



Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas

Leila Droprinchinski Martins

Sensibilidade da formação do ozônio
troposférico às emissões veiculares na Região
Metropolitana de São Paulo

São Paulo

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na
Região Metropolitana de São Paulo

Tese de Doutorado

Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências
Atmosféricas, Departamento de Ciências Atmosféricas

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria de Fátima Andrade

São Paulo

2006

À minha família

AGRADECIMENTOS

À Dr^a. Maria de Fátima Andrade pela oportunidade, confiança e pelas discussões e sugestões sempre rodeadas de otimismo;

Aos professores do Departamento de Ciências Atmosféricas, especialmente a Dr^a. Adalgiza Fornaro, ao Dr. Amauri P. Oliveira e ao Dr. Pedro L. da Silva Dias pela colaboração e pelas sugestões no exame de qualificação;

Ao grande cientista Dr. Guy P. Brasseur pela oportunidade de estágio no Instituto Max Planck de Meteorologia, pelas preciosas discussões e tempo a mim dispensado;

À Dr^a. Pérola de Castro Vasconcellos pela sempre pronta colaboração em todas as etapas do trabalho;

À Dr^a. Laura Gallardo da Universidade do Chile pela colaboração;

Ao Dr. Robert A. Harley da Universidade da Califórnia pelas importantes sugestões e observações feitas ao trabalho que contribuiu para melhor compreensão do assunto.

Ao Dr. Humberto Ribeiro da Rocha e ao colega Helber Freitas pela colaboração durante os experimentos em túneis;

À Dr^a. Pérola de Castro Vasconcellos e Dr^a. Lilian R. F. de Carvalho por disponibilizar o laboratório e fornecer condições necessárias para a realização da coleta e análise dos compostos químicos e aos colegas do laboratório Silvana O. Pisani, Alexandre Franco e Dulce Magalhães pela colaboração;

Aos colegas e pesquisadores Édler Lins de Albuquerque e Édson Tomaz da Universidade de Campinas e a Angélica Pretto e Luciana V. Gatti do IPEN pela colaboração nas medidas de COVs;

Aos colegas do grupo Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) pela colaboração e a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização dos experimentos de campo, especialmente à Rosana Astolfo;

Ao grupo do Instituto de Física da USP pela colaboração nas medidas em túneis, especialmente aos técnicos Alcides C. Ribeiro e Gilberto Nishioka;

As colegas da pós-graduação, secretárias e funcionários do Departamento de Ciências Atmosféricas pela colaboração;

Ao pessoal do Laboratório Máster pela colaboração no fornecimento de dados;

Ao International Max Planck Research School on Earth System Modelling (IMPRS-ESM), assim como à Fundação ZEIT pela oportunidade e suporte para a realização do estágio,

que foi de grande valia e especialmente ao Dr. Martin Schultz, Dr^a. Antje Weitz, Hanna Stadelhofer e Lola Kotova;

Ao grupo do Cenpes-Petrobrás e a Marcelo Landaman pelos dados fornecidos;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro que permitiu a execução do trabalho;

Ao Departamento de Ciências Atmosféricas e à estação Meteorológica do IAG, pelos dados cedidos e pela infra-estrutura disponibilizada;

À POLI/USP pela cessão da estação de monitoramento para as medidas em túneis;

À Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) por disponibilizar os dados necessários à realização do trabalho e pela colaboração durante os experimentos;

À Companhia de Engenharia Tráfego (CET), e à administradora dos túneis da cidade de São Paulo Consladel pela colaboração na viabilização das medidas em túnel;

Aos amigos Anita Rodrigues de M. Drumond, Edmilson Dias de Freitas, Ricardo Hallak, Rita Yuri, Odón Sánchez e Fabrício M. Lopes pela colaboração, amizade e discussões;

Aos meus pais Ana Alice F. Droprinchinski e Casemiro Droprinchinski pelo apoio, colaboração e incentivo durante todo o trabalho;

À família Andrade pela hospitalidade e amizade;

A meu marido, Jorge, e ao meu “pequeno” Tales, pelo apoio, colaboração, carinho e compreensão dispensados durante a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares de compostos orgânicos voláteis (COVs) e NO_x na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Essa avaliação foi realizada através de modelagem numérica com modelo de qualidade do ar fotoquímico tridimensional. Para a determinação da especiação dos COVs veiculares foram realizadas duas campanhas intensivas de medidas em túneis da cidade de São Paulo, constituindo portanto em um esforço na melhoria do inventário de emissões da RMSP. Das medidas de concentração dos COVs, CO, NO_x e SO_2 foram calculados fatores de emissão e com base na relação entre as concentrações dos COVs emitidos pela exaustão veicular, juntamente com informações obtidas previamente da composição do combustível líquido e das emissões evaporativas foi construído um inventário dos COVs emitidos pela gasolina, álcool e diesel na RMSP, utilizado nas simulações de qualidade do ar. Foram realizadas simulações de referência utilizando o modelo fotoquímico desenvolvido no *Caltech Institute of Technology* (CIT) e *Carnegie Mellon University*, e as concentrações obtidas das simulações foram comparadas às concentrações observadas pela rede de monitoramento da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) para três períodos distintos, em termos dos níveis de poluição e condições meteorológicas: 22-24 de agosto de 2000; 13-15 de março de 2000 e 06-10 de setembro de 2004. Com base nas simulações de referência foram calculados os potenciais de formação de ozônio para 24 espécies através do cálculo de métricas de reatividade e também realizada a análise da sensibilidade da formação do ozônio às emissões de COVs, NO_x , CO e de cada COV individualmente para os três períodos. Da avaliação da análise de sensibilidade do ozônio às emissões pôde-se verificar que o ozônio foi altamente sensível às emissões dos COVs nos três períodos estudados e portanto, o controle da emissão dos COVs é o mais efetivo para o controle do ozônio na RMSP. Dentre os COVs analisados as espécies representadas por ARO2 (aromáticos 2), OLE1 (olefinas 1), OLE2 (olefinas 2), ETHE (eteno) e HCHO (formaldeído) foram as cinco às quais o ozônio (medido em termos de seu potencial de formação e emissão) apresentou maior sensibilidade constituindo-se nas mais relevantes. Adicionalmente, foram avaliados os impactos de diferentes cenários de uso de gasolinas reformuladas nas concentrações de ozônio em todo o domínio em relação ao cenário atual de referência. A máxima resposta do ozônio às reduções de emissão foi obtida após 3 dias do início do controle. Os cenários 1 (redução de 11,1% das frações de olefinas, aromáticos e benzeno da gasolina) e 2 (redução de 20,0% das frações de olefinas, aromáticos e benzeno da

gasolina) que refletem as propostas de reformulação da gasolina para 2007 e 2009 resultaram em reduções das concentrações de ozônio, mas insuficientes para a redução para abaixo do padrão de qualidade do ar de ozônio.

ABSTRACT

The main goal of this work was the study of the ozone sensitivity to volatile organic compounds (VOCs) and NO_x emitted by vehicles in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP), using as tool the numerical modeling. Two intensive campaigns in-tunnel of São Paulo city were performed as an effort to improve the MASP emission inventory. From concentrations measurements of VOCs, CO, NO_x and SO_2 they were calculated emission factors and based on the relation among the VOCs emitted by exhaust, and also together with informations from liquid fuel and evaporative composition was built the VOCs composition from gasoline, alcohol and diesel emission in the MASP. Together with the totals emitted officially, it was obtained the inventory of emissions used in the simulation. Base case simulations were performed using the photochemical model developed at Caltech Institute of Technology (CIT) and Carnegie Mellon University, and the concentrations simulated were compared with observations from the air quality network of the São Paulo State *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental* (CETESB). Three periods were studied: August 22-24 of 2000; March 13-15 of 2000 and September 06-10 of 2004. Ozone potential formation was calculated for 24 species using reactivity metrics, and was also performed the ozone sensitivity analysis to emission of VOCs, NO_x , CO and each VOC individually, for all the periods. From ozone sensitivity analysis to emissions, it was found that the ozone is higher sensitivity to VOCs emissions than to NO_x . Therefore, the VOCs reduction is more effective on ozone control in the MASP. Among the VOCs analyzed the species represented by ARO2 (aromatics 2), OLE1 (olephines 1), OLE2 (olephines 2), ETHE (ethene) and HCHO (formaldehyde) were identified as the most important concerning ozone formation in the MASP. Additionally, the impacts of different scenarios of reformulated gasoline in the ozone concentrations in whole domain and time were evaluated in relation to current scenario (base case). The higher reductions of ozone associated to emission control was identified to occur after 3 days of the beginning of control. The scenarios 1 (reduction of 11.1% of the olephines, aromatics and benzene fractions from gasoline) and 2 (reduction of 20.0% of the olephines, aromatics and benzene fractions from gasoline) that reflect the proposals for reformulated gasoline in 2007 and 2009 resulted in reductions of the ozone concentrations, but insufficient for the reduction below of the ozone air quality standard.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
1.1.	O problema do ozônio na RMSP.....	3
1.2.	Breve histórico da poluição na RMSP	7
1.3.	Formação e transporte do ozônio na troposfera	12
1.4.	Reatividade dos COVs	17
1.5.	Estratégias adotadas para redução da poluição	20
1.6.	Objetivo geral e específico do trabalho.....	25
2.	Caracterização da área e período de estudo	27
2.1.	Área de estudo.....	27
2.2.	Períodos de estudo.....	28
2.2.1.	Período 1: 22 a 24 de agosto de 2000.....	28
2.2.2.	Período 2: 13 a 15 de março de 2000	31
2.2.3.	Período 3: 06 a 10 de setembro de 2004	34
3.	Descrição da modelagem	38
3.1.	O modelo fotoquímico CIT	38
3.1.1.	Descrição do modelo	38
3.1.1.1.	Campos meteorológicos	39
3.1.1.2.	Emissões.....	39
3.1.1.3.	Mecanismo químico	40
3.2.	Modelo MCM.....	41
3.3.	Modelo RAMS	42
4.	Parte experimental – Campanha em túneis	44
4.1.	Fundamentação.....	44
4.2.	Experimentos em túneis	45
4.2.1.	Túnel Jânio Quadros.....	45
4.2.2.	Túnel Maria Maluf	47
4.2.3.	Metodologia de coleta e análise química	48
4.2.4.	Contagem dos veículos.....	51
5.	Dados de modelagem	52
5.1.	Dados das medidas em túnel	52
5.1.1.	Perfil diário.....	52
5.1.2.	Fatores de emissão	53

5.1.3.	Reatividade fotoquímica em emissões veiculares	66
5.2.	Inventário de emissões	70
5.2.1.	Especiação da emissão veicular	72
5.2.1.1.	Especiação dos COVs emitidos pela evaporação no cárter (líquido).....	72
5.2.1.2.	Especiação dos COVs emitidos em operações de transferência de combustível (vapor).....	73
5.2.1.3.	Especiação dos COVs emitidos pelo tubo de escapamento (exaustão) ..	73
5.2.2.	Distribuição espacial e temporal das emissões	78
5.3.	Condições iniciais, de fronteira e verificação no modelo CIT	80
5.3.1.	Análise por agrupamento	81
5.4.	Condições iniciais para o <i>Master Chemical Mechanism</i> (MCM).....	88
5.5.	Campos meteorológicos	92
5.5.1.	Campos meteorológicos prognósticos.....	92
5.5.2.	Campos meteorológicos diagnósticos	99
5.5.3.	Temperatura	101
5.5.4.	Umidade absoluta.....	101
5.5.5.	Altura da camada de mistura	102
5.5.6.	Campo do vento	102
5.5.7.	Campo de radiação	103
5.6.	Características topográficas.....	104
6.	Experimentos numéricos	105
6.1.	Experimentos – Caso Base	106
6.1.1.	Testes estatísticos	109
6.2.	Experimentos de sensibilidade	110
6.3.	Experimentos com cenários	114
6.4.	Experimentos modelo MCM.....	117
7.	Resultados e discussões.....	119
7.1.	Resultados modelo CIT.....	119
7.1.1.	Caso Base	119
7.1.2.	Casos com incremento	130
7.1.2.1.	Escalas de reatividade	130
7.1.2.2.	Sensibilidades do ozônio às emissões de COVs e NO _x	136
7.1.2.3.	Sensibilidades do ozônio às emissões de cada COV.....	144
7.1.3.	Cenários.....	149

7.2. Resultados modelo MCM.....	153
8. Conclusões e perspectivas.....	157
8.1. Conclusões e sínteses	157
8.2. Perspectivas e sugestões.....	160
Apêndice A: Informações adicionais sobre as ferramentas numéricas	163
Apêndice B: Resultados complementares.....	175
Apêndice C: Publicações em periódicos e apresentações em reuniões científicas.	184
Referências bibliográficas	186

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolução das concentrações médias anuais de SO ₂ na RMSP e Cubatão (CETESB, 2004). A linha em vermelho indica o padrão anual de qualidade do ar para esse poluente.	8
Figura 1.2: Evolução das concentrações médias das máximas horárias diárias de ozônio (média de 1 hora) nas estações de monitoramento da CETESB (CETESB, 2006).	9
Figura 1.3: Número de dias que as concentrações horárias de ozônio ultrapassaram o padrão de qualidade do ar na RMSP.	10
Figura 1.4: Evolução das médias anuais (parte superior da figura) e a média das máximas horárias diárias (parte inferior das figuras) das concentrações de NO _x e COVs nas estações Parque D. Pedro II (PQDP) e São Caetano do Sul (SCSU).	11
Figura 1.5: Evolução das médias das concentrações máximas diárias de 1 hora de ozônio e o número de ultrapassagens de padrão nas estações Ibirapuera (IBIR), Parque D. Pedro II (PQDP) e São Caetano do Sul (SCSU).	12
Figura 1.6: Taxa de produção líquida de ozônio (P(O ₃)) e concentrações de OH [·] calculadas em função da razão de mistura de NO _x (Sadanaga et al., 2003).	14
Figura 1.7: Isopletas de ozônio. Exemplo obtido da simulação com um modelo tipo caixa, o <i>Empirical Kinetics Modeling Approach</i> (EKMA, EPA-450/4-89-012, 1989).	15
Figura 2.1: Imagem de satélite da Área de estudo, adaptada por Borges (2003) da página da EMBRAPA (http://www.cdbrasil.cnpem.embrapa.br).	27
Figura 2.2: Foto ilustrativa das condições da qualidade do ar na RMSP, feita do alto do pico do Jaraguá em 13/06/2001, pelos técnicos da CETESB.	28
Figura 2.3: Evolução temporal da intensidade do vento e da cobertura de nuvens, medidas na estação do IAG-AF no período de 22 a 24 de agosto de 2000.	29
Figura 2.4: Sequência de imagens de satélite da América do Sul, obtidas pelo GOES no canal do infravermelho, para o período de 22 a 24 de agosto de 2000.	30
Figura 2.5: Evolução temporal da razão COVs/NO _x na estação PQDP no período de 22 a 24 de agosto de 2000.	31
Figura 2.6: Sequência de imagens de satélite da América do Sul, obtidas pelo GOES no canal do infravermelho, para o período de 13 a 15 de março de 2000.	32
Figura 2.7: Evolução temporal da intensidade do vento e da cobertura de nuvens, medidas na estação do IAG-AF no período de 13 a 15 de março de 2000.	33

Figura 2.8: Evolução temporal da razão COVs/NO _x na estação PQDP no período de 13 a 15 de março de 2000.	33
Figura 2.9: Seqüência de imagens de satélite da América do Sul, obtidas pelo GOES no canal do infravermelho, para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.	35
Figura 2.10: Evolução temporal da intensidade do vento e da cobertura de nuvens, medidas na estação do IAG-AF no período de 06 a 10 de setembro de 2004.....	36
Figura 3.1: Organograma esquemático do modelo CIT.....	39
Figura 4.1: Vista interna do TJQ. As setas indicam a localização do sistema de ventilação... 46	46
Figura 4.2: (a) local de amostragem dentro do TJQ, no laboratório móvel da CETESB; (b) local de amostragem fora do TJQ.	46
Figura 4.3: Locais de amostragem dentro do TMM; (a) estação móvel da CETESB; (b) instrumentos de medição, localizados na frente da estação, próximos à via.	48
Figura 5.1: Perfil diário das concentrações medidas de CO, NO _x e SO ₂ dentro dos TJQ e TMM nos dias 23 e 24 de março e 05 e 06 de maio de 2004 respectivamente.....	52
Figura 5.2: Percentagem de contribuição em massa e em reatividade dos 20 compostos com maior reatividade específica dentre os medidos no TJQ em 23 de março de 2004.	67
Figura 5.3: Percentagem de contribuição em massa e em reatividade dos 20 compostos com maior reatividade específica dentre os medidos no TJQ em 24 de março de 2004.	67
Figura 5.4: Percentagem de contribuição em massa e em reatividade dos 20 compostos com maior reatividade específica dentre os medidos no TMM em 05 de maio de 2004.....	68
Figura 5.5: Percentagem de contribuição em massa e em reatividade dos 20 compostos com maior reatividade específica dentre os medidos no TMM em 06 de maio de 2004.....	68
Figura 5.6: Contribuição das 20 espécies de maior peso em massa e em reatividade por classe de compostos ponderados pelo número de compostos analisados em cada classe.	69
Figura 5.7: Emissões relativas de poluentes por tipo de fontes para o ano de 2005 (CETESB, 2006).	70
Figura 5.8: Frações das espécies presentes na gasolina (gasolina + álcool no caso da exaustão) utilizadas no modelo CIT.	77
Figura 5.9: Frações das espécies presentes no diesel utilizadas no modelo CIT.	77
Figura 5.10: Distribuição espacial das emissões na RMSP: (a) área com emissão dentro da região de estudo, sendo que as cores denotam a intensidade da emissão; (b) ampliação da área central com a malha viária.....	79
Figura 5.11: Dendrograma obtido para o O ₃ pelo método Ward, para a base de dados do mês de agosto de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.....	83

Figura 5.12: Dendrograma obtido para o CO pelo método Ward, para a base de dados do mês de agosto de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.	83
Figura 5.13: Dendrograma obtido para o NO _x pelo método Ward, para a base de dados do mês de agosto de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.	84
Figura 5.14: Dendrograma obtido para o O ₃ pelo método Ward, para a base de dados do mês de março de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.	85
Figura 5.15: Dendrograma obtido para o CO pelo método Ward, para a base de dados do mês de março de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.	85
Figura 5.16: Dendrograma obtido para o NO _x pelo método Ward, para a base de dados do mês de março de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.	86
Figura 5.17: Dendrograma obtido para o O ₃ com o método Ward, para a base de dados do mês de setembro de 2004. Distância medida como correlação entre as estações.	86
Figura 5.18: Dendrograma obtido para o CO com o método Ward, para a base de dados do mês de setembro de 2004. Distância medida como correlação entre as estações.	87
Figura 5.19: Dendrograma obtido para o NO _x com o método Ward, para a base de dados do mês de setembro de 2004. Distância medida como correlação entre as estações.	87
Figura 5.20: Perfil de temperatura observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 22 a 24 de agosto de 2000.	95
Figura 5.21: Perfil de umidade relativa observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 22 a 24 de agosto de 2000.	95
Figura 5.22: Perfil de temperatura observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 13 a 15 de março de 2000.	96
Figura 5.23: Perfil de umidade relativa observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 13 a 15 de março de 2000.	96
Figura 5.24: Perfil de temperatura observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.	97
Figura 5.25: Perfil de umidade relativa observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.	97
Figura 6.1: Área de estudo e sua topografia (em metros) dada pelas escala de cores.	105
Figura 6.2: Perfil das concentrações de ozônio para as perturbações na emissão de ARO2 em ±10%, ±15%, ±20%, ±25% e ±30%.	111
Figura 7.1: Comparação entre valores observados de O ₃ e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.	119

Figura 7.2: Comparação entre valores observados de CO e os preditos pelo modelo CIT para o grupo 1 de estações.	120
Figura 7.3: Comparação entre valores observados de NO _x e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.	120
Figura 7.4: Comparação entre valores observados de COVs e os preditos pelo modelo CIT. a) estação PQDP e b) estação SCSU.	120
Figura 7.5: Comparação entre valores observados de O ₃ e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.	122
Figura 7.6: Comparação entre valores observados de CO e os preditos pelo modelo CIT, grupo 1 de estações.	123
Figura 7.7: Comparação entre valores preditos de NO _x pelo modelo CIT e os observados. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.	123
Figura 7.8: Comparação entre valores preditos de COVs pelo modelo CIT e os observados. a) estação PQDP e b) estação SCSU.	123
Figura 7.9: Comparação entre valores observados de O ₃ e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.	125
Figura 7.10: Comparação entre valores observados de CO e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.	127
Figura 7.11: Comparação entre valores preditos de NO _x pelo modelo CIT e os observados. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.	127
Figura 7.12: Comparação entre valores preditos de COVs pelo modelo CIT e os observados. a) estação PQDP e b) estação SCSU.	128
Figura 7.13: Escalonamento das reatividades relativas $RIR_{MIR_{3Di}}$ das espécies, no local do pico de O ₃ , para os três períodos de estudo.	134
Figura 7.14: Escalonamento das reatividades relativas $RIR_{MIR_{3Di}}$ das espécies para todo o domínio computacional e período.	135
Figura 7.15: Pico de concentração de ozônio em 22 de agosto de 2000 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO _x em (c) para todo o domínio.	137
Figura 7.16: Evolução temporal da sensibilidade máxima e mínima do O ₃ aos COVs e ao NO _x no domínio computacional, no período de 22 a 24 de agosto de 2000.	138

Figura 7.17: Pico de concentração de ozônio em 14 de março de 2000 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO _x em (c) para todo o domínio.	139
Figura 7.18: Evolução temporal da sensibilidade máxima e mínima do O ₃ aos COVs e ao NO _x no domínio computacional, no período de 13 a 15 de março de 2000.....	140
Figura 7.19: Pico de concentração de ozônio no período de 06 a 10 de setembro de 2004 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO _x em (c) para todo o domínio.....	141
Figura 7.20: Evolução temporal das sensibilidades máximas e mínimas horárias do O ₃ aos COVs e ao NO _x no domínio computacional, no período de 06 a 10 de setembro de 2004.	142
Figura 7.21: Evolução temporal da sensibilidade do O ₃ aos COVs e ao NO _x no grupo 1 (G1) e grupo 2 (G2) de estações de qualidade do ar, no período de 22 a 24 de agosto de 2000.	142
Figura 7.22: Evolução temporal da sensibilidade do O ₃ aos COVs e ao NO _x no grupo 1 (G1) e grupo 2 (G2) de estações de qualidade do ar, no período de 13 a 15 de março de 2000.	143
Figura 7.23: Evolução temporal da sensibilidade do O ₃ aos COVs e ao NO _x no grupo 1 (G1) e grupo 2 (G2) de estações de qualidade do ar, no período de 06 a 10 de setembro de 2004.	143
Figura 7.24: Evolução temporal das razões das concentrações simuladas O ₃ /NO _y , no grupo 1, para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.....	144
Figura 7.25: Média das máximas horárias da sensibilidade do ozônio aos COVs para os três períodos de estudo.....	145
Figura 7.26: Contribuição percentual de cada COV na emissão pelas fontes móveis para o ano de 2004.....	146
Figura 7.27: Evolução temporal da sensibilidade do O ₃ aos compostos ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO. a) no grupo 1 e b) grupo 2, no período de 22 a 24 de agosto de 2000.	147
Figura 7.28: Evolução temporal da sensibilidade do O ₃ aos compostos ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO. a) no grupo 1 e b) grupo 2, no período de 13 a 15 de março de 2000.	147
Figura 7.29: Evolução temporal da sensibilidade do O ₃ aos compostos ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO. a) no grupo 1 e b) grupo 2 no período de 06 a 10 de setembro de 2004.	148

Figura 7.30: Evolução temporal da concentração de ozônio simulada, no grupo 1 de estações de qualidade do ar, para os cinco cenários de emissão e CB.	149
Figura 7.31: Evolução temporal da concentração de ozônio simulada, no grupo 2 de estações de qualidade do ar, para os cinco cenários de emissão e CB.	150
Figura 7.32: Distribuição espacial das concentrações de ozônio no pico na região simulada para o cenário 3 (C3). Os contornos ilustram as regiões e as intensidades das reduções das concentrações em relação ao CB.	152
Figura 7.33: Valores de ozônio calculados pelo modelo MCM para caso base e caso com $\pm 15\%$ de COVs.....	153
Figura 7.34: Valores de ozônio calculados pelo modelo MCM para caso base e caso com $\pm 15\%$ de NO_x	154
Figura 7.35: Coeficientes de sensibilidade do ozônio à concentração de COVs e NO_x	154
Figura 7.36: Correlação dos valores de MIR obtidos com os modelos MCM e CIT.....	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Índices de qualidade do ar em 23 estações de monitoramento da CETESB, localizadas na RMSP, no período de 06 a 10 de setembro de 2004.....	36
Tabela 4.1: Espécies gasosas medidas no TJQ e TMM e seus respectivos métodos e locais de amostragens.....	49
Tabela 5.1: Fatores de emissão do CO e NO _x (em g l ⁻¹ e g km ⁻¹) da frota de veículos leves no TJQ.....	55
Tabela 5.2: Fatores de emissão do CO e NO _x (em g l ⁻¹ e g km ⁻¹) da frota de veículos pesados no TMM.....	56
Tabela 5.3: Comparação dos fatores de emissão (em g km ⁻¹), obtidos neste trabalho e outros estudos em túnel e com dinamômetro.....	57
Tabela 5.4: Concentrações médias médias internas e externas dos COVs (µg m ⁻³) medidas no TJQ em 23 e 24 de março de 2004.....	58
Tabela 5.5: Concentrações médias internas e externas dos COVs (µg m ⁻³) medidas no TMM em 05 e 06 de maio de 2004.....	60
Tabela 5.6: Fatores de emissão médios dos COVs, analisados no TMM, para as amostras do período da manhã (8–12h) e da tarde (12–18h) em 5 e 6 de maio (em mg kg ⁻¹) e a média do período (em mg km ⁻¹).....	62
Tabela 5.7: Comparação entre estudos em túnel das percentagens dos COVs emitidos em relação ao fator de emissão de CO.....	65
Tabela 5.8: Estimativa da emissão das fontes móveis na RMSP em 2000 e 2004.....	71
Tabela 5.9: Nome, código e número de carbonos das espécies químicas explícitas e agrupadas, utilizadas para representar as emissões dos COVs no presente estudo.....	75
Tabela 5.10: Frações relativas dos COVs (em mol por 100 g de COVs emitido) nas classes do modelo CIT, utilizadas para representar a composição da emissão pela exaustão veicular.....	76
Tabela 5.11: Método de medição dos poluentes nas estações de monitoramento da CETESB.....	80
Tabela 5.12: Nome das estações e seus respectivos códigos.....	82
Tabela 5.13: Agrupamento das estações para os poluentes O ₃ , CO e NO _x	88
Tabela 5.14: Parâmetros de entrada para o modelo TUV, utilizados no presente estudo.....	89
Tabela 5.15: Condições iniciais utilizadas no modelo MCM.....	90
Tabela 5.16: Condições utilizadas nas simulações com o RAMS.....	93

Tabela 5.17: Parâmetros referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 22 a 24 de agosto de 2000.....	98
Tabela 5.18: Parâmetros referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 13 a 15 de março de 2000.	98
Tabela 5.19: Parâmetros estatísticos referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 06 a 10 de setembro de 2004.....	99
Tabela 5.20: Locais de medição e as respectivas variáveis medidas.	100
Tabela 6.1: Fatores de ajuste das espécies emitidas para cada dia simulado.	107
Tabela 6.2: Comparação das razões médias dos poluentes observadas e utilizadas nas simulações antes e depois dos ajustes nas emissões.	108
Tabela 6.3: Identificação das espécies emitidas nas simulações com o CIT e os seus respectivos valores das escalas de reatividade MIR e MOIR (gO_3/gCOV) elaborada por Carter (2003).	113
Tabela 6.4: Especificações da gasolina em alguns países.	115
Tabela 6.5: Proposta da Agência Nacional do Petróleo (ANP) para algumas características da futura gasolina brasileira.	116
Tabela 7.1: Parâmetros estatísticos referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 22 a 24 de agosto de 2000.	122
Tabela 7.2: Parâmetros estatísticos referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 13 a 15 de março de 2000.....	124
Tabela 7.3: Parâmetros estatísticos referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 06 a 10 de setembro de 2004.	129
Tabela 7.4: Médias das escalas de reatividade absoluta MIR_{3D_i} e $POIR_{3D_i}$ ($\text{ppmO}_3/\text{gCOV}$) e relativa $RIR_{MIR_{3D_i}}$ e $RIR_{POIR_{3D_i}}$ (gO_3/gCOV), calculadas no local de ocorrência do pico de ozônio, para o períodos de 22 a 24 de agosto e 13 a 15 de março de 2000.	131
Tabela 7.5: Valores de reatividade relativa média $RIR_{MIR_{3D_i}}$ e $RIR_{POIR_{3D_i}}$ (gO_3/gCOV) no local do pico de ozônio e em todo o domínio computacional para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.	133
Tabela 7.6: Valores percentuais de redução das concentrações média e no pico de ozônio para os cinco cenários em relação ao CB.....	151

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo
CB – Cenário caso base
CBCT – Estação de qualidade do ar Cubatão-Centro
CCES – Estação de qualidade do ar Cerqueira César
CENT – Estação de qualidade do ar Centro
CET – Companhia de Engenharia de Tráfego
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG/DIC – Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama
CG/EM – Cromatografia Gasosa com Detector por Espectrometria de Massas
CIT – *California Institute of Technology* (modelo fotoquímico deste Instituto)
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLP – Altura da camada de mistura
CONG – Estação de qualidade do ar Congonhas
COVs – Compostos Orgânicos Voláteis
CPTEC – Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
DDM – *Direct Decoupled Method*
DIAD – Estação de qualidade do ar Diadema
DNPH – 2,4-dinitrofenilhidrazina
E10 – Gasolina com a adição de 10% em volume de etanol
E15 – Gasolina com a adição de 15% em volume de etanol
EEA – *European Environment Agency* (Agência do Ambiente Européia)
EKMA – *Empirical Kinetics Modeling Approach*
EPA – *U.S. Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
GOES – *Geostationary Operational Environmental Satellite*
HC – Hidrocarbonetos totais
HCNM – Hidrocarbonetos menos o metano
HOFL – Estação de qualidade do ar Horto Florestal
IAG – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo
IAG-AF – Antigo campus da USP na Água Funda, onde está localizada a estação meteorológica do IAG e é o atual Parque Estadual das Fontes do Ipiranga
IBIR – Estação de qualidade do ar Ibirapuera
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LAPA – Estação de qualidade do ar Lapa
LAPAt – Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos, grupo de pesquisa do IAG/USP
MAUA – Estação de qualidade do ar Mauá
MCM – *Master Chemical Mechanism*, modelo químico de uma célula
ME – Erro médio
MIR – Máximo Incremento de Reatividade, escala de reatividade obtido com modelo de uma célula
 MIR_{3D} – Máximo incremento de reatividade tridimensional, escala de reatividade tridimensional obtido com modelos de qualidade do ar
MNB – Viés médio normalizado
MNGE – Erro bruto médio normalizado
MOOC – Estação de qualidade do ar Mooca

MOIR – Incremento de reatividade na máxima de ozônio
MP – Material Particulado
MP₁₀ – Material particulado inalável com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm
MSE – Erro médio quadrático.
MTBE – Metil Terc-Butil Éter
NCAR – *National Center for Atmospheric Research*
NCEP – *National Centers for Environmental Prediction*
NSHA – Estação de qualidade do ar Nossa Senhora do Ó
OSAS – Estação de qualidade do ar Osasco
PINH – Estação de qualidade do ar Pinheiros
POIR_{3D_t} – Incremento de reatividade tridimensional no pico de ozônio
PQDP – Estação de qualidade do ar Parque D. Pedro II
PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RAMS – *Regional Atmospheric Modeling System*
RIR_{3D} – Incremento de reatividade relativo tridimensional
RMSE – Raiz quadrada do erro médio quadrático
RMSE_{UB} – Raiz quadrada do erro médio quadrático UB, definido por Pielke (2002)
RMSP – Região Metropolitana de São Paulo
SACT – Estação de qualidade do ar Santo André-Capuava
SAMO – Estação de qualidade do ar Santo Amaro
SANT – Estação de qualidade do ar Santana
SAPRC – *Statewide Air Pollution Research Center*
SCSU – Estação de qualidade do ar São Caetano do Sul
SJCA – Estação de qualidade do ar São José dos Campos
SMPT – Estação de qualidade do ar São Miguel Paulista
SODAR – *SOund Detection And Ranging*
SORO – Estação de qualidade do ar Sorocaba
TBSE – Estação de qualidade do ar Taboão da Serra
TEB – *Town Energy Budget*
TJQ – Túnel Jânio Quadros
TMM – Túnel Maria Maluf
TSM – Temperatura da superfície do mar
TUV – *Tropospheric Ultraviolet and Visible*
UR – Umidade relativa
USGS – *United States Geological Survey*
USP – Universidade de São Paulo
UTC – *Universal Time Coordinated*
UTM – *Universal Transverse Mercator*

1. INTRODUÇÃO

O ozônio (O_3) é um gás oxidante, presente na troposfera ao nível traço, sendo formado por reações fotoquímicas na atmosfera. Na estratosfera é um dos gases-traço mais importantes, sendo formado a aproximadamente 30 km de altitude quando a radiação solar (comprimento de onda menor que 242 nm) dissocia a molécula de oxigênio (O_2), mantendo-se em concentrações da ordem de 10 ppmv. O ozônio estratosférico tem a função benéfica de filtrar os raios ultravioletas do sol que chegam à superfície terrestre e que são prejudiciais à saúde humana e ao ecossistema. O mesmo ozônio presente na estratosfera também é encontrado naturalmente na troposfera em baixas concentrações (10-20 ppbv), quando em equilíbrio com seus precursores. No entanto, a influência das atividades antrópicas vem alterando consideravelmente esse equilíbrio e também os níveis globais de concentração de fundo. O ozônio, por seu caráter oxidante quando na troposfera, exerce diversos efeitos nocivos à saúde humana e ao ecossistema terrestre. Além disso, há suspeitas de que o aumento do ozônio troposférico pode ter um significativo impacto na qualidade do ar e nas mudanças climáticas, uma vez que é um dos gases do efeito estufa (IPCC, 2001).

Observações realizadas em sítios de superfície na Europa sugerem que o ozônio troposférico tem mais do que dobrado durante o último século. Medidas mais recentes sugerem uma pequena mudança nas últimas décadas dos níveis de ozônio. No entanto, não existem observações suficientes para a avaliação de mudanças do ozônio do passado até o presente (Brasseur et al., 2003; Vingarzan, 2004).

Os níveis de ozônio na troposfera dependem das concentrações de compostos orgânicos voláteis (COVs¹), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio ($NO_x=NO + NO_2$) e da intensidade da radiação solar, de acordo com uma relação não linear. A condição

¹ Refere-se a todos os compostos orgânicos que estão presentes na atmosfera que contém carbono e reage fotoquimicamente na atmosfera, excluindo carbono elementar, monóxido e dióxido de carbono. Existem outras nomenclaturas com pequenas variações dos constituintes como: HCNM – hidrocarbonetos menos o metano e que contém carbono e hidrogênio; HC – a denominação “hidrocarbonetos totais” inclui todos os outros atribuídos como HCNM mais o metano. Outra nomenclatura ainda usada é OR – orgânicos reativos, compostos orgânicos voláteis considerados reativos, assim o metano, não é incluído. Em síntese a grandeza medida é similar e para efeito de uniformização da nomenclatura, optou-se por utilizar COVs para denotar também os HCNM e OR.

meteorológica também é um fator importante na regulação dos níveis de ozônio em uma dada região.

