

Artigo Técnico

Inter-relações entre as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio na região da Grande Vitória, Espírito Santo, Brasil

Interrelationships between the ozone and nitrogen dioxide concentrations in the region of Grande Vitória, Espírito Santo, Brazil

Edson Zambon Monte¹, Taciana Toledo de Almeida Albuquerque², Valdério Anselmo Reisen³

RESUMO

Este trabalho objetivou verificar as inter-relações entre as concentrações de ozônio (O₃) e de dióxido de nitrogênio (NO₂) na região da Grande Vitória (RGV), Espírito Santo, Brasil. Adotou-se a metodologia vetorial autorregressiva (VAR) e o teste de causalidade de Granger. O modelo VAR captura as interdependências lineares entre várias séries temporais, sendo que cada variável possui uma equação estimada que representa sua evolução em termos de suas próprias defasagens e das defasagens das outras variáveis. Já o teste de causalidade de Granger baseia-se em um sistema de equações bivariado para verificar se uma variável é capaz de prever a outra. Os resultados revelaram que as concentrações de O₃ e de NO₂ da Região (estação) de Laranjeiras foram as menos afetadas por concentrações de outras estações. Devido à localização, as concentrações de O₃ e NO₂ da Enseada do Suá tiveram significativa influência de outras regiões, especialmente de Jardim Camburi, Ibés e Vitória - Centro. A concentração de ozônio na região do Ibés foi fortemente influenciada pelas concentrações de O₃ e de NO₂ da Enseada do Suá. Além disso, as concentrações de Cariacica sofreram impactos relevantes das concentrações da Enseada do Suá, provavelmente, devido à direção do vento Norte/Nordeste, predominante na RGV.

Palavras-chave: ozônio; dióxido de nitrogênio; poluição do ar; séries temporais; vetores autorregressivos.

ABSTRACT

The objective of this paper was to determine the interrelationships between the ozone (O₃) and nitrogen dioxide (NO₂) concentrations, in the Grande Vitória Region (RGV), Espírito Santo, Brazil, using the methodology VAR and the Granger causality test. The VAR model captures the linear interdependencies between multiple time series. In this context, each variable has an estimated equation that represents its evolution in terms of its own lags and the lags of other variables. Granger causality test is based on a system of bivariate equations to check whether a variable is able to forecast the other. The results showed that the O₃ and NO₂ concentrations at Laranjeiras station were less affected by concentrations of other stations. The concentrations of Enseada do Suá were significantly affected by other regions, especially Jardim Camburi, IBES and Vitória - Centro. The Ibés ozone concentrations were strongly influenced by the O₃ and NO₂ concentrations from Enseada do Suá. Furthermore, the O₃ and NO₂ concentrations of Cariacica had significant impacts of concentrations of the Enseada do Suá, probably due to the prevailing North/Northeast wind direction in the RGV.

Keywords: ozone; nitrogen dioxide; air pollution; time series; autoregressive vectors.

INTRODUÇÃO

O processo de industrialização, aliado ao grande crescimento populacional ocorrido nas últimas décadas, vem aumentando as preocupações relacionadas à proteção do meio ambiente. Nesse contexto, cada vez mais, tem se dado atenção para os efeitos adversos que a poluição atmosférica pode causar à fauna, à flora e, também, à saúde humana

(tais como irritação dos olhos, problemas pulmonares, alergias etc.). Liu *et al.* (2013) consideram que os dois poluentes do ar que mais preocupam em relação à saúde humana são o ozônio (O₃) e o material particulado. Vale ressaltar que os males causados pelo ozônio ocorrem na faixa de ar perto da superfície terrestre, onde o gás é muito tóxico. Conforme Seinfeld e Pandis (2006), o ozônio apresenta um duplo

¹Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Professor do Departamento de Economia e do Programa de Pós-graduação em Economia e Membro do Grupo de Pesquisa em Econometria da UFES - Vitória (ES), Brasil.

²Doutora em Meteorologia pela Universidade Federal de São Paulo (USP). Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da UFES - Vitória (ES), Brasil.

³Doutor em Estatística pela University of Manchester Institute of Science And Technology. Professor do Departamento de Estatística, do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental e do Programa de Pós-graduação em Economia da UFES - Vitória (ES), Brasil.

Endereço para correspondência: Edson Zambon Monte - Avenida Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras - 29075-910 - Vitória (ES), Brasil - E-mail: edsonzambon@yahoo.com.br
Recebido: 20/09/14 - **Aceito:** 27/07/16 - **Reg. ABES:** 140793

paradoxo na atmosfera, pois esse poluente tem um papel benéfico na estratosfera e maléfico na troposfera.

O ozônio troposférico é um oxidante fotoquímico formado a partir de reações químicas na atmosfera, originadas pela presença de dióxido de nitrogênio (NO_2) e radiação proveniente do sol. Além do dióxido de nitrogênio, os hidrocarbonetos (HC), também conhecidos como compostos orgânicos voláteis (COV), são importantes precursores do ozônio na baixa troposfera (IEMA, 2014). De acordo com Holgate *et al.* (1999), o processo de conversão do óxido nítrico (NO) em dióxido de nitrogênio é um fator fundamental na formação fotoquímica do ozônio, em regiões urbanas poluídas. De modo simplificado, as reações de formação do ozônio troposférico se iniciam pela fotodissociação do dióxido de nitrogênio em monóxido de nitrogênio e oxigênio atômico. Então, o oxigênio atômico reage com o oxigênio molecular presente no ar e forma o ozônio. Posteriormente, o ozônio reage com o óxido de nitrogênio para formar o dióxido de nitrogênio e o oxigênio molecular, fechando o ciclo fotoquímico. Assim, o ozônio é formado por uma reação fotoquímica na atmosfera e requer a presença de precursores e também de radiação solar.

De acordo com o inventário de fontes de emissão oficial do IEMA (ECOSOFT CONSULTORIA E SOFTWARES AMBIENTAIS, 2011), ano base 2009, a principal fonte de NO_x , na região da Grande Vitória (RGV), foco deste estudo, são as indústrias minero-siderúrgicas (47,6%), com concentração das emissões na Ponta de Tubarão. Em segundo lugar, aparecem as emissões veiculares (33,4%) e, em terceiro, a atividade logística (17,2%).

Segundo Seinfeld e Pandis (2006), a formação do ozônio depende de diversos fatores químicos e físicos, que variam no espaço e no tempo de forma não linear. É importante ressaltar que, somente as reações entre NO, NO_2 e O_3 não explicam totalmente os altos níveis de ozônio formados na baixa atmosfera, pois não há produção líquida de O_3 . Reações adicionais envolvendo os COV na atmosfera consomem NO e o transformam em NO_2 , gerando mais O_3 . Dessa forma, a presença de COV na atmosfera aumenta significativamente os níveis de O_3 . Os COV, por sua vez, são emitidos na atmosfera em ambientes urbanos e industriais por diversas fontes, como a combustão incompleta de combustíveis fósseis, plásticos e outros compostos de carbono e a evaporação de reservatórios, entre outras. A relação entre COV e óxidos de nitrogênio, variando entre quatro e dez, favorece a formação de ozônio. Assim, a concentração de ozônio na troposfera depende da presença de outros poluentes e das condições meteorológicas (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Portanto, devido às suas características, os fatores meteorológicos têm importante papel na formação do ozônio. Ryan, Piety e Luebehusen (1999) destacaram que a radiação ultravioleta tem papel fundamental na formação de O_3 . Moreira, Tirabassi e Moraes (2008) descreveram que as condições meteorológicas desempenham papel relevante na dispersão ou na acumulação de poluentes. Já Liu e Johnson (2002) salientaram que a poluição do ar, particularmente a concentração

de ozônio, é altamente correlacionada no tempo, estando associada, geralmente, a fatores como temperatura, umidade relativa, velocidade e direção do vento, entre outros.

