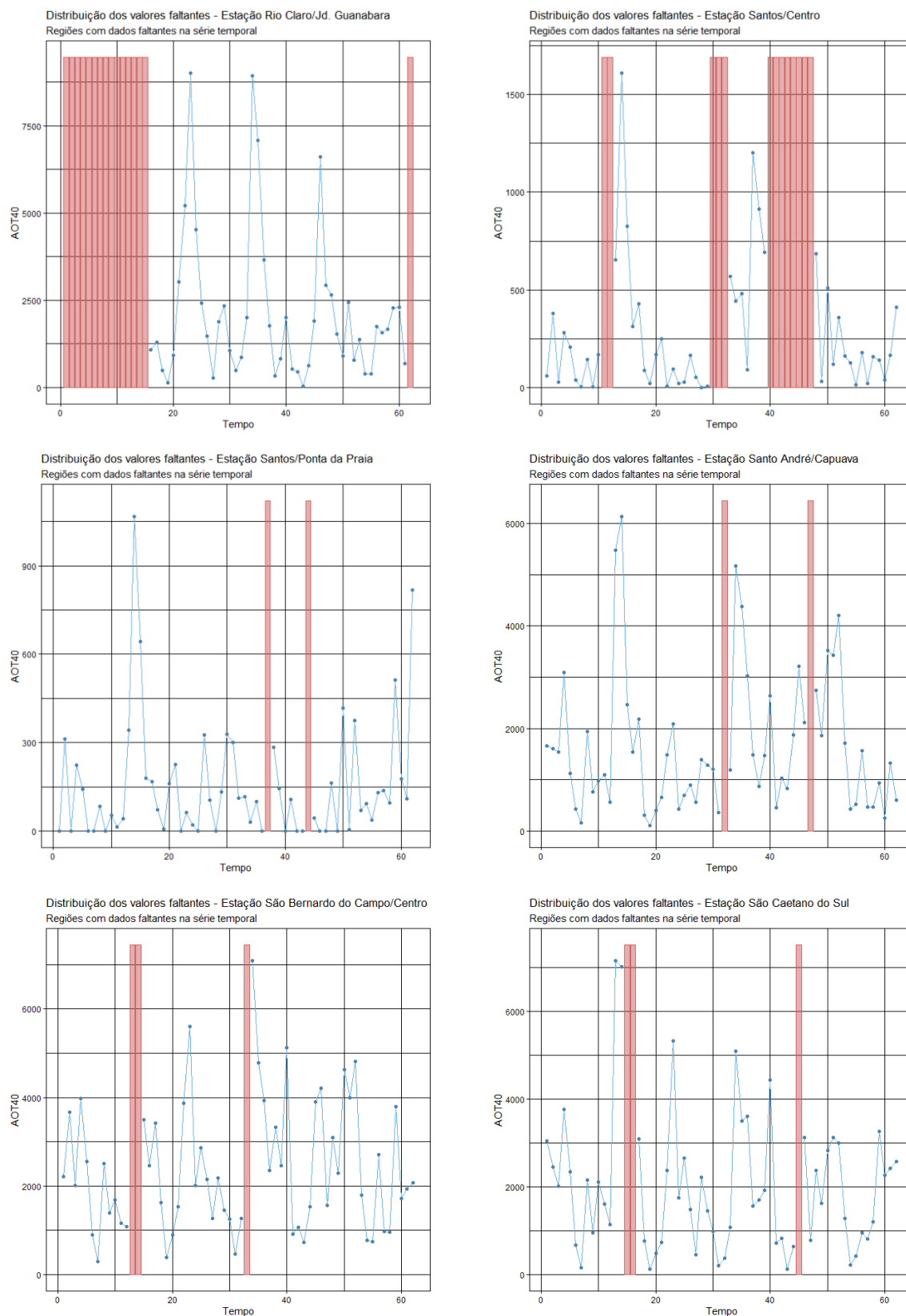
Fonte: Autor.

Figura 35 – Gráficos de valores faltantes nas estações de Marília, Mauá, Paulínia, Paulínia/Santa Terezinha, Presidente Prudente e Ribeirão Preto



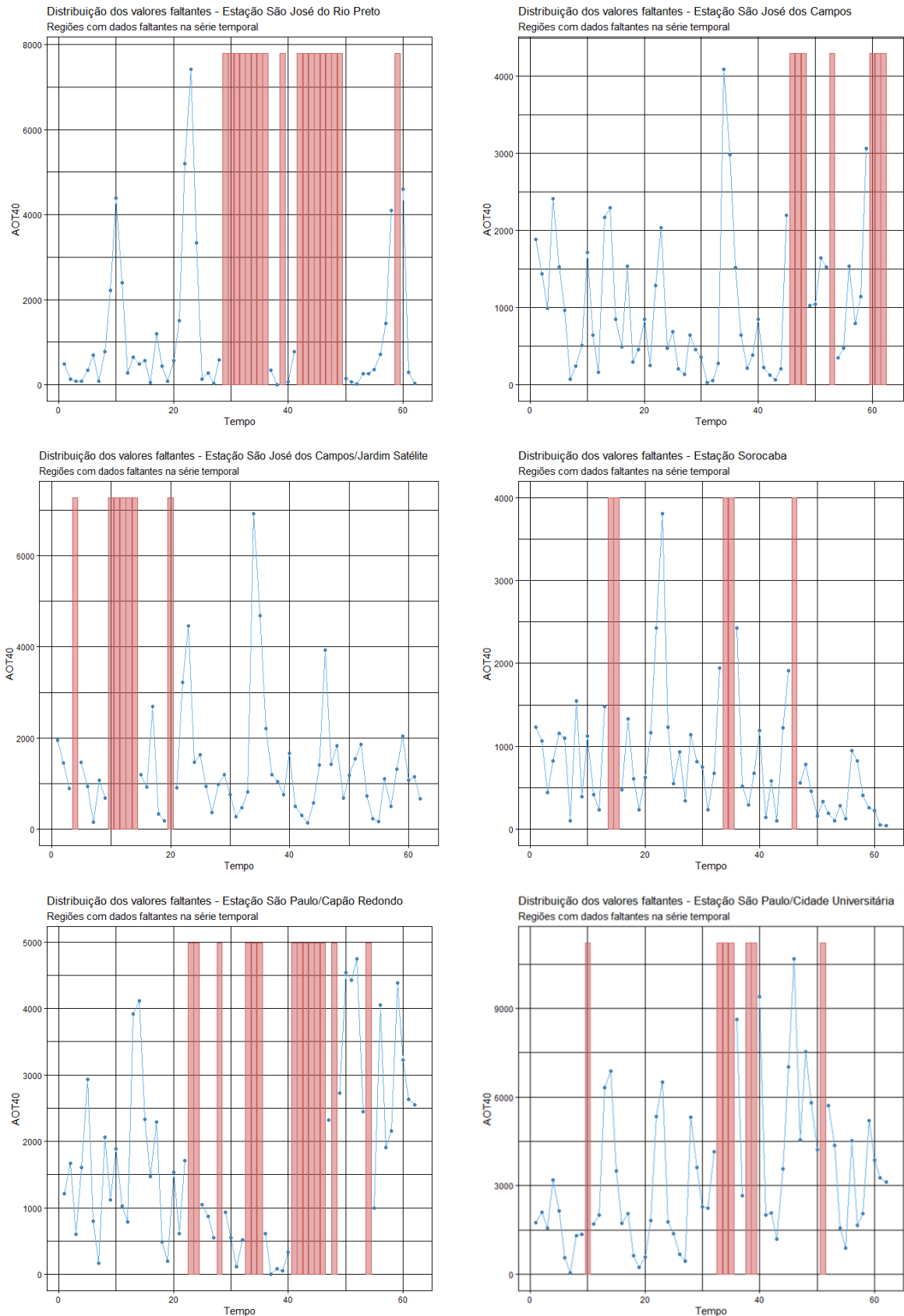
Fonte: Autor.

Figura 36 – Gráficos de valores faltantes nas estações de Rio Claro/Jardim Guanabara, Santos (Centro e Ponta da Praia), Santo André/Capuava, São Bernardo do Campo/Centro e São Caetano do Sul



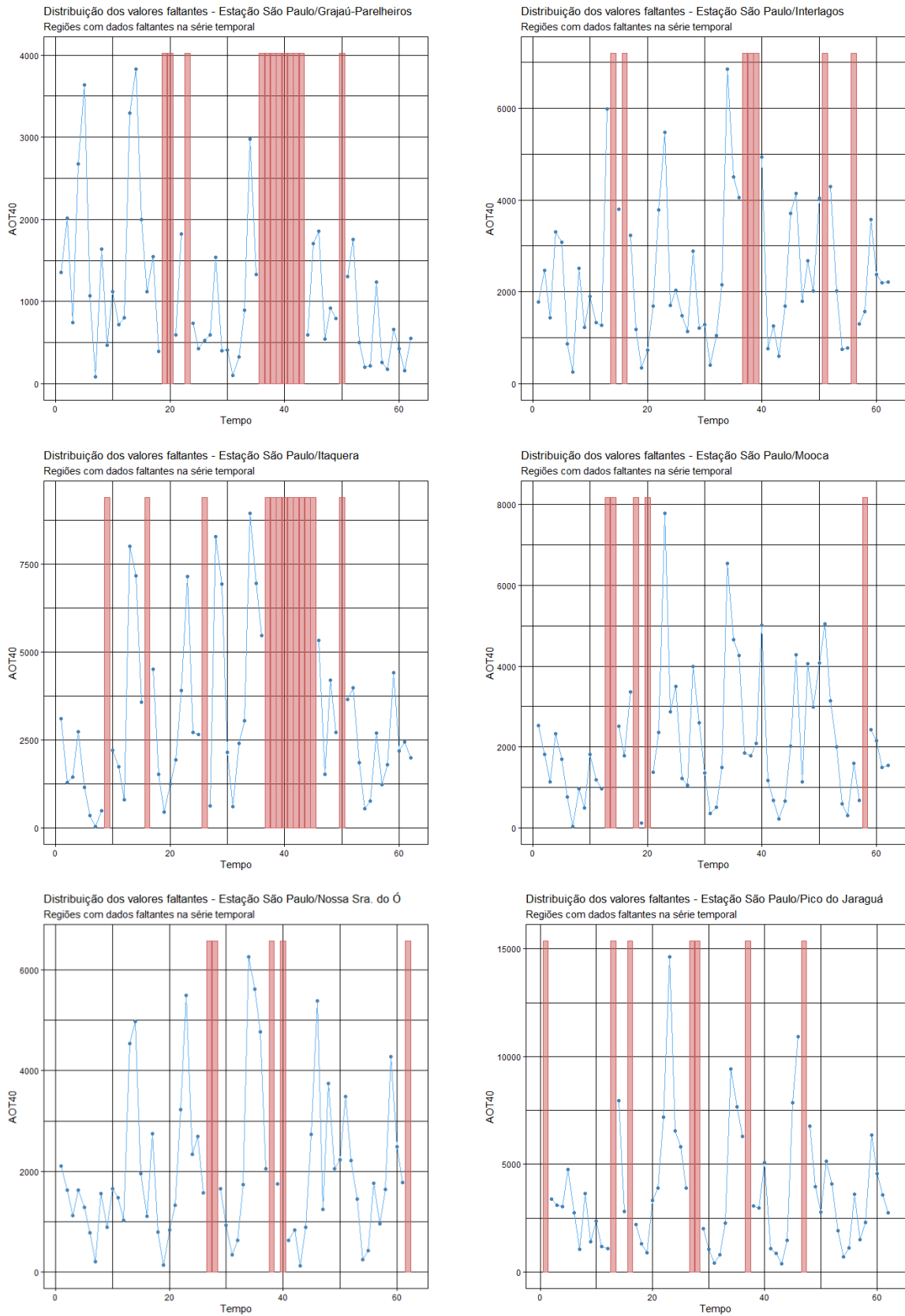
Fonte: Autor.