Altas concentrações de ozônio são freqüentemente observadas em centros urbanos e seus arredores em diversos lugares do mundo, embora políticas governamentais de regulação venham sendo estabelecidas em muitos países para redução das emissões dos seus precursores. Devido às conseqüências à saúde humana e ao ambiente, o aumento nos níveis de ozônio em grande escala é um dos problemas ambientais cruciais a ser resolvido (Guicherit e Roemer, 2000).

Em muitas áreas da China, por exemplo, tem sido observada uma tendência de aumento das concentrações de ozônio, tornando este poluente o mais sério problema de poluição do ar na região e sendo comumente observadas concentrações da ordem de 200 ppbv, principalmente no verão e outono (Chang et al., 2005). Em Taiwan, segundo Chou et al. (2006), a média anual da máxima diária de 1 hora aumentou cerca de 26% no período de 1994 a 2003, apesar do controle das emissões que reduziu os níveis dos precursores de ozônio. O aumento do ozônio foi atribuído, neste estudo, a duas causas principais. A primeira, ao decréscimo do consumo de O_3 pelo NO (óxido de nitrogênio). A segunda, à taxa de produção total de oxidantes, $O_3 + NO_2$, (dióxido de nitrogênio) que foi reduzida, quando ambas as emissões de NO_x e COVs diminuíram. Em termos das variações sazonais das concentrações de ozônio sobre o leste da Ásia, incluindo o Japão, observou-se que são fortemente controladas por dois fatores meteorológicos: o fluxo de ar em uma escala regional e a radiação solar (Yamaji et al., 2006).

De acordo com o relatório da *European Environment Agency* (EEA, Agência do Ambiente Européia), no continente europeu o cenário atual (ano base 2005) é de ocorrência de altos níveis de ozônio com registros de ultrapassagens do padrão ($180 \mu g m^{-3}$) de qualidade do ar em várias localidades, principalmente no sul da Europa (EEA, 2006). A freqüência dessas ultrapassagens em 2005 foi comparada à de anos anteriores, mas o pico de concentração não foi maior que o recorde registrado em 2003. A maior concentração de ozônio registrada em 2005 (no verão) foi de $361 \mu g m^{-3}$ em Portugal, sendo que concentrações horárias elevadas entre 300 e $360 \mu g m^{-3}$ também foram registradas na França, Grécia, Itália, Romênia e Espanha e com ampla violação do padrão de qualidade do ar para ozônio de proteção à saúde humana ($120 \mu g m^{-3}$, de acordo com a Organização Mundial da Saúde). O relatório menciona ainda que, embora as emissões dos precursores de ozônio tenham

apresentado redução na última década, a poluição do ar por ozônio não tem diminuído correspondentemente.

Nos Estados Unidos (EUA) a tendência observada em relação às concentrações de ozônio é que esta tem mostrado sinais de diminuição. De acordo o relatório (EPA, 2005), preparado pela *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), a percentagem de decréscimo na média da segunda máxima horária anual, no período de 1980 a 2005, foi de 28% e, no período de 1990 a 2005, de 12%. Uma acentuada queda dos níveis de ozônio foi observada nos EUA entre a década de 80 e a de 90, como resultado do controle das emissões de NO_x e COVs. No entanto, a partir da década de 90 o decréscimo tem sido menos acentuado (Lin et al., 2001; EPA, 2005). Em Houston, por exemplo, durante os anos de 1997-2004, os níveis de ozônio excederam entre 9 e 21 dias o novo padrão de qualidade do ar (0,08 ppmv, média de 8 horas) entre janeiro e junho. Em 2005, até a metade do ano, foram registrados 28 dias com ultrapassagens do padrão, sendo, portanto, de acordo com o relatório, o ano onde a exposição à poluição foi 50% maior quando comparada com registros de anos anteriores. Apesar da diminuição considerável dos níveis de ozônio quando comparados com os da década de 80, freqüentes violações do padrão de qualidade do ar ainda têm sido registradas em grandes centros urbanos, como por exemplo, Los Angeles (GHASP, <http://www.ghasp.org/ghasp-reports>).

1.1. O problema do ozônio na RMSP

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é um exemplo de grande centro urbano que apresenta problemas de poluição, em especial do ar. O ozônio troposférico, que é o poluente em foco neste trabalho, freqüentemente ultrapassa o padrão horário de qualidade do ar de $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (82 ppbv) na RMSP, sendo considerado o poluente com situação mais desfavorável em termos de ultrapassagens do padrão. O problema da poluição na RMSP está associado à grande emissão devido à atividade veicular. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), a atividade veicular é responsável por mais de 90% das emissões gasosas de CO, NO_x e COVs. Além disso, apresenta significativa contribuição nas emissões de SO_2 (dióxido de enxofre) e PM_{10} (particulado inalável com diâmetro aerodinâmico menor que $10 \mu\text{m}$).

Em 2000 o número de dias em que o ozônio ultrapassou o padrão de qualidade do ar representou 17,8% dos dias do ano. Em vários desses dias houve ultrapassagem do nível de atenção de $200 \mu\text{g m}^{-3}$, de acordo com o critério adotado pela CETESB. Mais atualmente, em

2004 o quadro não foi diferente sendo detectado que em cerca de 60 dias do ano o ozônio esteve acima do padrão de qualidade do ar na RMSP. Ressalta-se que as ultrapassagens também são comuns em finais de semana em dias em que há uma diminuição considerável da frota circulante (CETESB, 2001; CETESB, 2005). Silva Júnior et al. (2006) realizaram um estudo investigativo sobre o efeito do final de semana sobre o ozônio na RMSP, utilizando as concentrações dos poluentes observadas nas estações de qualidade do ar Ibirapuera e Pinheiros. Os resultados do trabalho indicaram que na estação Pinheiros, devido à proximidade com a fonte emissora veicular (Marginal do Rio Pinheiros) de NO_x , o ozônio produzido é rapidamente consumido em razão da alta concentração de NO durante a semana. Por outro lado, com o decréscimo da concentração de NO_x em finais de semana, em razão da diminuição da circulação de veículos e de uma atmosfera mais limpa, um aumento da taxa de fotólise do NO_2 pode ocorrer e conseqüentemente um aumento do ozônio é observado. A diminuição das concentrações de NO_x na RMSP torna a relação entre COVs/NO_x mais favorável à formação do ozônio. Resultado similar foi obtido por Azevedo (2003) que testou a hipótese de que a concentração de ozônio na RMSP é uma função do ritmo semanal da atividade urbana e concluiu que a concentração de ozônio troposférico em superfície depende essencialmente do número de veículos em circulação. Esses fatores resultam em aumento da concentração de quase todos os outros poluentes, com exceção do ozônio, que apresenta um comportamento inverso nas condições ambientais da RMSP. Diversos estudos recentes têm avaliado as causas do chamado “efeito do fim de semana” buscando encontrar estratégias eficazes para o controle do ozônio (Marr e Harley, 2002; Chinkin et al., 2003).

A discussão em torno do ozônio na RMSP está centrada na questão do estabelecimento de políticas públicas para que esse poluente possa ser efetivamente controlado. A necessidade em diminuir os níveis de ozônio está diretamente relacionada aos efeitos deletérios à saúde e a vegetação (Taylor Jr., 2001; Bates, 2005). Dentre os efeitos à saúde humana podem ser citados a irritação nos olhos e vias respiratórias e a diminuição da capacidade pulmonar. Em relação aos efeitos à vegetação, vários estudos têm mostrado que o ozônio inibe o crescimento das plantas e reduz a produtividade, causando impacto econômico considerável sobre diversas culturas, principalmente as de soja, feijão, trigo e algodão. A longo prazo pode também interferir em florestas e no ecossistema.

Diversos estudos têm identificado a relação entre poluição do ar e saúde em grandes centros urbanos (Bell et al., 2006). Para a mega cidade da RMSP, altos níveis de poluição têm sido associados a problemas de saúde, incluindo o baixo peso no nascimento de crianças, aumento de admissões e visitas a hospitais, problemas cardiovasculares e outros (Lin et al.,

1999; Braga et al., 2001; Martins et al., 2002). Um trabalho importante foi realizado por Saldiva et al. (1994) para a RMSP, que descreveram uma associação entre a poluição e a mortalidade infantil por causas respiratórias, sendo que em dias mais poluídos essas mortes aumentavam em torno de 20%. Outro estudo, feito em seguida, mostrou esse mesmo efeito entre idosos (Saldiva et al., 1995).

Além disso, outra questão pertinente e que requer estudos e também torna mais iminente a necessidade de políticas de controle da poluição, está relacionada ao fato de que ainda não se conhecem totalmente quais os efeitos da exposição do ecossistema a longo prazo aos níveis de poluição considerados acima dos aceitáveis.

Alguns estudos reportados na literatura sobre o ozônio na RMSP têm sido realizados para entender os processos envolvendo a formação e dispersão dos oxidantes fotoquímicos. Dentre eles vários têm sido realizados pela CETESB. No estudo realizado por Muramoto et al. (2003), por exemplo, o foco foi à busca pela melhor compreensão dos processos da formação e da dispersão do ozônio na RMSP para dar suporte aos programas de regulamentação e de sua previsão. O estudo tomou como base as concentrações dos poluentes e variáveis meteorológicas medidas em oito estações da rede de monitoramento da CETESB no período de 1997 a 2001. As conclusões do estudo foram que em termos da distribuição temporal do ozônio, os episódios de concentração elevada ocorrem de agosto a março sendo que a maior frequência não ocorre no verão, provavelmente devido ao aumento da nebulosidade na RMSP nessa estação. Da análise das concentrações foi observada que a ocorrência de ultrapassagens do padrão de ozônio acontece em geral em dias com radiação solar acima de 600 W m^{-2} .

Diversos outros trabalhos relacionados ao entendimento da formação do ozônio na RMSP têm sido publicados. Andrade et al. (2004) estudaram o papel das emissões de NO_x na RMSP demonstrando que havia uma grande incerteza no inventário de emissões da RMSP, tanto espacialmente como temporalmente. Vivanco e Andrade (2006) verificaram o inventário oficial da RMSP para os precursores do ozônio através da comparação das razões de COVs/CO e NO_x/CO do inventário e das observações realizadas nas estações da CETESB. Os resultados indicaram que as fontes móveis possuem uma relevante contribuição para as emissões antrópicas na RMSP e que as fontes estacionárias possuem um pequeno impacto na emissão dos gases e sugere ainda que as emissões de NO_x e COVs pelos veículos são aproximadamente 0,5 e 1,2 vezes, respectivamente, as emissões do inventário oficial.

Sánchez-Ccoyllo et al. (2006a) avaliaram o impacto dos precursores do ozônio e das variáveis meteorológicas na formação dos oxidantes fotoquímicos utilizando como ferramenta

o modelo fotoquímico do *Caltech Institute of Technology* (CIT). Os resultados das simulações indicaram que o aumento da altura da camada limite de 1200 m para 2000 m resultou em um decréscimo de 14% do pico de ozônio e de 29% nas concentrações em toda RMSP. Efeito similar foi obtido quando a velocidade do vento foi aumentada. Para a temperatura, no entanto, o aumento de 4 °C resultou em um aumento das concentrações de ozônio tanto na pluma como na RMSP. A avaliação conjunta dos efeitos da diminuição dos COVs juntamente com a variação das variáveis meteorológicas indicou que a combinação do aumento da velocidade do vento e da redução dos COVs resultou na maior redução das concentrações de ozônio.

A inclusão de um módulo químico simplificado para ser utilizado operacionalmente no modelo meteorológico *Regional Atmospheric Modeling System* (RAMS) foi realizada e validada por Freitas et al. (2005) para a RMSP e consiste em um esforço na melhoria do tratamento dos processos, pois resolve a química e a meteorologia simultaneamente.

Outra metodologia de estudo que tem sido utilizada para a previsão e análise do comportamento da concentração de ozônio na RMSP, consiste na aplicação de técnicas de redes neurais artificiais para a previsão de ozônio. No trabalho de Guardani et al. (2003) através da aplicação de análises estatísticas multivariadas, foi realizada a caracterização das regiões da RMSP em termos das concentrações de ozônio observadas nas estações da rede de monitoramento da CETESB. As constatações do estudo foram que as estações próximas a áreas com alto tráfego tendem a detectar menores concentrações de ozônio em comparação as estações localizadas em áreas com pouco tráfego. A estação Ibirapuera foi identificada como sendo representativa dos níveis de ozônio na RMSP, em acordo ao que mostrou o relatório sobre o comportamento do ozônio na RMSP preparado pela CETESB (CETESB, 2000).

Em um outro estudo conduzido na RMSP foi verificado que as altas concentrações de ozônio são detectadas no período da tarde entre 13 e 16h e que este padrão é consequência de dois processos: do perfil regular de emissão dos precursores de ozônio e das condições meteorológicas. Os dias com altas concentrações de ozônio ocorreram em situação de baixa velocidade do vento com direção predominante de sudeste de manhã ou de sul à tarde. Em dias com menores concentrações de ozônio os ventos foram predominantemente de sudeste de manhã, mas com grande variação do padrão à tarde, associados a ventos de oeste e nordeste (Guardani e Nascimento, 2004). Diferentes aproximações para correlação dos níveis de ozônio com os seus precursores e variáveis meteorológicas foram testadas usando modelos de redes neurais (Guardani et al., 1999).

A seguir é apresentado um breve histórico da poluição na RMSP e em seguida são discutidas as condições de formação e transporte do ozônio troposférico.

1.2. Breve histórico da poluição na RMSP

Após a 2ª. Guerra Mundial a RMSP entrou em uma época de grande e rápido crescimento, com a instalação de indústrias de grande porte na região, porém sem a preocupação com o controle das emissões de poluentes atmosféricos. Registros em jornais da década de 60 e especialmente de 70, relatam a ocorrência de episódios agudos de poluição do ar causando mal-estar na população devido aos fortes odores decorrentes do excesso de poluentes lançados pelas indústrias na atmosfera. De acordo com o histórico relatado pela CETESB (http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_historico.asp) o monitoramento da qualidade do ar, com a avaliação das concentrações de poluentes no Estado de São Paulo, foi iniciado na RMSP em 1972, com a instalação de 14 estações para medição diária dos níveis de SO₂ e fumaça preta. A partir de 1981 deu-se o início do monitoramento automático, como é atualmente realizado, e a instalação de novas estações, com medidas de SO₂, MP₁₀, O₃, NO_x, CO e os HCNM (hidrocarbonetos menos o metano, neste trabalho chamado de COVs), além dos parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar.

Em 1996 a CETESB realizou uma avaliação dos 14 anos de medidas (1981 a 1994) e os resultados mostraram que as concentrações das variáveis partículas inaláveis, fumaça e monóxido de carbono apresentavam crescimento no período do inverno. Quanto ao ozônio, ao contrário dos outros parâmetros, os valores mais altos de concentração ocorriam na primavera e verão. Quanto às tendências anuais, verificou-se um aumento significativo do número de ultrapassagens do padrão diário relativo às partículas inaláveis e que as concentrações de partículas e fumaça, durante o inverno, têm um peso expressivo nas médias das concentrações. No que diz respeito à ultrapassagem dos níveis críticos para o monóxido de carbono verificou-se que o início da ultrapassagem (média de 8 horas), ocorria geralmente após as 18 horas, com frequências maiores entre 21 e 3 horas e com duração dos episódios entre 2 e 3 horas, na maioria das vezes (CETESB, 1996). Fazendo uma breve avaliação dos dados das concentrações dos poluentes medidos desde o início do monitoramento até o presente temos o seguinte cenário evolutivo dos níveis de poluição na RMSP.

As concentrações médias anuais de SO₂ na década de 70 (tomando como base as medidas da rede manual da CETESB) eram da ordem de 120 µg m⁻³, atingindo um máximo

no ano de 1979 de $140 \mu\text{g m}^{-3}$. A partir da década de 80, no entanto, observa-se uma constante queda ano a ano, chegando ao patamar de cerca de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ em meados da década de 80 (médias anuais). A Figura 1.1 abaixo, obtida do relatório da CETESB (2004), ilustra a evolução das médias anuais da concentração de SO_2 de 1984 até 2003. Atualmente, os níveis de SO_2 estão aproximadamente constantes oscilando entre 10 e $20 \mu\text{g m}^{-3}$ não sendo observadas ultrapassagens do padrão anual ($80 \mu\text{g m}^{-3}$).

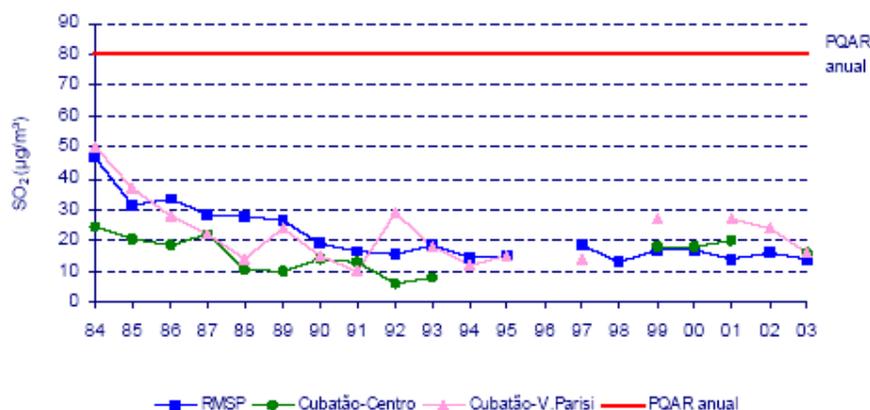


Figura 1.1: Evolução das concentrações médias anuais de SO_2 na RMSP e Cubatão (CETESB, 2004). A linha em vermelho indica o padrão anual de qualidade do ar para esse poluente.

Comportamento similar à evolução das concentrações do SO_2 é observado para o CO na RMSP, porém a maior tendência de queda foi observada a partir da década de 90. O decréscimo na concentração de CO é resultado provavelmente do maior controle das emissões veiculares com a implantação do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) e também devido à evolução tecnológica com o início da produção de veículos com injeção eletrônica e catalisadores. Os níveis de CO caíram do patamar de 8 ppmv (máximas anuais das médias móveis de 8 horas) na década de 80 e início de 90 para cerca de 2 ppmv atualmente.

No caso do ozônio, que é o poluente em foco neste estudo foi observado um aumento das médias anuais das máximas horárias diárias de ozônio entre 1984 e 1985, saindo do patamar de $70 \mu\text{g m}^{-3}$ e indo para $90 \mu\text{g m}^{-3}$, permanecendo mais ou menos constante até 1990. A partir de 1990 observou-se um decréscimo, mas em 1993 voltou a apresentar uma tendência de aumento. A partir de 1998 observou-se o retorno das médias das máximas horárias para o patamar de $90 \mu\text{g m}^{-3}$ permanecendo constante com algumas oscilações e a partir de 2002 voltando a apresentar uma leve tendência de queda. Em 2005 a média das

máximas horárias diárias registrada foi de aproximadamente $80 \mu\text{g m}^{-3}$. O que se observa é que houve vários períodos com tendência de queda e aumento, mas sem a redução efetiva das concentrações. A Figura 1.2 mostra a evolução ao longo dos anos (de 1984 a 2005) das médias das máximas diárias das concentrações de ozônio observadas nas estações de monitoramento da CETESB, localizadas na RMSP e em Cubatão.

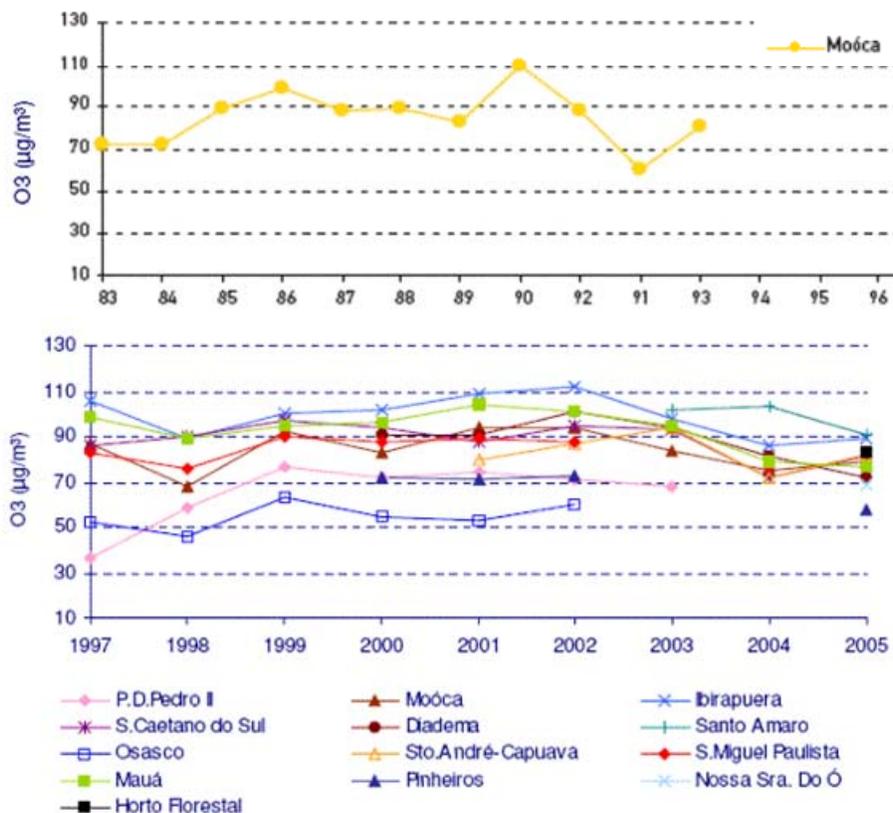


Figura 1.2: Evolução das concentrações médias das máximas horárias diárias de ozônio (média de 1 hora) nas estações de monitoramento da CETESB (CETESB, 2006).

Da Figura 1.2 observa-se que as médias das concentrações máximas diárias de ozônio ao longo dos anos não diminuíram e provavelmente as médias anuais das concentrações horárias de ozônio aumentaram, pois a concentração de fundo de forma geral tem aumentado no mundo.

As estações Ibirapuera, Santo Amaro e Mauá são, em geral, as que apresentam as maiores concentrações de ozônio, certamente em razão de serem estações mais distantes relativamente da fonte de emissão quando comparadas com estações como Parque D. Pedro II e Osasco. A maior proximidade da fonte reduz os níveis de ozônio, pois este é rapidamente consumido pelo NO que é emitido diretamente pelas fontes móveis, em especial a queima de diesel. Em termos sazonais as maiores concentrações de ozônio na RMSP ocorrem em geral

na primavera e verão devido à maior incidência de radiação, fator este fundamental no processo de formação de ozônio. A Figura 1.3 abaixo mostra o número de dias com ultrapassagens do padrão de qualidade do ar de ozônio em cada mês na RMSP (CETESB, 2006).

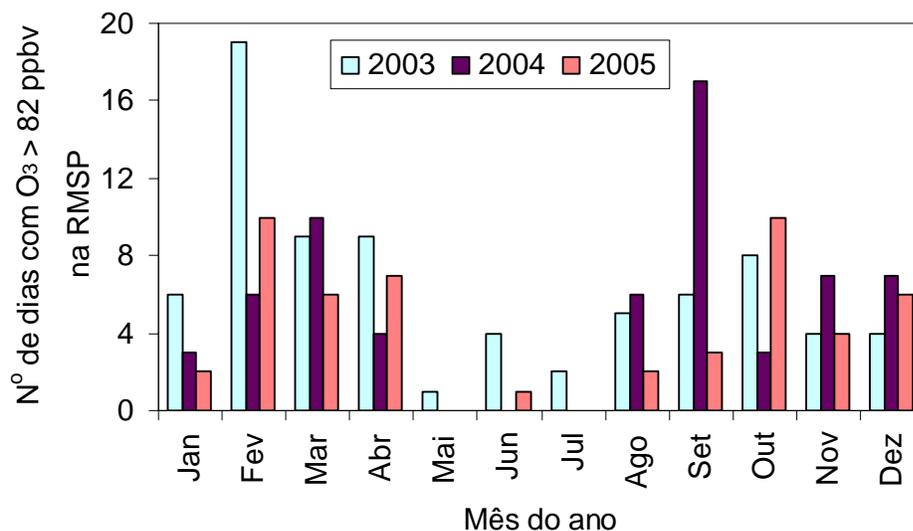


Figura 1.3: Número de dias que as concentrações horárias de ozônio ultrapassaram o padrão de qualidade do ar na RMSP.

Em termos dos precursores de ozônio na RMSP não se pode inferir muito a respeito devido à reduzida quantidade de dados de COVs disponível. No entanto, há indicativos de redução das emissões dos precursores, principalmente de NO_x . A Figura 1.4 mostra a evolução das médias anuais e a média das máximas concentrações de NO_x e COVs nos últimos 10 anos nas estações Parque D. Pedro II (PQDP) e São Caetano do Sul (SCSU), localizadas no centro e à sudeste da região central da cidade de São Paulo, respectivamente.

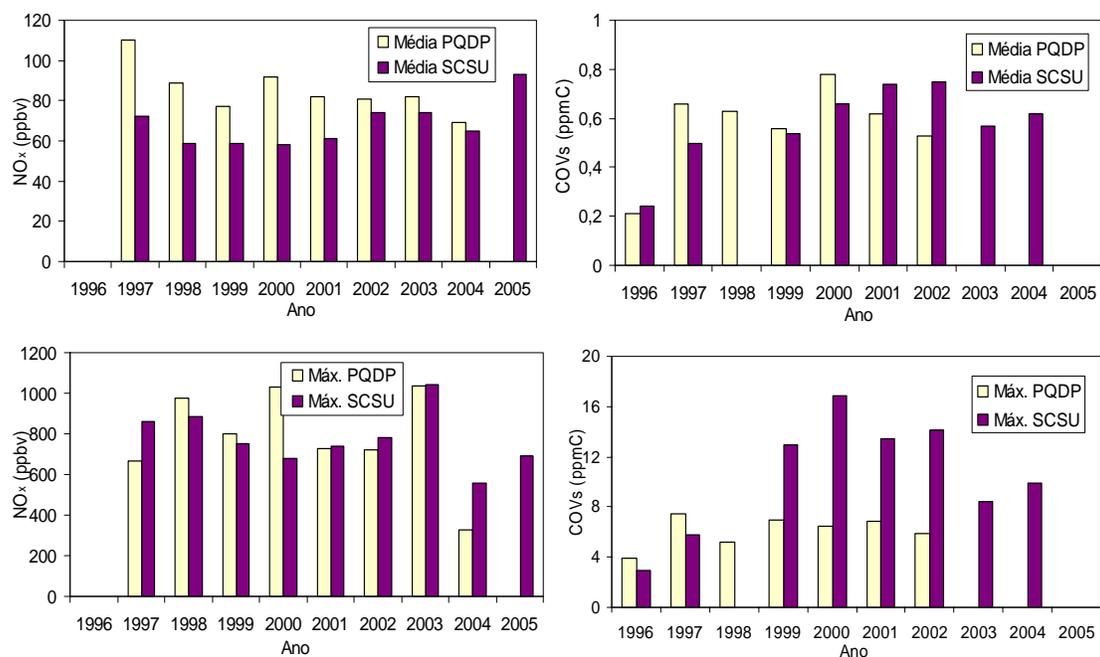


Figura 1.4: Evolução das médias anuais (parte superior da figura) e a média das máximas horárias diárias (parte inferior das figuras) das concentrações de NO_x e COVs nas estações Parque D. Pedro II (PQDP) e São Caetano do Sul (SCSU).

Da Figura 1.4 pode-se observar de forma clara a ocorrência de um aumento das concentrações de COVs, identificado nos valores máximos das médias horárias na estação SCSU entre 1999 e 2002 e ao mesmo tempo uma leve diminuição das máximas de NO_x na mesma estação. Na estação PQDP não há indicativos claros de redução em ambas as concentrações de NO_x e COVs. Esse comportamento observado em ambas as estações pode afetar as concentrações de ozônio e reflete a particularidade de cada estação quanto às fontes emissoras. Na Figura 1.5 é apresentada a média das máximas diárias de 1 hora de ozônio e o número de ultrapassagens de padrão nas estações de monitoramento PQDP, SCSU e Ibirapuera (IBIR) nos últimos 10 anos.

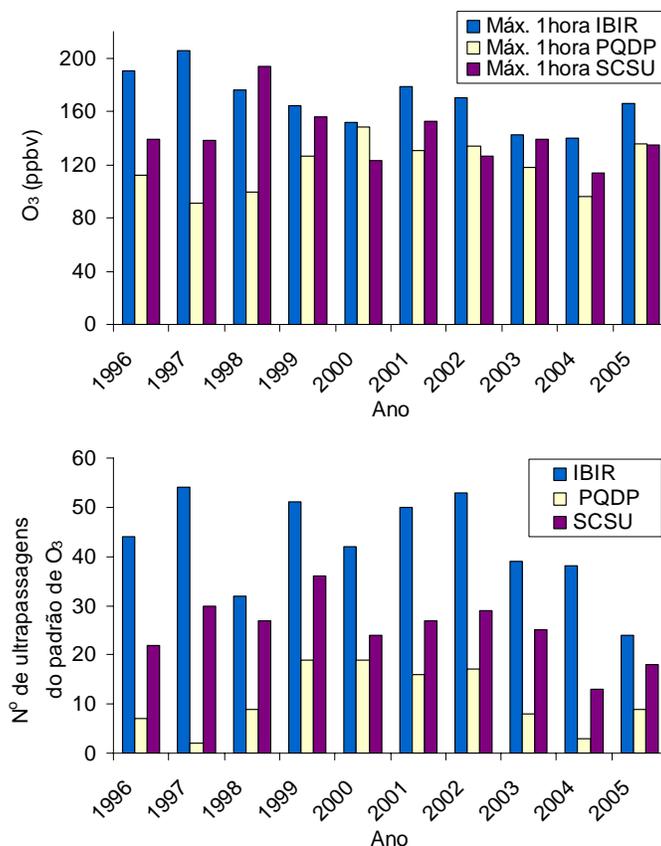


Figura 1.5: Evolução das médias das concentrações máximas diárias de 1 hora de ozônio e o número de ultrapassagens de padrão nas estações Ibirapuera (IBIR), Parque D. Pedro II (PQDP) e São Caetano do Sul (SCSU).

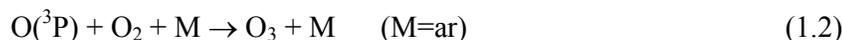
Com base nas figuras que mostram a evolução das concentrações dos poluentes SO₂, CO e O₃ ao longo dos anos, pode-se concluir que houve reduções significativas das concentrações de SO₂ e CO em razão do maior controle nas emissões, porém o ozônio parece não responder da mesma forma ao controle realizado. Não há indicativo claro de redução das concentrações e as variações observadas parecem estar associadas às oscilações das condições meteorológicas.

1.3. Formação e transporte do ozônio na troposfera

A elucidação do complexo ciclo que leva à formação do ozônio na troposfera tem sido um dos maiores desafios para os químicos ambientais desde o conhecido episódio de *smog* fotoquímico de 1956 em Los Angeles (Haagen-Smit e Fox, 1956). Alguns aspectos ainda são obscuros, principalmente os relacionados às reações envolvendo os óxidos de nitrogênio.

Entretanto, um cenário geral é claro – a formação do ozônio e outros oxidantes fotoquímicos ocorre através de uma seqüência de reações tendo o radical hidroxila (OH) como principal condutor do processo durante o dia e o radical nitrato (NO₃) durante a noite.

O ozônio é formado fotoquimicamente através da fotólise do NO₂ que tem como fonte a rápida conversão do NO em NO₂, o qual é emitido nos processos de queima.

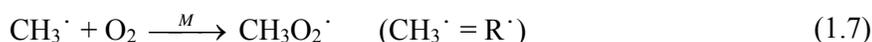


O O₃, por sua vez reage rapidamente com NO e o ciclo de formação do ozônio ilustrado pelas reações (1.1), (1.2) e (1.3) resultam no equilíbrio entre NO, NO₂ e O₃ com baixa formação de O₃ quando em ausência dos COVs.

Em presença de COVs, que tem como principais fontes de emissão (em termos globais) a vegetação de florestas e os processos envolvendo a produção, armazenamento, transporte e queima de combustíveis fósseis, as reações de degradação são, em geral, iniciadas pela reação com o radical hidroxila e levam à formação de radicais intermediários alcóxi (RO₂) e hidroperóxido (HO₂). O radical OH[·] é o principal agente de oxidação dos COVs durante o dia e está naturalmente presente na atmosfera sendo a sua principal via de formação a reação de fotólise do ozônio, com a participação do vapor d' água.



Desta forma o processo de oxidação dos COVs, neste caso exemplificado pelo metano (CH₄), é dado pelas reações:



Estes radicais (RO₂[·] e HO₂[·]) por sua vez, reagem com NO, convertendo NO a NO₂



resultando em uma alta produção de ozônio. O ozônio formado também é consumido neste caso pela reação com o NO (1.3), mas em razão do grande aumento da conversão do NO para

NO₂ há alta formação de ozônio quando a taxa de fotólise do NO₂ atinge o máximo (Jenkin e Clemitshaw, 2000; Atkinson, 2000).

Os radicais intermediários produzidos nas reações de oxidação dos COVs não reagem somente convertendo NO a NO₂, mas também consumindo ozônio, quando em baixa quantidade de NO como mostram as reações:



Desta forma, o balanço líquido do ozônio formado é resultado da competição entre as reações abaixo:



Esse balanço pode ser ilustrado pela relação OH[·]-NO_x como mostra a Figura 1.6.

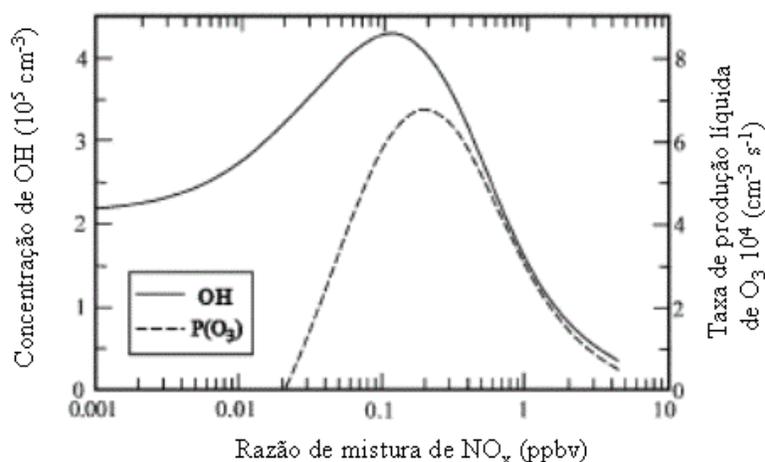


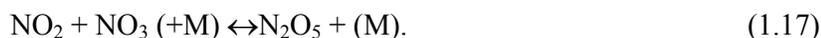
Figura 1.6: Taxa de produção líquida de ozônio (P(O₃)) e concentrações de OH[·] calculadas em função da razão de mistura de NO_x (Sadanaga et al., 2003).

Durante a noite, devido à ausência de radiação, o processo fotoquímico de formação de ozônio cessa, mas uma série de outros poluentes secundários são formados e a oxidação dos COVs ocorre preferencialmente com o radical NO₃.

Durante o dia o NO₂ é lentamente convertido em NO₃ pela reação com o ozônio:



E este é rapidamente fotolisado levando a regeneração do NO₂. No entanto, durante a noite este processo não ocorre e o NO₃ é formado, estabelecendo um equilíbrio entre NO₃ e N₂O₅, como mostra a reação:



Ao nascer do dia novamente o radical NO_3 é rapidamente removido através da sua fotólise. À noite a principal fonte de remoção é a conversão a ácido nítrico (HNO_3) na reação com a água:



Além disso, o NO_3 reage com os COVs à noite, principalmente com os alcenos e os compostos orgânicos contendo enxofre, podendo formar diversos produtos.