De acordo com Carvalho (2006), a formação secundária do ozônio faz com que, para esse poluente, as modelagens estatísticas sejam mais complexas do que para outros poluentes. No entanto, a natureza da concentração de ozônio tem sido abordada por vários estudiosos estatísticos, como Ryan (1995), Jorquera *et al.* (1998), Liu e Johnson (2002), Liu e Johnson (2003), entre outros. Porém, nota-se que não é comum à adoção da abordagem vetorial autorregressiva (VAR) e de testes de causalidade, para a modelagem da concentração de poluentes, especialmente de ozônio, sendo que essas metodologias, por serem multivariadas, podem verificar de melhor forma as inter-relações entre as variáveis que dão origem à determinado poluente.

Cabe dizer que, relativo a alguns poluentes tratados no presente artigo, Ribas *et al.* (2016) realizaram interessante estudo, a fim de verificar a influência do combustível (diesel e biodiesel) e das condições da frota de veículos do transporte coletivo da cidade de Curitiba, Paraná, Brasil, nas emissões de NO_x (NO e NO_2). Os resultados demonstraram que os motores movidos a biodiesel emitiram mais NO_2 e, principalmente, NO, do que os motores a diesel. Logo, mesmo que o uso de biodiesel apresente vantagens ambientais em termos do diesel, como a energia renovável, torna-se importante o desenvolvimento de novas tecnologias e dispositivos com o objetivo de controlar as emissões de NO e NO_2 em motores que utilizam biodiesel.

No que tange à adoção do modelo vetorial autorregressivo (VAR), pode-se citar o estudo de Hsu (1992), que verificou a interdependência entre os poluentes O_3 , NO e NO_2 , na cidade de Taipei, Taiwan; Cai (2008), que analisou a associação entre a concentração mensal de monóxido de carbono e as variáveis, precipitação, temperatura, radiação solar e tráfego de veículos, na costa sul da Califórnia, Estados Unidos; e, Wang e Niu (2009), que aplicaram a técnica VAR para avaliar a associação entre a concentração mensal de material particulado fino ($\text{PM}_{2,5}$) e as variáveis tráfego de veículos, velocidade do vento, temperatura, temperatura do solo e pontos de orvalho, na região de Los Angeles/Long Beach, Estados Unidos. Quanto à utilização de testes de causalidade, tem-se o trabalho de Sfetsos e Vlachogiannis (2013), que buscaram, por meio do teste de causalidade de Granger, verificar as relações de causa entre a concentração de ozônio e variáveis como temperatura e óxido de nitrogênio, na região de Atenas, Grécia.

Segundo Hsu (1992), o *smog* fotoquímico tornou-se um fenômeno comum em quase todas as grandes cidades, em diversas regiões do mundo. Reações químicas entre os poluentes primários, tais como hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, produzem oxidantes como o ozônio e o nitrato de peroxiacetila (PAN), que são responsáveis pela irritação dos olhos e do pulmão em seres humanos assim como por

danos aos animais e às vegetações (HAAGEN-SMIT, 1952). Conforme Liu *et al.* (1980), dependendo da estação do ano e da latitude, o tempo de vida do ozônio pode variar desde alguns dias até um mês.

Nesse contexto, vale dizer que a região da Grande Vitória vem crescendo muito no decorrer dos últimos anos. Diversas indústrias e empresas se instalaram ou ampliaram suas instalações na região, o que tende, conseqüentemente, a elevar o nível de poluição atmosférica, mesmo existindo diversas regulamentações impostas pelos órgãos de controle ambiental a essas indústrias e empresas. Além disso, o crescimento da frota de veículos, o maior consumo de energia etc., também contribuem para a maior emissão de poluentes na RGV. Assim, este trabalho objetivou analisar as inter-relações entre as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio por meio da abordagem VAR, em complemento com o teste de causalidade de Granger, na RGV, Espírito Santo, Brasil, no período de janeiro a dezembro de 2010.

O modelo VAR captura as interdependências lineares entre várias séries temporais, sendo que, cada variável possui uma equação estimada que representa sua evolução em termos de suas próprias defasagens e das defasagens das outras variáveis. De acordo com Lütkepoh (2007), geralmente, em trabalhos aplicados, é interessante conhecer a resposta de uma variável a um impulso em outra variável em um sistema que envolve diversas variáveis¹. O modelo VAR permite, por meio das funções de impulso resposta, verificar a relação de resposta ao impulso entre duas variáveis, em um sistema de dados de alta dimensão. Assim, é possível obter os efeitos de um choque (inovação) exógeno em uma variável, sob algumas ou todas as outras variáveis consideradas. Especificamente, em relação à análise deste trabalho, uma vez que os poluentes tendem a apresentar autocorrelação e correlação cruzada no tempo, a análise de séries temporais multivariada, por meio do modelo VAR, pode ser adotada para representar as inter-relações entre os poluentes, permitindo a projeção dos efeitos (impactos) de um poluente sobre o outro (ou outros) para períodos futuros (além do período corrente ou atual). Por exemplo, o aumento do nível de concentração de um poluente no período corrente (ou atual) afeta os outros poluentes (ou outro) considerados na análise, nos períodos subsequentes.

Ressalta-se que, mesmo não tendo ultrapassado os padrões primário e secundário ($160 \mu\text{g}/\text{m}^3$) estabelecidos pela Resolução CONAMA (CONAMA, 1990), no período de estudo, em diversos momentos, as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio ultrapassaram o valor de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e, até mesmo, o de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Conforme a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2013), esses níveis de concentração já podem gerar efeitos prejudiciais à saúde humana, principalmente para população mais sensível, como idosos e crianças. Logo, esta pesquisa torna-se importante no que diz respeito, especialmente, ao

levantamento de dados que podem subsidiar a formulação de medidas preventivas por parte dos órgãos competentes, uma vez que a concentração de ozônio, na RGV, embora não tenha atingido níveis alarmantes, tem-se elevado nos últimos anos.

METODOLOGIA

A área de estudo compreendeu a RGV, Espírito Santo, Brasil. Por estar situada na região litorânea, a RGV apresenta clima tropical quente (Aw), possuindo inverno ameno e seco, e verão chuvoso e quente. As temperaturas médias variam entre 24° e 30°C , e os ventos predominantes de Norte/Nordeste na primavera – verão, sofrendo alterações durante outono e inverno, devido ao posicionamento do sistema de alta pressão (Alta Pressão Subtropical do Atlântico Sul – ASAS) mais próximo do continente, possibilitando alterações na direção predominante do vento, a qual passa a variar entre as direções Sul/Oeste.

A RGV possui oito estações de monitoramento de qualidade do ar, a saber: Laranjeiras; Carapina; Jardim Camburi; Enseada do Suá; Vitória – Centro; Vila Velha – Ibes; Vila Velha – Centro; e, Cariacica (Figura 1). Essas estações fazem parte da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar (RAMQAR) e pertencem ao Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA). Vale lembrar que a RAMQAR monitora os seguintes poluentes: partículas totais em suspensão (PTS), PM_{10} , SO_2 , CO, NO_x , hidrocarbonetos (HC) e O_3 . Existe, também, o monitoramento de alguns parâmetros meteorológicos, a saber: direção do vento (DV), velocidade do vento (VV), umidade relativa (UR), precipitação pluviométrica (PP), pressão atmosférica (P), temperatura (T) e radiação solar (I). Um resumo dos poluentes e parâmetros meteorológicos que são medidos em cada estação pode ser visto na Tabela 1. Especificamente, em relação a este artigo, as análises estatísticas foram realizadas para o período de janeiro a dezembro de 2010, sendo os dados tomados de forma horária. As variáveis foram relativas às concentrações de ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e algumas variáveis meteorológicas (temperatura, umidade relativa e velocidade do vento) para dar maior robustez à identificação das inter-relações entre as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio.