Figura 37 – Gráficos de valores faltantes nas estações de São José do Rio Preto, São José dos Campos, Jardim Satélite, Sorocaba e São Paulo (Capão Redondo e Cidade Universitária)



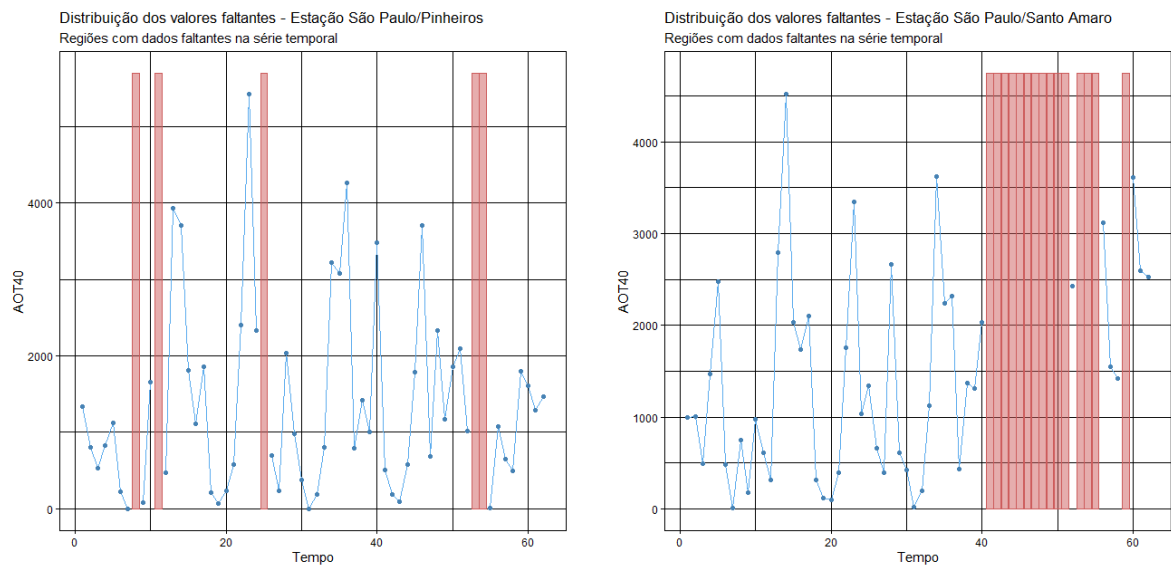
Fonte: Autor.

Figura 38 – Gráficos de valores faltantes nas estações de São Paulo (Grajaú-Parelheiros, Interlagos, Itaquera, Mooca, Nossa Senhora do Ó e Pico do Jaraguá)



Fonte: Autor.

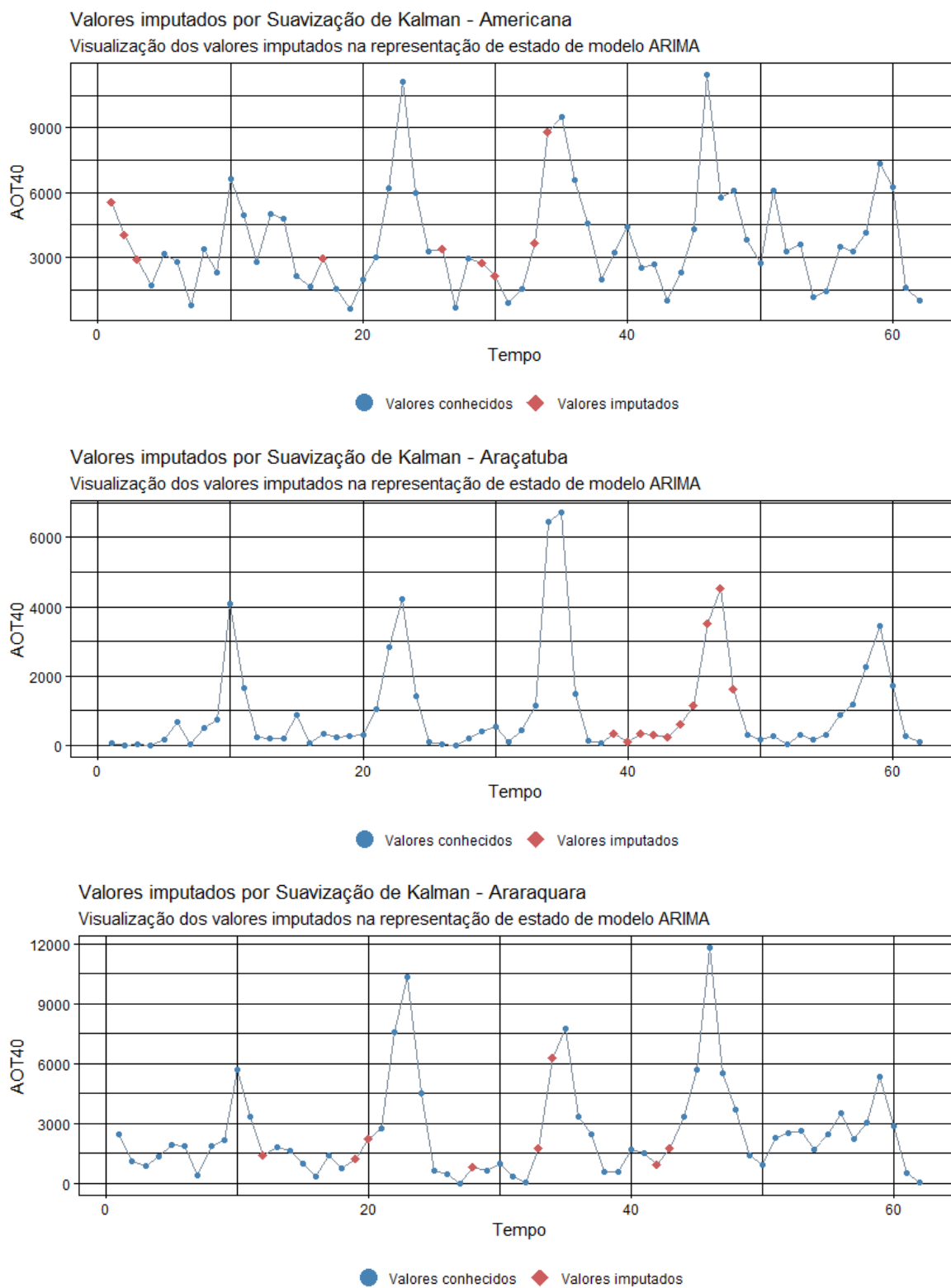
Figura 39 – Gráficos de valores faltantes nas estações de São Paulo (Pinheiros e Santo Amaro)



Fonte: Autor.

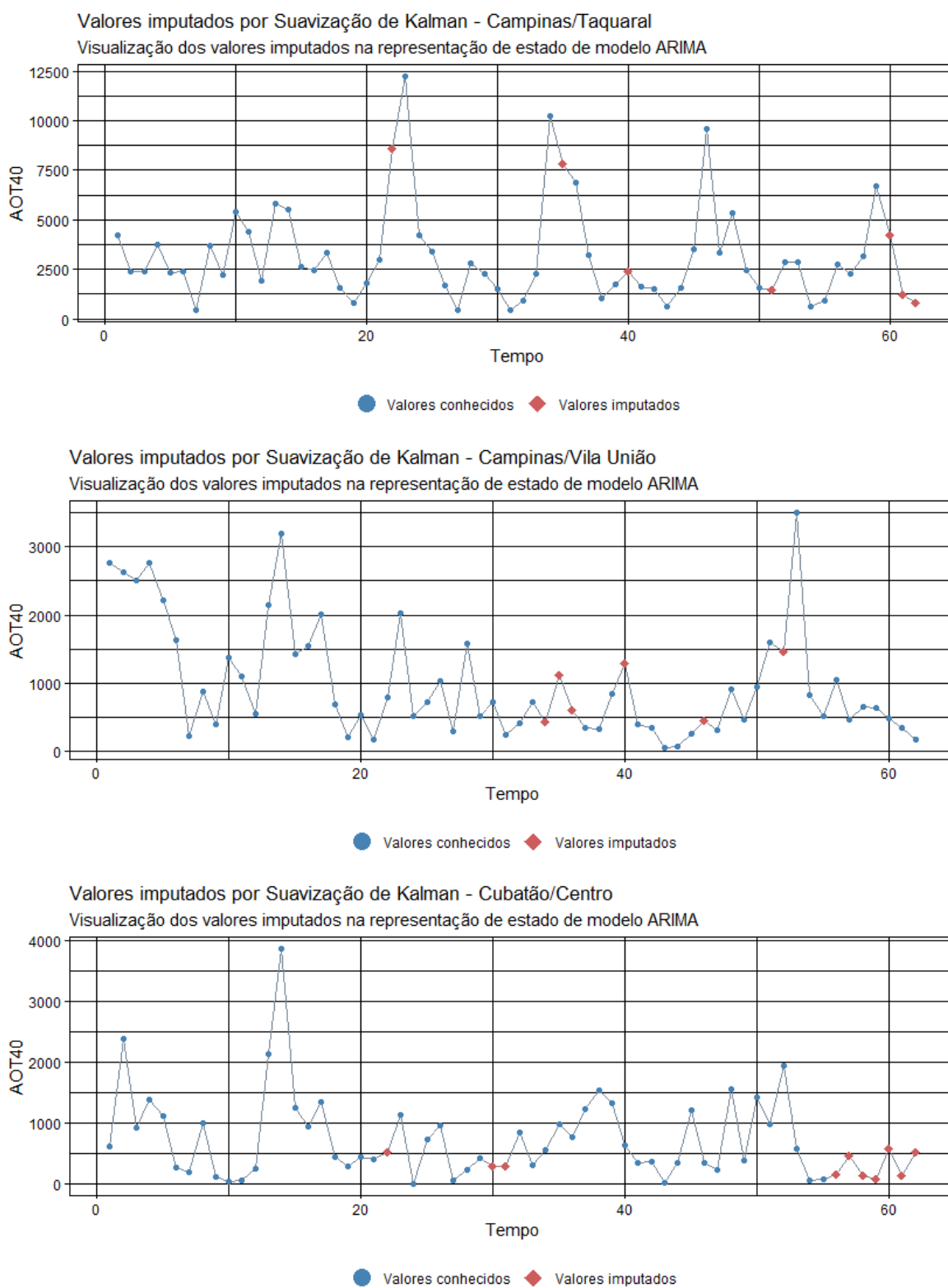
APÊNDICE D – Gráficos de dados imputados nas séries temporais de AOT40