Conforme mencionado anteriormente, a formação do ozônio depende essencialmente da radiação e das concentrações de COVs e NO_x . Essa relação de dependência COVs/ NO_x não é linear, sendo classicamente representada pelas chamadas isopleias de ozônio, como ilustra a Figura 1.7.

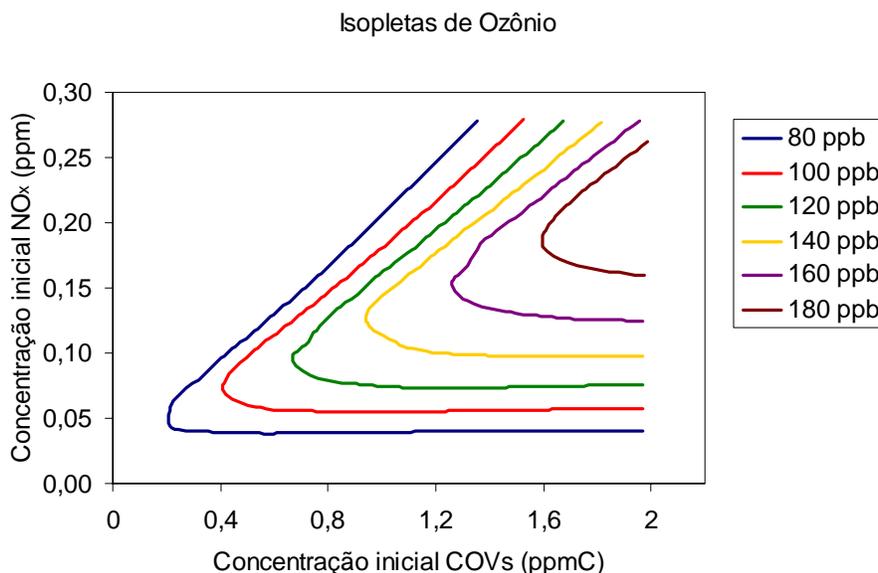


Figura 1.7: Isopleias de ozônio. Exemplo obtido da simulação com um modelo tipo caixa, o *Empirical Kinetics Modeling Approach* (EKMA, EPA-450/4-89-012, 1989).

Da Figura 1.7 observa-se que a formação de ozônio pode ser limitada pelas concentrações de COVs e/ou NO_x presentes na atmosfera. Em locais com relativa abundância de NO_x em relação aos COVs, o ozônio tipicamente irá decrescer mais rapidamente se forem reduzidas as emissões de COVs e neste caso a literatura define a atmosfera como COVs-limitante (razão baixa). Por outro lado, em locais NO_x -limitante (razão alta), ou seja em atmosferas com altas concentrações de COVs em comparação com as de NO_x , a redução de NO_x é mais efetiva no controle de ozônio, porém até um certo limiar, pois caso contrário um

decréscimo nas emissões de NO_x pode causar um aumento no ozônio devido à redução do consumo de O_3 pelo NO e/ou redução da formação de ácido nítrico.

A literatura diverge na definição dos limites dos sistemas e de forma geral sistemas COVs-limitante são aqueles onde a razão COVs/NO_x é menor que 8 (EPA, <http://www.epa.gov>). No entanto, a literatura cita ainda valores de 4 ou 5 como limite (Kley et al., 1999). Razões de 8 a 15, caracterizam locais intermediários onde tanto o controle de COVs quanto NO_x são efetivos na diminuição do O_3 . Locais com razões acima de 15 são considerados NO_x -limitante.

A importância dos COVs não se restringe ao fato deles serem os principais precursores do ozônio. Muitos COVs são conhecidos pelo efeito nocivo que exercem à saúde (por exemplo, benzeno, alguns alcenos e outros.). No entanto além dos efeitos diretos que possuem, os COVs também interferem indiretamente nos poluentes em estado de particulado. Um exemplo é a reação dos COVs aromáticos com o radical OH e/ou nitrato, da qual parte dos produtos são compostos que contribuem para a formação do aerossol orgânico secundário por nucleação e condensação (Na et al., 2002).

O transporte de O_3 e de seus precursores para áreas rurais e urbanas já está bem documentado (EPA, <http://www.epa.gov>). Episódios com altas concentrações de O_3 em áreas urbanas em geral também são acompanhados de elevadas concentrações de O_3 nos arredores. As elevadas concentrações de ozônio são caracterizadas geralmente pela presença em escala sinótica de movimento subsidente do ar da troposfera livre, resultando no desenvolvimento de uma camada de inversão, a ausência de nuvens, altas temperaturas e em velocidades do vento relativamente baixa associados ao fraco gradiente horizontal de pressão em torno de um sistema de alta pressão na superfície. A radiação ultravioleta também tem um papel fundamental nos processos fotoquímicos que conduzem à formação do ozônio.

A RMSP, localizada em um platô e circundada principalmente pela Serra da Mantiqueira, Serra do Mar e ainda relativamente próxima do oceano Atlântico, é influenciada por diversos sistemas de diferentes escalas e que colaboram para a melhor ou pior qualidade do ar na região (Silva Dias e Machado, 1997; Sánchez-Ccoyllo e Andrade, 2002). Dentre eles destacam-se os sistemas pré-frontais, os complexos convectivos de mesoescala, as linhas de instabilidade, sistemas associados à penetração de brisa marítima, sistemas orográficos sobre as Serras da Mantiqueira e do Mar e interações do fluxo atmosférico com a presença da ilha de calor urbana na RMSP. No estudo realizado por Freitas (2003) foi abordada a influência das circulações locais, da ilha de calor urbana, assim como da interação desses efeitos sobre a dispersão dos poluentes na RMSP. Resultados do estudo mostraram que durante eventos

intensos de ilha de calor as concentrações de poluentes são maiores, apesar das baixas correlações encontradas e que a brisa marítima tem papel fundamental na dispersão de poluentes na RMSP. Em um outro trabalho (Sánchez-Ccoyllo et al., 2006b) foi abordado um outro aspecto da relação do transporte com os níveis de poluição, sendo estudada a influência de fontes remotas nas concentrações de PM₁₀, CO e O₃ na RMSP.

O ozônio devido a sua particular característica de formação é altamente influenciado pelas condições de vento, temperatura, radiação e concentração de seus precursores. Em muitas regiões urbanas e também na RMSP os maiores níveis de ozônio são observados relativamente afastados do grande centro urbano.

1.4. Reatividade dos COVs

Além da complexa relação de dependência do ozônio com seus precursores e com a radiação e da influência exercida pelas condições meteorológicas, outro fator importante e que torna o processo de controle de ozônio difícil é a grande quantidade de diferentes COVs que são constantemente emitidos para a atmosfera, cada um reagindo em diferentes taxas e com diferentes mecanismos de reação. Devido a isto, os COVs podem diferir significativamente nos seus efeitos sobre a formação do ozônio. Estas diferenças nos efeitos de formação do ozônio são referidas para o ozônio como “reatividades” dos COVs.

Os diferentes efeitos dos COVs sobre a formação de ozônio eram freqüentemente desconsiderados no passado. Porém, a partir da década de 90, foi reconhecido que estratégias de controle que incentivavam o uso de COVs menos reativos, poderiam levar a reduções na concentração de ozônio. Um exemplo disto seria estimular o uso de combustíveis alternativos para veículos. Porém, implementações práticas de tais estratégias requerem o estabelecimento de alguns meios para quantificar as reatividades dos COVs (Carter, 1994).

O efeito da variação da emissão do COV na formação do ozônio em um particular episódio dependerá, em geral, da magnitude da variação da emissão e se o COV está sendo somado, subtraído ou substituído de uma parte das emissões. Para remover esta dependência Carter (1994) propôs usar o “incremento de reatividade” para quantificar o impacto de determinado COV na formação de ozônio. O incremento de reatividade é definido como sendo a variação na formação de ozônio, causada pela adição arbitrária de pequenas quantidades de um determinado COV dividido pela quantidade do COV adicionado.

O incremento de reatividade tem sido investigado em estudos de modelagem computacional (Carter e Atkinson, 1989; Yang et al., 1995; Wang et al., 2000) e nestes

estudos foram encontrados que os mecanismos de reação dos COVs são importantes e afetam o incremento de reatividade. Alguns compostos podem causar a formação de 10 ou mais moléculas adicionais de ozônio, por átomo de carbono reagido, de maneira direta ou através de seus efeitos nas reações de outros compostos, enquanto que outros compostos também podem causar a redução na formação de ozônio.

Estudos de modelagem predizem que o incremento de reatividade depende significativamente das condições ambientais, particularmente da disponibilidade de NO_x . Ambos, a cinética e o mecanismo de reatividade, também dependem das condições ambientais onde o COV reage. Por exemplo, os níveis de radicais OH^\cdot em um dado ambiente determinam a fração de COV que reagirá (para um composto que reage primeiramente com o radical OH^\cdot). Outro exemplo seriam os níveis de NO_x , que afetam significativamente a eficiência de formação do O_3 (Carter, 2000).

Segundo Carter (1994) existe uma variedade de caminhos para quantificar estas reatividades, mas a mais relevante é a medida dos efeitos dos COVs na formação do ozônio, através da utilização de modelos de qualidade do ar. As reatividades dependem não somente de quão rapidamente o COV reage ou do mecanismo de reação atmosférico, mas também da natureza da atmosfera onde é emitido, incluindo os efeitos de outros poluentes presentes.

Carter (1994) estabeleceu, utilizando um modelo tipo caixa (0-D), várias escalas para quantificar o impacto dos COVs sobre o ozônio. A mais conhecida e utilizada é a escala Máximo Incremento de Reatividade (MIR). No entanto, desde então tem sido um desafio a aplicação de uma escala obtida a partir de um modelo caixa para uma condição real de atmosfera tridimensional. Vários trabalhos têm sido desenvolvidos, principalmente na Califórnia EUA, utilizando modelos tridimensionais para quantificação das reatividades dos COVs (Bergin et al., 1995; Bergin et al., 1998; Khan et al., 1999; Martien et al., 2003; Hakami et al., 2004a; Hakami et al., 2004b). Esses trabalhos têm discutido o grau de incerteza do uso da escala MIR, as limitações na obtenção de escalas de reatividade (0-D e 3-D) e também avaliam a aplicação de técnicas de sensibilidade para o cálculo de reatividades tridimensionais. De acordo com esses trabalhos o uso da escala MIR leva a um número de incertezas sobre a quantificação da reatividade dos compostos. Uma delas é com relação ao limitado detalhamento da física da atmosfera tratada por modelos tipo caixa. É mencionado ainda nestes trabalhos, que incertezas no mecanismo químico utilizado pode ter significativo efeito nos valores de reatividade e que vários compostos orgânicos emitidos em regiões urbanas nunca foram estudados em experimentos controlados de laboratório para a estimativa das suas taxas de reação.

Hakami et al. (2004a) calcularam as reatividades tridimensionais para compostos orgânicos, aplicando uma técnica de sensibilidade com um modelo tridimensional de domínio regional e que cobriu a região central da Califórnia. Neste estudo, foi realizada a comparação entre os resultados obtidos com a técnica de sensibilidade proposta e o método comumente utilizado em estudos anteriores, denominado de força bruta. Os resultados obtidos indicaram que, em geral as reatividades calculadas com a aplicação da técnica de sensibilidade *Direct decoupled Method* (DDM) e de força bruta produzem resultados similares. As maiores limitações do método de força bruta, segundo os autores, estão relacionadas ao custo computacional e à ocorrência de ruídos, quando pequenas perturbações são empregadas, ou à ocorrência de problemas de não-linearidade, quando grandes perturbações são realizadas. Perturbações no intervalo de 10 a 30% mostraram-se adequadas, produzindo respostas estáveis e lineares quando o método de força bruta foi empregado. Os resultados indicaram ainda que a perturbação nas emissões totais antropogênicas ou nas emissões totais de compostos orgânicos, incluindo as emissões biogênicas produziram resultados similares de sensibilidade no evento e região estudada. Em um estudo similar, também realizado por Hakami et al. (2004b) foi examinado o efeito de diferentes condições meteorológicas nas reatividades tridimensionais. Dois períodos diferentes com também dois diferentes cenários de emissão (cenário atual e futuro) foram simulados para a metade da região leste dos EUA. As reatividades tridimensionais calculadas com a técnica de sensibilidade DDM apresentaram distintos valores entre os períodos simulados e também algumas discrepâncias, quando comparados aos da escala de reatividade obtida com modelo tipo caixa.

Estudos usando tanto modelos tipo caixa como modelos de qualidade do ar têm explorado o grau de incerteza nos parâmetros das reações químicas que podem afetar o cálculo das reatividades (Martien et al., 2003). Uma das recomendações desses estudos é o uso da estimativa de reatividades relativas ao invés de métricas de reatividade absoluta, pois esta pode reduzir tanto as variabilidades devido às distintas condições ambientais como também as incertezas associadas às reações químicas (Russel et al., 1995; Yang et al. 1996; Martien et al., 2003).

Cohan et al. (2005) mencionam que análises de sensibilidade às emissões são especialmente vitais para poluentes secundários como o ozônio, já que esta é função das emissões de seus precursores variando em magnitude e sinal dependendo da variação espacial e temporal dos fatores. Para o desenvolvimento de estratégias de controle do ozônio uma questão relevante é: como as concentrações responderão a variações fracionais nas emissões associadas às políticas de controle?

Ignorar a reatividade das emissões quando do desenvolvimento de estratégias de regulamentação pode levar ao estabelecimento de estratégias não eficientes de controle e ainda, possivelmente também, levar a medidas que pioram a qualidade do ar (Russel et al., 1995).

O uso de modelos tipo caixa e/ou de qualidade do ar podem contribuir para a avaliação e formulação de estratégias para o controle de ozônio em uma dada região. O modelo tipo caixa é limitado pela simplificação da descrição dos processos físicos da atmosfera, porém um maior número de espécies e reações químicas pode ser tratado diminuindo o grau de incerteza com relação às taxas de reação. Por outro lado, modelos de qualidade do ar permitem avaliar influências das condições ambientais do cenário de estudo, mas são limitados pelo tratamento agrupado das espécies. Ressalta-se, no entanto, que mesmo a combinação e/ou utilização de modelos de qualidade do ar geram resultados com um grau de incerteza, pois ainda não são capazes de descrever de forma precisa a química complexa e os processos atmosféricos ao mesmo tempo. Além disso, outro fator limitante e de geração de incertezas é o pouco conhecimento dos inventários de emissões.

No item a seguir são apresentadas algumas estratégias adotadas em alguns lugares do mundo e também na RMSP, para a redução da poluição por ozônio.

1.5. Estratégias adotadas para redução da poluição

Alguns estudos têm mostrado que em muitas áreas do mundo o padrão de qualidade do ar de ozônio não pode ser alcançado sem uma significativa redução de ambas as emissões de NO_x e COVs (Bergin et al., 1998). A habilidade em identificar quais reduções de emissões são mais efetivas no controle da poluição é extremamente importante, pois minimiza custos e aumenta a eficiência dos projetos de políticas públicas para a redução dos níveis de ozônio.

Nos EUA uma estratégia adotada em relação ao combustível utilizado foi a introdução de gasolina reformulada com a adição de Metil Terc-Butil Éter (MTBE) que ocorreu em grandes extensões já em 1979. A utilização de gasolina reformulada foi um programa implantado e realizado em duas fases, objetivando a redução dos níveis de aromáticos tóxicos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) na gasolina e também para a redução da poluição do ar (do *smog* no verão e do monóxido de carbono no inverno e compostos tóxicos durante o ano todo). Essa gasolina teve um aumento do oxigênio na sua composição, através da adição de grandes quantidades de compostos oxigenados. O programa em 1999 abrangia um total de 29 regiões em 18 estados que estavam utilizando a gasolina reformulada em níveis de 11-15%

por volume de MTBE. Os resultados do programa foram uma redução de mais de 22% das emissões tóxicas, 28% das emissões de COVs, 37% das emissões de benzeno da gasolina e de aproximadamente 2-3% das emissões de NO_x (Nadim et al., 2001). No entanto, devido aos efeitos tóxicos comprovados em diversos estudos o MTBE vem sendo deixado de ser utilizado nos EUA, sendo que no estado da Califórnia já foi banido em 2004 (Fernandez e Keller, 2000; EPA).

A discussão em torno de combustíveis alternativos e gasolinas reformuladas é grande e está centrada na necessidade da redução dos compostos precursores da formação do *smog* fotoquímico e de compostos orgânicos aromáticos altamente prejudiciais à saúde (benzeno, tolueno, xilenos e outros). A adição de oxigenados à gasolina é uma via para este propósito e que possui vantagens, incluindo a alta octanagem e a habilidade para redução do volume de compostos tóxicos na gasolina convencional.

Outras estratégias como o controle das emissões principalmente veiculares através de uso de catalisadores, melhoria da tecnologia empregada na fabricação de novos veículos, a inspeção dos veículos em uso e também a redução considerável do nível de enxofre no diesel têm sido também amplamente adotadas. No entanto, estratégias utilizadas em outros países não podem ser aplicadas diretamente a outros locais, em função das condições meteorológicas e de fontes características de cada região.

No Brasil há reportado na literatura alguns poucos estudos realizados com o enfoque de avaliar a influência dos COVs emitidos pela atividade veicular sobre o ozônio. Podemos citar os trabalhos realizados por Grosjean et al. (1998 e 2002) para as cidades de Porto Alegre e Rio de Janeiro. No entanto, no estudo realizado em Porto Alegre o enfoque foi conhecer os principais compostos presentes na atmosfera urbana e sua contribuição na formação de ozônio quando a maior parte do combustível utilizado continha uma mistura 85% gasolina e 15% MTBE. O outro estudo realizado por Grosjean et al. (2002) enfoca o papel das carbonilas na formação de ozônio.

O estudo de Grosjean et al. (1998) realizado na cidade de Porto Alegre consiste em um dos primeiros estudos reportados sobre os COVs na atmosfera de centros urbanos no Brasil. Neste estudo, eles concluíram que as reações com OH[·] e CO, alcenos, alquilbenzenos e aldeídos possuem um importante papel para a formação de ozônio, sendo os principais precursores do *smog* fotoquímico em Porto Alegre.

O estudo de Campos et al. (1999) realizado na cidade do Rio de Janeiro também trata do impacto da variação do combustível utilizado pelos veículos na emissão de constituintes primários precursores da formação de ozônio. Neste estudo, foram calculadas isopletras de

ozônio considerando fatores de emissão para a gasolina aditivada contendo 22% em volume de etanol (nomeada de gasool) e considerando-a com 15% de MTBE em um cenário hipotético. Os resultados obtidos da simulação realizada, utilizando um modelo simples de trajetória e o mecanismo SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*), foram, para a gasolina com 15% de MTBE em comparação com a gasolina (gasool), um pequeno aumento das emissões de COVs (um fator de 1,18), a redução das emissões de NO_x (um fator de 0,90) bem como também um grande aumento na emissão de CO (um fator de 1,64) e o aumento da concentração de ozônio.

O Brasil iniciou em 1975 o programa de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, o chamado pró-álcool, motivado pela necessidade de se reduzir a importação de petróleo (após a crise do petróleo em 1973) e com o baixo retorno econômico da exportação de açúcar. Os primeiros veículos a utilizarem o etanol como combustível no Brasil são de 1979 e alguns anos depois foi adicionado o etanol à gasolina (15% de etanol em 1979 e atualmente oscilando entre 20 e 25% em volume). Em 1986 cerca de 90% da frota veicular total produzida utilizava o etanol como combustível. A partir de então a fabricação de carros novos movidos a álcool começou a decrescer. Do ponto de vista de qualidade do ar urbano o uso do etanol como combustível aumentou a razão acetaldeído/formaldeído ao contrário do resto do mundo, onde esta razão é inversa. Mais atualmente no Brasil, em estudo realizado na cidade do Rio de Janeiro, Grosjean et al. (2002) observaram um decréscimo nesta razão, provavelmente devido a diminuição significativa da frota veicular movida a álcool.

Hsieh et al. (2002) realizaram um estudo investigativo da adição de etanol à gasolina utilizando veículos comerciais. Os resultados dos experimentos indicaram que o uso de gasolina misturada com etanol aumentava levemente o torque do motor e o consumo. Em relação às emissões, os resultados indicaram que o uso do etanol e de gasolina misturada com etanol pode reduzir entre 10 e 90% e 20 e 80% as emissões de CO e HC respectivamente, enquanto as emissões de CO₂ podem aumentar de 5 a 25% dependendo das condições de operação do motor. Em relação ao NO_x foi observado que as emissões dependem muito mais das condições de operação do motor do que quantidade de etanol.

Testes realizados em dinamômetros com 3 tipos de veículos: carros sem catalisadores, carros com catalisadores de 3 vias e carros com catalisador duplo (*dual-bed*), e 3 diferentes combustíveis: gasolina sem chumbo, gasolina com 10% de etanol (E10) e gasolina com 15% de etanol (E15) foram realizados por Leong et al (2002). Os resultados dos testes mostraram uma ampla variação das taxas de emissão nos veículos com diferentes quilometragens, tipo de combustível e tipo de catalisador, sendo que as emissões para benzeno variaram entre 3,33 e

56,48 mg km⁻¹, para tolueno entre 8,62 e 124,66 mg km⁻¹, para *m*-xileno entre 2,97 e 51,65 mg km⁻¹, para formaldeído entre 20,82 e 477,57 mg km⁻¹ e para acetaldeído entre 9,46 e 219,86 mg km⁻¹. Uma modesta redução de benzeno, tolueno e *m*-xileno foi observada nos carros que utilizaram os combustíveis E10 e E15. O uso de etanol como combustível, no entanto, levou ao aumento das taxas de emissão de formaldeído e acetaldeído. Em síntese os resultados do estudo indicaram que: (a) a aplicação do etanol como combustível diminuiu a emissão de COVs na exaustão; (b) há uma variação nas emissões de COVs entre um veículo de modelo mais antigo e um com maior quilometragem; (c) esta variação foi mais pronunciada quando foram comparados carros com catalisador com carros sem catalisador. O estudo encontrou ainda que as taxas da emissão de COVs em carros sem catalisadores são maiores que em carros com catalisadores de 3 vias, que é maior que em veículos com catalisador duplo (*dual-bed*).

Em um outro estudo similar, Al-Hasan (2003), investigou o efeito da utilização de gasolina sem chumbo e de gasolinas misturadas com etanol no desempenho do motor e na emissão da exaustão veicular. Os resultados mostraram que a gasolina sem chumbo com a adição de etanol aumentavam o poder de frenagem, torque, o consumo de combustível e outros. As concentrações de CO e HC nas emissões da exaustão do motor decresceram em 46,5% e 24,3% em média, respectivamente, enquanto as de CO₂ aumentaram. A adição de 20% de etanol em volume, de acordo com os resultados do estudo, forneceu os melhores resultados para todos os parâmetros medidos em todas as velocidades experimentadas.

Resultados contraditórios em relação a outros estudos reportados na literatura foram apresentados em uma revisão recente realizada por Niven (2005). Com base em estudos detalhados na literatura científica e revistas especializadas, Niven (2005) examinou cinco aspectos ambientais da adição ou enriquecimento do etanol no combustível: (1) a sua suposta redução da emissão de poluentes para o ar; (2) seu potencial impacto no solo e reservatórios de água; (3) sua suposta redução nas emissões de gás do efeito estufa; (4) a eficiência energética do etanol e (5) a sustentabilidade da produção de etanol. A revisão de acordo com o autor indicou que: o E10 tem mérito discutível em termos da poluição de ar e pode aumentar a produção do *smog* fotoquímico, oferece poucas vantagens em termos de emissões de gás do efeito estufa, de eficiência energética ou de sustentabilidade ambiental e que aumentaria significativamente o risco e a severidade da contaminação do solo e de reservatórios de água. Por outro lado, o combustível com 85% de etanol ofereceria benefícios significativos em termos de gases do efeito estufa, porém produziria significativo impacto na poluição do ar

envolvendo riscos substanciais à biodiversidade e que seu impacto na contaminação de reservatórios de água e a sua sustentabilidade total são em maior parte desconhecidos.

A Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo implementou vários programas de controle das emissões de poluentes para amenizar o problema de poluição na RMSP. Dentre os programas, principalmente os relacionados ao controle das emissões pelas fontes móveis, podemos citar: a) PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. O programa, implantado em 1988, impõe limites para emissão de poluentes veiculares e a obrigatoriedade de certificação de motores, resultando na adoção de melhorias tecnológicas, como os catalisadores e injeção eletrônica, para reduzir as emissões nos veículos novos vendidos no país; b) Operação Inverno, aplicada nos meses mais frios do ano na RMSP, quando as condições de dispersão de poluentes na atmosfera se tornam desfavoráveis, essa operação intensifica as ações de controle e fiscalização das fontes de poluição fixas e móveis; c) PROMOT – Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares. Este programa foi implantado pela CETESB seguindo a filosofia do PROCONVE e estabelece limites de emissão para motocicletas e veículos similares novos, sendo que a primeira fase começou a vigorar em 2003; d) Programa de Inspeção Veicular Ambiental, que está em fase de viabilização para a efetiva implantação.

Szwarcfiter et al. (2005) estudaram o impacto nas emissões da implementação do programa PROCONVE, do programa de retirada de circulação de veículos velhos e do programa de inspeção e manutenção veicular na RMSP. A análise foi realizada comparando as emissões da exaustão esperadas entre cinco cenários nos quais foram consideradas condições com e sem a implementação dos programas de controle das emissões para o período de 2003-2010, para as espécies CO, HC e NO_x emitidos pela frota de veículos leves na RMSP. Os resultados indicaram que a implementação simultânea dos programas de inspeção e de retirada dos veículos velhos em adição aos limites estabelecidos pelo PROCONVE foi o cenário mais restritivo, podendo reduzir as emissões de CO e HC em cerca de 66 e 61%, respectivamente em 2010.

Recentemente, Sánchez-Ccyollo et al. (2006c), através do modelo de qualidade do ar CIT, avaliaram o impacto da implementação do PROCONVE nas concentrações de ozônio, considerando cenários reportados por La Rovere et al. (2002). Em um outro estudo semelhante, realizado por Andrade et al. (2004) também foi avaliado o impacto de diferentes cenários de emissão evolutiva (2000-2020) nas concentrações de O₃, CO, NO, NO₂, SO₂ e PM₁₀ da RMSP. Os resultados indicaram que nos diferentes cenários avaliados, considerando diversas situações de evolução da frota da RMSP, as concentrações de ozônio, os óxidos de

nitrogênio, o monóxido de carbono e o material particulado apresentaram um aumento progressivo das concentrações até 2020. Os resultados também indicaram que os únicos poluentes em que as concentrações diminuíram foram o dióxido de enxofre e PM_{10} em alguns cenários.

O sistema de rodízio de veículos também é adotado na cidade de São Paulo desde 1995, objetivando a diminuição do número de veículos em circulação na cidade e conseqüentemente a diminuição de NO_x e COVs. Jacobi et al. (1999) fizeram uma síntese do processo de implementação do rodízio e do impacto do programa nos níveis de poluição e no congestionamento em São Paulo. De acordo com o estudo, o programa trouxe benefícios positivos tanto em termos da poluição como na melhoria da circulação dos veículos na cidade. Apesar do esforço em criar e implementar programas que venham a amenizar o problema da poluição em São Paulo, o ozônio e o material particulado, continuam sendo problemas em termos de qualidade do ar para a cidade.

1.6. Objetivo geral e específico do trabalho

De maneira geral este trabalho tem como tema central o estudo do processo de formação e controle do ozônio na RMSP com ênfase no papel da reatividade dos compostos orgânicos voláteis. A motivação científica está em entender como o ozônio pode ser controlado na RMSP, considerando que seus precursores são resultado da emissão por combustíveis fósseis. Há indicações de significativa diminuição das concentrações de poluentes legislados (SO_2 e CO principalmente) em razão das estratégias adotadas no controle das emissões, principalmente veiculares. As concentrações de ozônio, no entanto, não apontam para uma resposta na mesma direção. Para o entendimento do papel dos seus precursores e da importância relativa destes na formação do ozônio na RMSP foram definidos os seguintes temas de estudo:

- 1) Obter a composição dos COVs emitidos pela exaustão veicular.
- 2) Estimar a reatividade dos principais COVs emitidos pela atividade veicular através do uso de métricas de reatividade estabelecidas na literatura e utilizando como ferramenta de estudo o modelo euleriano fotoquímico CIT.
- 3) Avaliar o impacto de diferentes COVs na formação de ozônio na atmosfera da RMSP, através da análise de sensibilidade do ozônio às emissões de COVs, NO_x , CO e de cada COV individualmente, considerando a composição de COVs do inventário utilizado;

- 4) Sugerir alternativas para a redução da concentração de ozônio na RMSP considerando as espécies químicas emitidas pela atividade veicular na RMSP e tomando como base resultados de análise de sensibilidade.
- 5) Avaliar o impacto de cenários de uso de gasolinas reformuladas (mais “limpas”) nos níveis de poluentes da atmosfera da RMSP, mais especificamente nas concentrações de ozônio, tomando como base as propostas de reformulação da gasolina para o Brasil, União Européia e para a Califórnia, EUA.
- 6) Comparar de forma qualitativa a descrição da química atmosférica do modelo euleriano fotoquímico CIT e o modelo de uma célula (caixa) *Master Chemical Mechanism* (MCM).

Apresentada a fundamentação do trabalho e expostas as dificuldades e a complexidade do problema, e também os estudos que têm sido realizados na RMSP sobre o assunto, nos próximos capítulos são apresentados os passos e as ferramentas de trabalho utilizadas neste estudo, assim como os resultados obtidos. O trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo 2, nomeado de “Caracterização da área e período de estudo”, é apresentada uma breve caracterização da área de estudo e das condições meteorológicas e químicas dos períodos estudados; no capítulo 3, nomeado de “Descrição da modelagem”, é apresentada uma descrição sucinta dos modelos utilizados no estudo; no capítulo 4, nomeado de “Parte experimental – Campanha em túneis”, são apresentados como foram obtidos os dados químicos utilizados na representação das emissões dos COVs; no capítulo 5, nomeado de “Dados de modelagem”, são apresentadas as condições químicas e meteorológicas de entrada utilizadas nas simulações, assim como na validação da modelagem; no capítulo 6, nomeado de “Experimentos numéricos”, são descritos os experimentos numéricos conduzidos para alcançar o objetivo proposto e a metodologia utilizada no cálculo das reatividades e sensibilidades; no capítulo 7, nomeado de “Resultados e discussões”, são apresentados os resultados das simulações juntamente com a discussão; no capítulo 8, nomeado de “Conclusões e perspectivas”, é apresentada uma síntese dos resultados dos experimentos de campo e numéricos, assim como as conclusões obtidas suportadas pelos resultados e as lacunas existentes e que se propõem como temas para estudos futuros. Maiores detalhes sobre as ferramentas numéricas utilizadas são apresentados no Apêndice A. Finalmente nos Apêndices B e C, respectivamente, são apresentados alguns resultados complementares e os trabalhos publicados assim como, as participações em reuniões científicas realizadas durante o desenvolvimento desse trabalho.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA E PERÍODO DE ESTUDO

2.1. Área de estudo

A área de estudo é delimitada pelos paralelos 22,9°S, 24,2°S, 48°O e 45°O e tem como foco a RMSP, na qual é constituída por 39 municípios, formando uma das regiões mais urbanizadas e impactadas pelas atividades humanas da América Latina. A área da RMSP é de cerca 8051 km² dos quais aproximadamente 1800 km² são altamente urbanizados. A imagem de satélite na Figura 2.1 ilustra a área de estudo e a mancha urbana correspondente a RMSP.



Figura 2.1: Imagem de satélite da Área de estudo, adaptada por Borges (2003) da página da EMBRAPA (<http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br>).

A população da RMSP é superior a 20 milhões de habitantes, sendo aproximadamente 11 milhões somente no município de São Paulo, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. A área de estudo engloba a maior parte das fontes de emissão da RMSP, que estão associadas principalmente aos processos de produção, transporte, abastecimento e queima de combustíveis fósseis pelos veículos. A RMSP possui uma frota de cerca de 7,4 milhões de veículos, a qual é responsável de acordo com a CETESB (estimativa para o ano de 2005), por mais de 90% das emissões gasosas de CO, HC e NO_x. A foto na Figura 2.2 ilustra a camada de poluentes frequentemente observada, principalmente durante o inverno na RMSP, em um evento de inversão térmica.



Figura 2.2: Foto ilustrativa das condições da qualidade do ar na RMSP, feita do alto do pico do Jaraguá em 13/06/2001, pelos técnicos da CETESB.

2.2. Períodos de estudo

Os períodos de estudo foram selecionados por diversas razões, entre as quais estão as altas concentrações de O_3 observadas, as diferentes condições meteorológicas dos períodos, caracterizando situações típicas do inverno (22-24 de agosto de 2000), verão (13-15 de março de 2000) e primavera (06-10 de setembro de 2004). Além disso, particularmente nos períodos de 2000, a maior disponibilidade de dados observados contribuiu para a seleção desses períodos. Uma breve descrição das condições meteorológicas e químicas dos períodos é apresentada a seguir.

2.2.1. Período 1: 22 a 24 de agosto de 2000

Durante o período de 22 a 24 de agosto de 2000, um sistema de alta pressão estava atuando sobre a RMSP favorecendo a ocorrência de dias sem nuvens. Os ventos oscilaram entre situações de calma e 2 m s^{-1} , com predominância da direção leste-sudeste. A Figura 2.3 ilustra o comportamento da velocidade do vento e a fração de cobertura de nuvens na estação meteorológica do IAG-Água Funda (IAG-AF) no período.

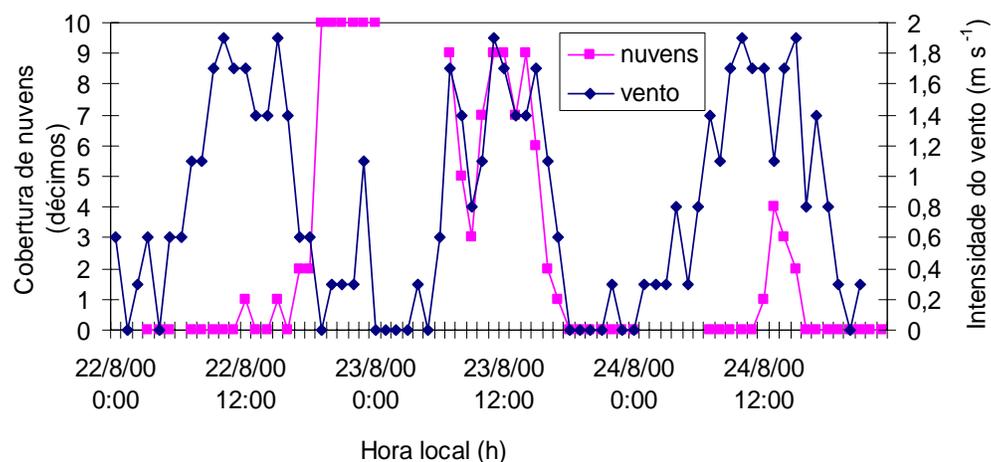
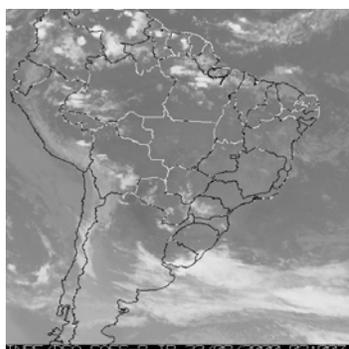
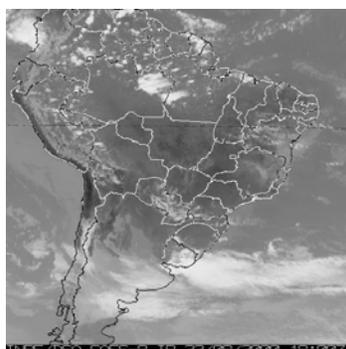


Figura 2.3: Evolução temporal da intensidade do vento e da cobertura de nuvens, medidas na estação do IAG-AF no período de 22 a 24 de agosto de 2000.