Como pode ser verificado na Tabela 1, a concentração de ozônio é medida nas estações de Laranjeiras (LAR), Enseada do Suá (SUA), Vila Velha – Ibes (IBES) e Cariacica (CAR). Já a concentração de dióxido de nitrogênio é monitorada nas estações de Laranjeiras (LAR), Jardim Camburi (CAMB), Enseada do Suá (SUA), Vitória – Centro (VIX); Vila Velha – Ibes (IBES) e Cariacica (CAR). No caso da temperatura e da umidade relativa, adotou-se como referência a estação de Carapina, que possui dados mais confiáveis desses parâmetros. Quanto à velocidade do vento, calculou-se uma média entre as estações de Carapina, Enseada do Suá, Vila Velha – Ibes e Cariacica.

¹Lütkepoh (2007) saliente que o teste de causalidade de Granger não pode nos contar a história completa sobre as interações entre as variáveis de um sistema, mas sim, somente verifica a causalidade entre duas variáveis. Por isso, este trabalho adotou a abordagem VAR em complemento com o teste de causalidade de Granger.

Para atingir ao objetivo proposto, adotou-se a metodologia VAR (LÜTKEPOH, 2007; BUENO, 2011), inicialmente proposta por Sims (1980), em complemento com o teste de causalidade de Granger (GUJARATI, 2008). Conforme descrito anteriormente, o modelo VAR captura as interdependências lineares entre várias

séries temporais, sendo que, cada variável possui uma equação estimada que representa sua evolução em termos de suas próprias defasagens e das defasagens das outras variáveis. O teste de causalidade de Granger objetiva verificar a relação de causalidade temporal existente entre duas variáveis. A adoção dessas metodologias justifica-se

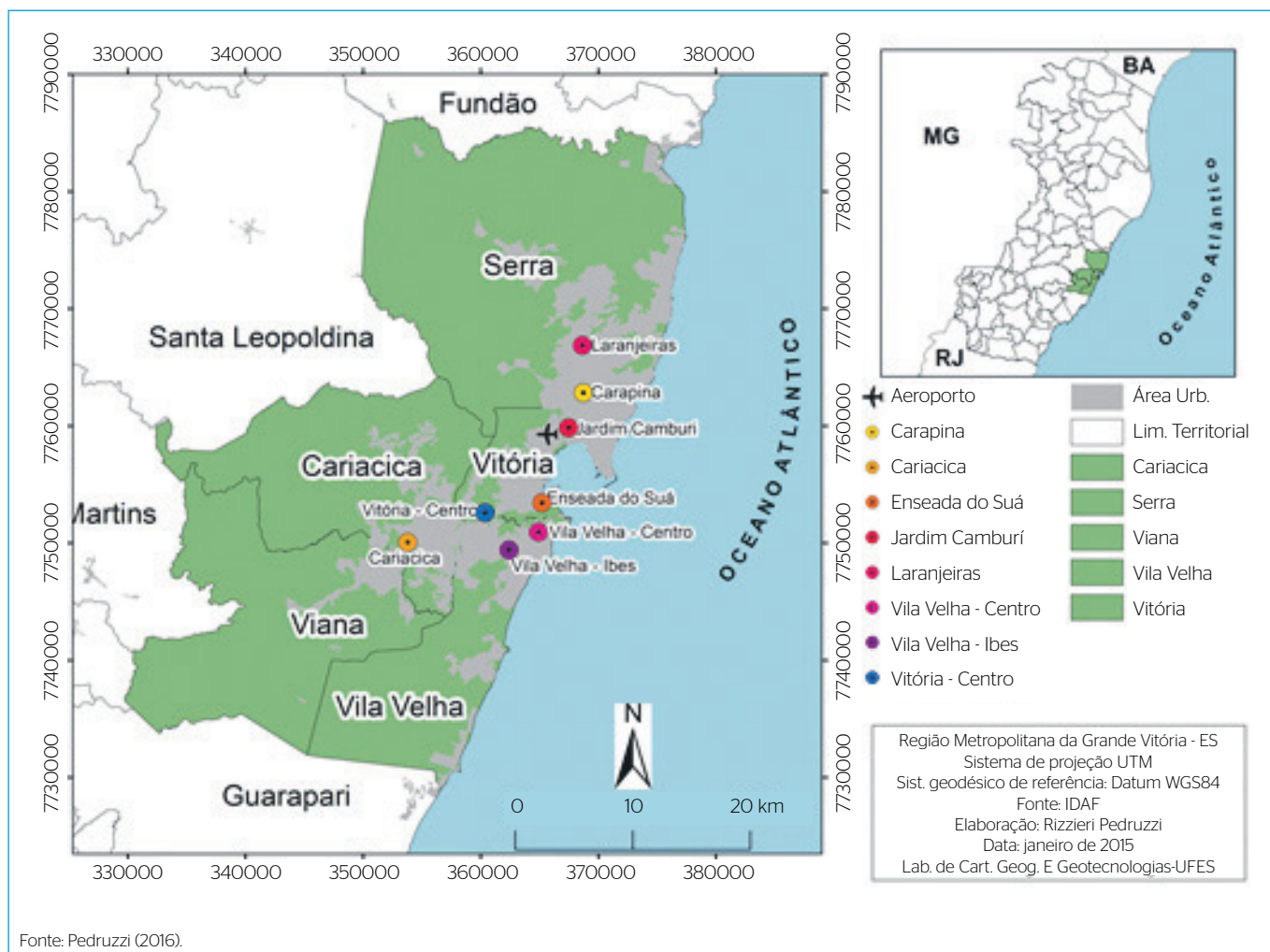


Figura 1 - Estações de monitoramento da qualidade do ar na Região de Grande Vitória.

Tabela 1 - Poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados nas estações da RAMQAR.

| Estações | Poluentes | | | | | | | Meteorologia |
|----------------|-----------|------------------|-----------------|----|-----------------|----|----------------|-------------------------|
| | PTS | PM ₁₀ | SO ₂ | CO | NO _x | HC | O ₃ | |
| Laranjeiras | X | X | X | X | X | | X | - |
| Carapina | X | X | | | | | | DV, VV, UR, PP, P, T, I |
| Jardim Camburi | X | X | X | | X | | | - |
| Enseada do Suá | X | X | X | X | X | X | X | DV, VV |
| Vitória Centro | X | X | X | X | X | X | | - |
| Ibes | X | X | X | X | X | X | X | DV, VV |
| Vila Velha | | X | X | | | | | - |
| Cariacica | X | X | X | X | X | | X | DV, VV, T |

Fonte: elaborado com base nas informações do IEMA (2014).

pele fato de que existe correlação temporal cruzada entre as variáveis em estudo. Nesse caso, os modelos univariados (por exemplo, o modelo autorregressivo (AR)) não são capazes de capturar essas correlações cruzadas, gerando resultados enviesados (ou enganosos). Tal problema é corrigido utilizando-se metodologias multivariadas, como o modelo VAR e o teste de causalidade de Granger. Pode-se expressar um modelo VAR de ordem p em função de um vetor com n variáveis endógenas, X_t , sendo que essas se conectam por meio de uma matriz A , da seguinte forma (Equação 1):

$$AX_t = B_0 + \sum_{i=1}^p B_i X_{t-i} + B\varepsilon_t, \quad (1)$$

em que:

A é uma matriz $n \times n$ que define as restrições contemporâneas entre as variáveis que constituem o vetor $n \times 1$, X_t ;

B_0 , vetor de constantes $n \times 1$;

B_p matrizes $n \times n$, com $i=0,1,2,\dots,p$, sendo p o número de defasagens (informação disponível no passado);

B , matriz diagonal $n \times n$ de desvios-padrão, e,

ε_t , vetor $n \times n$ de perturbações aleatórias não correlacionadas entre si, contemporâneas ou temporalmente, isto é, $\varepsilon_t \sim i.i.d(0; I_n)$.