Figura 40 – Gráficos de dados imputados nas estações de Americana, Araçatuba e Araraquara



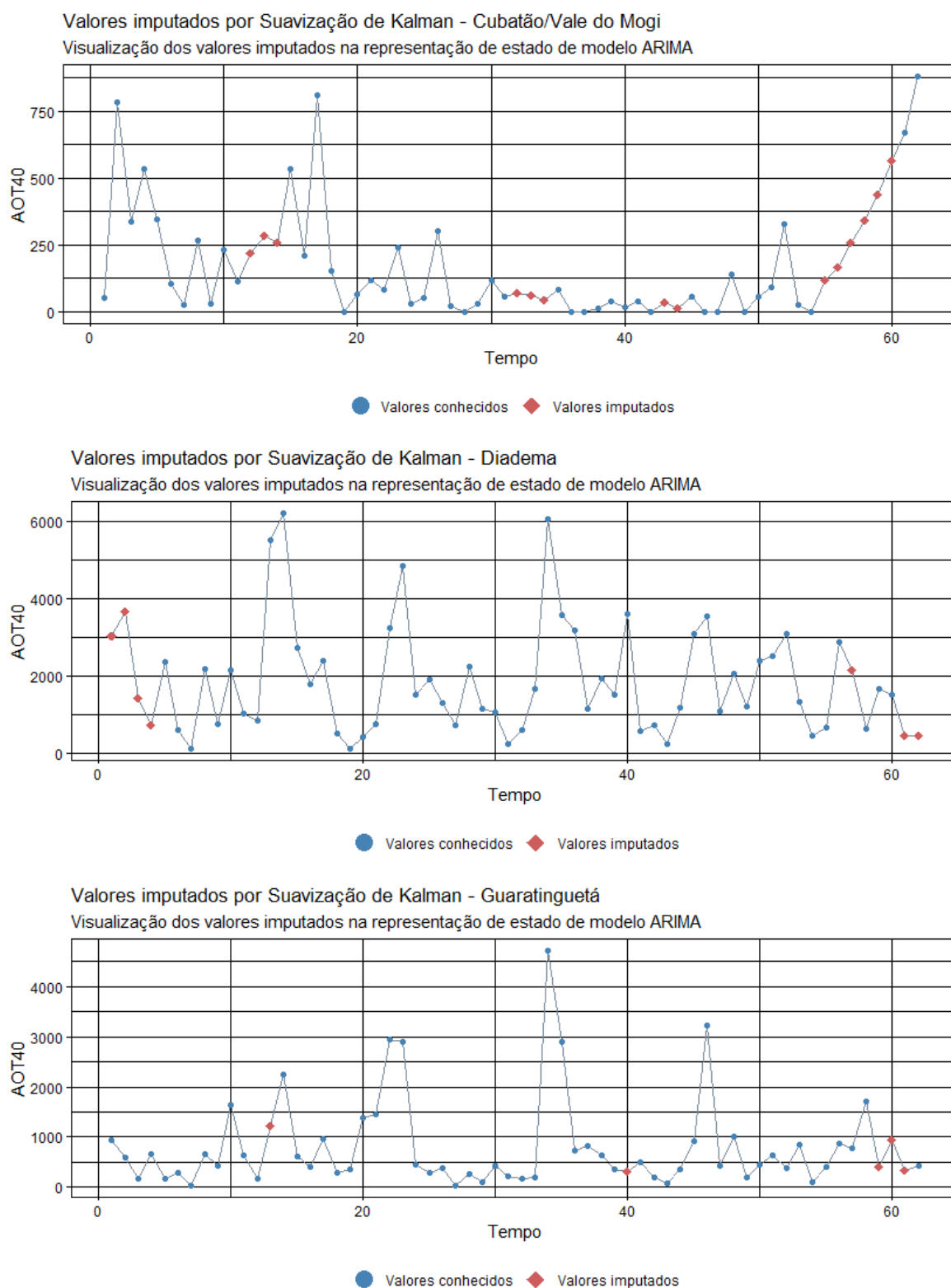
Fonte: Autor.

Figura 41 – Gráficos de dados imputados nas estações de Campinas (Taquaral e Vila União) e Cubatão (Centro)



Fonte: Autor.

Figura 42 – Gráficos de dados imputados nas estações de Cubatão (Vale do Mogi), Diadema e Guaratinguetá

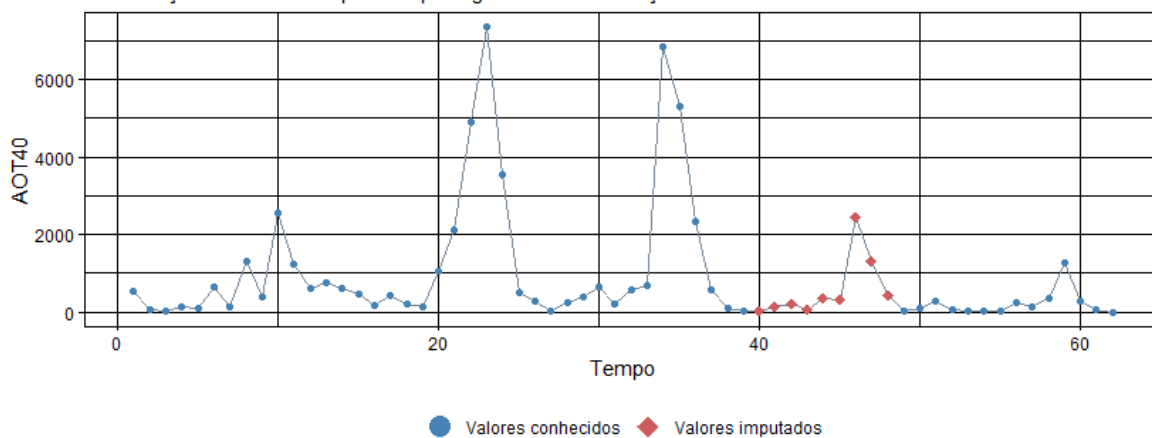


Fonte: Autor.

Figura 43 – Gráficos de dados imputados nas estações de Jaú, Marília e Mauá

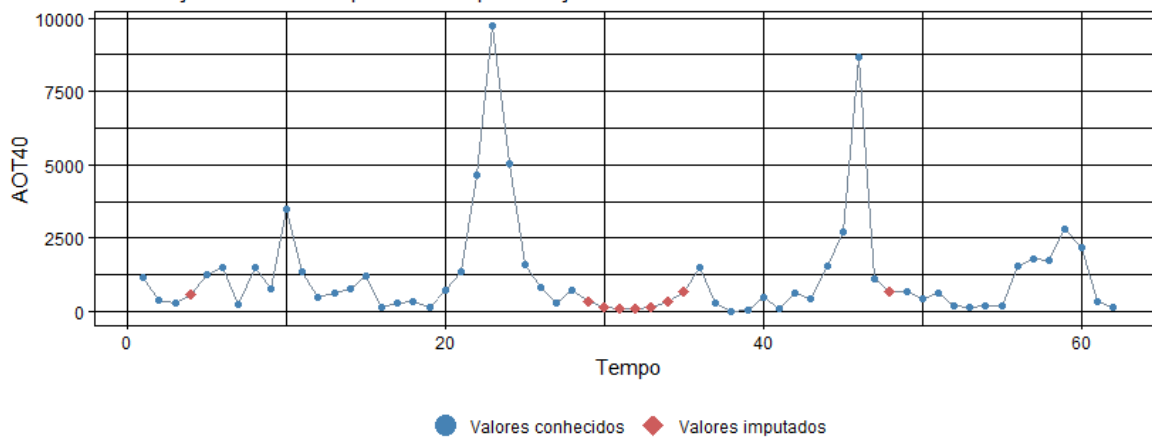
Valores imputados por Decomposição Sazonal - Jaú

Visualização dos valores imputados por algoritmo de suavização de Kalman



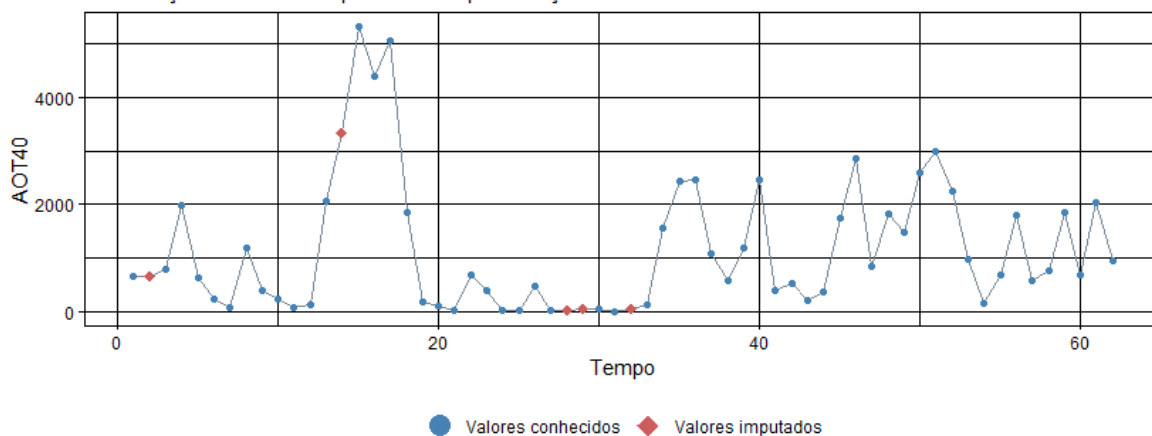
Valores imputados por Suavização de Kalman - Marília