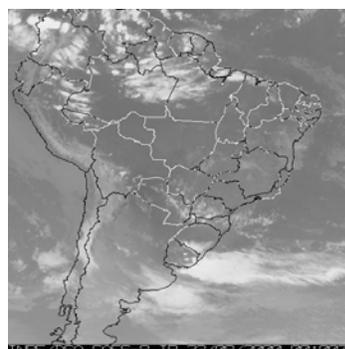
Na seqüência, na Figura 2.4 as imagens de satélite obtidas pelo *Geostationary Operational Environmental Satellite* (GOES), no canal do infravermelho, ilustram as condições sinóticas do período sobre a região de estudo.



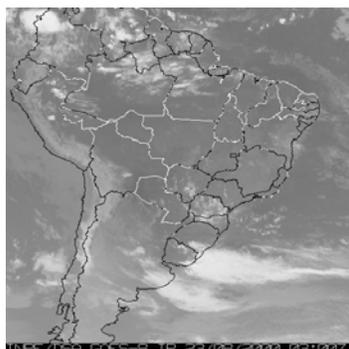
22/08/2000 – 03:00 (UTC)



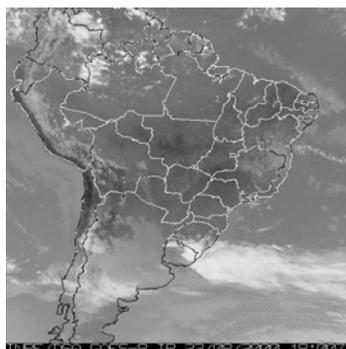
22/08/2000 – 18:00 (UTC)



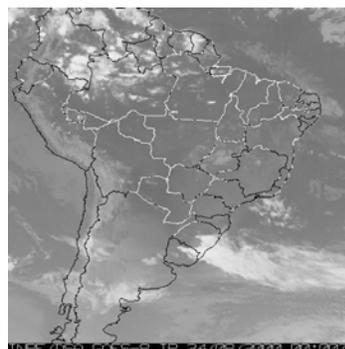
23/08/2000 – 00:00 (UTC)



23/08/2000 – 03:00 (UTC)



23/08/2000 – 18:00 (UTC)



24/08/2000 – 00:00 (UTC)

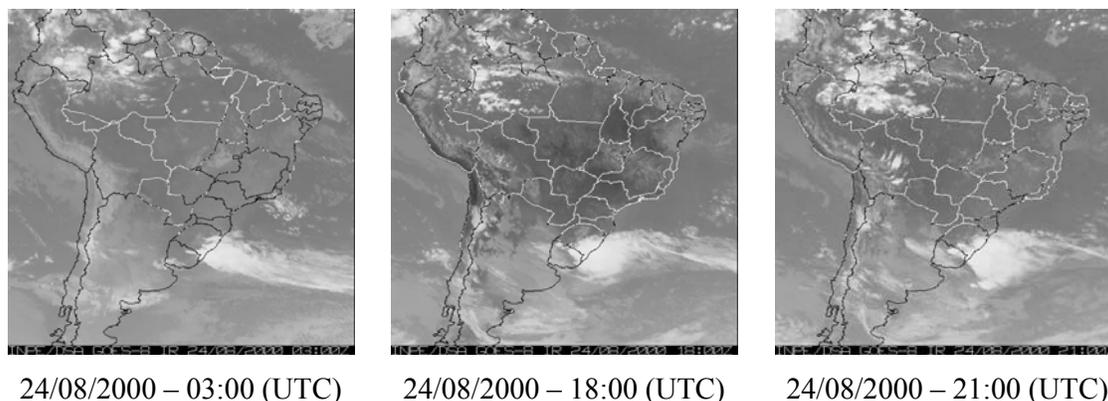


Figura 2.4: Sequência de imagens de satélite da América do Sul, obtidas pelo GOES no canal do infravermelho, para o período de 22 a 24 de agosto de 2000.

No perfil de cobertura de nuvens (fig. 2.3) assim como nas imagens (fig. 2.4), pode-se observar a ocorrência de um aumento da quantidade de nuvens no final do dia 22 de agosto permanecendo até à tarde do dia 23 e, como as condições de qualidade do ar estão intrinsecamente ligadas às condições meteorológicas, pode-se observar também uma diminuição das concentrações de ozônio principalmente em razão do aumento da cobertura de nuvens.

A temperatura média no período foi de $19,4 \pm 3,3$ °C, $19,6 \pm 3,4$ °C e $19,5 \pm 3,3$ °C nas estações de qualidade do ar da CETESB: IBIR, SCSU e IAG-AF, respectivamente. A umidade relativa variou significativamente durante o dia e a noite, com mínimas de 16, 21 e 17% de umidade relativa enquanto as máximas foram de 81, 83 e 82% na estação IBIR, respectivamente para os dias 22, 23 e 24 de agosto.

As condições químicas da atmosfera em termos da evolução temporal da razão $COVs/NO_x$ são ilustradas na Figura 2.5 para a estação de medida de qualidade do ar PQDP, localizada na região central da cidade de São Paulo.

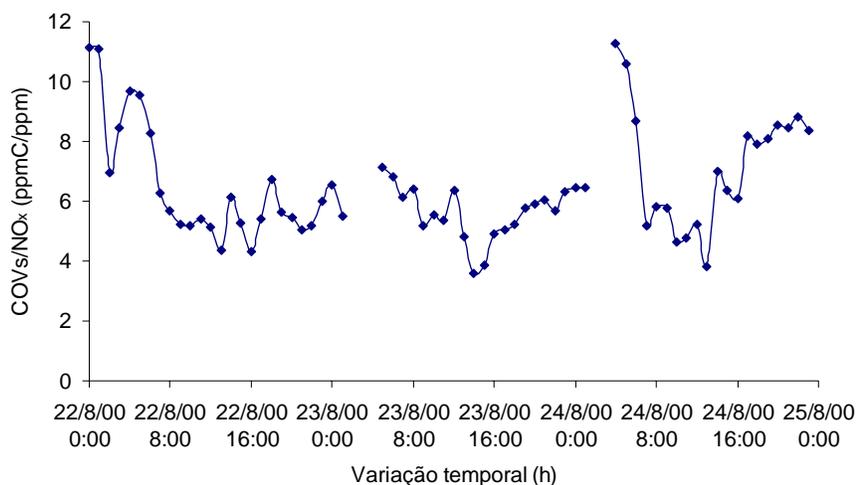


Figura 2.5: Evolução temporal da razão $COVs/NO_x$ na estação PQDP no período de 22 a 24 de agosto de 2000.

A razão média calculada ($COVs/NO_x$) na estação do PQDP foi de 7 e podendo assim a atmosfera da região central de São Paulo ser caracterizada como uma atmosfera rica em NO_x e considerada como $COVs$ -limitante, a qual em geral é a condição observada em áreas urbanas. No entanto, na estação de SCSU a razão média foi de 36 e nesta condição em geral o ozônio é controlado pelo NO_x , ou seja, NO_x -limitante.

Em termos da concentração de poluentes o período pode ser considerado como poluído, com ocorrências de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar para o ozônio nos 3 dias, porém em maior magnitude no dia 22.

2.2.2. Período 2: 13 a 15 de março de 2000

No dia 5 de março de 2000 uma frente fria atingiu o estado de Rio Grande Sul. Esta frente passou pelo litoral de São Paulo no dia 8 de março, atingindo o estado da Bahia no dia 11 de março, ficando estacionada até 15 de março nesse estado. Finalmente esta frente dissipou-se no dia 16 de março (Climanálise, 2000). Assim, a condição sinótica de 13 a 15 de março de 2000 em São Paulo foi de condição pós-frontal com direção do vento predominante de sudeste, como pode ser observada na seqüência de imagens, apresentada na Figura 2.6.

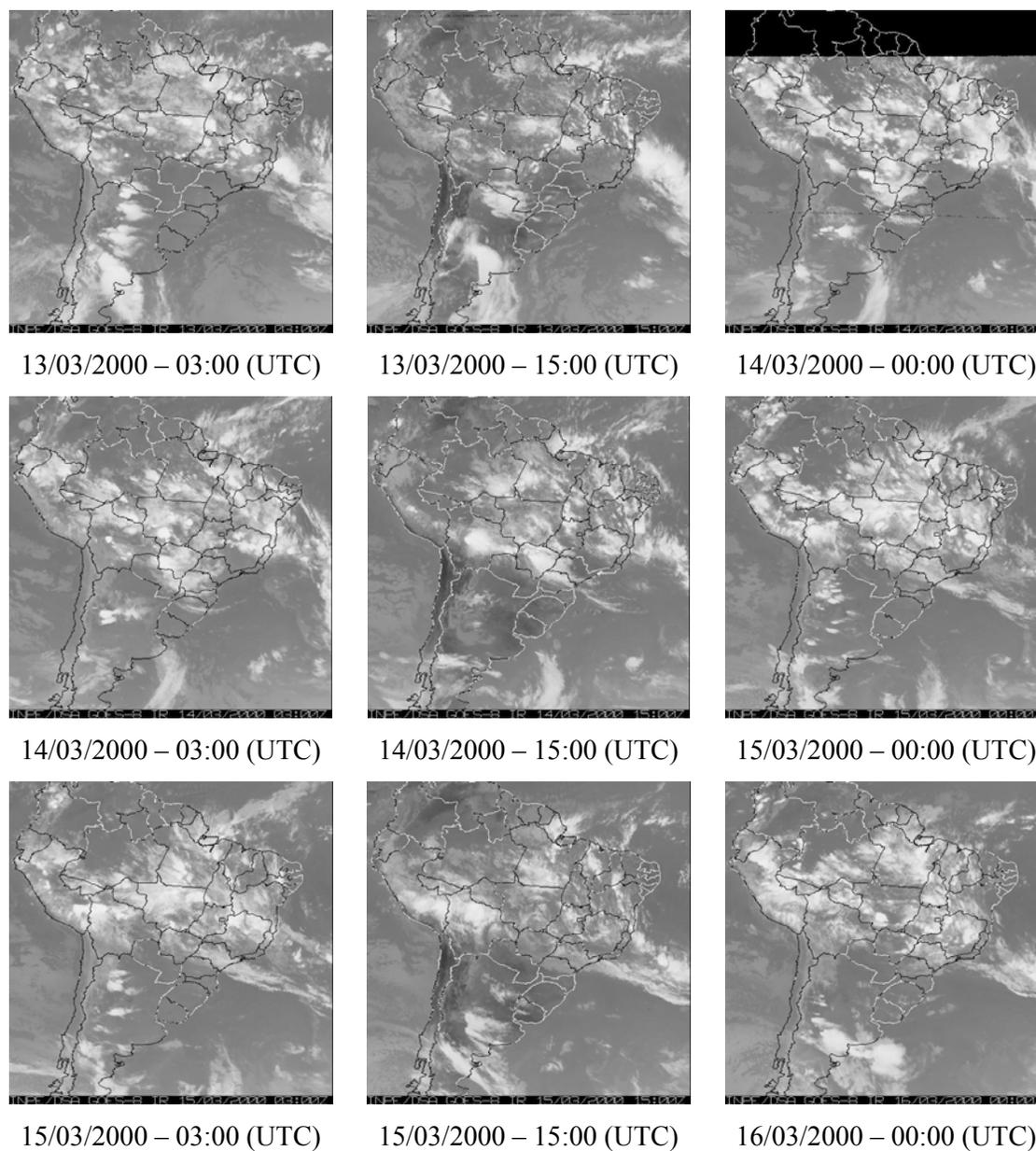


Figura 2.6: Sequência de imagens de satélite da América do Sul, obtidas pelo GOES no canal do infravermelho, para o período de 13 a 15 de março de 2000.

A quantidade de nuvens neste período foi maior que no período anterior sobre a região de estudo como pode ser observado através das imagens na Figura 2.6. Os dias 14 e 15 estiveram principalmente com maior presença de nuvens (em geral nuvens altas) ocasionadas devido à influência de um escoamento vindo da região centro oeste do Brasil e também pelo estacionamento da frente fria sobre o estado da Bahia. A Figura 2.7 ilustra o comportamento da intensidade do vento e da cobertura de nuvens observada no período na estação do IAG-AF.

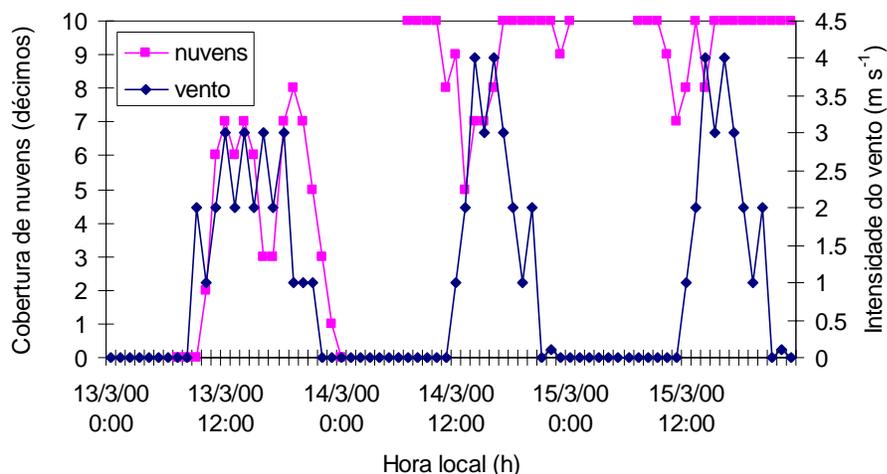


Figura 2.7: Evolução temporal da intensidade do vento e da cobertura de nuvens, medidas na estação do IAG-AF no período de 13 a 15 de março de 2000.

As condições químicas da atmosfera em termos da evolução temporal da razão $COVs/NO_x$ para o segundo período de estudo são ilustradas na Figura 2.8 para a estação do PQDP. O comportamento da evolução temporal das razões é relativamente diferente entre os períodos de 22-24 de agosto (período 1) e o de 13-15 de março (período 2). No período 2, há a caracterização de um comportamento diário típico, ao passo que no período 1 as oscilações não apresentam um padrão diário bem definido. Além disso, as razões médias no PQDP foram de 10 e em SCSU (neste caso a média de NO_x nas estações próximas, pois não havia o dado para SCSU) de 34. Essa grande diferença das razões $COVs/NO_x$ entre as estações se deve a diferente localização das mesmas e, portanto, às fontes e quantidade de emissão.

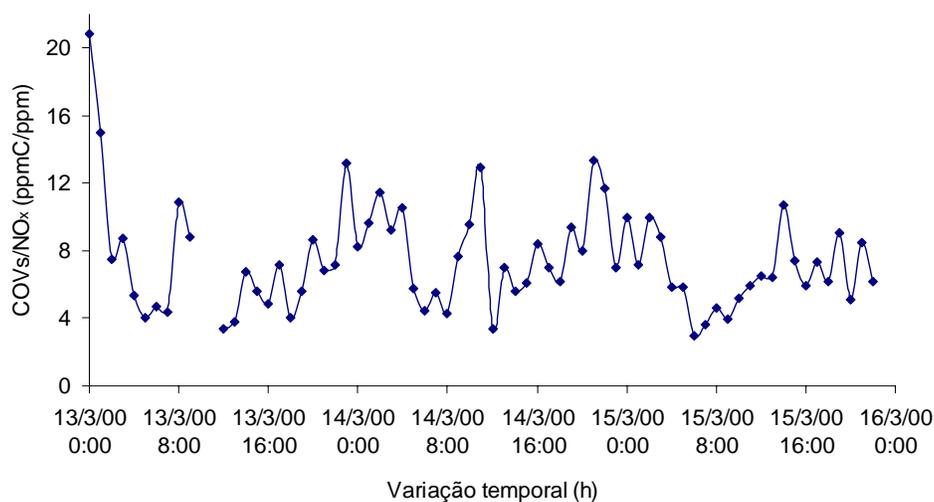
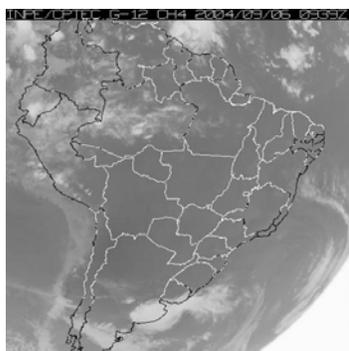


Figura 2.8: Evolução temporal da razão $COVs/NO_x$ na estação PQDP no período de 13 a 15 de março de 2000.

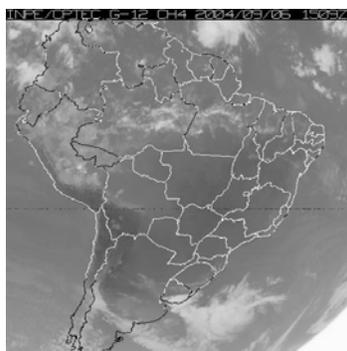
Em termos das concentrações dos poluentes regulamentados e monitorados o período pode ser considerado como bom. Neste período não ocorreram ultrapassagens de padrão de qualidade do ar, nas estações da CETESB, para nenhum dos poluentes monitorados. As condições atmosféricas favoreceram a dispersão dos poluentes.

2.2.3. Período 3: 06 a 10 de setembro de 2004

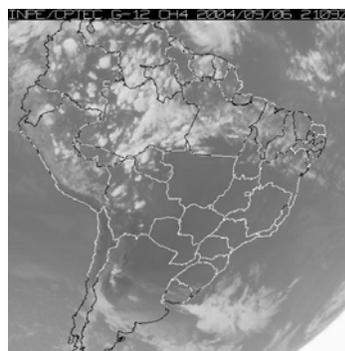
Os sistemas frontais atuaram com fraca intensidade no mês de setembro de 2004 e ocasionaram poucas chuvas. Houve predomínio de desvios negativos de precipitação em toda a região. Apenas no litoral do Estado de São Paulo, os totais acumulados de precipitação excederam os 50 mm, principalmente devido à passagem do segundo sistema frontal entre os dias 11 e 12 de setembro (Climanálise, 2004). Desta forma, no período e região de estudo as condições, principalmente no dia 10, foram pré-frontais com predomínio de vento de nordeste nos dias 6 e 7 e de leste-nordeste, sul-sudeste e sul nos dias 8, 9 e 10 de setembro respectivamente. Na seqüência de imagens de satélite no canal do infravermelho, ilustrada na Figura 2.9, pode-se observar a condição sinótica do período.



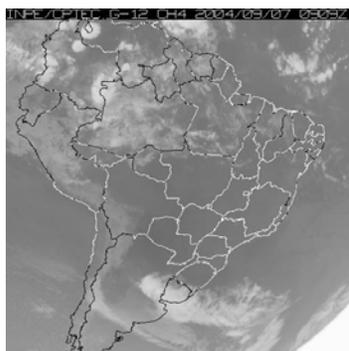
06/09/2004 – 09:39 (UTC)



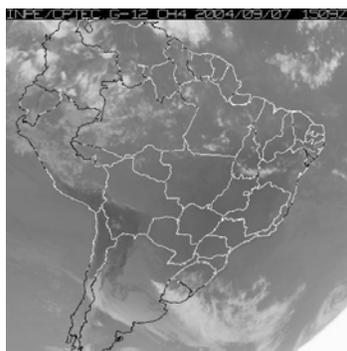
06/09/2004 – 15:09 (UTC)



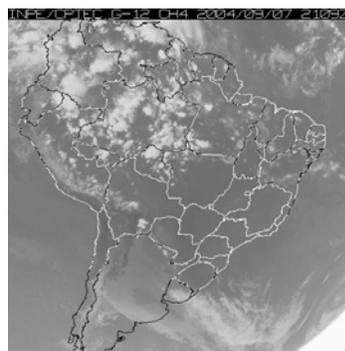
06/09/2004 – 21:09 (UTC)



07/09/2004 – 09:09 (UTC)



07/09/2004 – 15:09 (UTC)



07/09/2004 – 21:09 (UTC)

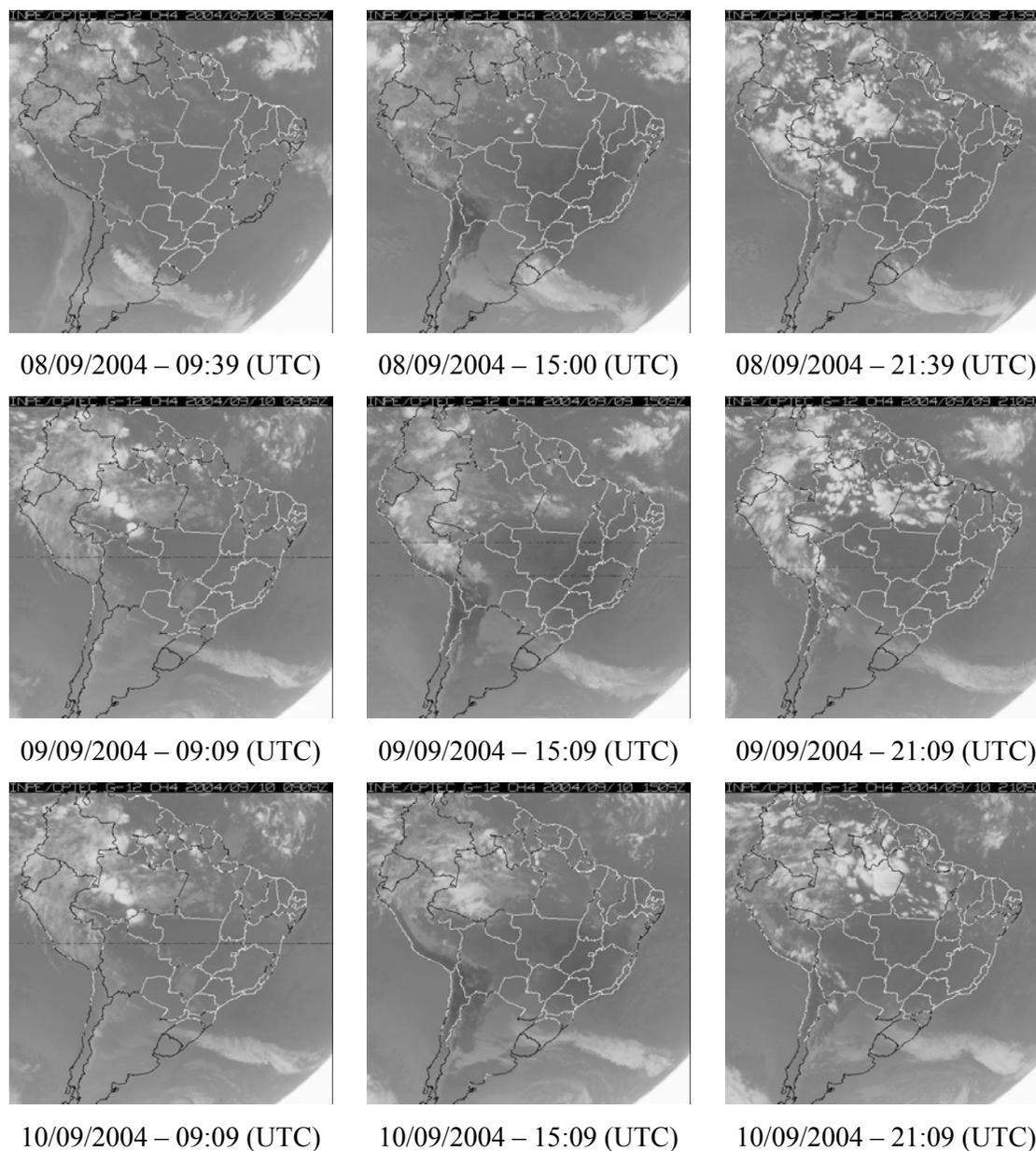


Figura 2.9: Sequência de imagens de satélite da América do Sul, obtidas pelo GOES no canal do infravermelho, para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.

As imagens de satélite ilustram que durante o período ocorreu o predomínio de uma massa de ar seco com a aproximação no dia 10 de uma frente fria na região do sul do Brasil. A umidade relativa no período oscilou entre 14 e 97% e as temperaturas mínimas e máximas foram de 13 e 32 °C na estação do IAG-AF. A Figura 2.10 mostra a evolução temporal da intensidade do vento e da fração de cobertura de nuvens observada na estação do IAG-AF.

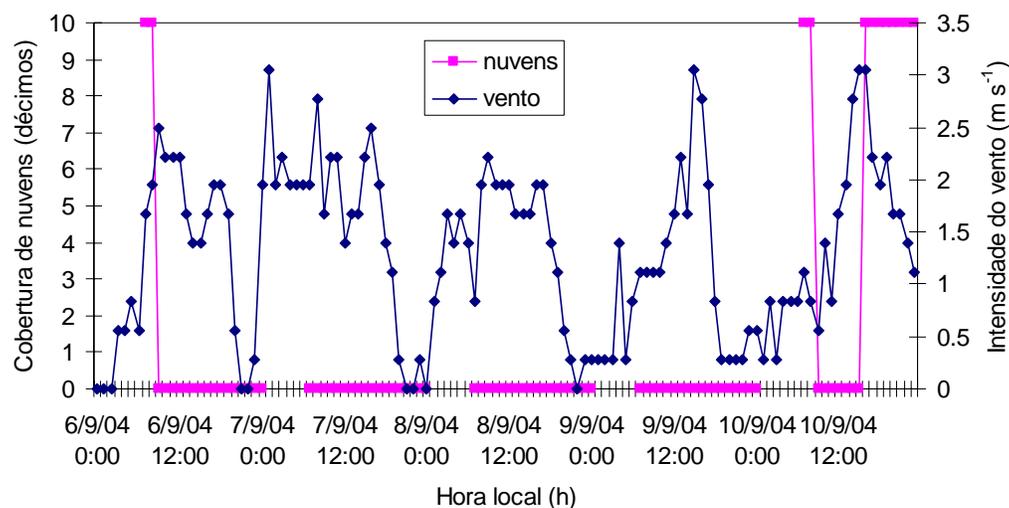


Figura 2.10: Evolução temporal da intensidade do vento e da cobertura de nuvens, medidas na estação do IAG-AF no período de 06 a 10 de setembro de 2004.

As concentrações dos poluentes neste período estiveram elevadas. O pico da concentração de ozônio atingiu 132 ppbv na região central da cidade de São Paulo e 136 ppbv à sudeste de São Paulo. O período apresentou céu claro com ausência de nuvens fator este que contribuiu para o estabelecimento de condições favoráveis à formação do ozônio, caracterizando um episódio de alta concentração, o qual persistiu por alguns dias e com a sucessiva piora da qualidade do ar (fig. 2.10). As condições de qualidade do ar, apresentadas na Tabela 2.1 foram registradas pela CETESB nas 23 estações da RMSP, de acordo com a classificação utilizada pelo órgão.

Tabela 2.1: Índices de qualidade do ar em 23 estações de monitoramento da CETESB, localizadas na RMSP, no período de 06 a 10 de setembro de 2004.

Data e Número de estações válidas	Qualidade do ar nas estações ^a			
	Boa	Regular	inadequada	Má
06/09 (21)	0	19	1	1
07/09 (21)	0	15	6	0
08/09 (20)	0	12	5	3
09/09 (21)	0	13	4	4
10/09 (21)	0	11	5	5

^a Regular acima de $80 \mu\text{g m}^{-3}$ (41 ppbv); inadequada acima de $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (82 ppbv) e má acima de $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (102 ppbv).

A ausência de medidas dos COVs inviabilizou a caracterização da atmosfera em termos da razão COVs/NO_x, nesse período.

3. DESCRIÇÃO DA MODELAGEM

3.1. O modelo fotoquímico CIT

3.1.1. Descrição do modelo

O CIT foi desenvolvido no *California Institute of Technology* e *Carnegie Mellon University*, para o estudo da formação e transporte de poluentes fotoquímicos na camada limite planetária, conforme descrito em Russel et al. (1988), McRae et al. (1992) e Harley et al. (1993).

O modelo calcula a distribuição de qualidade do ar em uma região resolvendo a equação de conservação das espécies para um sistema reagente.

A base do modelo consiste na solução da equação de difusão atmosférica:

$$\frac{\partial \langle C_i \rangle}{\partial t} = -\nabla \cdot (\bar{u} \langle C_i \rangle) + \nabla \cdot (K \nabla \langle C_i \rangle) + R_i(\langle C_i \rangle, \dots, \langle C_p \rangle) + E_i \quad i = 1, 2, \dots, p. \quad (3.1)$$

onde: C_i é a concentração das espécies i ; $\nabla \cdot (\bar{u} \langle C_i \rangle)$ é o termo de transporte devido ao vento; \bar{u} é o campo de vento; $\nabla \cdot (K \nabla \langle C_i \rangle)$ é o termo de transporte devido à turbulência; K a parametrização da mistura turbulenta; R_i é a taxa de reação química; E_i é a taxa de emissão das espécies i .

Uma grande simplificação realizada no modelo é que a presença dos poluentes não afeta a meteorologia em escala urbana. Esta aproximação possibilita o tratamento separado da química e da meteorologia na forma de dois módulos independentes.

O modelo CIT contém três módulos: o da meteorologia, o das emissões pelas fontes e o da química que descreve as reações químicas.

Os dados de entrada necessários para o modelo resolver a equação de difusão atmosférica são: a taxa de emissão das espécies químicas, os campos meteorológicos, características topográficas (incluindo a rugosidade da superfície), além dos dados de qualidade do ar para as condições iniciais e de fronteira. A Figura 3.1 mostra esquematicamente os módulos e as entradas do modelo.

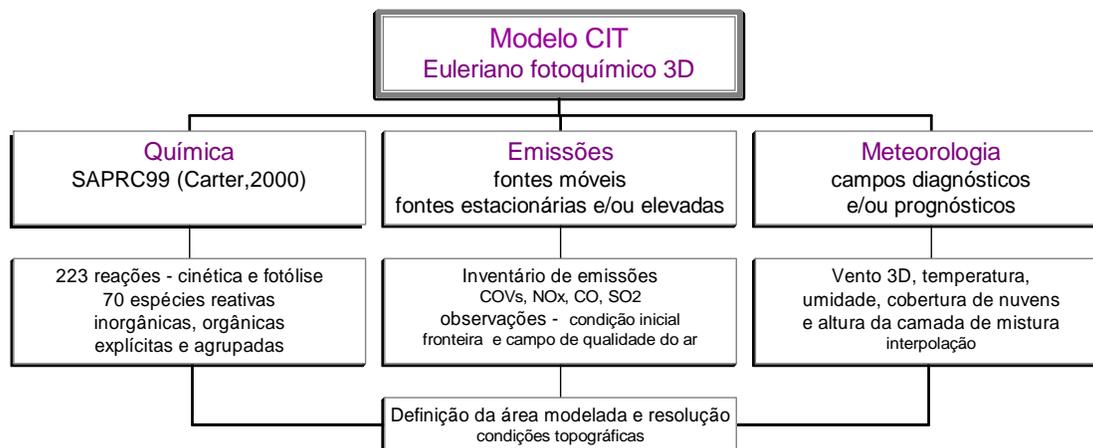


Figura 3.1: Organograma esquemático do modelo CIT.

3.1.1.1. Campos meteorológicos

Para a simulação de qualidade do ar da área de interesse com o modelo CIT são necessários os campos horários de temperatura, umidade absoluta, altura da camada de mistura, campo tridimensional do vento e radiação solar total e ultravioleta.

Os campos meteorológicos são obtidos através da interpolação de dados observados e/ou de simulações com modelos atmosféricos com a posterior análise objetiva dos dados, de acordo com os procedimentos descritos em Goodin et al. (1979). Neste procedimento utiliza-se um esquema de distâncias ponderadas pelo fator $1/R^2$ (R é a distância em pontos de grade da estação de medição ao ponto de grade). Para o campo de vento em níveis superiores é utilizada a ponderação pelo fator $1/R$.

3.1.1.2. Emissões

As emissões são contabilizadas como condições de fronteira na superfície através do balanço de fluxos entre a remoção por deposição seca e o transporte turbulento:

$$E_i = v_g^i C_i - K_{zz} \frac{\partial C_i}{\partial z}, \quad (3.2)$$

onde: E_i é o fluxo de emissão na vertical da espécie i ; v_g^i é a velocidade de deposição seca da espécie i e K_{zz} é o coeficiente de difusividade vertical.

No modelo CIT, as fontes de poluentes são classificadas como superficiais ou elevadas. Fontes superficiais são fontes áreas sobre a superfície da região modelada, descritas pela posição na grade e pelo fluxo de emissão para cada espécie química. Fontes elevadas são descritas pelas características das chaminés, como: posição na grade, altura efetiva da

chaminé, diâmetro interno, temperatura e velocidade de exaustão, além do fluxo de emissão para cada espécie química. O modelo assume que uma fonte superficial tem suas emissões confinadas em alturas menores do que a da própria célula da grade onde esta fonte se encontra, e que o mesmo pode não ocorrer para uma fonte elevada.

As fronteiras laterais e superiores no CIT, assim como as condições iniciais são especificadas usando dados de medidas das concentrações dos poluentes e são fixas permanecendo constantes no tempo. As condições de contorno na superfície variam a cada hora em função do balanço de fluxos entre a remoção por deposição seca o transporte turbulento e a emissão como mostra a equação 3.2. No topo da região modelada é aplicado um gradiente de concentração zero.

3.1.1.3. Mecanismo químico

O mecanismo químico é a parte do modelo que representa como os poluentes primários emitidos, os compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio interagem na fase gasosa para formar poluentes secundários como o ozônio e outros oxidantes. Este é um importante componente do modelo CIT, pois o mecanismo incorreto ou incompleto significa que o modelo pode estar prevendo a formação de poluentes secundários incorretamente e assim resultando em implementações inadequadas de estratégias de controle de produção de poluentes no ar. A aplicação do modelo CIT onde o mecanismo químico é complexo, é particularmente importante para a formulação ou implementação de estratégias de controle dos COVs, que como já discutido tem alto impacto na formação de ozônio e outros poluentes secundários.

O atual mecanismo utilizado no modelo CIT é o SAPRC versão 99 de Carter (2000) que sofreu algumas adaptações em relação às versões anteriores, visando melhorar o mecanismo. Os detalhes sobre as modificações podem ser obtidas em Carter (2000) através do endereço <http://helium.ucr.edu/~carter/reactdat.htm>.

No mecanismo, dois tipos básicos de reações químicas estão incluídos: as reações cinéticas e as de fotólise. Neste mecanismo as espécies são tratadas explicitamente ou agrupadas. As espécies inorgânicas são tratadas explicitamente em razão da importância das reações e de seu número reduzido. No entanto, as espécies orgânicas, devido ao grande número, são tratadas explicitamente e agrupadas em classes de acordo com a estrutura e reatividade. Estão incluídos no mecanismo 90 grupos de espécies inorgânicas e orgânicas, dos quais 70 são reativos, sendo um total de 223 reações, incluindo as de fotólise.

Informações adicionais do tratamento do processo de transporte, assim como, das reações e espécies químicas tratadas na versão do mecanismo utilizado neste trabalho estão no Apêndice A. Informações adicionais sobre o modelo para São Paulo podem ainda ser obtidas em Martins (2002), Borges (2003) e Ynoue (2004).