A Equação 1 expressa as relações entre as variáveis endógenas e é denominada de forma estrutural. No entanto, devido à endogeneidade das variáveis do VAR, o modelo é normalmente estimado em sua forma reduzida dada pela Equação 2:

$$X_t = A^{-1}B_0 + \sum_{i=1}^p A^{-1}B_i X_{t-i} + A^{-1}B\varepsilon_t = \Phi_0 + \sum_{i=1}^p \Phi_i X_{t-i} + e_t, \quad (2)$$

em que

$\Phi_i = A^{-1}B_i; i = 0,1,2,\dots,p; e,$

$B\varepsilon_t = Ae_t.$

A metodologia VAR pode ser estimada por meio do método de Mínimos Quadrados Ordinários (MQO), levando-se em conta, principalmente, a interação entre as variáveis do sistema considerado. Dentre as suas principais vantagens na análise econométrica, estão a obtenção das funções de impulso-resposta (FRI) e a decomposição da variância (DV). Em relação às funções de impulso-resposta, o interesse está na variação das variáveis em torno de suas médias. O que se quer, por exemplo, é verificar como um choque de um desvio-padrão na variável " X_1 " afeta a variação da variável " X_2 ", nos períodos subsequentes ao choque. Esses períodos são mensurados na mesma escala

de medida dos dados que estão sendo analisados. Para exemplificar, este estudo considerou dados horários. Assim, o choque inicial ocorre no tempo zero ($t=0$). O tempo $t=1$ representa uma hora após o choque e, assim, sucessivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O primeiro passo na análise de séries temporais é verificar se as variáveis são estacionárias. Uma série temporal (processo estocástico) é considerada estacionária quando apresentar média, variância e covariância constantes ao longo do tempo. Em geral, os testes estatísticos verificam se essa pressuposição é válida. Se as séries não forem estacionárias em nível (sem transformações), deve-se realizar algum procedimento para estacionarizá-las (em geral, aplica-se a primeira diferença nas mesmas, dado que a maioria das séries é $I(1)$, ou seja, integradas de primeira ordem). Os resultados dos testes *Augmented Dickey-Fuller* (ADF) (DICKEY; FULLER, 1981), *Phillips-Perron* (PP) (PHILLIPS; PERRON, 1988) e *Kwiatkowski-Phillips-Schmidt-Shin* (KPSS) (KWIATKOWSKI *et al.*, 1992) demonstraram que todas as séries utilizadas nesta pesquisa foram estacionárias em nível. Nos testes ADF e PP, a hipótese nula equivale à existência de uma raiz unitária na série de dados. Já no teste KPSS, a hipótese nula refere-se à estacionariedade da série. Destaca-se que o teste KPSS é um teste assintótico e que o mesmo deve ser utilizado em complemento aos demais testes de raiz unitária (BUENO, 2011). Também foram analisados os gráficos e os correlogramas (funções de autocorrelação) das séries.

Os critérios do erro de previsão final (FPE), de Akaike (AIC), de Schwarz (SC) e de Hannan-Quinn (HQ) revelaram um modelo VAR ideal com 26 defasagens. Esse apresentou todas as raízes do polinômio dentro do círculo unitário, satisfazendo a condição de estabilidade do VAR. Os resultados foram satisfatórios para não autocorrelação e também para ausência de heteroscedasticidade. No que tange ao teste de normalidade dos resíduos, o teste de Jarque-Bera rejeitou a hipótese nula de que os resíduos são normais. Isso já era esperado, devido à assimetria das variáveis. Entretanto, assumiu-se, pela teoria assintótica sobre a média das distribuições de probabilidade, a hipótese de que os resíduos são normais, dando seguimento à análise do modelo.

Finalizada a etapa de identificação do modelo, foram analisadas as funções de impulso-resposta, em conjunto com os testes de causalidade de Granger, quando necessário. Ressalta-se que, antes de estimar as funções de impulso-resposta, é fundamental identificar o ordenamento de Cholesky do modelo VAR, um dos métodos mais populares para tal finalidade. Isso porque as funções de impulso-resposta são sensíveis à ordenação das variáveis.

Esta pesquisa adotou, como método de ordenação das variáveis, o teste de causalidade de Granger (*Block Exogeneity Wald Tests*), complementado pelo que se pode denominar de método de informação *a priori*

[teorias de engenharia ambiental e meteorologia (SEINFELD; PANDIS, 2006; HOLGATE *et al.*, 1999; HSU, 1992), dentre outros]. A ordenação adotada foi TEMP, VELVENT, UMID, NO2LAR, NO2CAMB, O3SUA, O3LAR, NO2CAR, NO2SUA, O3CAR, NO2VIX, NO2IBES e O3IBES. Devido à importância da ordenação de Cholesky para a

correta estimação das funções de impulso-resposta, outros ordenamentos foram testados (o que pode ser considerado um teste de robustez), os quais não alteraram significativamente tais funções.

Na Figura 2, são apresentadas as funções de impulso-resposta, considerando os efeitos de choques nas variáveis O3LAR, O3SUA, O3IBES,