Visualização dos valores imputados na representação de estado de modelo ARIMA



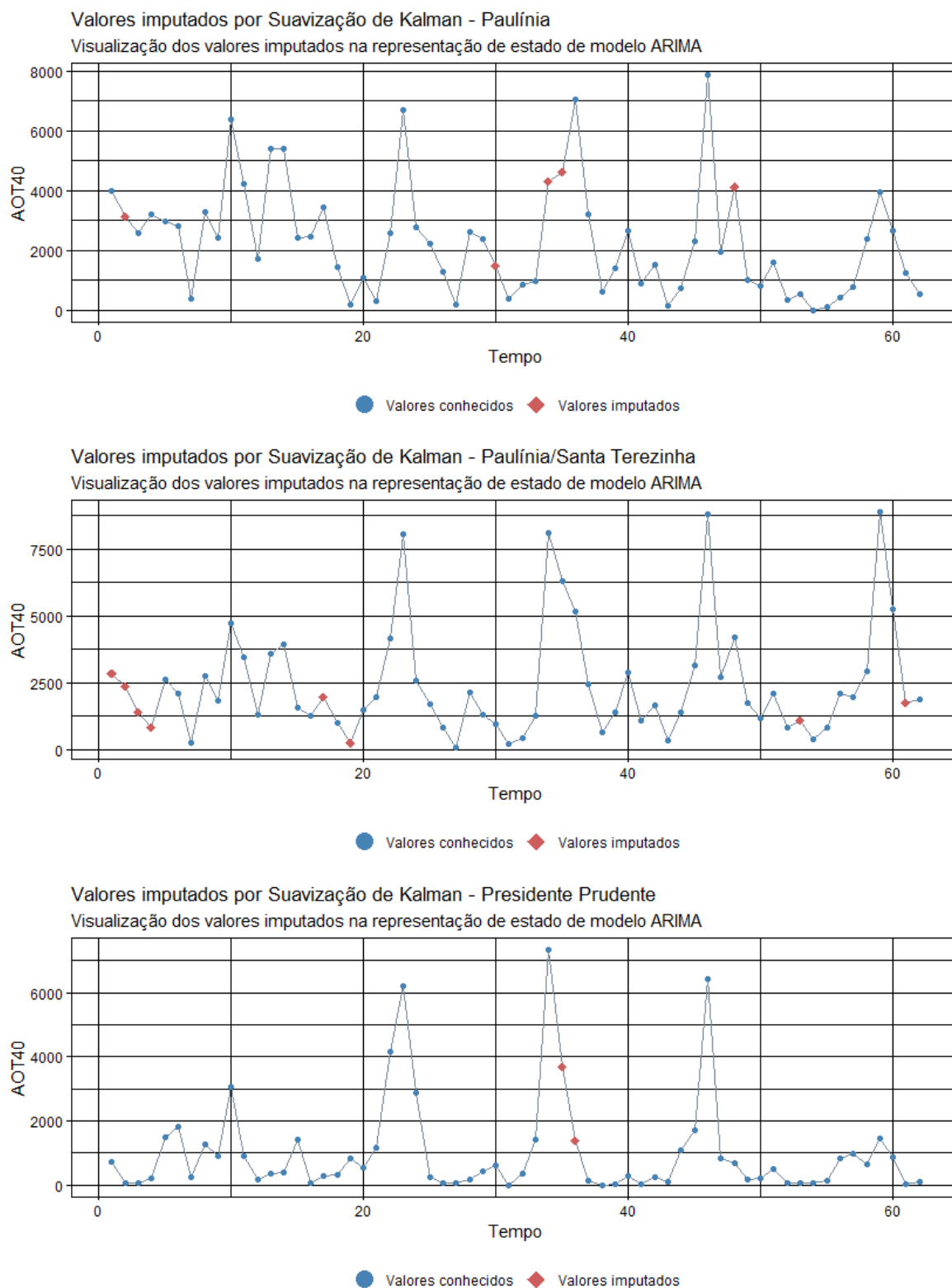
Valores imputados por Suavização de Kalman - Mauá

Visualização dos valores imputados na representação de estado de modelo ARIMA



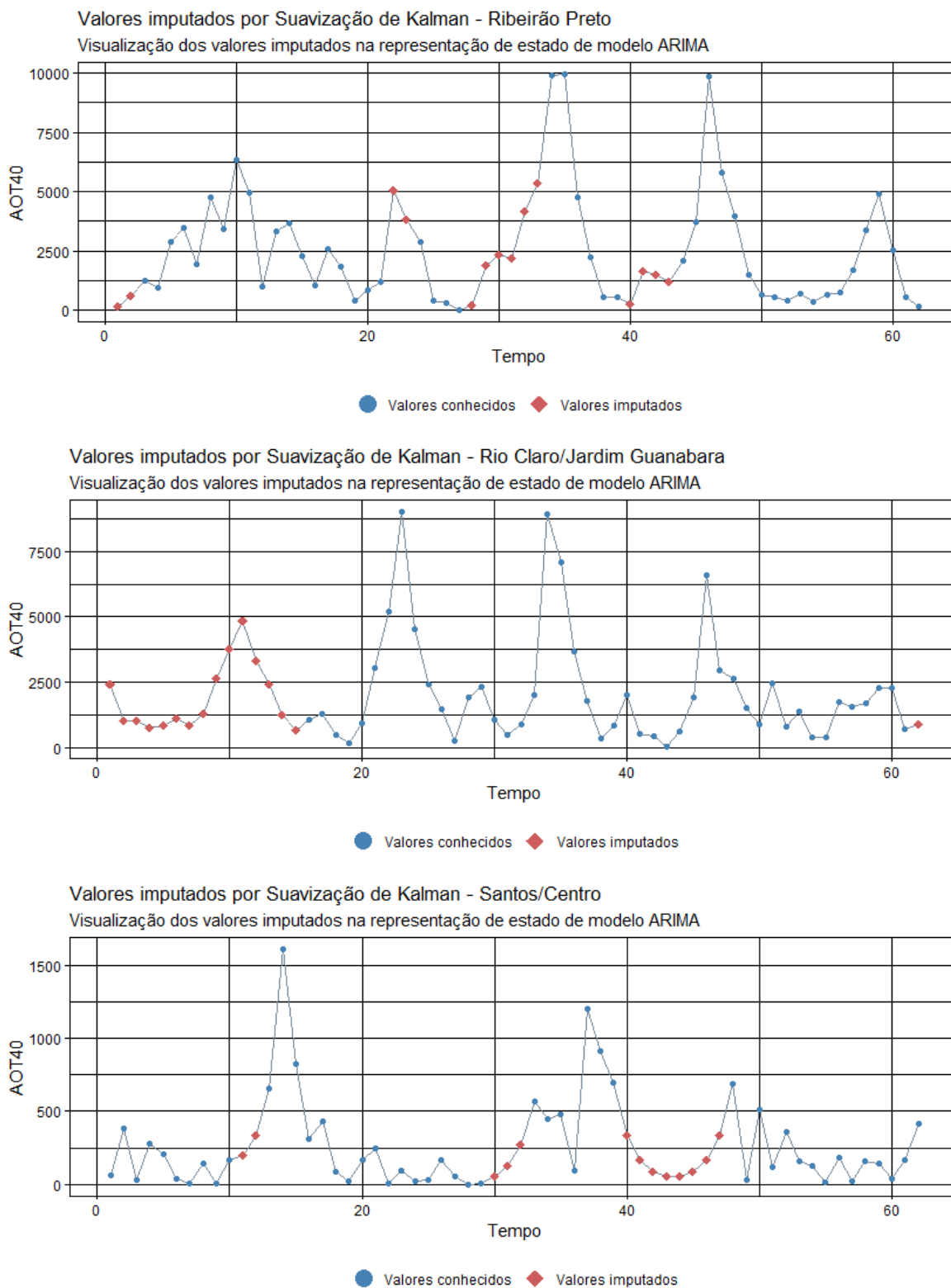
Fonte: Autor.

Figura 44 – Gráficos de dados imputados nas estações de Paulínia (Paulínia e Santa Terezinha) e Presidente Prudente



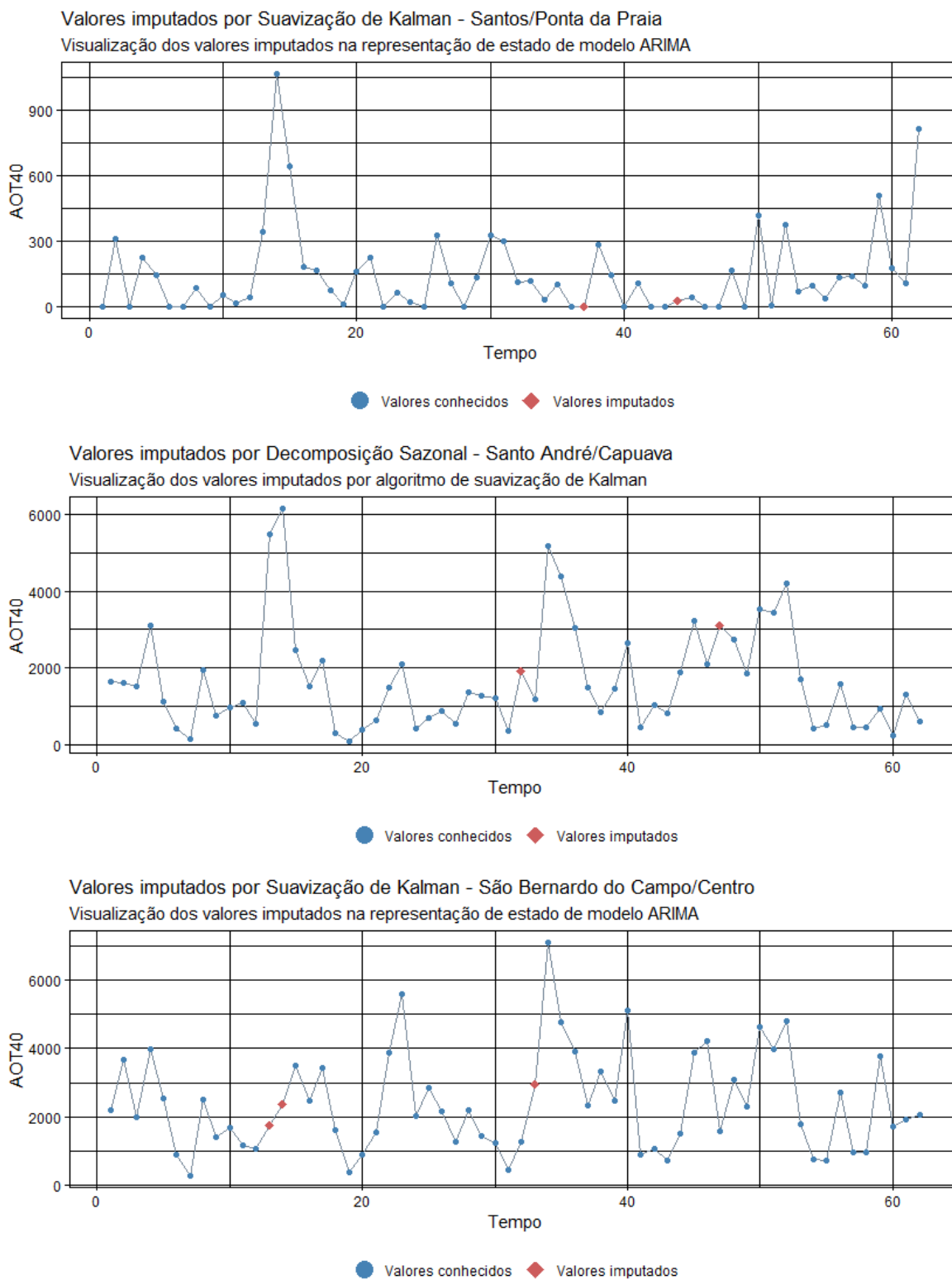
Fonte: Autor.