3.2. Modelo MCM

O modelo *Master Chemical Mechanism* (MCM) é um modelo tipo caixa com uma descrição ampla da química da atmosfera. Este modelo foi desenvolvido no *National Center for Atmospheric Research* (NCAR) com diversas atualizações sendo reportadas em vários trabalhos (Derwent et al., 1996; Jenkin e Hayman, 1999; Saunders et al., 2003; Jenkin et al., 2003). O MCM pode ser acessado via Universidade de Leeds pelo endereço eletrônico: <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM>.

A versão do MCM que está sendo utilizada é a versão 2.2, que consiste no tratamento de 4996 reações e 1857 espécies químicas. As equações diferenciais *stiff*² são integradas utilizando o método descrito em Gear (1971). O modelo possui a opção de geração de mecanismos químicos baseados nas espécies primárias. Fornecendo as espécies primárias e/ou iniciais o modelo gera automaticamente um novo mecanismo com base nessas espécies. As taxas de fotólise são calculadas utilizando o modelo *Tropospheric Ultraviolet and Visible* (TUV) versão 4.2 que as gera para as condições da região de estudo. O modelo TUV pode ser obtido diretamente em <http://acd.ucar.edu/UV/>. Diversos parâmetros são utilizados para a geração das taxas de fotólise quando o modelo é empregado. No Apêndice A é apresentado o significado de cada parâmetro utilizado pelo modelo TUV.

A base para a execução do modelo MCM consiste no cálculo das taxas de fotólise pelo modelo TUV para as espécies do mecanismo, o qual é gerado previamente com base nas espécies iniciais. As taxas são calculadas para o período e região de interesse. Na seqüência o modelo é executado fornecendo-se as concentrações iniciais das espécies químicas em moléculas por centímetro cúbico. Existem opções de fornecimento de diversos parâmetros e de condições de simulação, como, por exemplo, fixar a concentração de NO_x durante a simulação. As saídas do modelo são visualizadas selecionando-se as espécies de interesse ou grupos de espécies. Na seqüência é executado um programa que gera os arquivos *ascii* com as

² Sistemas de equações que incluem espécies com diferentes espectros de intervalos de tempo de vida são ditas serem *stiff*.

concentrações das espécies em moléculas por centímetro cúbico em função do tempo. Posteriormente, qualquer ferramenta gráfica pode ser utilizada para a efetiva visualização. Há versões do modelo otimizadas para o usuário, mas essas não são públicas. A versão utilizada neste trabalho foi fornecida pelo Dr. Guy Brasseur do NCAR, que gentilmente cedeu o modelo para o estudo.

O modelo MCM já foi utilizado em diversos estudos reportados na literatura (Derwent et al., 1996; Jenkin e Hayman, 1999; Derwent et al, 2005) para investigar a influência dos COVs na formação do ozônio. Em um dos trabalhos o modelo foi aplicado acrescentando-se a descrição da trajetória das parcelas de ar para estudar regionalmente a formação de ozônio sobre a Europa.

3.3. Modelo RAMS

Em uma breve descrição, o modelo atmosférico RAMS constitui um código numérico desenvolvido inicialmente na Universidade do Estado do Colorado para produzir simulações diagnósticas e prognósticas do estado atmosférico (Pielke et al., 1992; Walko e Tremback, 2000; Cotton et al., 2003). O modelo foi construído a partir do conjunto completo de equações primitivas que governam o movimento da atmosfera, possuindo parametrizações de diversos processos físicos presentes nestas equações (Freitas, 1999).

As diversas parametrizações e variáveis podem ser ativadas ou desativadas de acordo com o interesse do usuário em simular um determinado caso. O modelo também permite a utilização de grades com maiores resoluções aninhadas em grades de resolução menor, o que possibilita representar um domínio menor dentro de um maior, resolvendo fenômenos de pequena escala. Descrições do modelo podem ser obtidas em diversos trabalhos (Silva Dias e Machado; 1997; Freitas, 1999; Freitas, 2003).

Simulações com o modelo atmosférico RAMS em sua versão 4.3 incluindo o esquema de tratamento de superfície *Town Energy Budget* (TEB), foram conduzidas para os dois primeiros períodos (Freitas, 2003; Freitas et al., 2006). O esquema TEB consiste no tratamento das superfícies utilizando uma geometria de *canyon*, permitindo o refinamento dos balanços radiativos bem como dos fluxos de superfície através de um tratamento fisicamente mais apropriado à superfície urbana. Em razão da complexidade da superfície urbana o balanço de energia é dividido em três partes, sendo considerados três balanços em superfície: telhados, ruas e paredes. Maiores detalhes sobre o esquema TEB e o processo de acoplamento do mesmo ao modelo RAMS podem ser obtidos em Freitas (2003).

Para o terceiro período de estudo as simulações foram conduzidas utilizando a versão brasileira do modelo RAMS (versão 5.02), cujas especificidades e atualizações podem ser encontradas acessando o endereço eletrônico <http://www.cptec.inpe.br/brams/> (Walko e Tremback, 2002).

4. PARTE EXPERIMENTAL – CAMPANHA EM TÚNEIS

A representação das espécies químicas gasosas, como já mencionado, é essencial para a aplicação da modelagem e neste capítulo é explicado como foram obtidos os dados para a representação dos COVs da emissão veicular.

4.1. Fundamentação

Vários estudos conduzidos em diversos lugares do mundo têm tornado clara a deficiência dos inventários de emissão (Parrish, 2006). Na RMSP também há estudos que mostram a necessidade da melhoria do inventário de emissões, tanto da especificação dos HC quanto da distribuição espacial das fontes móveis (Andrade et al., 2004; Ynoue, 2004; Vivanco e Andrade, 2006). Com a finalidade de obter um avanço no sentido de uma melhor representação das espécies orgânicas emitidas pelos veículos em condição real, foram elaborados experimentos de amostragem de COVs e material particulado em túneis com a colaboração de vários grupos de pesquisa.

Existem diversas maneiras de serem obtidas estimativas de emissão veicular. Uma forma empregada desde a década de 90 é a realização de testes em laboratório com o emprego de dinamômetros (Krintensson et al., 2004). Existem outras formas mais realistas de simular o padrão de condução e as condições encontradas em uma situação real de tráfego. Uma das formas é através de experimentos chamados *car-chasing*, onde são realizadas medidas diretamente na saída do escapamento enquanto o veículo está em movimento, obtendo-se os fatores de emissão de cada veículo individualmente. A obtenção de fatores de emissão com o uso de dinamômetros, em testes realizados simulando a condição real de rua, possibilita a obtenção de informações sobre o combustível, influência da aceleração, temperatura, engenharia do motor e outros.

No entanto, essas técnicas mencionadas requerem informações adicionais quando se busca obter a contribuição das emissões veiculares para a poluição em regiões urbanas. A estimativa da emissão precisa ser representativa da frota circulante e das condições de rua encontradas. Uma alternativa para a obtenção dessas estimativas é através da realização de medidas em túnel.

A realização de medidas em túnel vem sendo aplicada em diversos países em diversos trabalhos reportados na literatura (Hsieh et al., 1999; Kirchstetter et al., 1999; Hsu et al., 2001; Hwa et al., 2002; Kristensson et al., 2004; McGaughey et al., 2004). As metodologias empregadas na obtenção dos fatores de emissão são várias, e em geral baseadas em técnicas de balanço de massa.

As atmosferas de túneis são apropriadas para a realização de medidas diretas das emissões provenientes da queima de combustível, possibilitando a obtenção da composição média das emissões da frota circulante em condições reais. A ausência de luz solar e da ação dos efeitos (não controláveis) de diluição, da qual a atmosfera externa é submetida, torna o ambiente do túnel ideal para estimativas de fatores de emissão.

4.2. Experimentos em túneis

Desta forma, como mencionado, dois experimentos em túnel foram planejados, com amostragens de diferentes classes de compostos químicos na fase gasosa e também diferentes distribuições de tamanho e propriedades do aerossol. Os dois experimentos em túneis foram realizados nos períodos de 22 a 26 de março e 04 a 07 de maio de 2004, respectivamente. Os túneis escolhidos para a amostragem foram os Túneis Jânio Quadros e Maria Maluf, que apresentam diferentes características quanto ao tipo de veículos em circulação, ventilação e projeto.

4.2.1. Túnel Jânio Quadros

O túnel Jânio Quadros (TJQ) está localizado na região central da cidade de São Paulo e liga a avenida Juscelino Kubitschek às avenidas Lineo de Paulo Machado e Engenheiro Oscar Americano, passando sob o canal do Rio Pinheiros. Este túnel é o único que diariamente tem seu sentido de direção invertido, das 4h30min às 9h30min, sendo nele permitido somente a circulação de veículos leves e motocicletas. O TJQ tem 1900 m de extensão com formato semi-curvo com bifurcação das pistas na entrada e saída do túnel.

O sistema de ventilação está localizado ao longo de todo o túnel, consistindo de um sistema de injeção de ar, localizado na parte inferior, e de um sistema de exaustão de ar na parte superior, onde a intensidade da ventilação é regulada com base na concentração de CO dentro túnel (Figura 4.1). Em geral o sistema de ventilação opera com 30% da capacidade

máxima (1140 rotações por minuto), oferecendo uma taxa de ventilação constante durante todo o dia.

A velocidade máxima permitida dentro do túnel é de 70 km h^{-1} , sendo que nos horários de pico de circulação de veículos, principalmente entre 7h30min e 9h, ocorre o congestionamento das vias dentro do túnel, propiciando uma situação favorável para a alta concentração de poluentes em consequência do maior número de veículos, além da diminuição da troca de ar promovida pela passagem dos carros.

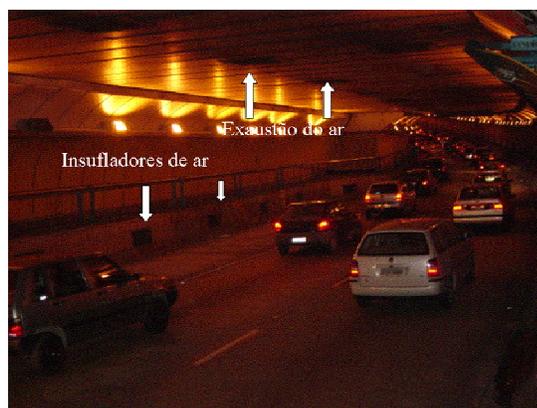


Figura 4.1: Vista interna do TJQ. As setas indicam a localização do sistema de ventilação.

As amostras foram coletadas durante o período de 23 a 26 de março em paralelo dentro e fora do TJQ. Dentro do túnel os instrumentos de medição foram colocados em uma estação automática móvel da CETESB e esta foi estacionada em um recuo existente aproximadamente no meio do túnel. Fora do túnel os instrumentos de medição foram localizados no pátio da empresa Consladel, administradora dos túneis da cidade de São Paulo, próximo ao TJQ. As Figuras 4.2a e 4.2b ilustram os locais de amostragem.



Figura 4.2: (a) local de amostragem dentro do TJQ, no laboratório móvel da CETESB; (b) local de amostragem fora do TJQ.

A estação móvel da CETESB foi colocada no interior do TJQ no dia 22 de março pela manhã (horário de inversão do fluxo) com o auxílio da Companhia de Engenharia de Tráfego (CET). A amostragem efetivamente iniciou-se no dia 23 de março (terça-feira) às 8h da manhã e terminou às 14h do dia 26 de março (sexta-feira), com a realização de amostragens de gases e partículas.

A semana na qual foi realizada a campanha apresentou condições normais de trânsito, com leve congestionamento nos horários entre 7h30min e 9h. As condições meteorológicas foram de céu parcialmente nublado, com ocorrência de garoa no dia 23 e com sol entre nuvens nos demais dias da semana. A umidade relativa e a temperatura dentro do túnel variaram entre 57,7 e 76,7% e entre 22 e 26 °C respectivamente.

4.2.2. Túnel Maria Maluf

O túnel Maria Maluf (TMM) está localizado na região sul do município de São Paulo na via de ligação da Baixada Santista com São Paulo, com a circulação de veículos leves e pesados, não tendo restrição à passagem de qualquer tipo de veículo. O TMM tem dimensões de comprimento de aproximadamente 1020 m, com duas vias de largura aproximada de 10,3 m e altura de 8,1 m. O formato consiste em uma seção plana com duas pistas em cada sentido das vias Anchieta – Imigrantes e Imigrantes – Anchieta.

A ventilação do túnel é promovida por ventiladores, localizados na parte superior ao longo do túnel. A taxa de ventilação é regulada pelos operadores de tráfego da CET (localizados em uma sala de controle), através da intensidade do fluxo de veículos no túnel. Os ventiladores são acionados alternadamente durante o dia (22 hábeis a funcionar) e desligados durante a noite. A velocidade máxima permitida é de 90 km h⁻¹, sendo que nos horários entre 7h30min e 9h e entre 17 e 19h em geral a velocidade é reduzida, ocorrendo o congestionamento dos veículos.

As amostras foram coletadas nos dias 05 a 07 de maio em paralelo dentro e fora do TMM. Dentro do túnel parte dos instrumentos de medição foram colocados em uma estação automática móvel da CETESB, e esta foi estacionada em um acesso de ligação entre as duas vias existente aproximadamente no meio do túnel, a qual possui um comprimento aproximado de 16 m. Alguns outros instrumentos de medição foram colocados em cima de uma mesa (altura aproximada da superfície de 1,5 m) e essa posicionada próxima à via Imigrantes – Anchieta no acesso de ligação entre as duas pistas. Fora do túnel os instrumentos de medição

foram localizados no pátio da sala de controle da CET, próximo ao TMM. As Figuras 4.3 (a-b) ilustram os locais de amostragem dentro do túnel.

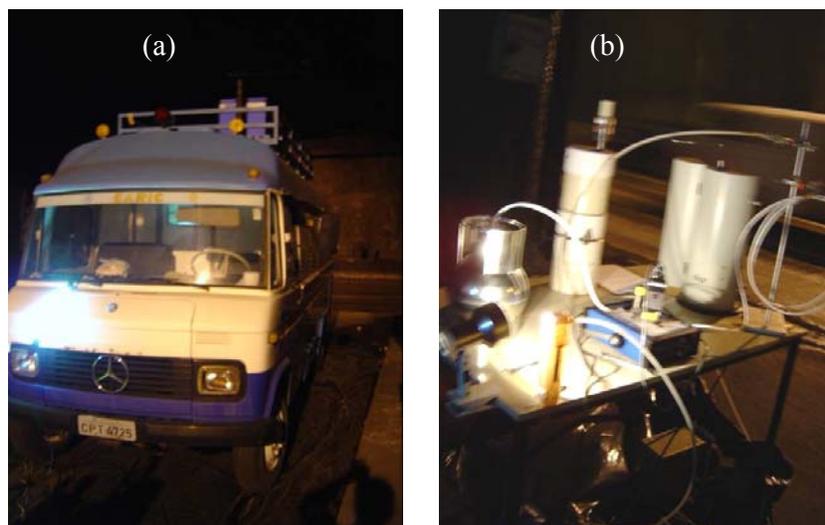


Figura 4.3: Locais de amostragem dentro do TMM; (a) estação móvel da CETESB; (b) instrumentos de medição, localizados na frente da estação, próximos à via.

A estação volante da CETESB foi colocada dentro do TMM no dia 04 de maio pela manhã (horário de congestionamento) com o auxílio da CET. A amostragem efetiva de todas as variáveis iniciou-se no dia 05 de março (quarta-feira) às 8h da manhã e terminou às 18h do dia 06 de maio (quinta-feira), com a realização de amostragem de gases e partículas.

Os dois dias de amostragem apresentaram significativas diferenças com relação às condições meteorológicas, assim como do perfil do trânsito. O dia 05 (quarta-feira) apresentou uma situação normal de circulação de veículos. O dia 06, no entanto, apresentou alto índice de congestionamento, com lentidão em ambas as pistas do TMM, desde o início da amostragem pela manhã e permanecendo até aproximadamente 11h da manhã. As condições meteorológicas do dia contribuíram em parte para essa situação, pois o dia foi chuvoso com garoa desde as 7h da manhã até cerca de 10h, voltando a chover no período da tarde.

4.2.3. Metodologia de coleta e análise química

A amostragem de CO, NO_x e SO₂ do ar foi realizada continuamente durante os dias da semana pela CETESB e o CO₂ das 8h às 18h. Na Tabela 4.1 estão sumarizados os métodos utilizados na amostragem nos túneis e os grupos responsáveis por cada medida. Adicionalmente, foram amostrados os COVs utilizando-se três métodos diferentes. No primeiro método, os HC foram amostrados adicionando ar a uma taxa de 50 ml min⁻¹ em

canisters de aço previamente preparados. No segundo método os HC foram amostrados em tubos preenchidos com adsorvente Tenax TA (Supelco, Bellefonte, PA, EUA), a uma taxa aproximada de 35 ml min^{-1} , usando um amostrador seqüencial automático (STS-25; Perkin-Elmer, Norwalk, CT, EUA). Para as medidas dos compostos carbonílicos o ar foi feito passar por cartuchos impregnados com 2,4-dinitrofenilhidrazina (Sep-Pak DNPH-Silica; Waters, Milford, MA, EUA) a uma taxa de 2 l min^{-1} . Filtros Ozone scrubber (Waters) foram usados nas amostras externas para evitar a formação de artefatos. Todas as amostragens foram conduzidas por duas horas e coletadas no período das 8h às 18h. As medidas externas também foram conduzidas durante o mesmo intervalo de tempo.

Tabela 4.1: Espécies gasosas medidas no TJQ e TMM e seus respectivos métodos e locais de amostragens.

Espécie medida	Método e analisador	Local de medida	Grupo responsável
NO _x	Quimiluminescência – Thermo Electron (42B), Limite de detecção de 0,5 ppbv	Interno e externo	CETESB
CO	Infravermelho não-dispersivo – Thermo Electron (48B), Limite de detecção de 0,1 ppmv	Interno e externo	CETESB
SO ₂ ^a	Fluorescência de pulso – Thermo Electron (43B), Limite de detecção de 1 ppbv	Interno	CETESB
CO ₂	Análise por infravermelho – Sistema LI-COR 6262	Interno e externo	^b LAPAt, IAG/USP
HC	Análises por CG/DIC ^c e CG/EM ^d – Canisters	Interno e externo	^e LQA, IPEN
HC	Análise por CG/DIC ^c – Tubos	Interno e externo	^f UNICAMP
Carbonilas	Análise por CLAE ^g – Cartucho com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH)	Interno e externo	^b LAPAt, IAG/USP

^a Devido à uma limitação instrumental não foram feitas medidas externa de SO₂; ^b Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos do IAG/USP; ^c Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama;

^d Cromatografia Gasosa com detector por Espectrometria de Massas; ^e Laboratório de Química Atmosférica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; ^f Universidade de Campinas; ^g Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Os canisters foram analisados por cromatografia gasosa no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) no Laboratório de Química Atmosférica. Um cromatógrafo à gás com detector por espectrometria de massas (CG/EM, Varian 3800, Saturn 2000) foi usado para identificar os HC e simultaneamente no mesmo cromatógrafo um detector por ionização de chama foi utilizado para a quantificação dos HC como descrito em detalhes por Pretto, 2005. A quantificação dos HC foi realizada usando quatro misturas padrões certificadas (Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA, EUA).

Os tubos foram analisados na Universidade de Campinas (UNICAMP, São Paulo) usando um desorvedor térmico (ATD-400; Perkin-Elmer) acoplado a um cromatógrafo à gás com detector por ionização de chama (CG/DIC, AUTOSYSTEM XL; Perkin-Elmer). Os HC foram separados por uma coluna CIOLA – 1 (100% dimetilpolisiloxano, 60 m comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,2 µm de espessura). Maiores detalhes podem ser obtidos em Albuquerque et al. (2004).

A análise das carbonilas foi realizada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo através do emprego da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O procedimento de análise consistiu na separação e identificação das hidrazonas através do emprego de um cromatógrafo líquido de alto desempenho (SCL-10A; Shimadzu, Tóquio, Japão), acoplado a um detector (SPD-10AV UV-Vis; Shimadzu) espectrofotométrico ($\lambda = 365$ nm). 20 µl das soluções extraídas, com acetonitrila, dos cartuchos de sílica foram injetados na coluna analítica através de uma válvula de injeção Rheodyne.

A separação das hidrazonas foi realizada usando uma coluna Shimadzu Shim-pack CLC-ODS (15 cm x 6 mm x 5 µm), conectada a uma pré-coluna Shim-pack G-ODS operando a temperatura ambiente (25 °C aproximadamente). Um programa gradiente de eluição pré-estabelecido foi empregado com os solventes A (acetonitrila-tetrahidrofurano-água, nas proporções 20:20:60 por volume) e com o solvente B (acetonitrila, 100%). O gradiente linear iniciou-se com 10% do solvente B chegando a 30% em 17 minutos e permanecendo a 30% por 6 minutos, então alcançando 90% de B em 7 minutos, totalizando um tempo de 40 minutos de análise para cada amostra. O fluxo da fase móvel foi de 1,0 ml min⁻¹. A obtenção dos solventes, (Hexis, grau cromatográfico) assim como da mistura, foi previamente adquirida e preparada em quantidade suficiente para toda a análise, sendo esta filtrada em membrana FluoroporeTM (Millipore) de politetrafluoroetileno antes de seu uso.

As concentrações das carbonilas nas amostras de ar foram calculadas usando uma mistura padrão (formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, propanaldeído, crotonaldeído, 2-

butanona, metacroleína, benzaldeído, valeraldeído, tolualdeído e hexaldeído), adquirida da Radian International (Montero et al., 2001; Souza et al., 2002; Pisani et al., 2003). Soluções padrões com diferentes concentrações foram injetadas na coluna cromatográfica, para obtenção de curvas de calibração que foram construídas através do software Shimadzu CLASS-VP, usado para operação e processamento das amostras. Através das curvas padrão de cada composto carbonílico, foram identificados os picos característicos das espécies conhecidas nas amostras e através da técnica de regressão de mínimos quadrados calculadas as concentrações.

O desvio padrão relativo calculado para o formaldeído foi de 6,3% e de 4,4% para o acetaldeído, com limites de detecção de 0,196 ppbv e 0,137 ppbv, respectivamente. Para as outras carbonilas os valores calculados estiveram na mesma ordem de grandeza com limites de detecção variando de 1 pptv a 0,4 ppbv.

4.2.4. Contagem dos veículos

A contagem de número de veículos foi realizada manualmente e em tempo real durante o intervalo de medição (8h às 18h, todos os dias), com o auxílio de um conjunto de câmeras instaladas em diversos pontos do túnel. O intervalo foi de 15 minutos, consistindo em 15 minutos de contagem e 15 minutos de não contagem.

No TJQ os veículos foram classificados em veículos leves (essencialmente a gasolina), motos e veículos leves à diesel (por exemplo, vans, camionetas e pequenos caminhões). No TMM a classificação dos veículos consistiu em veículos leves, motos e veículos pesados. A classificação foi feita em função do tipo de combustível queimado e por classe de veículo.

5. DADOS DE MODELAGEM

5.1. Dados das medidas em túnel

5.1.1. Perfil diário

Durante os dias da semana em que foram realizadas as amostragens em média aproximadamente 30 mil veículos passaram por dia pelo TJQ e cerca de 70 mil pelo TMM, sendo que em média 13% dos veículos no TMM eram a diesel. Na Figura 5.1 estão ilustrados os perfis das concentrações de CO, NO_x e SO₂, observados em ambos os túneis. As concentrações totais de NO_x em ppbv foram convertidas para $\mu\text{g m}^{-3}$ usando a massa molar de 46 g mol^{-1} , e são reportados em massa equivalente de NO₂, para a facilitar a comparação com resultados da literatura, embora a maior parte de NO_x seja emitida na forma de NO. A significativa diferença entre os níveis das concentrações de NO_x e SO₂ nos TJQ e TMM indicam a grande contribuição da frota à diesel (caminhões e ônibus) para a emissão desses poluentes.

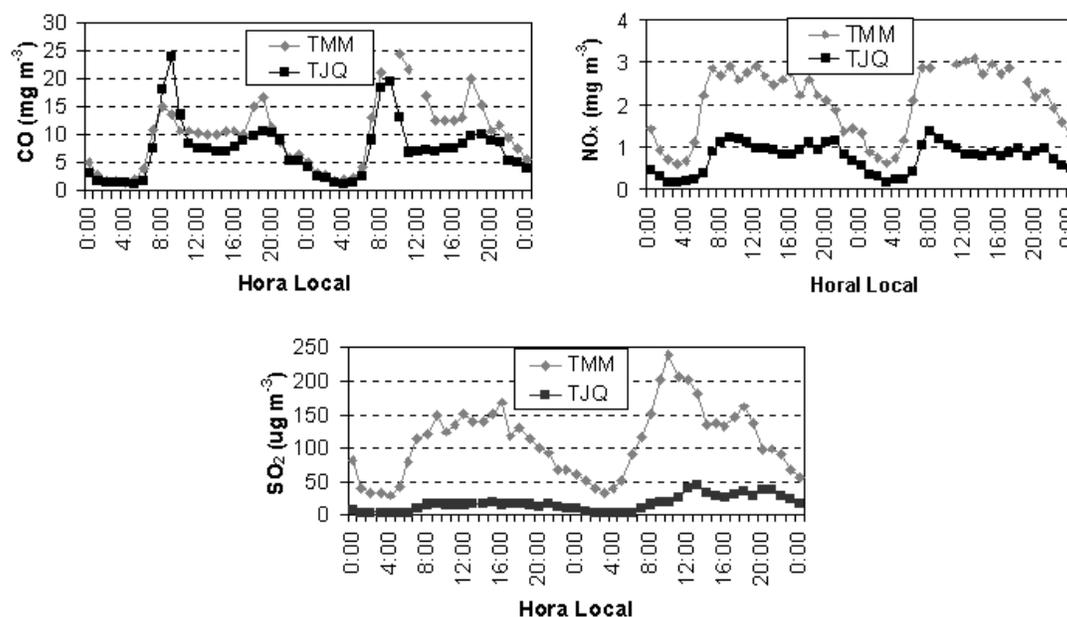


Figura 5.1: Perfil diário das concentrações medidas de CO, NO_x e SO₂ dentro dos TJQ e TMM nos dias 23 e 24 de março e 05 e 06 de maio de 2004 respectivamente.

No TJQ as concentrações internas em comparação com as concentrações externas foram em média $5,4 \pm 2,2$ vezes maior para o CO, $5,4 \pm 2,6$ vezes maior para o NO_x e $3,5 \pm$

1,4 vezes maior para a soma de todos os COVs analisados. Para o TMM as razões foram de $7,3 \pm 4,6$; $4,4 \pm 3,9$ e $25,9 \pm 21,1$ vezes maior que as concentrações externas para o CO, COVs e NO_x respectivamente. O grande desvio padrão no TMM é devido ao diferente padrão de trânsito apresentado no período.

5.1.2. Fatores de emissão

Os fatores de emissão foram calculados utilizando a mesma metodologia usada por Kirchstetter et al. (1999) e McGaughey et al. (2004), a qual é baseada na seguinte expressão:

$$E_{p.} = 10^3 \times \left(\frac{\Delta[p]}{\Delta[CO_2] + \Delta[CO]} \right) \omega_c, \quad (5.1)$$

onde E_p é o fator de emissão (micrograma do poluente emitido por quilograma de combustível queimado); $\Delta[p]$ é a concentração do poluente subtraído do seu valor de fundo (isto é, da medida de concentração fora do túnel) em $\mu\text{g m}^{-3}$; $\Delta[CO_2]$ e $\Delta[CO]$ são as concentrações de CO₂ e CO subtraídas do valor da concentração fora do túnel em $\mu\text{gC m}^{-3}$ (isto é, quando convertidas as concentrações de ppm para $\mu\text{g m}^{-3}$ a massa molar usada foi de 12 g mol^{-1} , ao invés de 44 e 28 g mol^{-1} respectivamente); ω_c é a fração em massa de carbono no combustível, sendo 0,85 para a gasolina e 0,87 para o diesel.

Os fatores de emissão dos veículos leves (gasolina) foram obtidos diretamente da equação 5.1, usando os valores de concentração medidos dentro e fora do TJQ. No entanto, os fatores de emissão dos veículos pesados (diesel), não puderam ser calculados diretamente das concentrações medidas no TMM, pois o tráfego no TMM é compreendido de veículos leves e pesados. Desta forma, é necessário obter a contribuição de ambos os tipos de veículos (leves e pesados) na emissão dos poluentes.

Para a obtenção da fração de contribuição do diesel e da gasolina foram utilizadas as equações abaixo, seguindo a metodologia utilizada por Kirchstetter et al. (1999). A equação 5.2 foi usada para o cálculo da contribuição do diesel nas emissões de CO₂.

$$\frac{\Delta[CO_2]_D}{\Delta[CO_2]} = \frac{f_D U_D \rho_D \omega_D}{(f_D U_D \rho_D \omega_D) + ((1 - f_D) U_G \rho_G \omega_G)}, \quad (5.2)$$

onde: $\Delta[CO_2]_D$ é a fração de CO₂ atribuída ao diesel; $\Delta[CO_2]$ é a concentração interna subtraída da externa ($\mu\text{gC m}^{-3}$) para o CO₂; f_D é a fração média de veículos a diesel que passaram por hora pelo TMM; U_D é a taxa de consumo dos motores à diesel (47 litros por 100 quilômetros); U_G é a taxa de consumo dos motores a gasolina (12 litros por 100 quilômetros);

ρ_D é a densidade do diesel (840 g l^{-1}); ρ_G é a densidade para a gasolina (740 g l^{-1}); ω_D é a fração de massa de carbono no diesel (0,87); ω_G é a fração de massa de carbono na gasolina (0,85) (Kirchstetter et al., 1999; McGaughey et al., 2004).

Para o CO a fração da emissão atribuída ao diesel foi considerada equivalente ao número de veículos pesados que passaram por hora pelo TMM, ou seja, a contribuição do diesel na emissão de CO foi obtida através da ponderação pelo número de veículos. Para os demais poluentes (do TMM) a contribuição do diesel na emissão total foi estimada pela subtração da contribuição dos veículos leves, através da equação 5.3.

$$\Delta[P]_D = \Delta[P] - \Delta[CO] \cdot (1 - f_D) \cdot \left(\frac{\Delta[P]_{TJQ}}{\Delta[CO]_{TJQ}} \right), \quad (5.3)$$

onde: $\Delta[P]_D$ é a componente do poluente atribuída ao diesel; $\Delta[CO] \cdot (1 - f_D)$ é a fração do $\Delta[CO]$ no TMM atribuída aos veículos leves; $\frac{\Delta[P]_{TJQ}}{\Delta[CO]_{TJQ}}$ é a razão da emissão para os veículos leves, medida no TJQ.

Os resultados obtidos para fatores de emissão médios diários de CO e NO_x , assim como os valores máximos e os mínimos para veículos leves (à gasolina) e pesados (à diesel) estão apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2 respectivamente.

Os fatores de emissão médios obtidos para os veículos leves foram de $14,6 \pm 2,3 \text{ g km}^{-1}$ para o CO e de $1,6 \pm 0,3 \text{ g km}^{-1}$ para o NO_x . Para os veículos pesados (diesel) os fatores de emissão médio foram de $20,6 \pm 4,7 \text{ g km}^{-1}$ e de $22,3 \pm 9,8 \text{ g km}^{-1}$ respectivamente para o CO e o NO_x . O grande desvio padrão dos fatores de emissão para os veículos pesados foi atribuído ao diferente padrão de trânsito apresentado nos dias 05 e 06 de maio, como anteriormente mencionado.

Tabela 5.1: Fatores de emissão do CO e NO_x (em g l⁻¹ e g km⁻¹) da frota de veículos leves no TJQ.

Data		CO		^a NO _x	
		g l ⁻¹	^b g km ⁻¹	g l ⁻¹	^b g km ⁻¹
23/03/04	Média	108,7	13,1	13,9	1,7
	Desvio	19,5	2,3	1,1	0,1
	Mínima	78,3 (16h)	9,4 (16h)	12,4 (16h)	1,5 (16h)
	Máxima	141,7 (9h)	17,0 (9h)	15,2 (13h)	1,8 (13h)
24/03/04	Média	122,1	14,7	13,3	1,6
	Desvio	13,4	1,6	3,3	0,4
	Mínima	97,7 (11h)	11,7 (11h)	6,3 (9h)	0,8 (9h)
	Máxima	139,7 (18h)	16,8 (18h)	16,9 (12h)	2,0 (12h)
25/03/04	Média	127,9	15,4	12,8	1,5
	Desvio	23,8	2,9	2,3	0,3
	Mínima	103,7 (15h)	12,4 (15h)	8,7 (9h)	1,0 (9h)
	Máxima	173,9(10h)	20,9(10h)	16,7 (11h)	2,0 (11h)
^c 26/03/04	Média	130,3	15,6	14,3	1,7
	Desvio	11,4	1,4	1,7	0,2
	Mínima	116,0 (13h)	13,9 (13h)	11,8 (10h)	1,4 (10h)
	Máxima	146,3 (10h)	17,6 (10h)	16,9 (11h)	2,0 (11h)
Média do período		121,7 ± 19,4	14,6 ± 2,3	13,5 ± 2,3	1,6 ± 0,3

^a Valores reportados em massa equivalente de NO₂

^b Foi considerado o consumo de 1 litro por 8,33 quilômetros percorrido

^c Medida realizada até às 14h

Na análise dos dados do túnel de JQ, os maiores fatores de emissão de CO foram correlacionados com o congestionamento do tráfego e o menor fluxo do trânsito. Para o NO_x os fatores de emissão mais elevados foram observados entre 11 e 13h diferentemente do CO, indicando que a emissão de NO_x é menos dependente da velocidade do que o CO. Os fatores da emissão de NO_x calculados para a frota a diesel (veículos pesados) foram aproximadamente 14 vezes maiores que os calculados para a frota a gasolina (veículos leves). Kristensson et al. (2004) encontraram que a contribuição dos veículos pesados para a emissão de NO_x é da ordem de 20 a 50% da emissão total veicular na cidade de Estocolmo na Suécia.

Tabela 5.2: Fatores de emissão do CO e NO_x (em g l⁻¹ e g km⁻¹) da frota de veículos pesados no TMM.

Data		CO		^a NO _x	
		g l ⁻¹	^b g km ⁻¹	g l ⁻¹	^b g km ⁻¹
05/05/04	Média	41,5	19,5	55,5	26,0
	Desvio	9,3	4,3	20,4	9,6
	Mínima	29,8 (16h)	14,0 (16h)	31,1 (18h)	14,6 (18h)
	Máxima	65,0 (12h)	30,5 (12h)	97,8 (12h)	45,9 (12h)
06/05/04	Média	46,8	22,0	34,4	16,2
	Desvio	11,0	5,1	15,1	7,1
	Mínima	35,0 (10h)	16,4 (10h)	6,4 (11h)	3,0 (11h)
	Máxima	69,0 (18h)	32,4 (18h)	51,1 (18h)	24,0 (18h)
Média do período		43,9 ± 10,1	20,6 ± 4,7	47,6 ± 20,9	22,3 ± 9,8

^a Valores reportados em massa equivalente de NO₂

^b Foi considerado o consumo de 1 litro por 2,13 quilômetros percorrido

A Tabela 5.3 mostra as comparações entre os fatores de emissão obtidos no presente trabalho com outros estudos em túnel e os obtidos com em testes de dinamômetro pela CETESB. Os fatores de emissão de CO e NO_x para ambos os túneis JQ e MM são maiores que os encontrados em outros estudos realizados em túnel e reportados na literatura. Essas discrepâncias podem ser atribuídas ao controle de emissão dos veículos, adotado em cada lugar. Os limites de emissão empregados no Brasil para carros novos, estabelecidos pelo PROCONVE são de 2,0 g km⁻¹ e 0,25 g km⁻¹ para o CO e o NO_x respectivamente. Para os veículos do ciclo diesel (pesados) os limites são baseados em testes de dinamômetros e são determinados (em gramas emitidas por quiloWatts hora produzidos) em ensaios de bancadas e obtidos na homologação ou no controle de produção: 2,1 g kWh⁻¹ e 5,0 g kWh⁻¹ para o CO e NO_x respectivamente (CETESB, 2006). Adicionalmente, a frota de motocicletas na RMSP tem aumentado consideravelmente nos últimos anos e o controle das emissões (aplicados exclusivamente nas novas unidades vendidas) teve início em 2003. Essas diferenças entre os resultados deste trabalho com de outros autores também podem estar relacionadas à idade dos veículos, a comum adulteração dos catalisadores, as diferenças na proporção de veículos leves e pesados, ao padrão de direção e assim como ao tipo e qualidade do combustível utilizado.