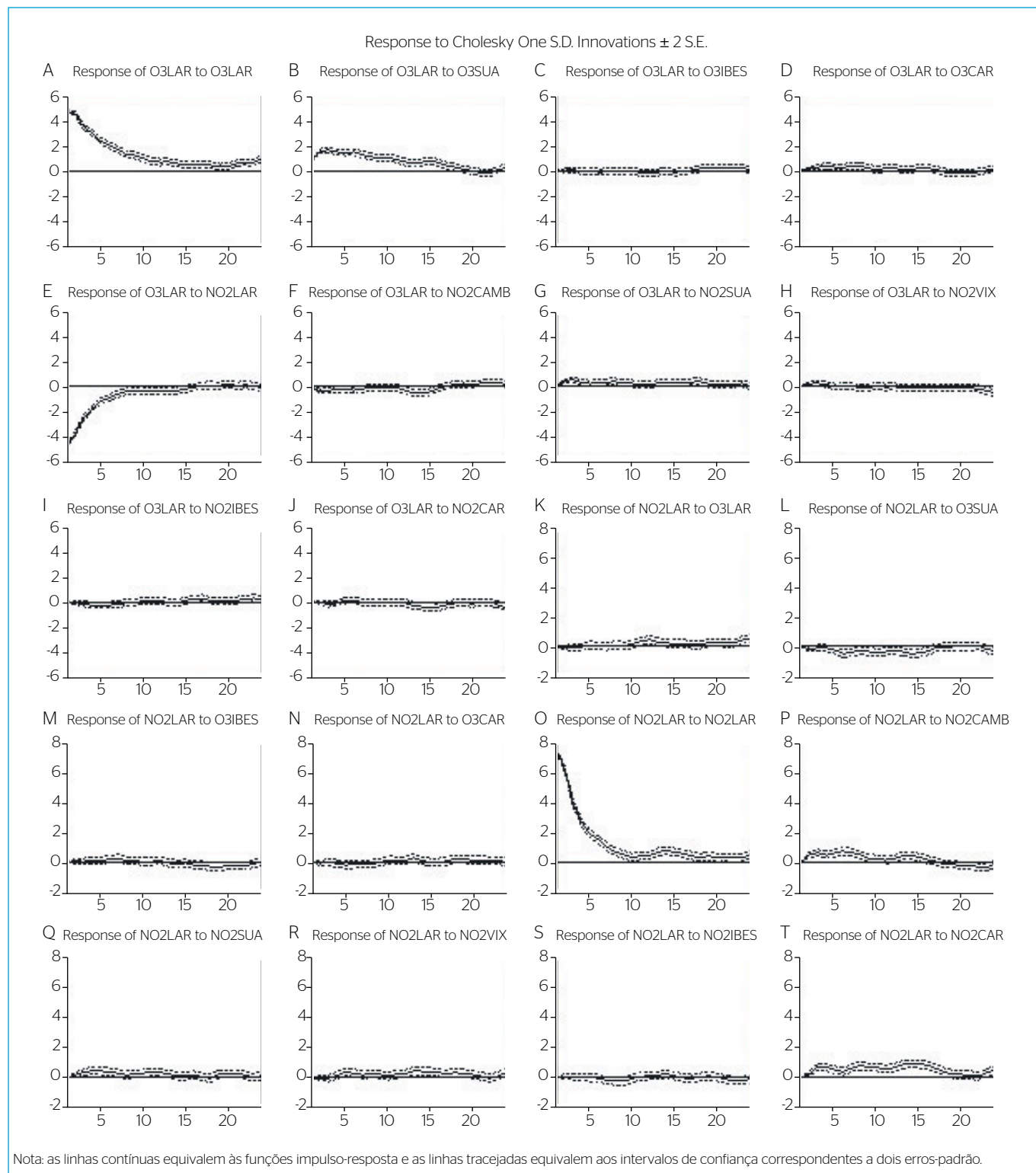


Figura 2 - Funções de impulso-resposta para as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio de Laranjeiras.

O3CAR, NO2LAR, NO2OCAMB, NO2SUA, NO2VIX, NO2IBES e NO2CAR sobre as variáveis O3LAR e NO2LAR. As linhas contínuas equivalem às funções impulso-resposta e as linhas tracejadas equivalem aos intervalos de confiança correspondentes a dois erros-padrão. Inicialmente, para exemplificar a análise de uma função de impulso-resposta, toma-se o caso do efeito da concentração de dióxido de nitrogênio em Laranjeiras (NO2LAR) sobre a concentração de ozônio em Laranjeiras (O3LAR), como na Figura 2E.

Em geral, os choques nas concentrações das outras regiões não afetaram ou afetaram muito pouco as concentrações de O3LAR e de NO2LAR, seja de forma positiva ou negativa, o que pode ser explicado pela localização da estação de Laranjeiras, que fica ao Norte das demais regiões, quando se tem como ponto de partida a direção Norte/Nordeste (Figura 1). No mais, algumas relações apresentaram-se contrárias ao esperado, possivelmente devido ao grande número de variáveis no modelo estimado, ou por algum fator não captado pelo modelo ajustado. Por exemplo, os impactos positivos de NO2CAMB (Figura 2P), NO2SUA (Figura 2Q), NO2VIX (Figura 2R) e NO2CAR (Figura 2T) em NO2LAR. Nesse último caso, os resultados demonstraram que NO2CAR não causou Granger NO2LAR. Para as demais situações, é importante frisar que, apesar do vento Norte/Nordeste ser predominante na RGV, com a chegada de Frentes Frias, por exemplo, ocorrem alterações na direção do vento para Sul, Sul/Sudeste e Sul/Sudoeste, o que, dependendo da intensidade, poderia explicar os pequenos efeitos positivos de NO2CAMB, NO2SUA e NO2VIX em NO2LAR. Entretanto, análises mais profundas são necessárias, como a comparação de modelos VAR para diferentes períodos do ano – por exemplo, aqueles em que o sistema de alta pressão ASAS se encontra sobre o oceano Atlântico, favorecendo os ventos de Norte/Nordeste e aqueles em esse sistema se desloca para o continente, alterando as direções predominantes para Sul, Sul/Oeste e Sul/Sudoeste.

Os resultados da Figura 3 são relativos às funções de impulso-resposta, quando considerados os impactos de choques nas variáveis O3LAR, O3SUA, O3IBES, O3CAR, NO2LAR, NO2OCAMB, NO2SUA, NO2VIX, NO2IBES e NO2CAR, sobre as variáveis O3SUA e NO2SUA. No que se refere aos efeitos de O3SUA em NO2SUA (Figura 3L), nota-se reduções de NO2SUA até a sexta hora, quando para os períodos seguintes a tendência é de estabilidade. Conforme observado, a variável NO2SUA não apresentou efeitos sobre O3SUA na primeira hora após o choque (Figura 3G). A partir da primeira hora, ocorreram pequenas elevações na concentração de NO2SUA. O teste de causalidade de Granger demonstrou uma causalidade bidirecional entre O3SUA e NO2SUA. Isso revela que pode haver produção e destruição local do ozônio na estação da Enseada do Suá, devido, principalmente, às reações fotoquímicas. Importante destacar que a formação do ozônio na troposfera se dá pela reação de fotólise do dióxido de nitrogênio. Entretanto, também ocorrem reações em

que o óxido nítrico reage com o ozônio, dando origem ao dióxido de nitrogênio (ORLANDO, 2008).

Uma vez que a região da Enseada do Suá está localizada em um local que pode ser considerado como central às outras regiões (ver Figura 1), as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio de outras estações afetaram consideravelmente as concentrações da Enseada do Suá. Destaca-se que tal região apresenta grande fluxo de veículos, principalmente às 6 h e às 18 h. Pode-se observar, por exemplo, que NO2CAMB teve efeitos positivos sobre NO2SUA, nas primeiras quatro horas após o choque inicial (Figura 3P). Isso mostra que existe um deslocamento regional de NO2, entre estas estações, que pode ser resultado da direção predominante do vento na Grande Vitória (Norte/Nordeste, na maioria dos meses).

Ainda, algumas variáveis não causaram efeitos sobre O3SUA e NO2SUA e certas relações podem ser consideradas como contrárias ao esperado, como a existente entre O3SUA e O3LAR (Figura 3A). Nesse particular, o teste de causalidade de Granger revelou uma causalidade entre as duas variáveis, que pode ser advinda de uma falha do modelo estimado ou de recorrentes mudanças na direção padrão do vento na região da Grande Vitória. Este trabalho, porém, não tem como objetivo analisar esses efeitos, o que pode ser aprofundado em estudos futuros. Outro resultado não esperado foi o choque positivo de NO2CAR em NO2SUA (Figura 3T). Entretanto, o teste de causalidade demonstrou que NO2CAR não causou Granger NO2SUA.

Em relação à Figura 4, essa demonstra as funções de impulso-resposta, analisando-se os efeitos de choques nas variáveis O3LAR, O3SUA, O3IBES, O3CAR, NO2LAR, NO2OCAMB, NO2SUA, NO2VIX, NO2IBES e NO2CAR sobre as variáveis O3IBES e NO2IBES. Devido à proximidade da estação da Enseada do Suá e à direção do vento em certas horas do dia, nota-se que O3SUA teve grande impacto sobre O3IBES (Figura 4B), com pico na terceira hora, revelando a ocorrência de transporte de ozônio entre as regiões. Verifica-se, também, que choques em NO2IBES reduziram a concentração de O3IBES (Figura 4I), principalmente até a quinta hora, demonstrando uma destruição local do ozônio quando da formação de NO2IBES.