Figura 45 – Gráficos de dados imputados nas estações de Ribeirão Preto, Rio Claro/Jardim Guanabara e Santos (Centro)



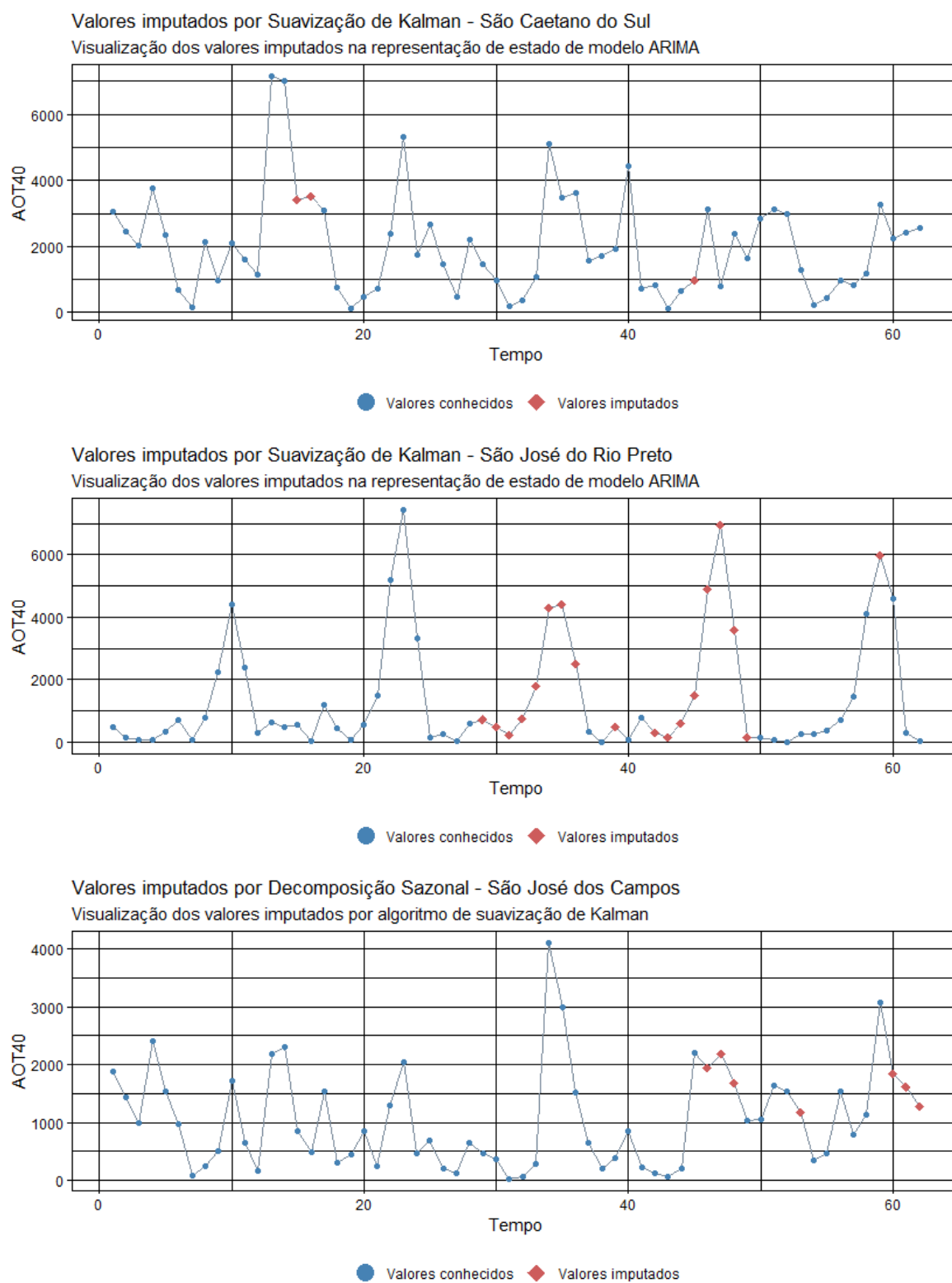
Fonte: Autor.

Figura 46 – Gráficos de dados imputados nas estações de Santos (Ponta da Praia), Santo André/Capuava e São Bernardo do Campo/Centro



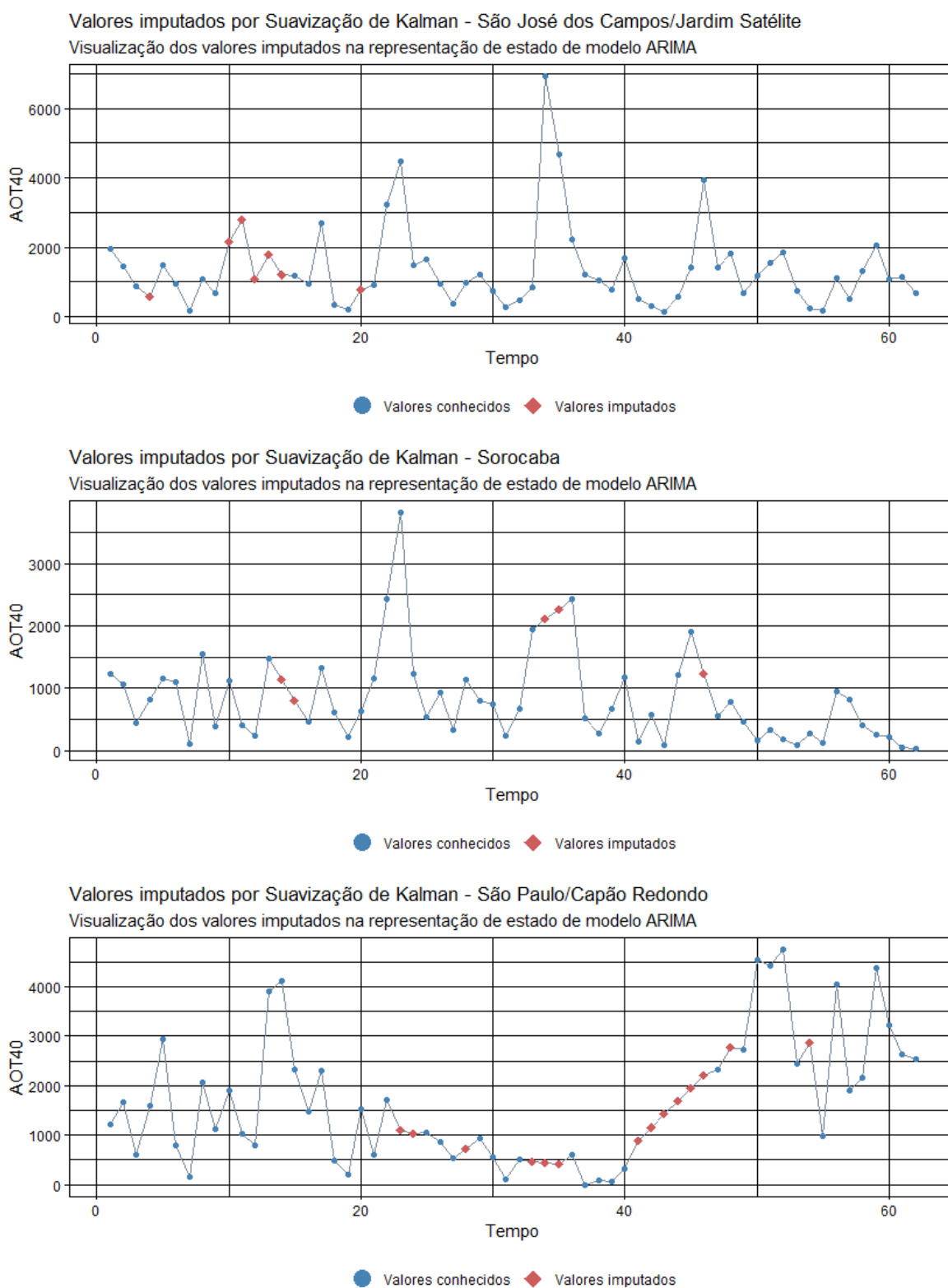
Fonte: Autor.