Tabela 5.3: Comparação dos fatores de emissão (em g km^{-1}), obtidos neste trabalho e outros estudos em túnel e com dinamômetro.

Local	Veículo ou combustível	CO (g km^{-1})	NO _x (g km^{-1})
Túnel Washburn (Houston, TX, EUA) ^a	Leves	6,6	0,80
Túnel Söderleds (Estocolmo, Suécia) ^b	Leves	-	1,07 ± 0,03
	Pesados	-	8,0 ± 0,8
	Todos	5,27 ± 0,10	1,36 ± 0,03
Túnel Tuscarora (Tuscarora, PA, EUA) ^c	Leves	3,04 ± 0,30	0,24 ± 0,16
	Pesados	3,75 ± 1,00	12,09 ± 0,53
Túnel Fort McHenry (Baltimore, MD, EUA) ^c	Leves	3,95 ± 0,34	0,50 ± 0,06
	Pesados	6,11 ± 1,75	8,97 ± 0,28
CETESB, (testes com dinamômetro-2004)	Gasolina	12,1	0,68
	Álcool	19,7	1,17
	Diesel	15,6	11,17
Túneis Jânio Quadros e Maria Maluf	Leves	14,6 ± 2,3	1,6 ± 0,3
	Pesados	20,6 ± 4,7	22,3 ± 9,8

^a McGaughey et al., 2004

^b Kristensson et al., 2004

^c Pierson et al., 1996

Para os COVs em razão da baixa fração de veículos diesel no TMM quando comparada com os à gasolina não foi possível uma caracterização clara da presença das espécies emitidas pelos motores à gasolina e a diesel. Ressalta-se, no entanto, que foi possível observar a presença de algumas espécies em concentração bem maior que a medida no TJQ. As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram as concentrações médias internas e externas dos COVs em $\mu\text{g m}^{-3}$ nos TJQ e TMM respectivamente.

Tabela 5.4: Concentrações médias médias internas e externas dos COVs ($\mu\text{g m}^{-3}$) medidas no TJQ em 23 e 24 de março de 2004.

Compostos	Média 23/03 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Média 24/03 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Interno	Externo	Interno	Externo
<i>m+p</i> -Xileno	101,9 ± 6,9	36,7 ± 4,8	128,0 ± 55,7	37,7 ± 8,1
Tolueno	68,2 ± 9,2	41,4 ± 17,2	74,5 ± 28,3	31,4 ± 3,8
<i>n</i> -Pentano	49,7 ± 3,8	15,3 ± 5,5	72,5 ± 38,0	17,6 ± 5,4
Benzeno	41,3 ± 3,7	10,0 ± 2,7	53,2 ± 28,2	10,0 ± 2,8
Etilbenzeno	34,6 ± 3,1	14,2 ± 2,2	43,1 ± 18,9	14,9 ± 2,5
<i>n</i> -Butano	32,5 ± 3,4	11,2 ± 2,4	48,2 ± 27,4	12,8 ± 4,8
^b Metilpentano	30,2 ± 4,1	7,1 ± 1,5	42,4 ± 22,6	8,0 ± 2,8
1,2,4-Trimetilbenzeno	29,6 ± 1,6	14,1 ± 4,2	36,0 ± 12,8	12,9 ± 1,5
<i>n</i> -Hexano	28,4 ± 1,7	7,8 ± 2,1	39,2 ± 20,8	9,3 ± 2,9
<i>o</i> -Xileno	27,8 ± 2,5	10,1 ± 1,5	35,9 ± 14,9	10,1 ± 2,1
1-Buteno	26,3 ± 1,9	13,8 ± 5,5	40,0 ± 19,7	8,4 ± 6,2
<i>n</i> -Heptano	23,6 ± 3,5	8,8 ± 2,6	29,2 ± 14,3	8,0 ± 2,0
1-Etil-4-Metilbenzeno	22,5 ± 0,9	11,5 ± 1,5	27,6 ± 9,4	11,0 ± 1,2
3-Metilhexano	19,9 ± 1,9	4,2 ± 1,7	26,2 ± 13,9	4,3 ± 1,7
<i>n</i> -Octano	14,7 ± 1,0	4,9 ± 1,6	18,9 ± 9,7	4,4 ± 1,2
1-Etil-3-Metilbenzeno	14,6 ± 1,0	8,7 ± 0,3	17,2 ± 4,7	8,2 ± 1,1
1-Etil-2-Metilbenzeno	14,4 ± 1,3	10,0 ± 4,0	16,2 ± 4,3	8,5 ± 0,7
Estireno	13,7 ± 0,9	9,9 ± 0,6	12,9 ± 1,6	9,9 ± 0,4
^a Metilciclopentano	12,3 ± 5,8	3,9 ± 3,3	11,5 ± 7,4	5,8 ± 3,6
1,3,5-Trimetilbenzeno	11,5 ± 0,7	6,7 ± 0,7	13,9 ± 3,6	6,5 ± 0,4
<i>n</i> -Nonano	10,6 ± 0,8	5,8 ± 3,8	12,6 ± 5,1	4,4 ± 0,6
<i>n</i> -Propilbenzeno	9,1 ± 0,3	6,5 ± 0,2	10,0 ± 1,9	6,6 ± 0,3
Isobutano	8,8 ± 1,6	2,1 ± 1,0	13,0 ± 8,8	3,2 ± 2,3
1-Metiletilbenzeno	7,0 ± 0,2	5,9 ± 0,3	7,7 ± 1,2	5,6 ± 0,4
<i>n</i> -Decano	6,8 ± 1,8	7,9 ± 10,5	7,4 ± 2,7	4,5 ± 0,8
1-Penteno	5,8 ± 2,6	0,7 ± 0,6	10,2 ± 7,2	0,6

Acetona	5,4 ± 0,5	1,0 ± 0,5	3,1 ± 3,5	1,3 ± 1,2
^a Metilciclohexano	5,1 ± 2,3	1,7 ± 1,1	8,0 ± 6,9	1,6 ± 1,2
<i>n</i> -Undecano	4,9 ± 2,0	8,3 ± 11,7	5,4 ± 1,0	7,3 ± 1,7
Acetaldeído	4,8 ± 0,8	1,4 ± 0,8	11,7 ± 8,8	0,6 ± 0,6
Formaldeído	4,1 ± 0,6	0,5 ± 0,2	7,7 ± 4,5	0,5 ± 0,3
<i>n</i> -Dodecano	3,7 ± 0,8	4,4 ± 4,7	4,7 ± 0,6	7,2 ± 2,5
Isopreno	2,3 ± 0,9	< LD	2,6 ± 0,7	< LD
2-Butanona	1,5 ± 0,1	< LD	1,6	0,8
2,4-Dimetilpentano	1,2 ± 0,1	< LD	2,1 ± 2,0	< LD
Aldeídos > C ₂	1,1 ± 0,5	1,4 ± 0,4	5,0 ± 3,2	1,3 ± 0,9
2,3-Dimetilhexano	1,1 ± 0,5	< LD	2,4 ± 2,4	< LD
2,2-Dimetilbutano	0,4 ± 0,2	< LD	2,5 ± 2,9	< LD
1-Hexeno	0,4 ± 0,2	< LD	2,1 ± 2,2	< LD
2,3-Dimetilpentano	< LD	1,1 ± 0,5	9,0 ± 5,4	0,9 ± 0,3
^a Ciclohexano	< LD	< LD	< LD	29,3 ± 14,0
Cumeno	< LD	< LD	< LD	< LD

^a Resultados obtidos das amostras analisadas empregando a segunda metodologia (tubos)

^b 2 ou 3 metilpentano

LD – Limite de Detecção

Da comparação das concentrações dos COVs nos TJQ e TMM pode-se observar diferenças significativas nas concentrações e ordem de relevância para algumas espécies. As espécies, *m+p*-xileno, etilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e benzeno foram encontradas com maior concentração em média no TJQ ao passo que 1-buteno, tolueno, formaldeído, acetaldeído e *n*-pentano no TMM. De acordo com Siegl et al. (1999) o tolueno, por exemplo, é mais emitido pelos motores a diesel do que os à gasolina.

Tabela 5.5: Concentrações médias internas e externas dos COVs ($\mu\text{g m}^{-3}$) medidas no TMM em 05 e 06 de maio de 2004.

Compostos	Média 05/05($\mu\text{g m}^{-3}$)		Média 06/05($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Interno	Externo	Interno	Externo
Tolueno	100,2 \pm 16,8	55,8 \pm 15,0	184,3 \pm 57,7	70,2 \pm 30,9
1-Buteno	78,8 \pm 27,4	23,1 \pm 3,8	112,4 \pm 45,1	33,8 \pm 10,7
<i>n</i> -Pentano	44,6 \pm 12,0	16,2 \pm 8,3	94,2 \pm 46,1	18,6 \pm 7,4
<i>n</i> -Butano	43,5 \pm 10,4	17,4 \pm 4,8	84,7 \pm 38,3	22,7 \pm 8,9
<i>m+p</i> -Xileno	36,8 \pm 6,0	17,8 \pm 8,3	75,5 \pm 31,4	21,4 \pm 6,0
Benzeno	34,0 \pm 7,9	8,8 \pm 6,2	79,3 \pm 37,5	11,4 \pm 4,5
<i>n</i> -Hexano	29,1 \pm 7,4	11,0 \pm 5,8	66,8 \pm 33,7	14,0 \pm 5,6
1,2,4-Trimetilbenzeno	26,0 \pm 3,7	11,8 \pm 2,2	51,5 \pm 21,1	18,7
<i>o</i> -Xileno	22,5 \pm 4,2	8,3 \pm 2,3	47,6 \pm 20,6	10,7 \pm 4,2
Etilbenzeno	20,3 \pm 3,4	10,9 \pm 4,7	40,6 \pm 16,1	13,4 \pm 3,9
Acetaldeído	20,1 \pm 5,6	0,7 \pm 0,3	37,2 \pm 13,7	1,0 \pm 0,7
Formaldeído	20,0 \pm 5,3	1,0 \pm 0,3	40,3 \pm 17,1	0,9 \pm 0,2
<i>n</i> -Heptano	19,9 \pm 3,5	6,6 \pm 2,9	43,8 \pm 22,4	8,6 \pm 2,5
1-Etil-4-Metilbenzeno	18,4 \pm 2,4	4,1 \pm 2,9	34,9 \pm 13,6	10,9 \pm 2,0
Cumeno	15,7 \pm 15,1	3,3 \pm 0,4	6,5 \pm 0,6	3,1 \pm 2,4
<i>n</i> -Octano	13,3 \pm 2,9	3,9 \pm 1,7	30,8 \pm 15,2	5,5 \pm 1,8
^a Ciclohexano	13,2 \pm 7,1	9,6 \pm 3,5	67,6 \pm 59,8	7,0 \pm 3,1
^b Metilpentano	12,5 \pm 3,4	3,2 \pm 2,3	29,0 \pm 14,7	4,4 \pm 2,1
1-Etil-3-Metilbenzeno	12,3 \pm 1,4	1,7 \pm 1,5	20,7 \pm 7,2	8,5 \pm 1,2
1,3,5-Trimetilbenzeno	11,9 \pm 1,3	6,9 \pm 0,9	20,0 \pm 6,7	< LD
Isobutano	11,7 \pm 3,5	5,2 \pm 2,3	25,5 \pm 12,5	7,7 \pm 3,3
<i>n</i> -Nonano	11,3 \pm 2,4	4,6 \pm 1,7	26,2 \pm 11,7	7,0 \pm 2,8
Aldeídos > C ₂	10,1 \pm 1,8	1,5 \pm 0,7	20,5 \pm 10,7	1,4 \pm 0,9
^a Estireno	10,0 \pm 0,8	8,8 \pm 1,1	4,0 \pm 3,6	< LD
3-Metilhexano	9,4 \pm 1,8	3,2 \pm 1,5	20,6 \pm 10,4	3,9 \pm 1,1
^a Metilciclopentano	9,0 \pm 2,7	1,4 \pm 0,3	3,4 \pm 3,8	1,5 \pm 0,7

<i>n</i> -Propilbenzeno	8,7 ± 0,7	< LD	12,9 ± 3,4	6,9 ± 0,6
1-Penteno	7,6 ± 2,6	1,4 ± 0,8	18,6 ± 11,6	2,8 ± 0,9
<i>n</i> -Decano	7,1 ± 1,3	3,1 ± 0,7	16,9 ± 7,8	4,5 ± 1,9
1-Metiletilbenzeno	6,8 ± 0,6	< LD	9,4 ± 2,0	6,2 ± 0,4
^a Metilciclohexano	5,2 ± 1,3	0,3 ± 0,3	6,9 ± 2,9	0,5 ± 0,2
Acetona	4,6 ± 1,9	0,6 ± 0,3	7,7 ± 1,8	0,5 ± 0,4
<i>n</i> -Undecano	4,5 ± 0,9	2,1 ± 0,5	11,3 ± 5,2	3,1 ± 0,8
1-Etil-2-Metilbenzeno	3,9 ± 2,8	1,4 ± 1,1	20,5 ± 6,9	8,3 ± 1,3
2,3-Dimetilpentano	3,9 ± 0,7	1,4 ± 0,7	8,5 ± 4,0	1,7 ± 0,3
2-Butanona	3,7 ± 2,5	0,1	6,1 ± 0,4	0,4 ± 0,2
<i>n</i> -Dodecano	2,4 ± 0,4	1,4 ±	6,2 ± 2,9	1,4
Isopreno	1,8 ± 1,2	3,2 ± 1,6	5,2 ± 3,3	0,3
1-Hexeno	1,7 ± 0,8	< LD	6,2 ± 4,2	< LD
2,4-Dimetilpentano	1,3 ± 0,5	< LD	3,2 ± 1,6	< LD
2,3-Dimetilhexano	1,1 ± 0,3	< LD	2,8 ± 1,4	< LD
2,2-Dimetilbutano	0,9 ± 0,6	< LD	3,6 ± 2,5	< LD

^a Resultados obtidos das amostras analisadas empregando a segunda metodologia (tubos)

^b 2 ou 3 Metilpentano

LD – Limite de Detecção

Na Tabela 5.6 estão apresentados os valores dos fatores de emissão médios para os COVs, obtidos considerando todo os tipos de veículos no TMM. As médias foram calculadas para as amostras coletadas durante o período da manhã (8–12h) e da tarde (12–18h) nos dias 05 e 06 de maio. Adicionalmente, na Tabela 5.7 são apresentadas as frações médias dos fatores de emissão de cada COV, analisado em relação ao fator de emissão médio do CO (frota de veículos leves). Os valores são apresentados em unidades de massa de COV emitido por massa de combustível queimado (mg kg^{-1}) e em unidades de massa de COV emitido por quilômetro percorrido (mg km^{-1}), levando em consideração as proporções de veículos leves e pesados que passaram pelo TMM.

Tabela 5.6: Fatores de emissão médios dos COVs, analisados no TMM, para as amostras do período da manhã (8–12h) e da tarde (12–18h) em 5 e 6 de maio (em mg kg^{-1}) e a média do período (em mg km^{-1}).

Compostos	05/05 (mg kg^{-1})		06/05 (mg kg^{-1})		Média do período (mg km^{-1})
	8–12h	12–18h	8–12h	12–18h	
Tolueno	486,2	822,8	3843,7	752,4	134,5 ± 135,4
1-Buteno	598,5	1109,7	2511,2	595,6	113,9 ± 82,2
<i>n</i> -Pentano	246,4	547,0	2453,1	567,7	87,9 ± 86,1
^a Ciclohexano	210,8	-	3062,1	455,7	81,3 ± 112,7
Benzeno	277,4	456,7	2103,1	551,3	78,3 ± 72,0
<i>n</i> -Butano	321,6	452,1	2043,4	455,4	74,9 ± 70,3
<i>m+p</i> -Xileno	168,3	368,0	1772,4	393,3	62,0 ± 62,8
<i>n</i> -Hexano	158,6	347,9	1751,0	371,3	60,1 ± 62,7
1,2,4- Trimetilbenzeno	184,1	240,4	1411,3	436,3	52,5 ± 49,6
Formaldeído	265,9	302,5	1116,1	380,5	48,4 ± 35,1
Acetaldeído	255,8	327,9	985,3	361,1	45,7 ± 29,1
<i>o</i> -Xileno	172,5	246,7	1172,5	328,2	44,4 ± 39,8
<i>n</i> -Heptano	174,2	224,2	1151,9	254,6	41,1 ± 39,9
1-Etil-4- Metilbenzeno	196,2	237,4	755,5	190,7	32,0 ± 23,8
Etilbenzeno	72,1	187,6	918,3	184,5	31,1 ± 33,0
<i>n</i> -Octano	113,1	163,0	628,8	189,8	29,3 ± 28,1
^b Metilpentano	95,4	169,5	794,5	188,1	28,7 ± 27,7
Aldeídos >C ₂	143,4	130,5	576,3	168,4	24,9 ± 21,2
<i>n</i> -Nonano	76,8	139,2	641,9	132,6	22,6 ± 22,5
Isobutano	51,0	128,1	622,5	115,1	20,9 ± 22,6
1,3,5- Trimetilbenzeno	87,2	73,7	515,2	213,0	20,8 ± 17,7
1-Pentene	89,4	119,0	548,8	106,7	19,6 ± 19,2

3-Metilhexano	75,7	109,2	543,8	124,3	19,5 ± 18,9
1-Etil-3-Metilbenzeno	171,3	170,7	389,2	95,7	19,3 ± 11,5
Cumeno	413,9	187,3	90,2	44,8	17,9 ± 24,4
1-Etil-2-Metilbenzeno	51,1	23,9	391,0	94,4	16,4 ± 16,0
Decano	50,7	67,9	421,5	82,0	14,0 ± 15,1
<i>n</i> -Propilbenzeno	154,9	125,6	191,7	46,8	12,2 ± 6,0
^a Metilciclopentano	115,2	118,1	157,3	36,4	11,2 ± 4,6
<i>n</i> -Undecano	31,6	42,3	289,7	63,5	9,6 ± 10,4
Acetona	70,6	66,1	161,2	87,7	9,3 ± 4,4
^a Metilciclohexano	96,0	64,8	222,3	70,6	9,2 ± 5,3
1-Metiletilbenzeno	123,3	98,3	106,9	23,0	8,3 ± 4,5
2,3-Dimetilpentano	30,2	44,0	215,2	55,2	7,9 ± 7,4
Isopreno	5,8	-	162,9	40,4	7,6 ± 7,0
2-Butanona	-	66,1	-	72,4	6,9 ± 0,5
1-Hexeno	19,8	30,7	202,5	45,6	6,8 ± 7,3
<i>n</i> -Dodecano	28,3	36,3	162,0	41,0	6,2 ± 5,6
^a Estireno	-	31,0	149,8	20,5	5,7 ± 6,0
2,2-Dimetilbutano	10,2	16,4	122,9	26,2	4,0 ± 4,6
2,4-Dimetilpentano	16,4	22,2	93,0	28,9	3,7 ± 3,1
2,3-Dimetilhexano	17,6	17,2	83,1	26,0	3,3 ± 2,7
					1.353,8 ±
COVs selecionados	5.898	8.054	33.956	8.470	1.259,0

^a Resultados obtidos das amostras analisadas empregando a segunda metodologia (tubos)

^b 2 ou 3 Metilpentano

As diferenças significativas entre os valores médios dos fatores de emissão dos compostos obtidos nos dias 5 e 6, presentes na Tabela 5.6 são atribuídas à grande variação no padrão de tráfego da manhã do dia 05 em relação a do dia 06 de maio. O dia 05 de maio foi considerado um dia com boas condições de tráfego, ao passo que na manhã do dia 06 foi registrado um recorde de congestionamento em toda a cidade e no próprio TMM. Fatores de

emissão são fortemente dependentes das condições de direção como a aceleração e velocidade experimentadas pelo motor.

O fator de emissão médio para a soma de todos os COVs analisados no TMM é de aproximadamente $1,4 \pm 1,3 \text{ g km}^{-1}$. Os 12 compostos mais abundantes dentre os analisados contabilizam 65,3% das emissões de COVs no TMM, ressaltando-se que as características da emissão de COV refletem em geral a composição do combustível queimado que no túnel é principalmente de gasolina, etanol e diesel. Salienta-se ainda que uma significativa fração de HC leves (C_2-C_3), olefinas e álcoois não foram analisados. Cólón et al. (2001) mediram as concentrações de etanol na cidade de São Paulo e encontraram altas concentrações de etanol e metanol.

Dentre os COVs analisados no TMM os alcanos, aromáticos, alcenos e aldeídos foram identificados como as principais classes emitidas sem considerar o número de espécies analisadas em cada classe. No entanto, considerando as espécies analisadas (50 espécies, sendo 9 agrupadas como aldeídos $>C_2$) em cada classe a ordem de relevância das classes foram: aromáticos (31,3%), alcenos (30,2%), alcanos (23,0%), aldeídos (8,8%) e cetonas (6,6%). Em Martins et al. (2006) podem ser encontradas mais discussões a respeito dos fatores de emissão dos COVs e também uma estimativa da emissão veicular na RMSP para o ano de 2004.

Em um estudo anterior, realizado por Vasconcellos et al. (2005) nos mesmos túneis foi identificado em termos de concentração dos COVs analisados que os *n*-alcanos eram os compostos mais abundantes (níveis semelhantes em ambos os túneis) e, em seguida os compostos carbonílicos (níveis mais altos no TMM) e os compostos aromáticos (níveis mais altos no TJQ). O trabalho verificou ainda que em ambos os túneis, as razões ácido fórmico/ácido acético foram bem menores que 1.

Na Tabela 5.7 é apresentada uma comparação dos valores obtidos com outros experimentos em túnel, em termos da percentagem de compostos orgânicos mais emitidos em relação ao fator de emissão de CO.

Tabela 5.7: Comparação entre estudos em túnel das percentagens dos COVs emitidos em relação ao fator de emissão de CO.

Poluente	Percentagem dos poluentes orgânicos emitidos em relação ao CO (%)				
	Tuscarora (EUA) ^a	Söderleds (Suécia) ^b	Gubrist (Suiça) ^c	Taipei (Taiwan) ^d	TJQ e TMM (Brasil) ^e
	Leves e pesados	Todos os veículos	Leves	Todos os veículos	Todos os veículos
CO	100 & 100	100	100	100	100
Tolueno	0,47 & 0,37	1,28	0,49	0,80	0,90
1-Buteno	-	-	0,04	0,23	0,76
<i>n</i> -Pentano	-	-	0,10	0,26	0,59
Ciclohexano	-	-	-	-	0,54
Benzeno	0,30 & 0,23	0,33	0,19	0,34	0,52
<i>n</i> -Butano	-	-	0,15	0,18	0,50
<i>m+p</i> -Xileno	0,35 & 0,29	0,92	0,24	0,25	0,41
<i>n</i> -Hexano	-	-	0,04	0,11	0,40
1,2,4-	-	-	-	0,39	0,35
Trimetilbenzeno					
Formaldeído	0,13 & 0,72	0,25	-	-	0,32
Acetaldeído		0,06	-	-	0,31
<i>o</i> -Xileno	0,13 & 0,12	0,37	0,11	0,22	0,30

^a Pierson et al., 1996 e McGaughey et al., 2004 (dados de Setembro de 1992)

^b Pierson et al., 1996 (dados dos invernos de 1998/1999)

^c Stemmler et al., 2005; Colberg et al., 2005 (dados de 2002)

^d Hwa et al., 2002

^e Estudo atual

Com exceção do túnel Söderleds na Suécia as percentagens encontradas para o TMM foram tipicamente maiores que as reportadas em outros túneis localizados nos EUA, Taiwan e Europa. As razões para essas diferenças são provavelmente similares àquelas previamente citadas para os valores de CO e NO_x. Comparações com estudos conduzidos em outras partes do mundo são dificultadas, devido ao grande número de fatores que podem influenciar os resultados (condições de tráfego, padrão de direção, manutenção do veículo e outros), além de diferenças relacionadas ao tipo de combustível utilizado.

Análises do combustível líquido realizadas nas principais distribuidoras de combustível da RMS, durante o ano de 1999 e reportados por Andrade et al. (2004), revelaram que a gasolina líquida continha em média 24,9% etanol, 22,4% olefinas, 12,2% aromáticos e 0,37% de benzeno.

5.1.3. Reatividade fotoquímica em emissões veiculares

Os COVs possuem diferentes reatividades na atmosfera e devido a sua particular taxa de reação, os seus efeitos podem diferir significativamente sobre a formação do ozônio, como mencionado no capítulo 1. Os efeitos desses compostos sobre o ozônio são referidos como reatividades dos COVs em relação ao ozônio (Carter, 1994). As estimativas dos valores de MIR, realizadas por Carter (1998) e dadas em gramas de O₃ por grama de COV emitido, foram utilizadas no cálculo da reatividade nas emissões veiculares. A reatividade (R) da exaustão segundo Na et al. (2002) pode ser estimada pelo produto da massa total (M) das emissões orgânicas e pela reatividade específica (SR) da exaustão, de acordo com as equações abaixo:

$$R = M \times SR \quad (5.4)$$

$$SR = \frac{\sum_i (M_i \times MIR_i)}{\sum_i M_i}, \text{ onde } i \text{ é um determinado COV.} \quad (5.5)$$

A SR é definida em termos de gramas de ozônio, formado fotoquimicamente na atmosfera, por grama das espécies orgânicas emitidas pelo veículo.

As percentagens de contribuição para a reatividade total específica dos 20 compostos que apresentaram maior reatividade (SR), dentre os analisados, assim como, suas respectivas percentagens de contribuição em massa, são apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3, para os COVs medidos dentro do TJQ nos dias 23 e 24 de março de 2004 respectivamente. Para os COVs medidos no TMM, nos dias 05 e 06 de maio de 2004, os valores das percentagens são ilustrados nas Figuras 5.4 e 5.5 respectivamente.

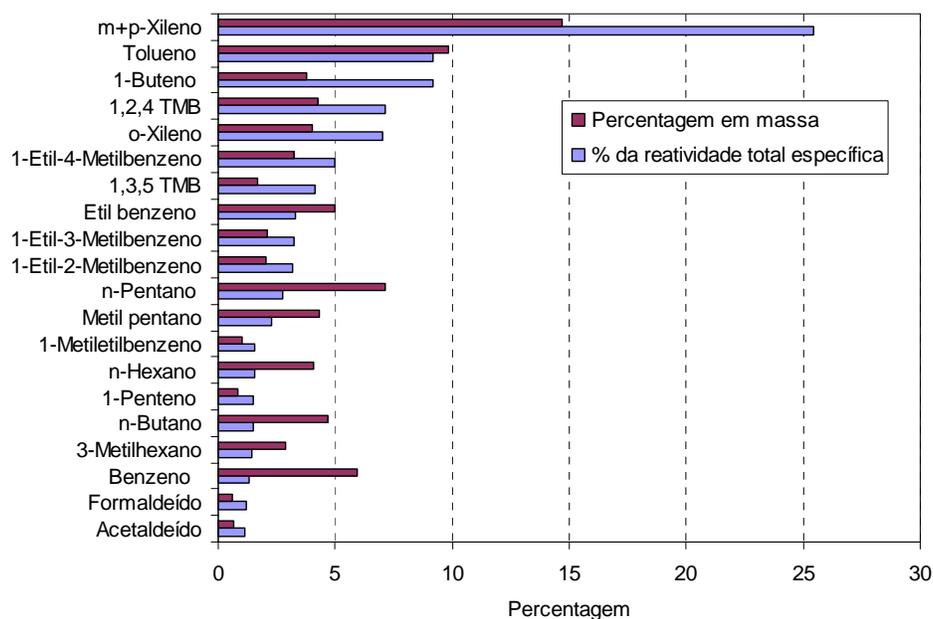


Figura 5.2: Percentagem de contribuição em massa e em reatividade dos 20 compostos com maior reatividade específica dentre os medidos no TJQ em 23 de março de 2004.

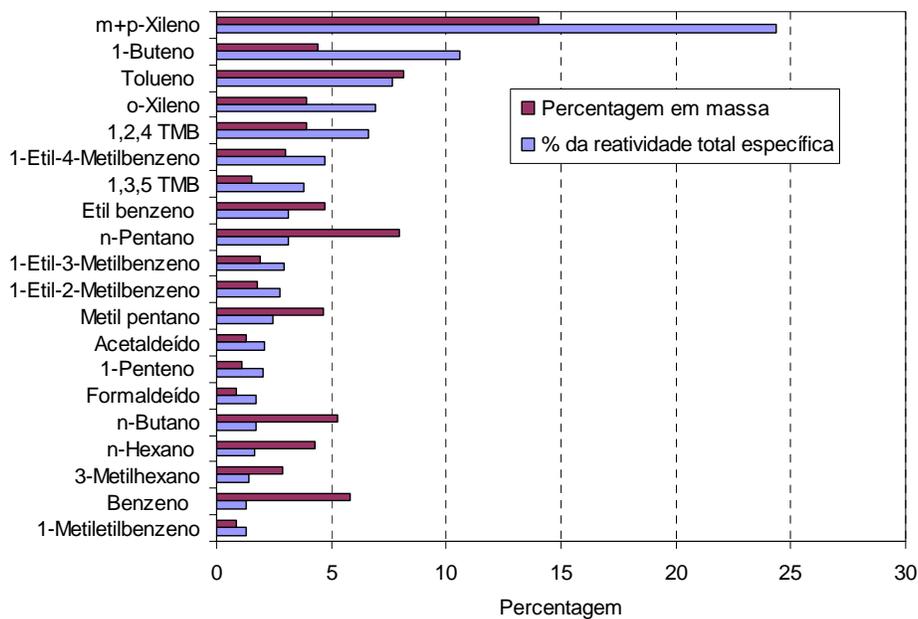


Figura 5.3: Percentagem de contribuição em massa e em reatividade dos 20 compostos com maior reatividade específica dentre os medidos no TJQ em 24 de março de 2004.

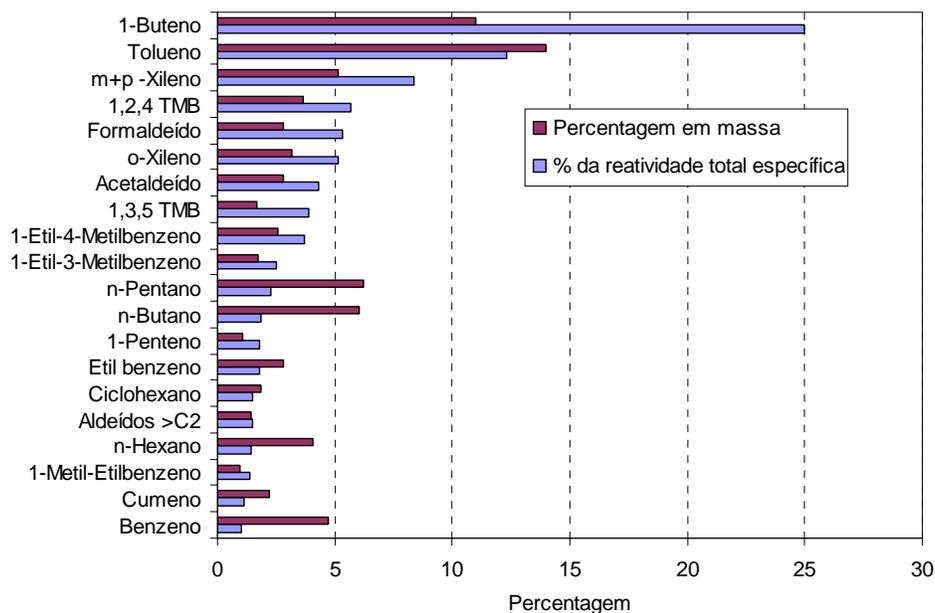


Figura 5.4: Percentagem de contribuição em massa e em reatividade dos 20 compostos com maior reatividade específica dentre os medidos no TMM em 05 de maio de 2004.

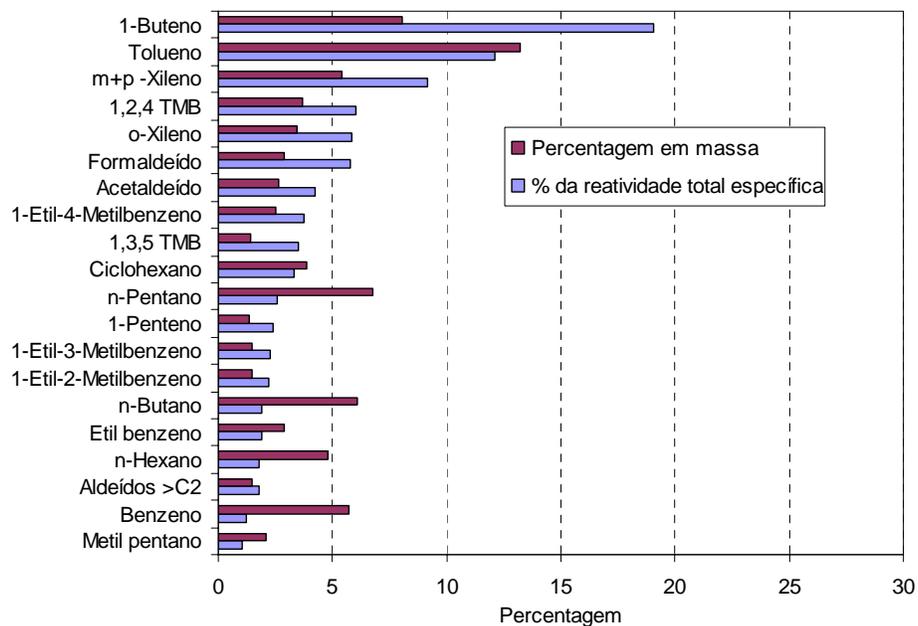


Figura 5.5: Percentagem de contribuição em massa e em reatividade dos 20 compostos com maior reatividade específica dentre os medidos no TMM em 06 de maio de 2004.

De forma geral as espécies *m+p*-xileno, 1-buteno, tolueno, *o*-xileno e 1,2,4-trimetilbenzeno foram as cinco espécies de maior importância para a formação do ozônio dentre as identificadas. Na Figura 5.6 é apresentada a contribuição em massa e em reatividade por classe de composto, para as 20 espécies de maior peso, ponderada pelo número de espécies analisadas pertencente a cada classe para ambos os túneis.