Ainda em relação ao transporte de poluentes entre as regiões, observa-se um impacto negativo relevante de O3SUA sobre NO2IBES (Figura 4L), especialmente na segunda e na terceira hora após o choque inicial em O3SUA. Isso indica que a fotólise de NO2IBES pode ter contribuído para formação de O3SUA. No mais, NO2CAMB (Figura 4P), NO2SUA (Figura 4Q) e NO2VIX (Figura 4R) contribuíram para a formação da concentração de NO2IBES. Como a concentração de ozônio e de dióxido de nitrogênio de outras estações afetou a concentração de O₃ e NO₂ da estação do Ibes, a formação de ozônio na região dessa estação não necessariamente reduz a concentração de NO₂ no local.

Algumas relações tiveram efeitos insignificantes e, mais uma vez, alguns resultados não eram esperados. Por exemplo:

1. o impacto positivo de O3CAR em O3IBES (Figura 4D). O teste de causalidade de Granger revelou que O3CAR não causou O3IBES;

2. o efeito negativo (na maior parte do período de 24 h) de NO2LAR em O3IBES (Figura 4E).

O teste de causalidade foi realizado e constatou-se que NO2LAR não causou Granger O3IBES; e, iii) efeitos positivos de NO2LAR em

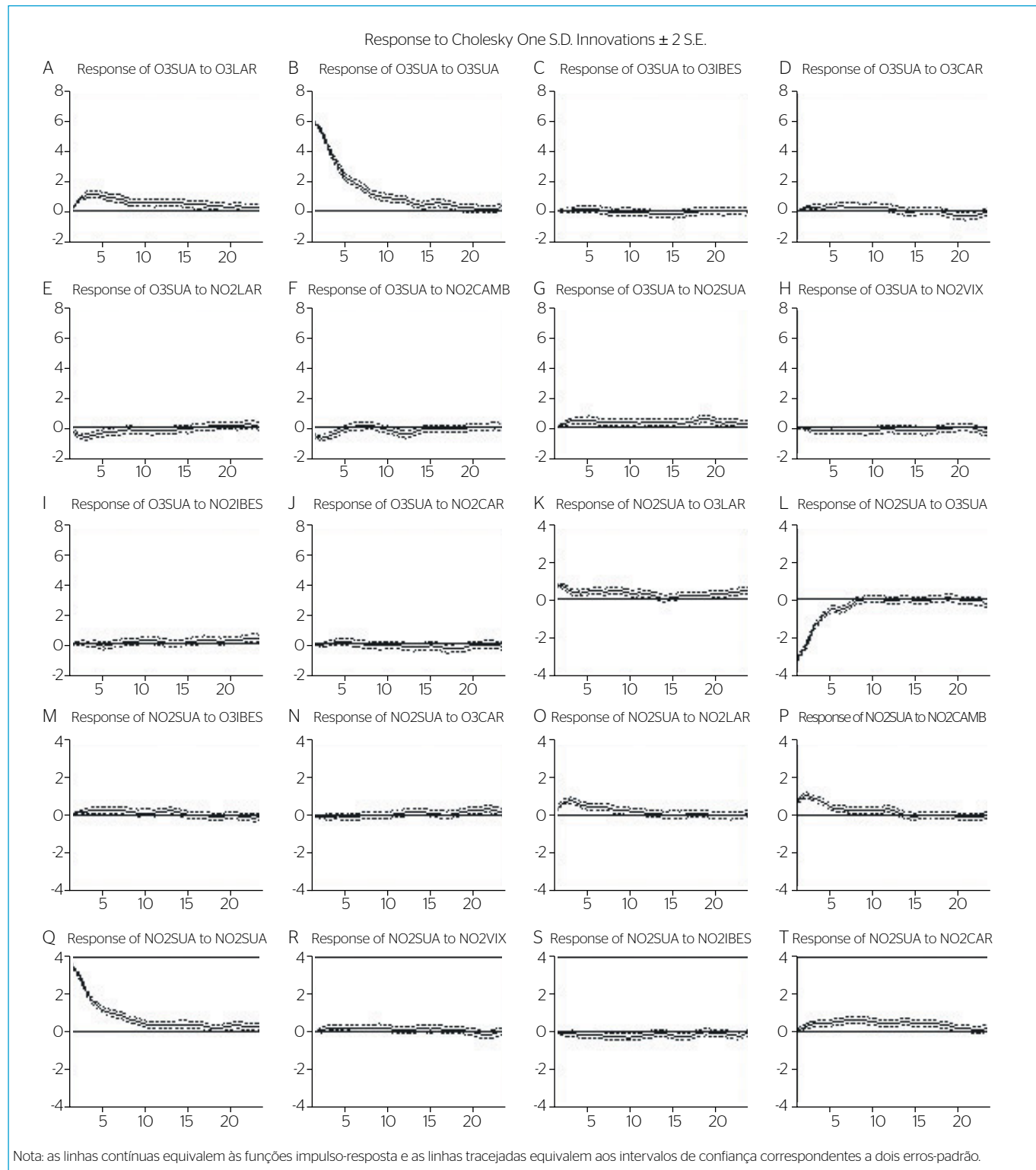


Figura 3 - Funções de impulso-resposta para as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio da Enseada do Suá.

NO2IBES (Figura 4O). Verificou-se a não causalidade de Granger de NO2LAR para NO2IBES.

Por fim, na Figura 5, são apresentados os resultados referentes às funções de impulso-resposta, levando-se em conta os impactos dos

choques em O3LAR, O3SUA, O3IBES, O3CAR, NO2LAR, NO2OCAMB, NO2SUA, NO2VIX, NO2IBES e NO2CAR sobre O3CAR e NO2CAR. Vale ressaltar que a região de Cariacica se localiza relativamente distante, ficando a Sudoeste das demais regiões, quando se tem como ponto