Figura 47 – Gráficos de dados imputados nas estações de São Caetano do Sul, São José do Rio Preto e São José dos Campos



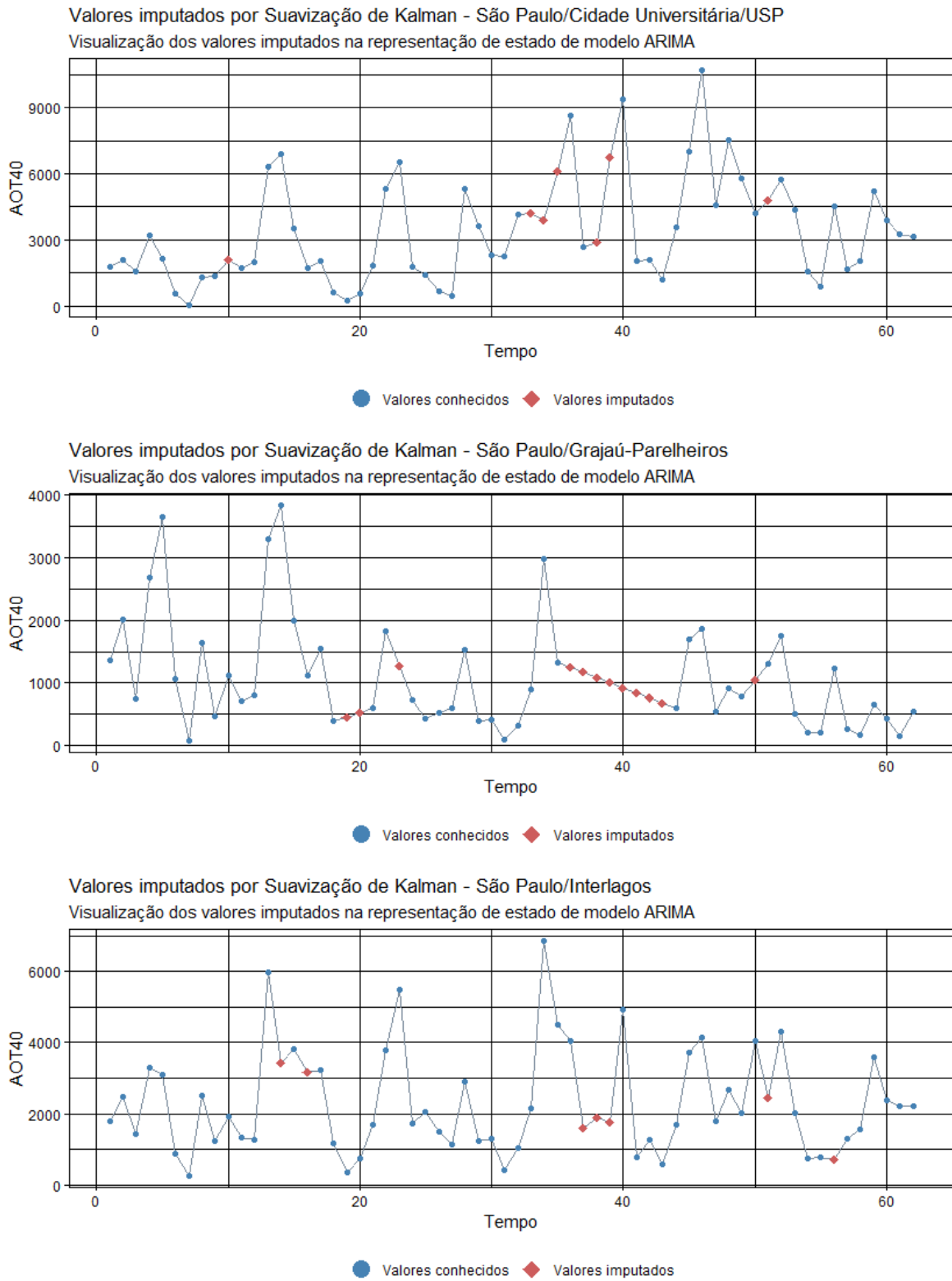
Fonte: Autor.

Figura 48 – Gráficos de dados imputados nas estações de São José dos Campos (Jardim Satélite), Sorocaba e São Paulo (Capão Redondo)



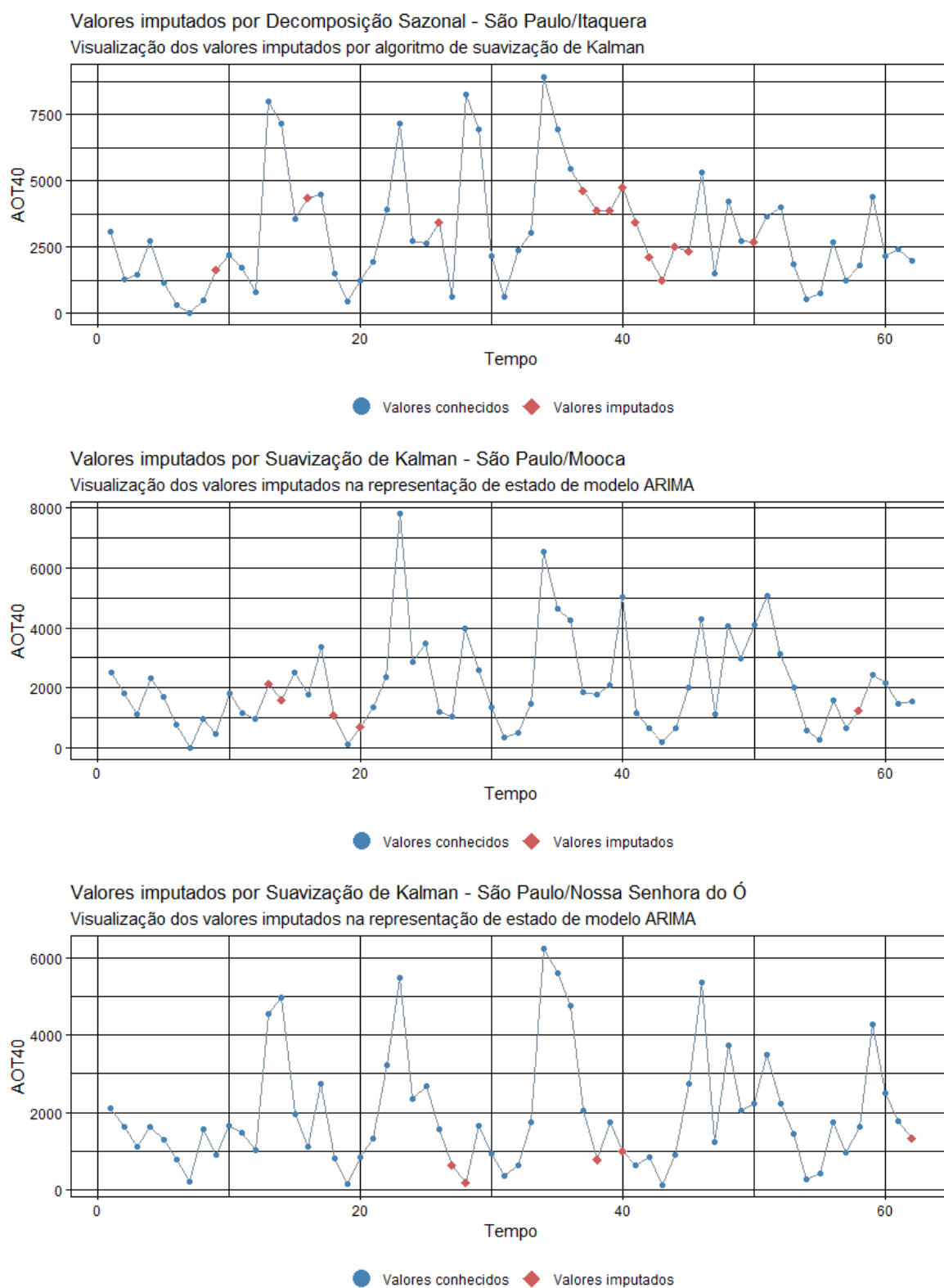
Fonte: Autor.

Figura 49 – Gráficos de dados imputados nas estações de São Paulo (Cidade Universitária, Grajaú-Parelheiros, Interlagos)



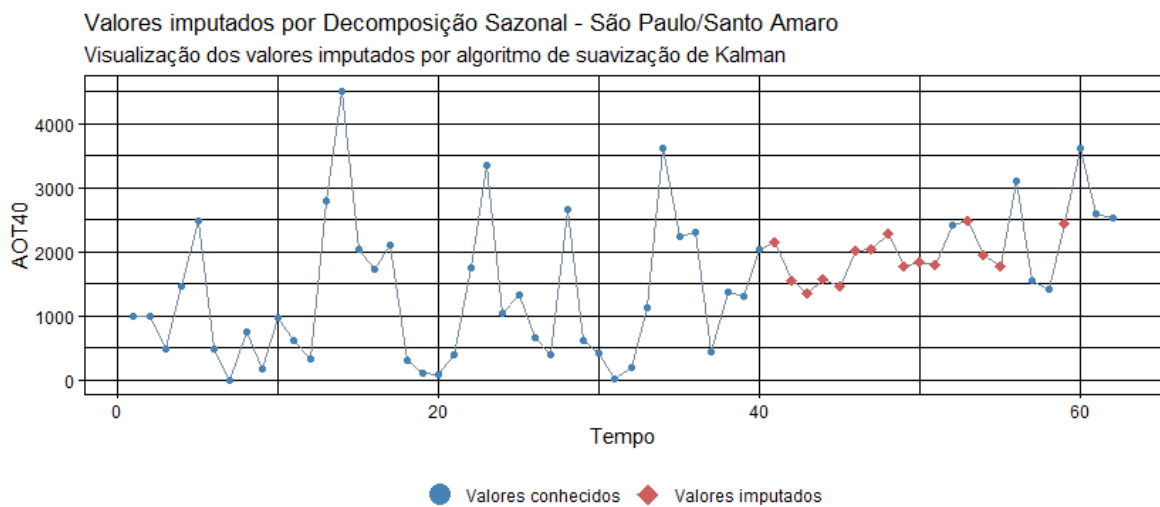
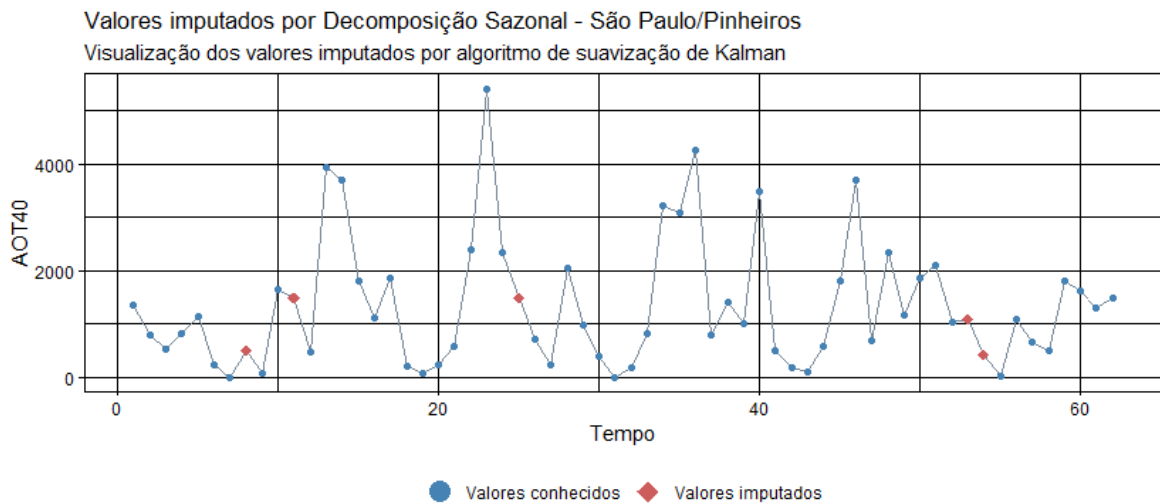
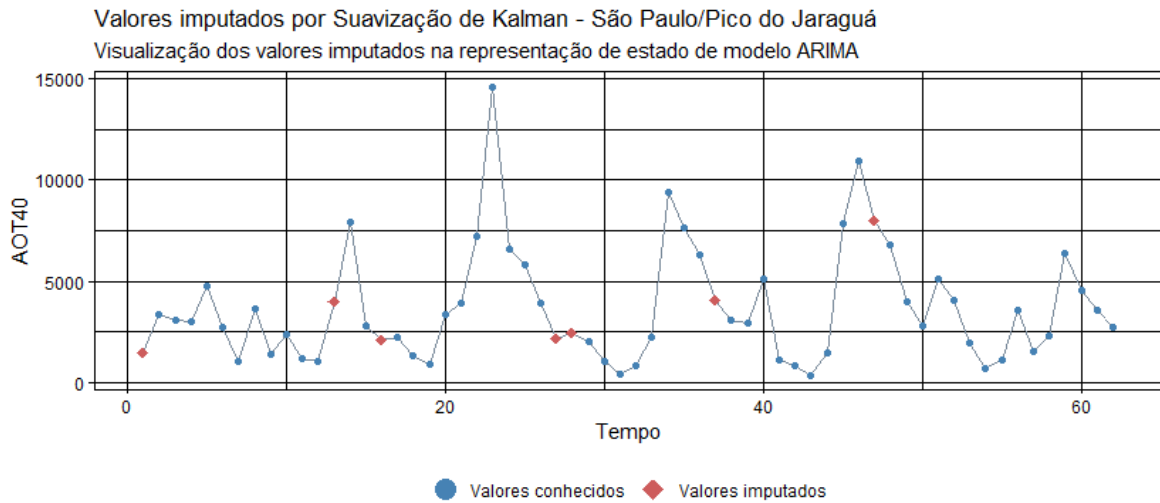
Fonte: Autor.