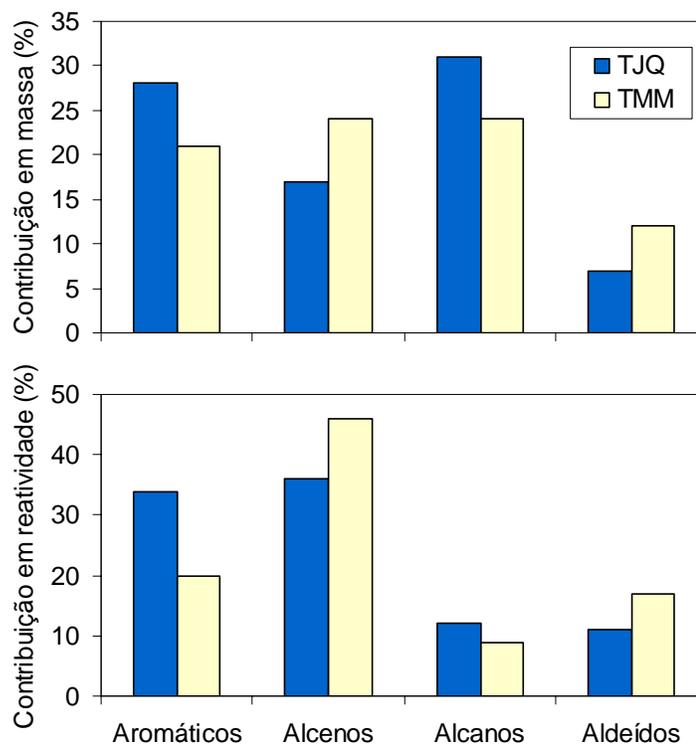


Figura 5.6: Contribuição das 20 espécies de maior peso em massa e em reatividade por classe de compostos ponderados pelo número de compostos analisados em cada classe.

Os resultados mostraram que os alcenos e os aromáticos são as classes de compostos que apresentam maior contribuição em termos da reatividade e, portanto os mais importantes à formação do ozônio. Ressalta-se, no entanto, que apesar dos valores serem ponderados pelo número de compostos analisados em cada classe, as contribuições tanto em massa como em reatividade podem variar, pois devido a limitações instrumentais não foram medidos compostos importantes como os HC leves (C_2 e C_3). Dessa forma é importante ressaltar que há uma incerteza nessas estimativas de importância de reatividade dos compostos.

Esses resultados fornecem uma primeira estimativa das espécies majoritárias e da quantidade individual emitida pelos veículos em condição real de trânsito. Ressalta-se, no entanto que os álcoois não foram analisados e como já mencionado e reiterado aqui, de acordo com estudos realizados por Cólón et al. (2001) o metanol e o etanol estão presentes em altas

concentrações na atmosfera de São Paulo. Assim sendo, devem ser considerados no inventário de emissões mesmo não possuindo um alto potencial para a formação de ozônio de acordo com a literatura.

Os resultados da contribuição relativa em termos de massa dos compostos orgânicos foram utilizados como base para a especiação dos compostos orgânicos emitidos pela exaustão veicular requerida pelo modelo CIT.

5.2. Inventário de emissões

O inventário adequado das fontes de emissão presente na região de estudo é parte fundamental para obtenção de resultados com maior confiabilidade e representatividade do processo de formação de ozônio. No presente estudo, foi utilizado o inventário oficial elaborado pela CETESB para os anos de 2000 e 2004 (CETESB, 2001 e 2005). Nesses inventários a emissão por fontes móveis é a responsável pela maioria das emissões gasosas na RMSP. De acordo com o último relatório (ano base 2005), aproximadamente 97% das emissões de CO, 97% das emissões de HC, 96% das emissões de NO_x, 40% das emissões de material particulado e 42% das emissões de SO_x são provenientes das fontes móveis. A Figura 5.7 ilustra a parcela de contribuição por fonte e espécie.

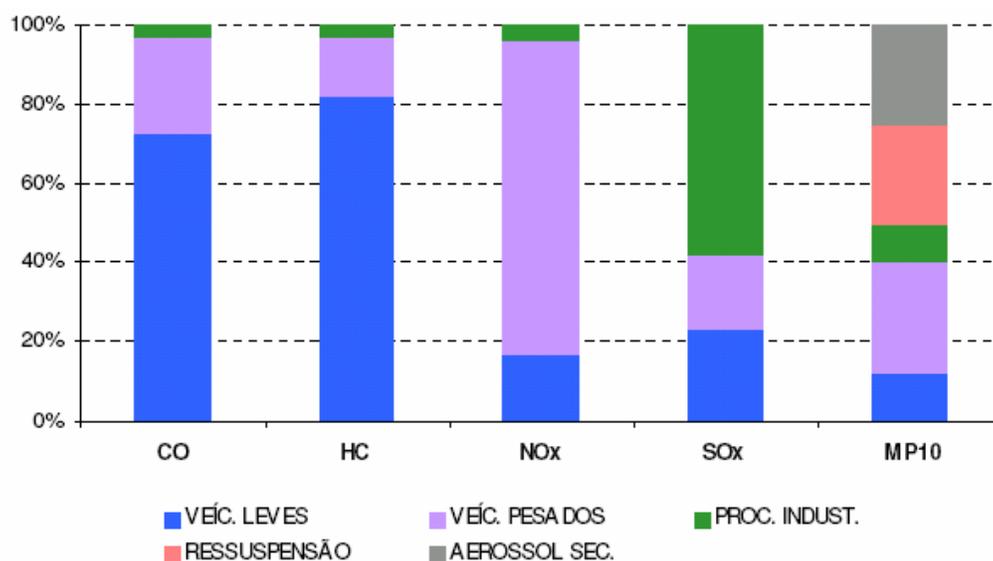


Figura 5.7: Emissões relativas de poluentes por tipo de fontes para o ano de 2005 (CETESB, 2006).

De acordo com o inventário oficial da CETESB a maior parte da emissão é devida às fontes móveis, exceto SO_x e MP₁₀. Para a inclusão das fontes pontuais na análise são

necessárias informações adicionais de taxa de emissão, localização, tipo de poluente emitido, altura da chaminé, dentre outros, para representação das mesmas no modelo. Em função dessas características, somente as fontes móveis foram consideradas nesse estudo. Os valores das emissões anuais das fontes móveis utilizadas para os anos de 2000 e 2004 estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Estimativa da emissão das fontes móveis na RMSP em 2000 e 2004.

Fonte de emissão		Emissão 2000 – 2004 (1000 toneladas/ano)			
		CO	HC	NO _x	SO _x
Gasool (gasolina ± 22% álcool)	Escapamento (exaustão)	996,5 – 1074,8	116,2 – 118	50,3 – 47,7	10,8 – 8,9
	Cárter e evaporativa (líquido)	-	134,7 – 155,7	-	-
	Transferência de combustível (vapor)	-	14,2 – 11,6	-	-
Álcool	Escapamento (exaustão)	209,5 – 217,8	23,5 – 23,6	13,0 – 13,1	-
	Cárter e evaporativa (líquido)	-	17,7 – 17,4	-	-
	Transferência de combustível (vapor)	-	1,0 – 0,5	-	-
Diesel	Escapamento (exaustão)	417 – 413,5	68,0 – 65,7	304,7 – 295,7	10,4 – 11,9
	Cárter e evaporativa (líquido)	-	-	-	-
	Transferência de combustível (vapor)	-	-	-	-

Para obtenção da Tabela 5.8 foram utilizados os valores de emissão atribuídos às fontes móveis e foi considerado que no inventário de emissão oficial, táxis, motocicletas e similares usam como combustível o gasool e o etanol e que o SO_x emitido está na forma de SO₂. Outra consideração realizada foi atribuir toda a emissão de HC do inventário como sendo correspondente as emissões de COVs. Essa consideração foi realizada em razão da

massa de metano no total de HC corresponder a uma fração pequena (aproximadamente 4% em massa) e também por este ser pouco reativo.

Ressalta-se ainda que a emissão utilizada nas simulações foi aquela atribuída, de acordo com o inventário oficial, às fontes móveis e antrópicas. Emissões biogênicas não foram consideradas em razão da não existência de um inventário e também da pouca disponibilidade de dados para a construção de um inventário de emissões biogênicas adequado. A deficiência envolvendo os inventários de emissão não é um problema isolado e particular da RMSP ou do Brasil. De maneira geral há uma grande carência de inventários de emissões e da melhoria dos inventários existentes em diversos outros centros urbanos do mundo.

5.2.1. Especificação da emissão veicular

No modelo CIT, além da quantidade total emitida de COVs extraída do inventário anual da CETESB (para o ano de 2000 e 2004) é necessário também conhecer a composição química dos COVs da mistura, para que se possa avaliar o potencial de formação de O₃ de cada composto orgânico. Os compostos emitidos pelos motores dos veículos são principalmente HC que resultam da combustão incompleta ou da evaporação do combustível. O inventário da CETESB considera 3 mecanismos de emissão pelas fontes móveis: emissão pelo tubo de escapamento, emissão pela evaporação que ocorre no cárter, juntamente com outras emissões evaporativas devido a outros tipos de vazamento de combustível líquido e, emissões que acontecem durante a operação de transferência de combustível para as bombas nos postos ou no reabastecimento do veículo. A descrição de cada mecanismo é apresentada a seguir, sendo que as emissões pela evaporação e emissões do combustível líquido já foram descritas em detalhes em outros trabalhos, especialmente em Ynoue (2004). Desta forma, a ênfase é dada principalmente na obtenção da especificação dos HC emitidos pela exaustão.

5.2.1.1. Especificação dos COVs emitidos pela evaporação no cárter (líquido)

A especificação dos COVs que compõe o gasool e o álcool foram compiladas dos resultados de análise cromatográfica de amostras de combustível colhidas de postos das quatro principais distribuidoras: Petrobrás, Shell, Ipiranga e Esso, as quais são responsáveis segundo a Agência Nacional do Petróleo por: 23%, 17%, 18% e 14% do combustível utilizado no país.

Após a análise cromatográfica, que permitiu identificar e quantificar os componentes, foram feitas as médias ponderadas pelos pesos percentuais das amostras colhidas, de acordo com a participação de cada distribuidora no total analisado. Na seqüência as espécies foram alocadas nas classes do modelo CIT, considerando o módulo de reações do SAPRC. Depois de realizado o agrupamento, foi calculada a soma do número de mols de cada classe para cada 100 gramas de combustível.

Para o álcool não foi necessário seguir todas as etapas, pois as análises mostraram que o etanol compreendia mais de 99% da composição deste combustível. Desta forma, o número de mols para cada 100 gramas do combustível foi calculado da seguinte forma:

$$\# \text{mols}_{\text{e tanol}} = \frac{100\%}{46} = 2,174 \quad (5.6)$$

5.2.1.2. Especificação dos COVs emitidos em operações de transferência de combustível (vapor)

A emissão evaporativa é resultado da evaporação do combustível dentro do tanque durante o processo de reabastecimento do veículo. A quantidade de vapores liberados depende da temperatura e do tipo de combustível, ou seja, depende da volatilidade do combustível, sendo que as moléculas de menor peso molecular evaporam mais facilmente do que as de peso molecular maior. A especificação dos COVs emitidos por esta fonte foi estimada baseada em Harley et al. (2000).

5.2.1.3. Especificação dos COVs emitidos pelo tubo de escapamento (exaustão)

A especificação dos compostos emitidos pela exaustão veicular foi compilada dos dados medidos durante as campanhas experimentais, realizadas nos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf em São Paulo, já descritas.

A especificação dos compostos emitidos pela exaustão veicular, ou seja, pelo tubo do escapamento, foi estimada com base nas frações relativas em massa dos compostos orgânicos analisados nas amostras coletadas dentro e fora dos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf. Para os compostos provenientes de motores a diesel foram consideradas as contribuições de acordo com a percentagem de veículos a diesel contabilizados durante o experimento. Neste caso, foram utilizadas as contribuições médias dos dias 05 e 06 de maio de 2004. Este procedimento foi realizado com a finalidade de se obter somente a contribuição dos compostos emitidos por motores a diesel. Para a gasolina foram utilizadas as concentrações

médias internas do túnel Jânio Quadros dos dias 23 e 24 de março de 2004 subtraídas das concentrações médias externas.

Dentre as espécies analisadas nas amostras coletadas em túneis algumas importantes como: acetileno, etano, eteno, propano, propeno e etanol, não foram analisadas, devido a limitações instrumentais. No entanto, são espécies importantes por apresentarem elevada reatividade e/ou significativa contribuição em massa na emissão veicular. Para uma estimativa da participação desses compostos foram utilizados dados de razões ambientais dessas espécies em relação ao CO, obtidas em comunicação com o grupo de pesquisas do Cenpes – Petrobrás. Com base nas razões ambientais fornecidas das espécies em relação ao CO, foram calculadas as concentrações desses compostos utilizando as concentrações de CO medidas dentro dos túneis. Posteriormente, foi calculada a fração de cada composto em relação ao total e esta convertida para fração em mol, ou seja, a fração foi dividida pela massa molar de cada espécie. Essas frações relativas são as que foram utilizadas para representar a participação de cada espécie no total de HC emitido pela exaustão de acordo com o inventário da CETESB. Salienta-se que as emissões do álcool foram somadas às da gasolina e uma única especificação foi usada para a soma dessas emissões pela exaustão veicular. Para o diesel além das espécies analisadas foram consideradas as espécies eteno e propeno, por apresentarem significativa contribuição na emissão da exaustão de motores a diesel, de acordo com o estudo de Siegl et al. (1999).

Após a obtenção das frações relativas de cada composto dentre os considerados, foi realizado o agrupamento das espécies nas classes existentes no modelo CIT. Esse agrupamento é realizado com base na constante de velocidade (kOH) de cada espécie e grupo funcional. As espécies foram agrupadas em 23 classes de compostos, sendo que espécies importantes pela reatividade ou pela contribuição em massa foram tratadas explicitamente, ou seja, não foram agrupadas. Um exemplo é o composto tolueno que anteriormente era agrupado na classe ARO2 e que foi tratado explicitamente como TOLU (nome de identificação da espécie no modelo), pois tem uma contribuição significativa na quantidade de gases emitida pela atividade veicular, principalmente por motores a diesel. Na Tabela 5.9 estão os nomes, seus respectivos códigos e número de carbonos (mostrado entre parênteses) das espécies orgânicas utilizadas para representação da emissão dos COVs no modelo CIT.

Tabela 5.9: Nome, código e número de carbonos das espécies químicas explícitas e agrupadas, utilizadas para representar as emissões dos COVs no presente estudo.

Espécies explícitas	Espécies agrupadas com base no kOH
Acetona – ACET (3)	Alcanos 1 – ALK1 (3,939)
1,3-butadieno – BUTD (4)	Alcanos 2 – ALK2 (5,257)
Acetileno – C ₂ H ₂ (2)	Alcanos 3 – ALK3 (7,837)
Etano – C ₂ H ₆ (2)	Aromáticos 1 – ARO1 (7,284)
Propano – C ₃ H ₈ (3)	Aromáticos 2 – ARO2 (8,605)
Benzeno – C ₆ H ₆ (6)	Aldeídos aromáticos (ex. benzaldeído) – BALD (7)
Acetaldeído – CCHO (2)	Metil etil cetona e outras cetonas – MEK (4)
Eteno – ETHE (2)	Olefinas 1 – OLE1 (3,539)
Etanol – ETOH (2)	Olefinas 2 – OLE2 (4,893)
Formaldeído – HCHO (1)	Aldeídos ≥ C ₃ – RCHO (3)
Isopreno – ISOP (5)	Espécies não identificadas – UNID (5)
Tolueno – TOLU (7)	

A Tabela 5.10 ilustra as frações das espécies utilizadas multiplicadas por 100 e desta forma consideradas como o número de mols da espécie por 100 gramas de COVs emitido pela exaustão da gasolina (e álcool) e diesel. Na Tabela 5.10 também são apresentadas as classes às quais as espécies foram alocadas no modelo CIT utilizado.

Tabela 5.10: Frações relativas dos COVs (em mol por 100 g de COVs emitido) nas classes do modelo CIT, utilizadas para representar a composição da emissão pela exaustão veicular.

Espécies	Classes do CIT	Fração Gasolina +álcool	Fração Diesel
Formaldeído	HCHO	0,018760	0,291764
Acetaldeído	CCHO	0,017192	0,17567
Acetona	ACET	0,005985	0,016103
Acroleína, propionaldeído, crotonaldeído, metacroleína, butiraldeído, valeraldeído e hexaldeído	RCHO	0,002603	0,049516
Benzaldeído e tolualdeído	BALD	0,000335	0,009525
2-Butanona	MEK	0,001509	0,012395
<i>n</i> -Butano, isobutano e 2,2-dimetilbutano	ALK1	0,066726	0,148995
<i>n</i> -Pentano, metilpentano e <i>n</i> -hexano	ALK2	0,130016	0,057741
<i>n</i> -Heptano, 3-metilhexano, <i>n</i> -octano, <i>n</i> -nonano, 2,3-dimetilpentano, <i>n</i> -undecano, <i>n</i> -dodecano, 2,4-dimetilpentano e 2,3-dimetilhexano	ALK3	0,062736	0,121906
1-Buteno, 1-penteno, 1-hexeno e propeno	OLE1	0,117387	0,385318
Estireno	OLE2	0,003394	-
Benzeno	C6H6	0,049419	0,05591
Etilbenzeno e <i>n</i> -propilbenzeno	ARO1	0,026342	-
<i>m</i> + <i>p</i> -Xileno, <i>o</i> -xileno, 1-etil-4-metilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno, 1-etil-2-metilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e 1-metil etilbenzeno	ARO2	0,149062	0,00836
Isopreno	ISOP	0,003733	-
Acetileno	C2H2	0,364373	-
Etano	C2H6	0,231660	-
Eteno	ETHE	0,311133	0,15757
Propano	C3H8	0,129594	-
Etanol	ETOH	0,300710	-
Tolueno	TOLU	0,039408	0,179205

Nas Figuras 5.8 e 5.9 estão ilustradas as frações consideradas para as emissões evaporativas, do combustível líquido e da exaustão para a gasolina (e álcool) e diesel.

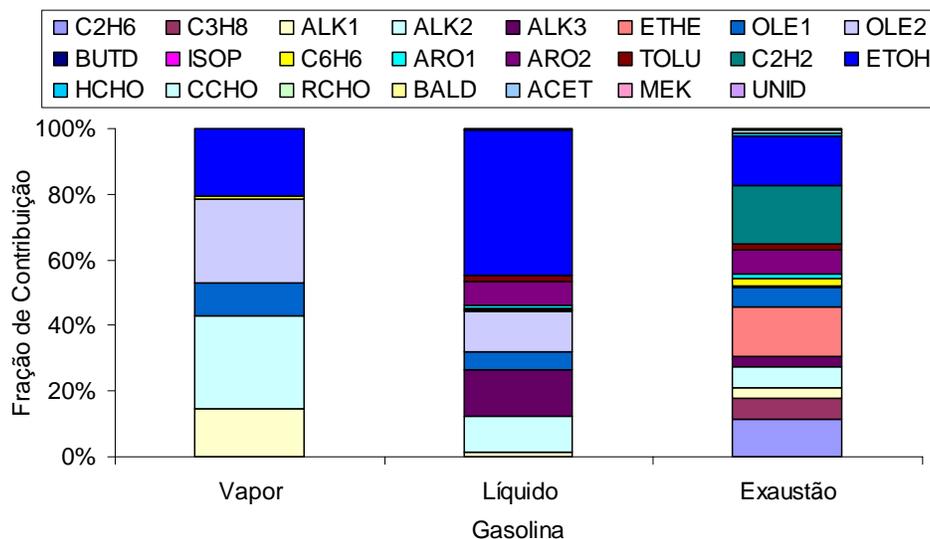


Figura 5.8: Frações das espécies presentes na gasolina (gasolina + álcool no caso da exaustão) utilizadas no modelo CIT.

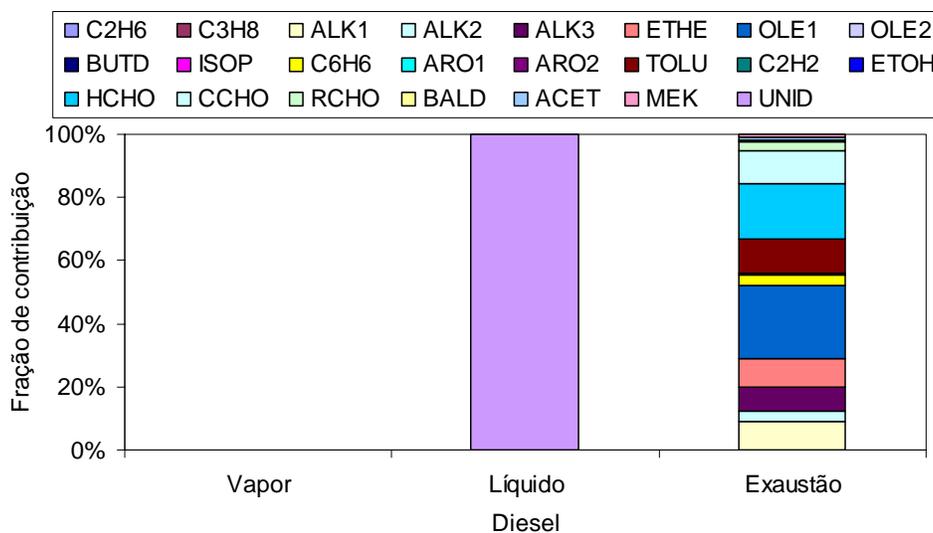


Figura 5.9: Frações das espécies presentes no diesel utilizadas no modelo CIT.

Para a especificação dos HC do combustível líquido e do vapor não foram feitas alterações em relação ao que já vem sendo utilizado no Departamento de Ciências Atmosféricas pelo grupo LAPAt em estudos com o modelo CIT (Martins, 2002; Andrade et al., 2004; Ynoue, 2004).

5.2.2. Distribuição espacial e temporal das emissões

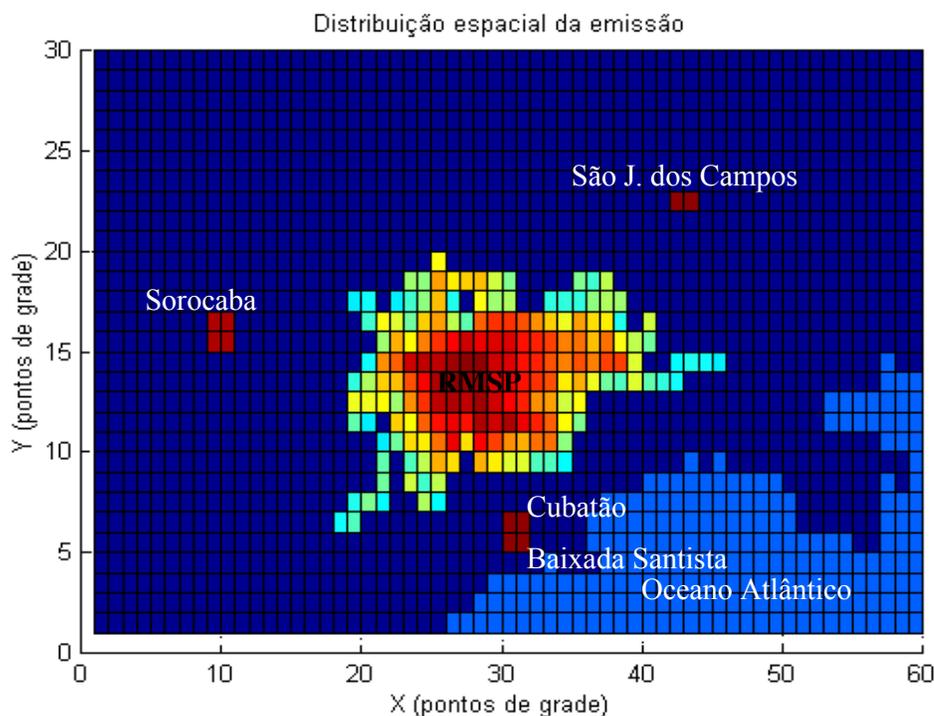
A distribuição das emissões veiculares na RMSP que foi utilizada é baseada em resultados obtidos com o simulador de tráfego EMME/2 e foi fornecida pelo doutorando Marcelo Landmann (comunicação pessoal). O software EMME/2 já é utilizado para planejamento de transportes na RMSP pela CET há vários anos, e é alimentado basicamente com dados obtidos através de pesquisa origem-destino do Metrô de São Paulo, e pelas características físicas e operacionais do sistema viário. A pesquisa origem-destino gera uma matriz de viagens segundo o zoneamento de tráfego da região. Ou seja, a RMSP foi dividida em cerca de 1160 zonas de tráfego, e a matriz origem-destino representa o número de viagens entre elas. O EMME/2 faz a alocação dos automóveis na rede viária considerando os melhores trajetos entre as origens e os destinos. O melhor trajeto é considerado aquele de menor tempo de viagem. Como resultado final, o EMME/2 apresenta o número de veículos total em cada tramo. Um tramo representa um trecho de via, e um nó representa um cruzamento de uma ou mais vias (Landmann, 2004).

Para o presente trabalho foi utilizada uma distribuição espacial adaptada a partir dos dados de velocidade média gerados pelo EMME/2. As emissões por ponto de grade foram calculadas para o CO através de uma expressão empírica dada pela equação 5.7 abaixo:

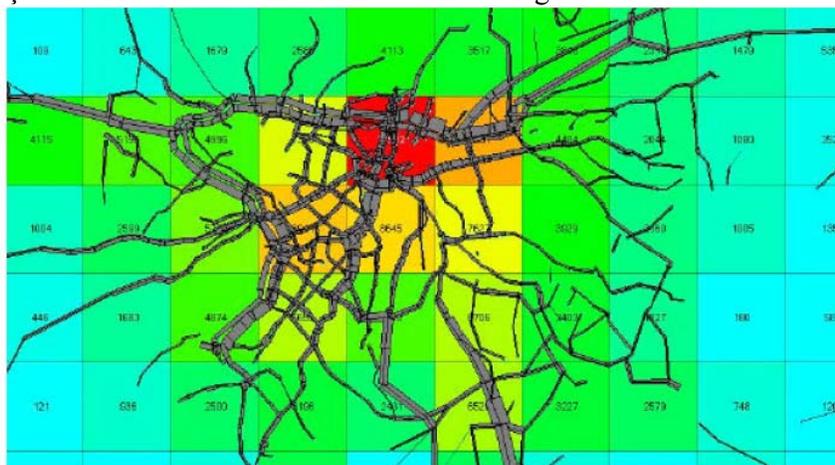
$$CO(gkm^{-1}) = 4,51 + \frac{727}{V} + 1,34 \times 10^{-3} V^2, \quad (5.7)$$

onde V é a velocidade média no tramo. A mesma proporção foi utilizada para os outros poluentes, escalonados os valores para o total de COVs e NO_x. Ressalta-se que a quantidade emitida de cada poluente foi baseada no inventário oficial da CETESB para o ano de 2000 e 2004. Os valores de emissão anuais foram então distribuídos para cada ponto de grade e na seqüência divididos por 365 dias. Na Figura 5.10 está ilustrada a distribuição espacial para células de 5x5 km utilizada neste trabalho e também a ampliação da área central com a malha viária carregada obtida pelo software EMME/2. Os valores nas células significam a quantidade emitida (kg h⁻¹) em cada célula, porém não foram usados esses valores absolutos e sim os do inventário oficial.

(a) Área com emissão



(b) Ampliação da área central com a malha viária carregada



Base: pesquisa origem-destino de 1997; Fonte: Landmman, 2004

Figura 5.10: Distribuição espacial das emissões na RMSP: (a) área com emissão dentro da região de estudo, sendo que as cores denotam a intensidade da emissão; (b) ampliação da área central com a malha viária.

Além dos municípios que compreendem a RMSP, a Baixada Santista (Bertioga, Cubatão, Guarujá, Itanhaém, Mongaguá, Peruíbe, Praia Grande, Santos e São Vicente) e as cidades de São José dos Campos e de Sorocaba foram consideradas como fonte de emissões provenientes da atividade veicular, sendo considerado que as frotas veiculares destas cidades são similares à da RMSP com relação aos compostos emitidos por quilômetro rodado. Para

essas regiões foram usadas as distribuições com base no número de veículos, ou seja, a emissão corresponde à fração de veículos licenciados em relação aos da RMSP (Ynoue, 2004).

As emissões diárias em cada ponto da grade foram então distribuídas temporalmente para as 24 horas. Dois perfis diferentes foram utilizados, sendo um para a gasolina e álcool (veículos leves) e outro para o diesel (veículos pesados). As distribuições ao longo do dia foram baseadas nos perfis de concentração de CO (gasolina e álcool) e NO_x (diesel) observados nas medidas realizadas nos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf respectivamente. No entanto, ajustes nesses perfis diários foram realizados para cada dia e período. Os valores horários de emissão em unidades de massa de cada poluente emitido por ponto de grade (25 km²) e por hora foram então convertidos para as unidades adequadas requeridas pelo modelo, ou seja, ppm m min⁻¹. Os valores de emissão são divididos pela altura da célula quando o modelo está sendo executado, para obter os incrementos de concentração em unidades de ppm min⁻¹.

5.3. Condições iniciais, de fronteira e verificação no modelo CIT

Dados horários de qualidade do ar obtidos das estações telemétricas da CETESB para as espécies O₃, CO, NO_x, SO₂ e COVs foram utilizados como dados de entrada e para as condições iniciais e de contorno, assim como para verificação do modelo.

A Tabela 5.11 mostra os métodos de medição dos poluentes monitorados, utilizados pela CETESB.

Tabela 5.11: Método de medição dos poluentes nas estações de monitoramento da CETESB.

Poluentes	Método analítico
Partículas Inaláveis - PI	Radiação beta
Dióxido de enxofre - SO ₂	Fluorescência de pulso (ultravioleta)
Óxidos de nitrogênio - NO _x	Quimiluminescência
Monóxido de carbono - CO	Infravermelho não dispersivo
^a Hidrocarbonetos menos o metano - HCNM e Metano - CH ₄	Cromatografia gasosa/ ionização de chama
Ozônio - O ₃	Ultravioleta

^a Neste trabalho está sendo representado como COVs

Para o campo de qualidade do ar inicial as concentrações horárias (convertidas para a unidade utilizada no modelo – unidades de partes por volume da atmosfera) medidas nas estações foram interpoladas com um peso $1/R$ onde R é o raio de influência em pontos de grade entre as estações. As fronteiras laterais foram colocadas em regiões de baixa emissão antrópica, podendo assim ser aproximadas por valores de fundo. Na vertical a condição inicial foi especificada para cada espécie, com exceção do ozônio, que foi baseada na concentração medida às 16 horas local do dia anterior. Os resultados das primeiras horas de simulação em razão da deficiência de medida das condições iniciais devem, em geral, ser desconsideradas para efeito de previsão das concentrações dos poluentes.

Para verificação da acurácia do modelo foram utilizadas as concentrações médias observadas dos poluentes CO, NO_x e COVs em dois grupos de estações de qualidade do ar. O procedimento de agrupamento foi baseado em resultados de análise de cluster como explicitado a seguir.

5.3.1. Análise por agrupamento

A análise por agrupamento foi realizada para os três períodos de estudo - agosto e março de 2000 e setembro de 2004.

Para a análise foram utilizados dados horários de CO, NO_x e O₃ observados em todas as estações de monitoramento da qualidade do ar da rede automática da CETESB, para estações localizadas dentro da região de estudo (por exemplo, as estações de Campinas e Paulínia não foram utilizadas). Estações com dados não avaliados, incertos ou não válidos para os meses de agosto e março de 2000 e setembro de 2004 não foram considerados. Dados faltantes foram “excluídos” durante o processo pelo software. As estações utilizadas, assim como os códigos atribuídos a elas e a localização das mesmas estão na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Nome das estações e seus respectivos códigos.

Estações	Códigos	Coordenada em graus decimais	Coordenada em ponto de grade (x e y)
Parque Don Pedro II	PQDP	-23,54; -46,63	26,7 – 15,0
Santana	SANT	-23,55; -46,64	26,7 – 15,9
Moóca	MOOC	-23,55; - 46,60	27,4 – 14,9
Ibirapuera	IBIR	-23,58; -46,66	26,1 – 14,0
Nossa Senhora do ó	NSHA	-23,47; -46,67	25,5 – 16,5
São Caetano do Sul	SCSU	-23,62; -46,55	28,2 – 13,5
Congonhas	CONG	-23,61; -46,66	26,1 – 13,5
Lapa	LAPA	-23,51; -46,69	25,3 – 15,8
Cerqueira César	CCES	-23,55; -46,67	25,9 – 14,8
Centro	CENT	-23,55; -46,64	26,5 – 15,0
Santo André-centro	SACT	-23,64; -46,50	28,7 – 12,8
Diadema	DIAD	-23,67; -46,61	27,1 – 11,9
Santo Amaro	SAMO	-23,65; -46,71	25,1 – 12,6
Osasco	OSAS	-23,53; -46,79	23,4 – 15,4
Taboão da Serra	TBSE	-23,68; -46,76	24,1 – 13,6
São Miguel Paulista	SMPT	-23,50; -46,46	30,5 – 16,1
Mauá	MAUA	-23,66; -46,46	30,1 – 12,3
Cubatão-centro	CBCT	-23,88; -46,42	31,1 – 7,7
Pinheiros	PINH	-23,56; -46,70	25,3 – 14,7
Sorocaba	SORO	-23,50; -47,48	9,4 – 15,7
São José dos Campos	SJCA	-23,19; -45,87	42,2 – 23,1
Horto Florestal	HOFL	-23,46; -46,63	26,9 – 12,7

Existem diferentes métodos de agrupamento que se baseiam em diferentes critérios para a realização do agrupamento. O método de agrupamento utilizado no presente estudo foi o método Ward tendo como medida de distância a correlação entre as concentrações dos poluentes monitorados nas diferentes estações.

A análise foi realizada separadamente para o CO, NO_x e O₃, para os meses de agosto (período de 22 a 24), março (período de 13 a 15) e setembro (período de 06 a 10). Foram utilizadas as séries mensais de dados para efeito de significância estatística. As Figuras 5.11 a

5.13 apresentam os dendrogramas, para O_3 , CO e NO_x do mês de agosto, obtidos pela aplicação do método Ward com ligação com base na correlação entre as concentrações das estações medidoras, utilizando-se o software Statistica.

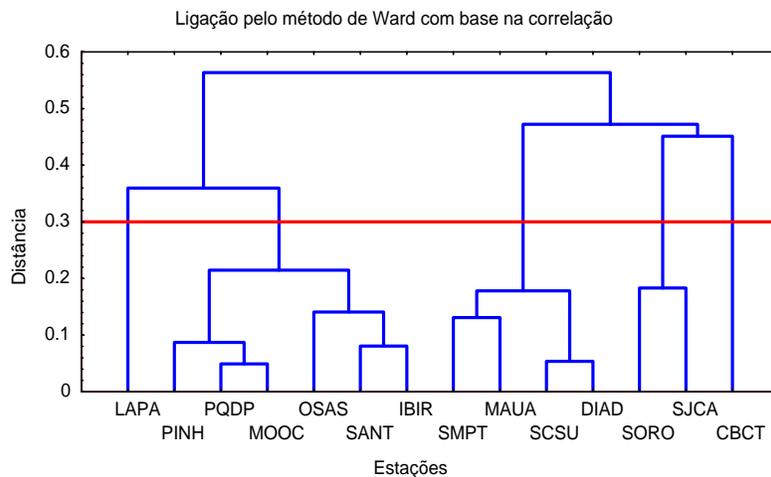


Figura 5.11: Dendrograma obtido para o O_3 pelo método Ward, para a base de dados do mês de agosto de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.