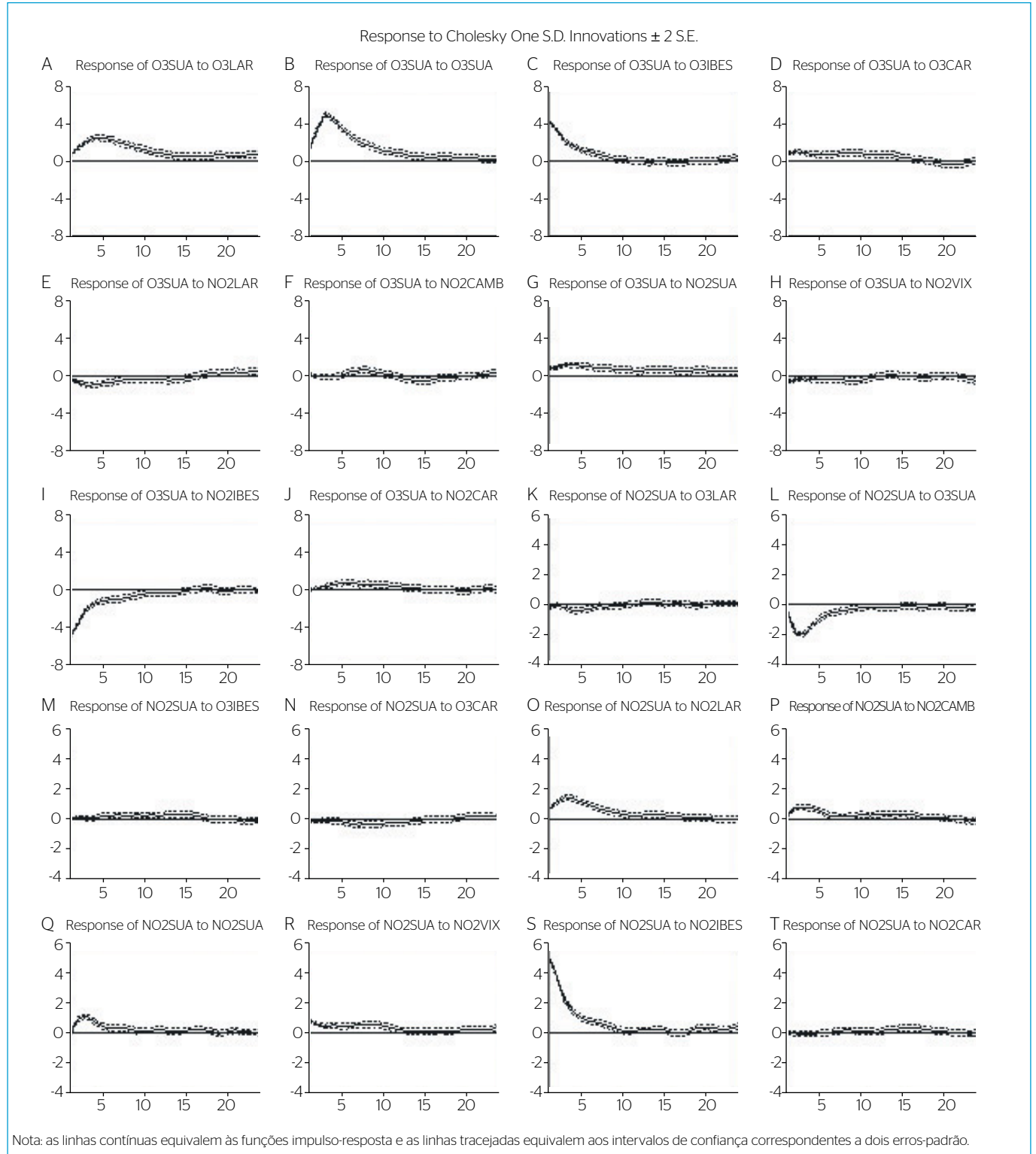


Figura 4 - Funções de impulso-resposta para as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio do Ibes.

de partida a direção Norte/Nordeste (Figura 1), sendo esta a direção predominante do vento na maioria dos meses na RGV. Um primeiro ponto a destacar é que tanto O3SUA (Figura 5B) quanto NO2SUA (Figura 5G) afetaram positivamente as concentrações de ozônio

(O3CAR) em Cariacica, o que parece bastante plausível, dada a direção predominante do vento na RGV.

Destaca-se que o aumento da concentração de ozônio na estação da Enseada do Suá causou redução na concentração de dióxido de

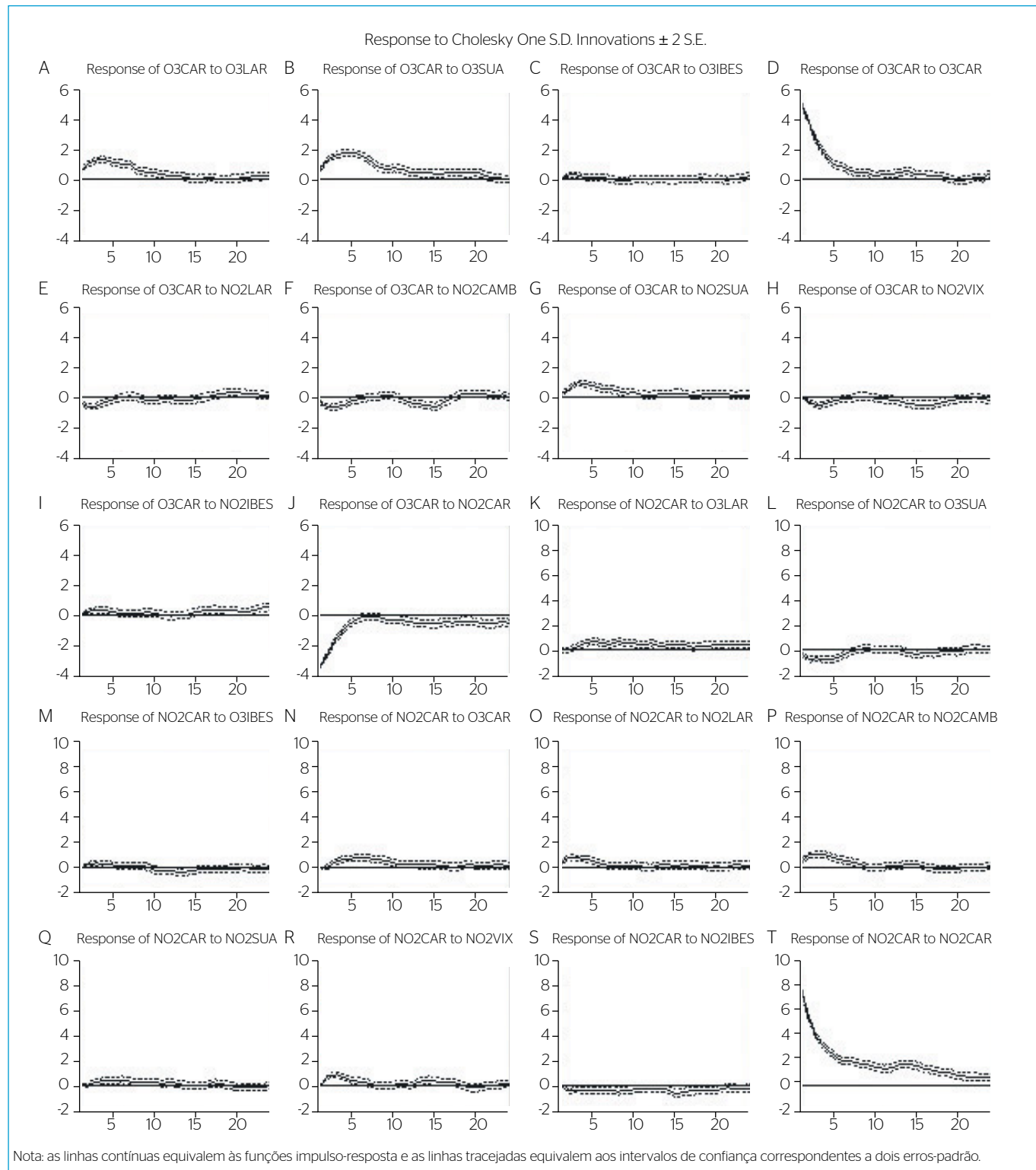


Figura 5 - Funções de impulso-resposta para as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio de Cariacica.

nitrogênio em Cariacica (Figura 5L). Isso significa que, com as reações fotoquímicas produzindo mais ozônio na Enseada do Suá, uma menor concentração de dióxido de nitrogênio da Enseada do Suá foi transportada pelo vento para a região de Cariacica. Além disso, pode-se observar que o aumento de NO₂SUA provocou uma elevação da concentração de NO₂ em Cariacica (Figura 5Q). Logo, as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio da Enseada do Suá parecem ter papel fundamental na formação de O₃ e NO₂, em Cariacica.

No mais, em função da direção do vento, constata-se, também, que NO₂CAMB (Figura 5P) e NO₂VIX (Figura 5R) tiveram efeitos positivos sobre o NO₂CAR. Além disso, é possível notar que o crescimento da concentração de NO₂CAR causou efeitos negativos em O₃CAR até a quinta hora após o choque inicial em NO₂CAR (Figura 5J). Por fim, algumas inter-relações mostraram-se insignificantes e poucos resultados foram incoerentes, como O₃LAR afetando NO₂CAR (Figura 5K), o que não foi rejeitado pelo teste de causalidade Granger.

CONCLUSÕES

As concentrações de ozônio e dióxido de nitrogênio da estação (região) de Laranjeiras foram as que receberam menos influência das concentrações de outras regiões e as que menos influenciaram as concentrações de outras regiões. No entanto, vale ressaltar que parece existir pequenos efeitos de NO₂CAMB, NO₂SUA e NO₂VIX em NO₂LAR.