Figura 50 – Gráficos de dados imputados nas estações de São Paulo (Itaquera, Mooca e Nossa Senhora do Ó)



Fonte: Autor.

Figura 51 – Gráficos de dados imputados nas estações de São Paulo (Pico do Jaraguá, Pinheiros e Santo Amaro)



Fonte: Autor.

APÊNDICE E – Teste F para comparação de variâncias

Tabela 10 – Variância e desvio padrão antes e após a imputação de dados

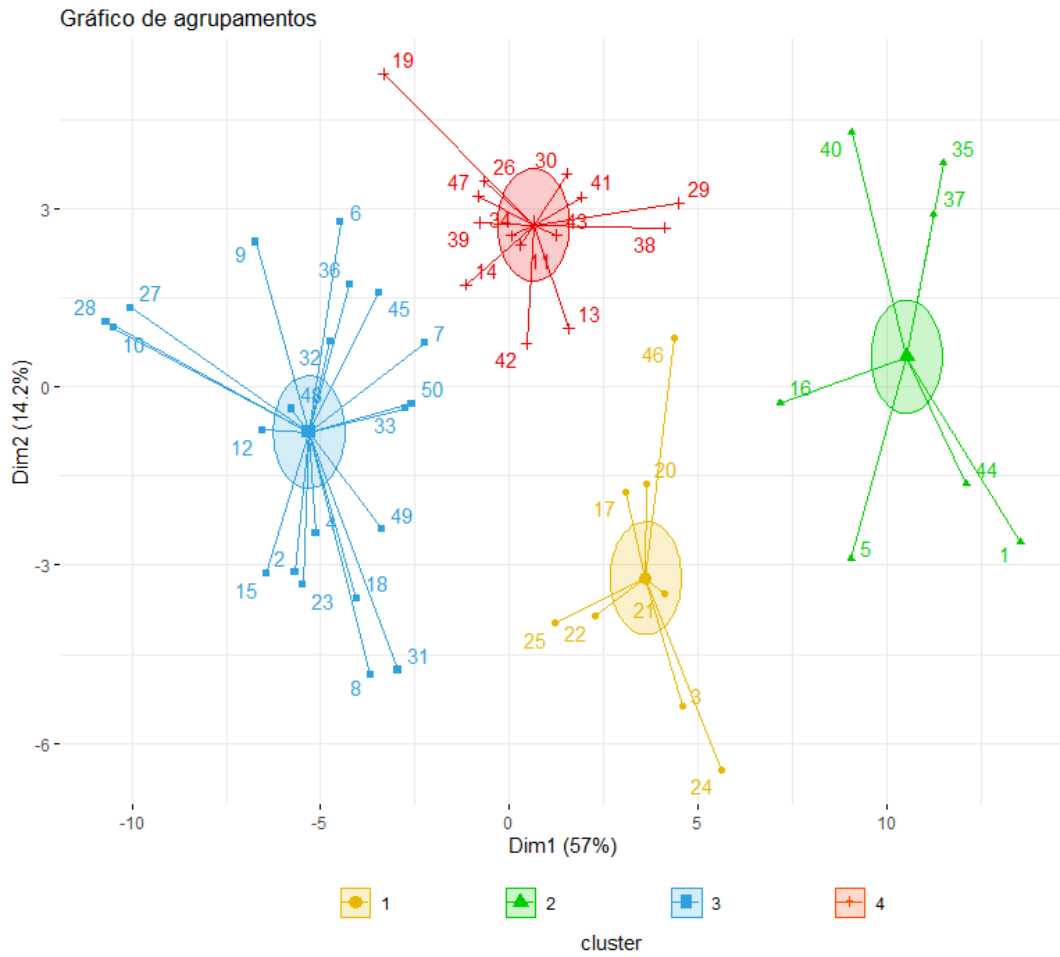
Estação	Variância pré-imputação ($\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$)	Variância pós-imputação ($\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$)	p-valor (Teste F)
Americana	6 167 120,308	5 814 239,522	0,82
Araçatuba	2 309 634,438	2 296 812,322	0,98
Araraquara	6 139 170,691	5 723 729,577	0,79
Campinas/Taquaral	5 761 510,611	6 165 288,037	0,8
Campinas/V. União	739 042,142	684 248,598	0,77
Cubatão/Centro	521 849,049	472 410,95	0,71
Cubatão/V. Mogi	53 228,967	47 010,693	0,64
Diadema	2 096 840,26	2 023 171,612	0,89
Guaratinguetá	862 403,257	805 166,855	0,79
Jaú	2 761 237,866	2 453 450,298	0,65
Marília	3 626 774,009	3 225 082,781	0,66
Mauá	1 530 519,564	1 549 568,02	0,97
Paulínia	3 485 016,543	3 437 303,195	0,96
Paulínia/Sta. Terezinha	4 742 895,366	4 315 885,644	0,72
Presidente Prudente	2 374 112,552	2 416 758,716	0,95
Ribeirão Preto	6 350 587,34	5 594 207,186	0,64
Rio Claro/Jd. Guanabara	4 595 625,295	3 804 131,25	0,49
Santos/Centro	112 416,463	92 642,005	0,47
Santos/Ponta da Praia	41 909,912	40 989,116	0,93
Santo André/Capuava	1 869 267,067	1 843 579,709	0,96
São Bernardo do Campo/Centro	2 164 271,001	2 069 913,093	0,86
São Caetano do Sul	2 451 276,922	2 416 036,249	0,95
São José do Rio Preto	2 787 830,799	3 614 199,98	0,37
São José dos Campos	788 980,289	757 879,216	0,88
São José dos Campos/Jd. Satélite	1 562 376,521	1 448 084,907	0,77
Sorocaba	491 883,953	517 295,905	0,85
São Paulo/Capão Redondo	1 874 118,16	1 613 814,735	0,58
São Paulo/Cidade Universitária	6 056 894,743	5 755 449,608	0,84
São Paulo/Grajaú-Parelheiros	846 404,458	698 512,849	0,47
São Paulo/Interlagos	2 270 086,093	2 101 191,047	0,77
São Paulo/Itaquera	5 380 817,139	4 492 704,009	0,5
São Paulo/Mooça	2 630 643,01	2 481 458,717	0,82
São Paulo/Nossa Senhora do Ó	2 330 844,679	2 270 671,765	0,92
São Paulo/Pico do Jaraguá	8 249 100,871	7 800 784,36	0,83
São Paulo/Pinheiros	1 523 947,21	1 427 087,715	0,8
São Paulo/Santo Amaro	1 277 193,798	1 028 447,611	0,43

Fonte: Autor.

Legenda: ¹ Imputação realizada com a técnica de Suavização de Kalman – Modelo ARIMA; ² Imputação realizada com a técnica de Decomposição Sazonal por algoritmo de suavização de Kalman; * Valores de p-valor > 0,05 indicam aceite da hipótese nula e conclui-se com 95% de confiança que a variância dos dados de uma estação antes da imputação não difere significativamente da variância dos dados após a imputação.

APÊNDICE F – Análise de agrupamentos considerando 4 clusters

Figura 52 – Visualização dos 4 clusters pela técnica de ACP



Quadro 11 – Estações de monitoramento pelos 4 grupos formados

Cluster 1	Araraquara (3) Limeira (17) Paulínia (20) Paulínia/Santa Terezinha (21)	Piracicaba (22) Ribeirão Preto (24) Rio Claro/Jardim Guanabara (25) São Paulo/Santana (46)
Cluster 2	Americana (1) Campinas/Taquaral (5) Jundiaí (16) São Paulo/Cidade Universitária/USP (35)	São Paulo/Ibirapuera (37) São Paulo/Itaquera (40) São Paulo/Pico do Jaraguá (44)
Cluster 3	Araçatuba (2) Bauru (4) Campinas - Vila União (6) Carapicuíba (7) Catanduva (8) Cubatão/Centro (9) Cubatão/Vale do Mogi (10) Guaratinguetá (12) Jáú (15) Marília (18) Presidente Prudente (23)	Santos/Centro (27) Santos/Ponta da Praia (28) São José do Rio Preto (31) São José dos Campos (32) São José dos Campos/Jardim Satélite (33) São Paulo - Grajaú - Parelheiros (36) São Paulo - Pinheiros (45) Sorocaba (48) Tatuí (49) Taubaté (50)
Cluster 4	Diadema (11) Guarulhos/Paço Municipal (13) Guarulhos/Pimentas (14) Mauá (19) Santo André - Capuava (26) São Bernardo do Campo/Centro (29) São Caetano do Sul (30)	São Paulo/Capão Redondo (34) São Paulo/Interlagos (38) São Paulo/Itaim Paulista (39) São Paulo/Mooça (41) São Paulo/Nossa Senhora do Ó (42) São Paulo/Parque Dom Pedro II (43) São Paulo/Santo Amaro (47)

Fonte: Autor.

Legenda: Nesse estudo os números em parênteses são utilizados para identificação numérica da estação.

Tabela 11 – Soma de quadrados intracluster e intercluster dos 4 clusters

Soma de quadrado	Valor
Intracluster – Cluster 1	264,13
Intracluster – Cluster 2	278,42
Intracluster – Cluster 3	419,70
Intracluster – Cluster 4	281,84
Intracluster total	1 244,09
Intercluster	1696
<i>Soma de quadro intracluster/Soma de quadrados total</i>	<i>57,7%</i>

Fonte: Autor.

APÊNDICE G – Tabelas de ultrapassagens do VRPP e VRPF por ano de estudo

Tabela 12 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 1 por ano

Estação	2018		2019		2020		2021		2022		Soma	
	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF
Araraquara	4	2	4	4	5	3	6	5	9	2	28	16
Limeira	6	3	8	5	4	4	5	3	3	0	26	15
Paulínia	12	6	8	4	6	4	3	3	3	0	32	17
Paulínia/Santa Terezinha	6	1	6	3	5	3	5	3	5	3	27	13
Piracicaba	8	3	8	5	4	3	3	3	0	0	23	14
Ribeirão Preto	9	5	6	2	8	5	6	4	4	2	33	18
Rio Claro/Jardim Guanabara	5	3	5	3	4	4	4	2	1	0	19	12
São Paulo/Santana	5	2	9	5	9	5	9	1	2	0	34	13

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal.

Tabela 13 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 2 por ano

Estação	2018		2019		2020		2021		2022		Soma	
	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF
Americana	12	6	9	6	8	5	11	6	12	7	52	30
Campinas/Taquaral	11	5	9	6	6	5	5	4	8	3	39	23
Jundiaí	9	1	7	5	9	5	9	5	7	4	41	20
São Paulo/Cidade Universitária	5	2	7	4	11	7	11	10	12	7	46	30
São Paulo/Ibirapuera	9	2	9	6	11	8	10	7	9	4	48	27
São Paulo/Itaquera	3	2	10	6	10	8	11	6	8	1	42	23
São Paulo/Pico do Jaraguá	10	3	9	7	8	6	10	8	10	7	47	31

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal.

Tabela 14 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 3 por ano

Estação	2018		2019		2020		2021		2022		Soma	
	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF
Araçatuba	2	0	2	0	4	2	3	0	2	0	13	2
Bauru	0	0	3	2	4	4	0	0	0	0	7	6
Catanduva	3	0	4	2	4	2	3	3	2	0	16	7
Jaú	0	0	4	3	4	2	0	0	0	0	8	5
Marília	0	0	5	3	0	0	3	3	2	0	10	6
Presidente Prudente	0	0	3	2	3	2	3	0	0	0	9	4
São José do Rio Preto	3	0	4	3	4	2	4	3	4	3	19	11
S. J. dos Campos J. Satélite	1	0	3	0	4	2	2	0	0	0	10	2
Tatuí	1	0	2	0	3	2	3	1	0	0	9	3
Taubaté	2	1	6	2	4	1	1	0	1	0	14	4

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal.

Tabela 15 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 4 por ano

Estação	2018		2019		2020		2021		2022		Soma	
	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF
Carapicuíba	2	1	6	4	3	1	0	0	0	0	11	6
Diadema	3	1	6	2	5	2	4	0	3	0	21	5
Guarulhos Paço Municipal	5	0	6	4	7	4	8	0	2	0	28	8
Guarulhos Pimentas	2	0	5	1	3	1	4	0	6	0	20	2
Mauá	1	1	5	4	1	0	0	0	3	0	10	5
Santo André Capuava	3	1	3	2	4	2	5	0	4	1	19	6
São B. do Campo Centro	4	0	9	3	6	4	10	2	6	3	35	12
São Caetano do Sul	6	2	7	3	5	1	7	0	6	0	31	6
São Paulo/Capão Redondo	1	0	3	1	0	0	4	1	11	5	19	7
São Paulo/Interlagos	5	1	8	5	5	4	8	0	9	1	35	11
São Paulo/Itaim Paulista	1	0	5	1	4	1	4	0	5	0	19	2
São Paulo/Mooça	0	0	7	3	8	3	8	1	5	3	28	10
São Paulo/Nossa Senhora do Ó	2	1	6	4	5	3	5	1	6	0	24	9
São Paulo/Parque Dom Pedro II	3	1	7	4	5	3	8	0	5	0	28	8
São Paulo/Santo Amaro	1	0	3	0	2	0	2	0	10	0	18	0

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal.

Tabela 16 – Ultrapassagens do VRPP e VRPF nas estações do cluster 5 por ano

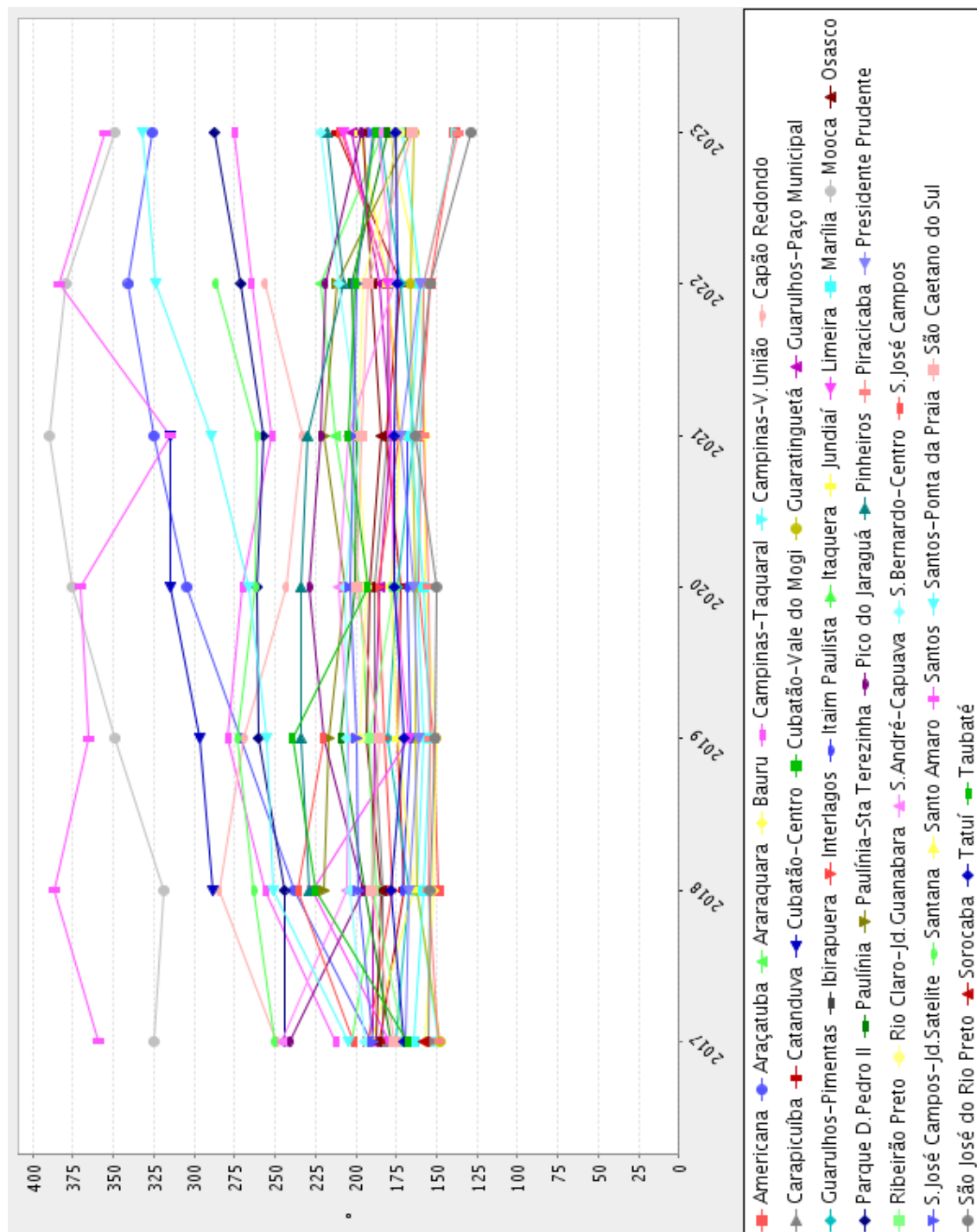
Estação	2018		2019		2020		2021		2022		Soma	
	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF	PP	PF
Campinas/Vila União	4	0	2	0	0	0	0	0	1	0	7	0
Cubatão/Centro	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	3	0
Cubatão/Vale do Mogi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Guaratinguetá	0	0	2	0	2	0	0	0	0	0	4	0
Santos/Centro	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Santos/Ponta da Praia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
São José dos Campos	0	0	0	0	2	0	1	0	1	0	4	0
São Paulo/Grajaú-Parelheiros	3	0	2	0	0	0	0	0	0	0	5	0
São Paulo/Pinheiros	1	0	5	2	4	1	3	0	0	0	13	3
Sorocaba	0	0	2	0	2	0	0	0	0	0	4	0

Fonte: Autor.

Legenda: PP – Valor de referência para proteção da produtividade agrícola; PF – Valor de referência para proteção florestal.

APÊNDICE H – Gráficos da direção do vento nas estações de estudo

Figura 53 – Gráfico do parâmetro direção do vento (em graus) nas estações de estudo



Fonte: Autor⁸.

⁸ A construção gráfica se deu a partir do Sistema de Informações da Qualidade do Ar (QUALAR) da Cetesb, destacando dessa forma que o conjunto de dados utilizados foram obtidos a partir da Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar operada pela Cetesb.