Pela localização mais centralizada da estação da Enseada do Suá em relação às outras estações de monitoramento, as concentrações de ozônio e dióxido de nitrogênio da mesma tiveram significativa influência de outras regiões (estações), especialmente, das estações de Jardim

Camburi, Ibes e Vitória – Centro. Para algumas inter-relações que *a priori* são incoerentes com o esperado, caberiam análises mais pontuais, o que não é objetivo deste estudo.

No que se refere à região da estação Ibes, os resultados revelaram que a concentração de ozônio nessa região foi fortemente influenciada pelas concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio da estação Enseada do Suá. Observou-se, também, que a concentração de NO₂ na estação do Ibes foi significativamente afetada pela concentração de NO₂ das estações de Jardim Camburi e Enseada do Suá. Como são regiões próximas, a tendência é ocorrer um grande transporte de poluentes entre as mesmas, o que na prática foi confirmado.

Outro ponto importante revelado pelos resultados foi a forte influência das concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio da estação Enseada do Suá sobre as concentrações destes poluentes na região de Cariacica, o que comprova que a predominância do vento Norte/Nordeste na Região Grande Vitória contribui significativamente para o transporte dos mesmos. Até mesmo o NO₂ de Camburi contribuiu para a concentração de NO₂ em Cariacica. Mais uma vez, alguns resultados não esperados requerem maior atenção para trabalhos futuros.

Por fim, considera-se que esta pesquisa atingiu ao objetivo proposto, ao demonstrar que existe uma inter-relação entre as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio nas estações de qualidade do ar da RGV. Vale mencionar, ainda, que este é um estudo preliminar. Para trabalhos futuros, outras técnicas estatísticas podem ser utilizadas para aprimorar os resultados encontrados neste trabalho, como os modelos multivariados com volatilidade estocástica, os modelos multivariados robustos assim como a consideração da modelagem de memória longa (longa dependência) das séries estudadas.

REFERÊNCIAS

- BUENO, R. D. L. S. *Econometria de séries temporais*. 2ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 338 p.
- CAI, X. H. *Time series analysis of air pollution CO in California South Coast area, with seasonal ARIMA model and VAR model*. 2008. 46 f. Thesis (Master of Science in Statistics). University of California, Los Angeles, 2008.
- CARVALHO, V. S. B. *Meteorologia da qualidade do ar no que tange as concentrações de ozônio e dos óxidos de nitrogênio na região metropolitana do Rio de Janeiro*. 2006. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Relatório da qualidade do ar do estado de São Paulo 2012*. São Paulo: CETESB, 2013.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 08, de 6 de dezembro de 1990. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, 28 dez. 1990. Seção 1, p. 25539.
- DICKEY, D. A.; FULLER, W. A. Likelihood ratio statistics for autoregressive time series with a unit root. *Econometrica*, v. 49, n. 4, p. 1057-1073, 1981.
- ECOSOFT CONSULTORIA E SOFTWARES AMBIENTAIS. *Inventário de emissões atmosféricas da Região da Grande Vitória*. Vitória, 2011. Disponível em: <<http://www.es.gov.br/Banco%20de%20Documentos/PDF/Maio/100511/RTC10131-R1.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2014.
- GUJARATI, D. N.; PORTER, D. C. *Basic econometrics*. 5 ed. New York: McGraw-Hill: Irwin, 2008. 944 p.

- HAAGEN-SMIT A. J. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 44, n. 2, p. 1342-1346, 1992.
- HOLGATE, S. T.; SAMET, J. M.; KOREN, H. S.; MAYNARD, R. L. *Air pollution and health*. London: Academic Press, 1999. 1065 p.
- HSU, K. J. Time series analysis of the interdependence among air pollutants. *Atmospheric Environment*, v. 26B, n. 4, p. 491-503, 1992.
- IEMA - INSTITUTO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. *Relatório da qualidade do ar da Região da Grande Vitória: 2013*. Vitória, 2014. Disponível em: <<http://www.meioambiente.es.gov.br>>. Acesso em: 27 jun. 2015.
- _____. *Rede automática de monitoramento da qualidade do ar da região da Grande Vitória (RAMQAR)*. Vitória, 2014. Disponível em: <<http://www.meioambiente.es.gov.br>>. Acessado em: 20 mar. 2014.
- JORQUERA, H.; PÉREZ, R.; CIPRIANO, A.; ESPEJO, A.; LETELIER, M. V.; ACUÑA, G. Forecasting ozone daily maximum levels at Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*. v. 32, n. 20, p. 3425-3424, 1998.
- KWIATKOWSKI, D.; PHILLIPS, P. C. B.; SCHMIDT, P.; SHIN, Y. Testing the null hypothesis of stationarity against the alternative of unit root. *Journal of Econometrics*, v. 54, n. 1, p. 159-178, 1992.
- LIU, P. W. G.; JOHNSON, R. Forecasting peak daily ozone levels-I. A regression with time series errors model having a principal component trigger to fit 1991 ozone levels. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 52, n. 9, p. 1064-1074, 2002.
- _____. Forecasting peak daily ozone levels: part 2. A regression with time series errors model having a principal component trigger to forecast 1999 and 2002 ozone levels. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 53, n. 12, p. 1472-1489, 2003.
- LIU, P. W. G.; TSAI, J. H.; LAI, H. C.; TSAI, D. M.; LI, L. W. Establishing multiple regression models for ozone sensitivity analysis to temperature variation in Taiwan. *Atmospheric Environment*, v. 79, p. 225-235, 2013.
- LIU, S. C.; KLEY, D.; MCFARLAND, M.; MAHLMAN, J. D.; LEVY, H. On the origin of tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, v. 86, p. 7546-7552, 1980.
- LÜTKEPOH, H. *New introduction to multiple time series analysis*. New York, Springer, 2007. 764 p.
- MOREIRA, D. M.; TIRABASSI, T.; MORAES, M. R. Meteorologia e poluição atmosférica. *Ambiente & Sociedade*. v. 11, n. 1, p. 1-13, 2008.
- ORLANDO, J. P. *Estudo dos precursores de ozônio da cidade de São Paulo através de simulação computacional*. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- PEDRUZZI, R. *Influência das condições de contorno nas simulações do modelo CMAQ para Região Metropolitana da Grande Vitória - ES*. 2016. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.
- PHILLIPS, P. C. B.; PERRON, P. Testing for unit roots in time series regression. *Biometrika*, v. 75, n. 3, p. 335-346, 1988.
- RIBAS, W. F.; BILOTTA, P.; JANISSEK, P. R.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; PENTEADO NETO, R. A. (2016) Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, Paraná, nas emissões de NO_x. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-415220160005001104&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 29 jun. 2016.
- RYAN, W. F. Forecasting severe ozone episodes in the Baltimore metropolitan area. *Atmospheric Environment*, v. 29, n. 17, p. 2387-2398, 1995.
- RYAN, W. F.; PIETY, C. A.; LUEBEHUSEN, E. D. Air quality forecasts in the Mid-Atlantic Region: current practice and benchmark skill. *Weather and Forecasting*, v. 15, n. 1, p. 46-60, 1999.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. J. Wiley, New York, 2006.
- SFETSOS, A.; SVLACHOGIANNIS, D. An analysis of ozone variation in the Greater Athens area using Granger Causality. *Atmospheric Pollution Research*. v. 4, n. 3, p. 290-297, 2013.
- SIMS, C. "Macroeconomics and reality". *Econometrica*, v. 48, n. 1, p. 1-48, 1980.
- WANG, W.; NIU, Z. VAR model of PM_{2.5}, weather and traffic in Los Angeles Long Beach. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PRINT, 2009, China. *Anais eletrônicos*... Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org>>. Acesso em: 20 maio 2014.