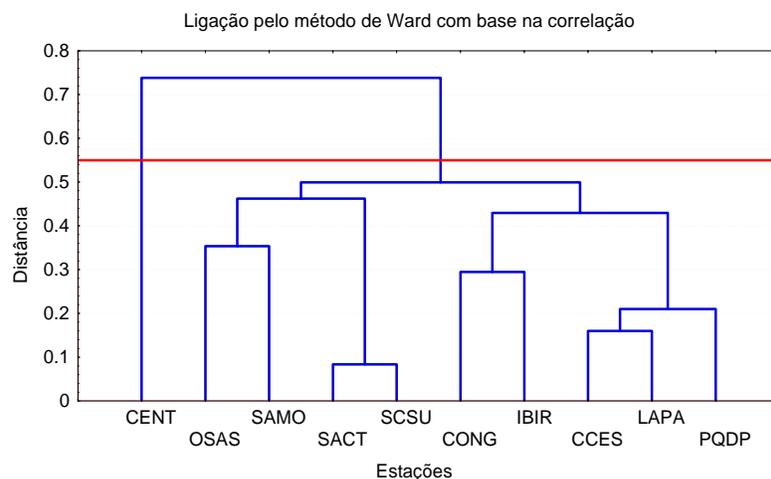


Figura 5.12: Dendrograma obtido para o CO pelo método Ward, para a base de dados do mês de agosto de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.

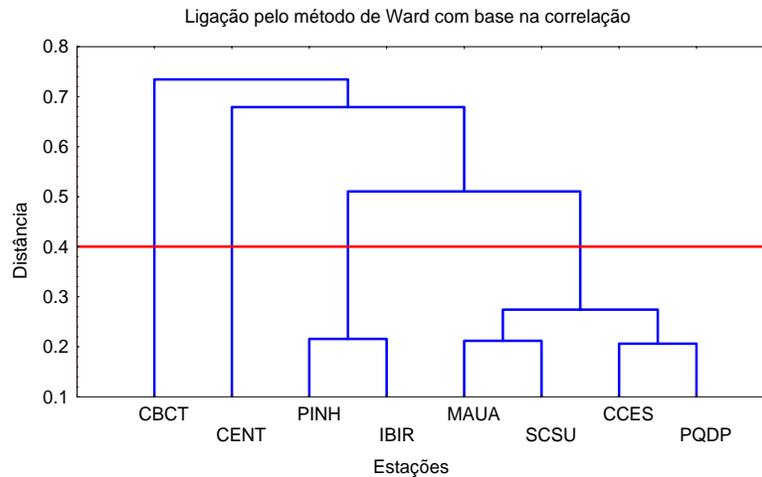


Figura 5.13: Dendrograma obtido para o NO_x pelo método Ward, para a base de dados do mês de agosto de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.

A aplicação do método Ward resultou na separação em grupos com características similares. Para o O_3 verifica-se que as estações que apresentam características distintas e/ou estão distantes das outras estações da RMSP, ficaram separadas não sendo agrupadas ou alocadas em grupos próprios. Isso foi observado para as estações de SORO e SJCA que ficaram juntas, CBCT e LAPA. CBCT também se situa distante das demais, mas a LAPA apresenta comportamento distinto por estar próxima à marginal do Rio Tiête. Assim para o O_3 as estações foram agrupadas em dois grupos distintos, o grupo 1 composto pelas estações localizadas mais na região central da RMSP: PINH, PQDP, MOOC, OSAS, SANT e IBIR e um segundo grupo composto pelas estações localizadas mais a sudeste do centro da RMSP: SMPT, MAUA, SCSU e DIAD.

Para o CO e NO_x o agrupamento que era esperado em função das características de circulação de vento e topografia entre as estações, não ficou evidente. No caso do CO, isso provavelmente se deve ao fato dele ter um comportamento homogêneo entre as estações, resultado da sua pouca reatividade. Por outro lado, no caso do NO_x que é bem mais reativo do que o CO, há diferenças grandes de concentração e fortemente relacionadas com o comportamento diário da fonte. Isto implica que para diferentes períodos pode-se ter diferentes agrupamentos de estações. Para o CO as estações foram alocadas em um grande grupo composto pelas estações: OSAS, SAMO, SACT, SCSU, CONG, IBIR, CCES, LAPA e PQDP e a estação CENT ficou isolada. Para o NO_x as estações CBCT e CENT ficaram isoladas das demais e dois grupos foram formados – um grupo formado pelas estações PINH e IBIR e um outro pelas estações MAUA, SCSU, CCES e PQDP.

Os dendrogramas obtidos para o mês de março que ilustram os grupos de estações alocadas para cada poluente, utilizando o método Ward com medida da distância em correlação, estão apresentados nas Figuras 5.14 a 5.16 para O_3 , CO e NO_x respectivamente.

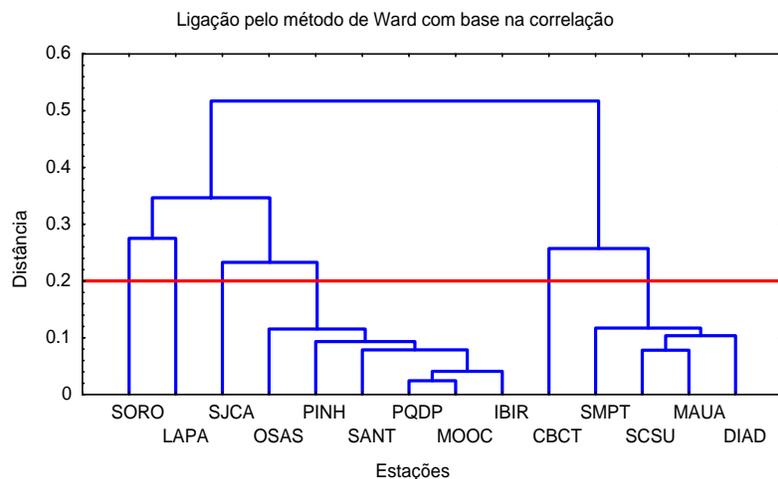


Figura 5.14: Dendrograma obtido para o O_3 pelo método Ward, para a base de dados do mês de março de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.

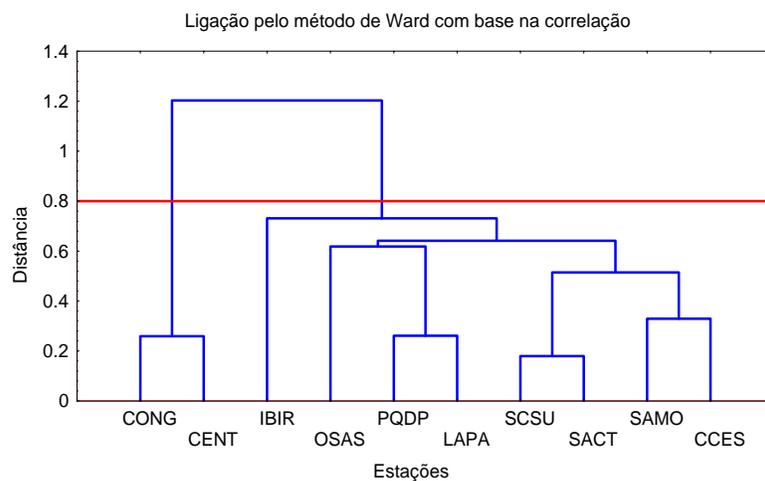


Figura 5.15: Dendrograma obtido para o CO pelo método Ward, para a base de dados do mês de março de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.

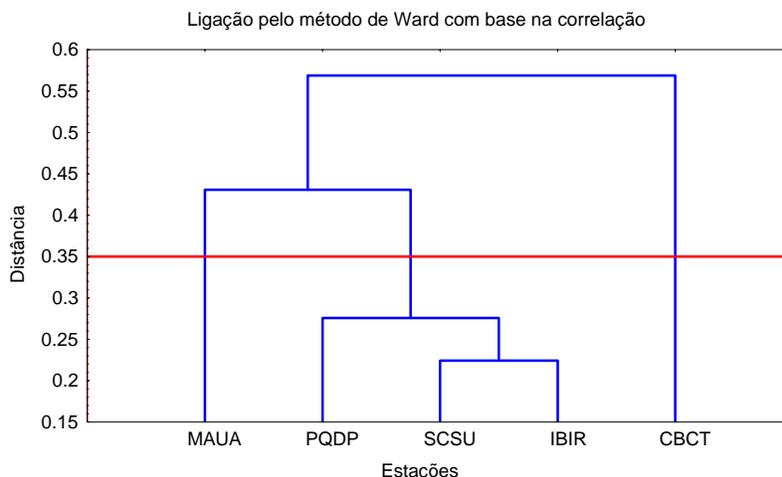


Figura 5.16: Dendrograma obtido para o NO_x pelo método Ward, para a base de dados do mês de março de 2000. Distância medida como correlação entre as estações.

Os resultados da análise de agrupamento para o mês de março para o O_3 e CO foram muito similares aos obtidos para agosto. Para o NO_x o agrupamento foi diferente, provavelmente por razões já mencionadas e também pela disponibilidade de dados válidos para as estações medidoras de NO_x que não foram iguais nos dois períodos.

Os dendrogramas obtidos para o mês de setembro de 2004 que ilustram os grupos de estações alocadas para cada poluente, utilizando o método Ward com base na medida da distância em correlação, estão apresentados nas Figuras 5.17 a 5.19 para O_3 , CO e NO_x respectivamente.

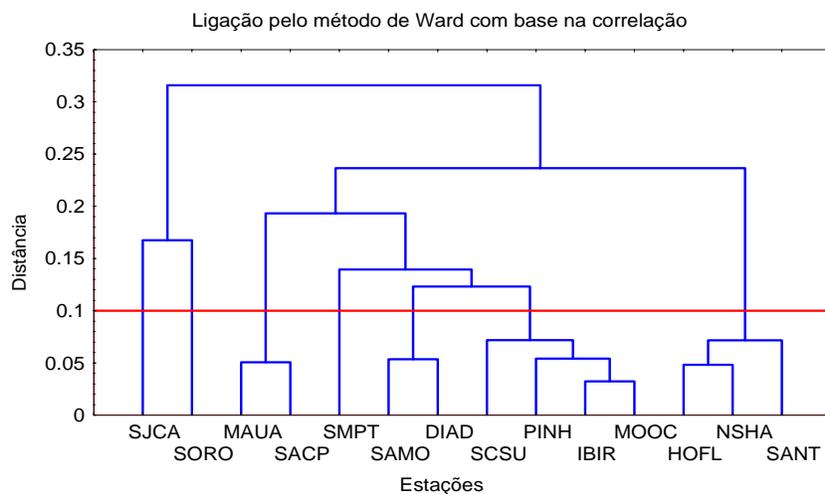


Figura 5.17: Dendrograma obtido para o O_3 com o método Ward, para a base de dados do mês de setembro de 2004. Distância medida como correlação entre as estações.

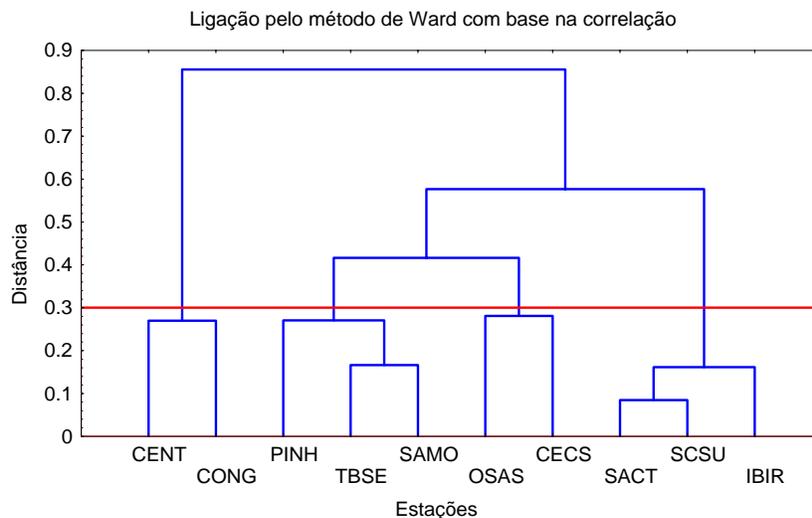


Figura 5.18: Dendrograma obtido para o CO com o método Ward, para a base de dados do mês de setembro de 2004. Distância medida como correlação entre as estações.

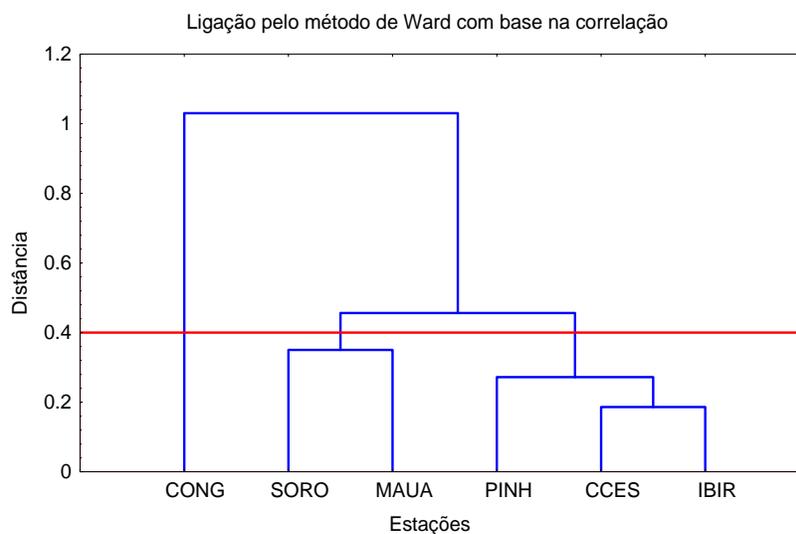


Figura 5.19: Dendrograma obtido para o NO_x com o método Ward, para a base de dados do mês de setembro de 2004. Distância medida como correlação entre as estações.

O resultado do agrupamento, principalmente do ozônio para este período, ao contrário dos outros períodos, não seguiu totalmente o padrão de alocar estações localizadas na região central de São Paulo em um grupo e estações à sudeste em um outro grupo. Para este período as estações foram separadas em vários grupos com características de localização distintas.

Com base nos resultados da análise de agrupamento foram utilizadas para comparação com os valores preditos na modelagem, as concentrações médias dos grupos de estações para ambos os períodos e poluentes apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Agrupamento das estações para os poluentes O₃, CO e NO_x.

Poluentes	Período de 22 a 24 de agosto de 2000	
	Grupo 1	Grupo 2
O ₃	PINH, PQDP, MOOC, OSAS, SANT e IBIR	SMPT, MAUA, SCSU e DIAD
CO	OSAS, SAMO, SACT, SCSU, CONG, IBIR, CCES, LAPA e PQDP	-
NO _x	PINH e IBIR	^a MAUA, SCSU e PQDP
Período de 13 a 15 de março de 2000		
O ₃	PINH, PQDP, MOOC, OSAS, SANT e IBIR	SMPT, MAUA, SCSU e DIAD
CO	CCES, SAMO, SACT, SCSU, PQDP, LAPA, OSAS e IBIR	-
NO _x	IBIR, SCSU e PQDP	-
Período de 06 a 10 de setembro de 2004		
O ₃	PINH, MOOC, IBIR e SCSU	DIAD e SAMO
CO	IBIR, SCSU e SACT	PINH, SAMO e TBSE
NO _x	IBIR, PINH e CCES	MAUA

^a Para o período de estudo não haviam dados observados para a estação CCES, sendo esta excluída do grupo

Para os COVs foram utilizados os dados observados nas duas únicas estações que os medem: PQDP e SCSU, sendo que estas estações apresentam perfis diferentes por estarem localizadas em regiões afastadas entre si e com fontes diversas, como as emissões veiculares e as fontes industriais. Provavelmente a estação PQDP representa uma condição mais central, onde a razão COVs/NO_x seja menor, por estar mais próxima da maior emissão ao passo que a estação de SCSU por estar mais afastada da região central apresente razões COVs/NO_x maiores. Desta forma por simplificação a estação PQDP foi alocada no grupo 1 e a estação de SCSU no grupo 2.

5.4. Condições iniciais para o *Master Chemical Mechanism* (MCM)

Simulações com o modelo MCM, como já mencionado, foram conduzidas e as condições utilizadas são apresentadas neste tópico. Primeiramente são apresentados os valores

utilizados para geração das taxas de fotólise que são previamente obtidas para as condições da região de estudo, período e reações de fotólise presentes no mecanismo químico utilizado. A Tabela 5.14 ilustra os parâmetros de entrada que foram modificados em relação aos valores padrões existentes no modelo TUV. No Apêndice A estão apresentados todos os parâmetros de entrada para o modelo TUV. Os valores de profundidade óptica do aerossol (tauaer), espalhamento pelos aerossóis – albedo simples (ssaaer), coeficiente de Angstrom (alpha), concentração de ozônio na coluna (o3col), concentração de SO₂ na coluna (so2col) e concentração de NO₂ na coluna (no2col) foram compilados do estudo realizado por Miranda et al. (2005) para São Paulo. Os valores de coordenadas (lat, lon), tempo (year, imonth, iday e nt), pressão na superfície (psurf) e temperatura (ztemp) são aqueles que identificam a região e período de estudo, sendo que a fonte e os valores utilizados também estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Parâmetros de entrada para o modelo TUV, utilizados no presente estudo.

Significado de cada parâmetro	Código	Valores
^a Latitude em graus decimais da estação PQDP	Lat	-23,54
^a Longitude em graus decimais da estação PQDP	Lon	-46,63
Ano de simulação	Iyear	2000
Mês da simulação	Imonth	08
Dia do início da simulação	Iday	22
Número de horas de simulação	Nt	72
Pressão na superfície em mbar	Psurf	940
^b Concentração de ozônio na coluna em unidades Dobson	o3col	264
^b Concentração de SO ₂ na coluna em unidades Dobson	so2col	0,6
^b Concentração de NO ₂ na coluna em unidades Dobson	no2col	0,04
^b Profundidade óptica do aerossol (380 nm)	Tauaer	0,588
^b Espalhamento pelos aerossóis – albedo simples (441 nm)	Ssaaer	0,830
^b Coeficiente de Angstrom (500/670 nm)	Alpha	1,428
^a Temperatura média do período de estudo em kelvin (K), observada na estação PQDP	Ztemp	295

^a CETESB

^b Miranda et al. (2005), dados referentes ao dia 22 de agosto de 2002

Na seqüência, a Tabela 5.15 ilustra as espécies e os valores de concentração utilizados para a geração do mecanismo e inicialização das simulações. Além das espécies mencionadas na Tabela 5.15, as espécies H_2 , O_3 , N_2O_5 , HNO_2 e HNO_3 foram utilizadas para a geração do mecanismo, mas não foram fornecidas suas concentrações como condição inicial. Com base nas espécies o modelo automaticamente gera as reações químicas de degradação que envolvem as espécies iniciais fornecidas. Nesta aplicação 3051 reações e 1136 espécies.

Tabela 5.15: Condições iniciais utilizadas no modelo MCM.

Código no CIT	Código no MCM	Espécies no MCM	Condição inicial (moléc. cm^{-3})	Condição inicial (ppbv)
		Densidade do ar	2,45E+19	
N2	N2	Nitrogênio	2,11E+19 – 0,79% a T de 295 K e 0,94 atm	-
O2	O2	Oxigênio	5,58E+18 – 0,21% a T de 295 K e 0,94 atm	-
H2O	H2O	Água	3,17E+17 a 46% de UR ^a e 295 K	-
NO	NO	Óxido de nitrogênio	6,13E+12	229,7
NO2	NO2	Dióxido de nitrogênio	1,60E+12	60,0
SO2	SO2	Dióxido de enxofre	2,40E+11	9,0
CO	CO	Monóxido de carbono	5,34E+13	2000
CH4	CH4	Metano	4,78E+13	1790
C2H6	C2H6	Etano	5,58E+11	20,9
C3H8	C3H8	Propano	3,06E+11	11,5
ALK1	c041	Butano	4,77E+11	17,9
ALK2	c052	Pentano	8,70E+11	32,6
ALK3	c071	Heptano	7,84E+11	29,3
ETHE	C2H4	Eteno	8,85E+11	33,1
OLE1	C3H6	Propileno	9,27E+11	34,7
OLE2	u041	2-Buteno	5,00E+11	18,7
BUTD ^b	u043	1-Buteno	7,30E+08	0,03
ISOP	uu51	Isopreno	8,96E+09	0,3
C6H6	C6H6	Benzeno	2,21E+11	8,3

ARO1	r081	Xilenos	8,82E+10	3,3
ARO2	r081	Xilenos	5,45E+11	20,4
TOLU	r071	Tolueno	3,39E+11	12,7
C2H2	C2H2	Acetileno	7,60E+11	28,4
ETOH	o021	Etanol	4,69E+12	175,7
HCHO	CH2O	Formaldeído	8,29E+11	31,1
CCHO	d021	Acetaldeído	3,87E+11	14,5
RCHO	d031	Propionaldeído	9,94E+10	3,7
BALD	dr71	Benzaldeído	1,30E+10	0,5
ACET	k031	Acetona	4,48E+10	1,7
MEK	k041	2-Butanona	2,32E+10	0,9
UNID	c061	Hexano	2,42E+10	0,9

^a UR= umidade relativa

^b No CIT é a espécie 1,3-butadieno, mas não foi encontrada no MCM

Os valores de concentração de SO₂, COVs e NO_x foram obtidos da média das observações das 7h às 9h da manhã do dia 22 de agosto de 2000 na estação PQDP, sendo que a razão média COVs/NO_x foi de 5,7. A fração atribuída a cada composto e que denota a composição da emissão dos COVs foi a mesma utilizada (refere-se a da exaustão da gasolina) nas simulações com o modelo CIT, ou seja, a concentração média dos COVs (1,66 ppmC) foi multiplicada pela fração de cada espécie utilizada no modelo CIT para representar a exaustão da gasolina. Na sequência os valores foram convertidos para a unidade de moléculas por centímetro cúbico. As espécies no modelo CIT são agrupadas em classes diferentemente das do modelo MCM e desta forma, utilizou-se as espécies químicas mais representativas de cada classe do CIT no modelo MCM. Para o CO, CH₄, N₂, O₂ e densidade do ar foram utilizadas concentrações típicas da atmosfera. Para a H₂O foi utilizada a umidade relativa (UR) média observada no período (22-24 de agosto de 2000) na estação PQDP. Na Tabela 5.15 também foram adicionadas as classes usadas no modelo CIT para verificação da correspondência das espécies nos modelos.

Obtidas as taxas de fotólise e fornecidas as condições iniciais de concentração, mencionadas na Tabela 5.15 e utilizando o mecanismo (consiste em todas as reações tratadas pelo MCM que envolvem as espécies iniciais fornecidas) o modelo foi executado para 72 horas de simulação iniciando no dia 22 de agosto de 2000.

5.5. Campos meteorológicos

Dois procedimentos podem ser adotados para a geração dos campos meteorológicos utilizados nos modelos de química atmosférica, a análise diagnóstica e prognóstica. Neste trabalho foram utilizados, para obtenção dos campos meteorológicos, dados provenientes de observações (campos diagnósticos) e obtidos de simulações utilizando o modelo atmosférico RAMS (modelo prognóstico).

5.5.1. Campos meteorológicos prognósticos

Para os dois primeiros períodos as simulações foram inicializadas às 12:00 (UTC) do dia anterior e para o terceiro período foram inicializadas às 00:00 (UTC) do dia anterior. A grade do modelo foi centrada nas mesmas coordenadas da grade do modelo CIT e com o primeiro nível do modelo em 33,4 m da superfície. Os principais parâmetros utilizados nas simulações com o modelo RAMS para obtenção dos dados de entrada para o modelo CIT estão sintetizados na Tabela 5.16.

A validação das simulações realizadas com o modelo RAMS foi conduzida e consistiu na aplicação de testes estatísticos para a avaliação da acurácia e precisão dos resultados quando comparados com dados observados.

Os testes foram aplicados para as variáveis temperatura e umidade relativa para as estações: IAG-AF, IBIR e SCSU. Os métodos utilizados para a avaliação das simulações e sua validação seguiram os empregados em outros trabalhos (Freitas, 2003).

Tabela 5.16: Condições utilizadas nas simulações com o RAMS.

Especificações de grade		
	Grade 1	Grade 2
Nº. de pontos de grade (x,y,z)	(30, 32, 28)	(66, 38, 28)
Resolução horizontal (x,y)	(20, 20 km)	(5, 5 km)
Resolução vertical (1ª camada)	70 m	
Razão de espaçamento vertical	1,2 até 1000 m	
Centro da grade	(23,5483°S, 46,4696°W)	
Dados de entrada		
Topografia	<i>United States Geological Survey (USGS)</i> , com 1 km de resolução	
Temperatura da Superfície do Mar (TSM)	TSM semanal do <i>National Centers for Environmental Prediction (NCEP)</i>	
Ocupação do solo	USGS, com 1 km de resolução	
Tipo de solo	Heterogêneo	
Campos atmosféricos	NCEP re-análise	
Parametrizações físicas		
Radiação de onda curta	Chen e Cotton (1983)	
Radiação de onda longa	Chen e Cotton (1983)	
Parametrização de cumulus	Grell (1993)	
Microfísica de Nuvens	Walko et al. 1995	

O primeiro teste aplicado foi o cálculo das correlações entre as observações e simulações para as variáveis para cada estação, seguindo a equação 5.8 apresentada abaixo:

$$r_{xy} = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x \sigma_y} \quad (5.8)$$

Apesar da correlação fornecer uma boa informação sobre a relação linear entre as simulações e as observações, ela não contabiliza os desvios entre as variáveis. Desta forma foram empregados testes complementares que podem fornecer dados sobre a precisão e acurácia das simulações em relação às observações. Senso assim, três testes ou métodos estatísticos foram utilizados e que são expressos matematicamente da seguinte forma:

Erro médio (ME): expressa a diferença entre a média das simulações e a média das observações e, portanto, o desvio da simulação para toda a série.

$$ME = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (y_k - o_k) = \bar{y} - \bar{o}, \quad (5.9)$$

onde: y_k é o valor predito pelo modelo e o_k é o valor observado.

Erro médio quadrático (MSE): expressa a acurácia das simulações, pois é a média quadrática das diferenças entre pares de simulações e observações. Valores elevados de MSE indicam alto nível de discrepância entre simulações e observações.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (y_k - o_k)^2, \quad (5.10)$$

onde: y_k é o valor predito pelo modelo e o_k é o valor observado.

Raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE): é a raiz quadrada do erro médio quadrático e têm as mesmas dimensões das previsões e observações, podendo ser considerada como a magnitude típica dos erros das simulações.

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad (5.11)$$

Raiz quadrada do erro médio quadrático UB (RMSE_{UB}): esse parâmetro apresentado por Pielke (2002) e de acordo com Freitas (2003) expressa a habilidade (*skill*) de uma simulação e que representa a raiz do erro médio quadrático após a remoção de um desvio médio. Este procedimento considera a distribuição aproximadamente normal e serve como um complemento aos outros parâmetros.

$$RMSE_{UB} = \left\{ \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n [(y_k - \bar{y}) - (o_k - \bar{o})]^2 \right\}^{1/2} \quad (5.12)$$

Segundo Pielke (2002), a habilidade de uma simulação é demonstrada quando as seguintes condições são satisfeitas:

- a) $\sigma_{sim} \cong \sigma_{obs}$;
- b) $RMSE < \sigma_{obs}$;
- c) $RMSE_{UB} < \sigma_{obs}$, sendo σ_{obs} o desvio padrão das observações e σ_{sim} o desvio das simulações.

A seguir nas Figuras 5.20 a 5.25 são apresentadas as comparações entre os valores observados e simulados de temperatura e umidade relativa para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU respectivamente para os períodos: 22 a 24 de agosto de 2000, 13 a 15 de março de 2000 e 06 a 10 de setembro de 2004.

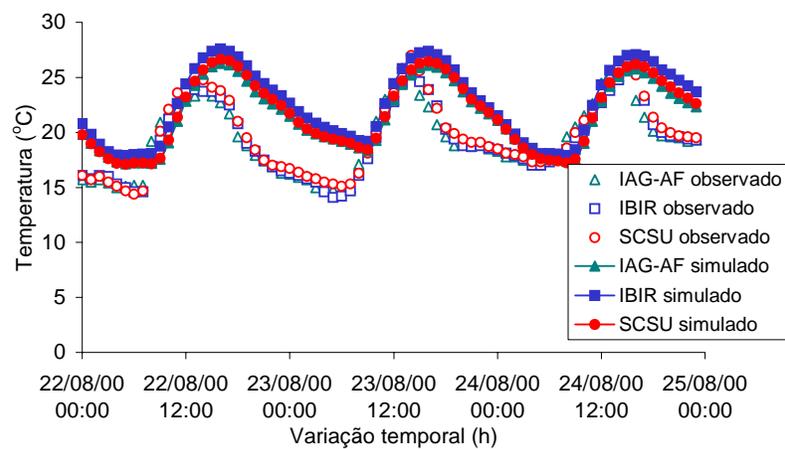


Figura 5.20: Perfil de temperatura observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 22 a 24 de agosto de 2000.

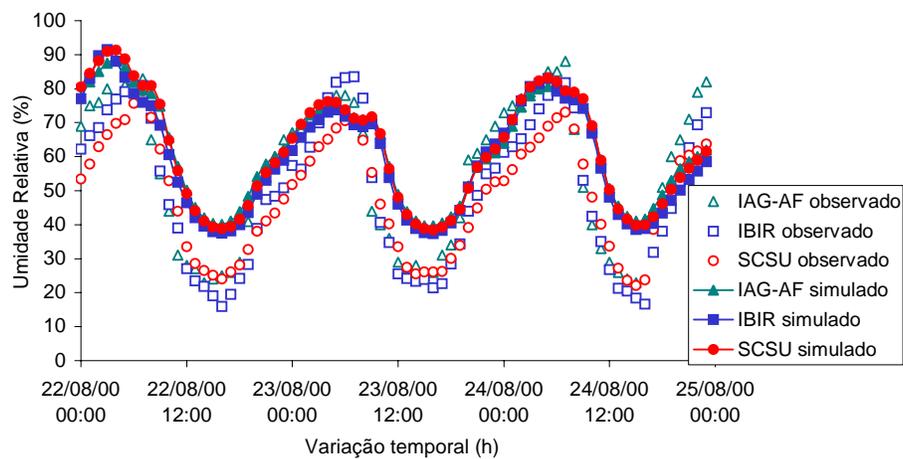


Figura 5.21: Perfil de umidade relativa observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 22 a 24 de agosto de 2000.

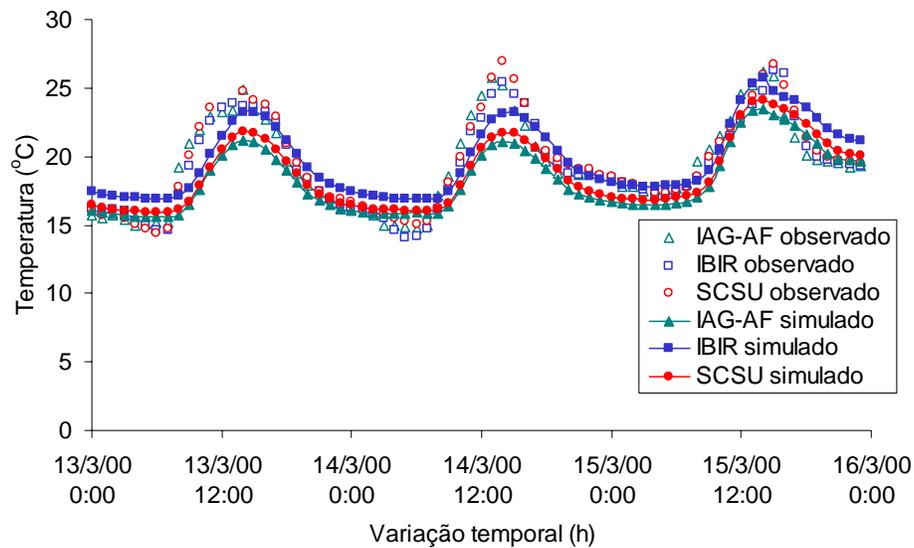


Figura 5.22: Perfil de temperatura observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 13 a 15 de março de 2000.

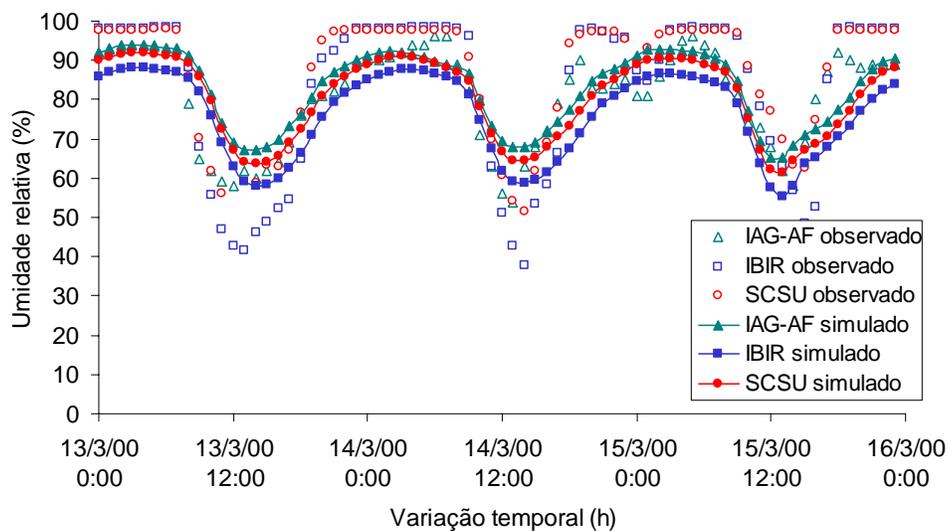


Figura 5.23: Perfil de umidade relativa observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 13 a 15 de março de 2000.

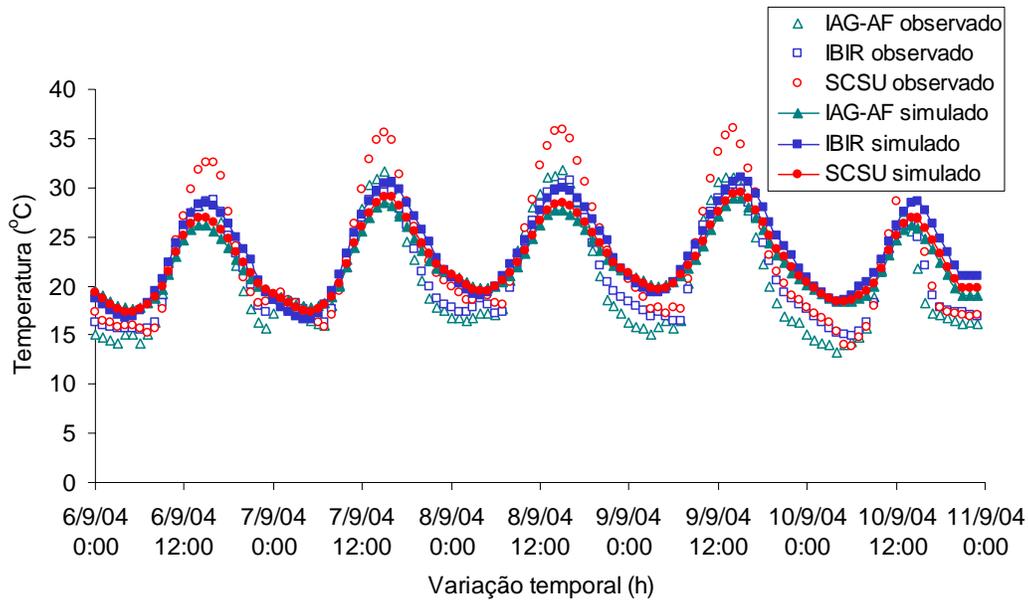


Figura 5.24: Perfil de temperatura observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.

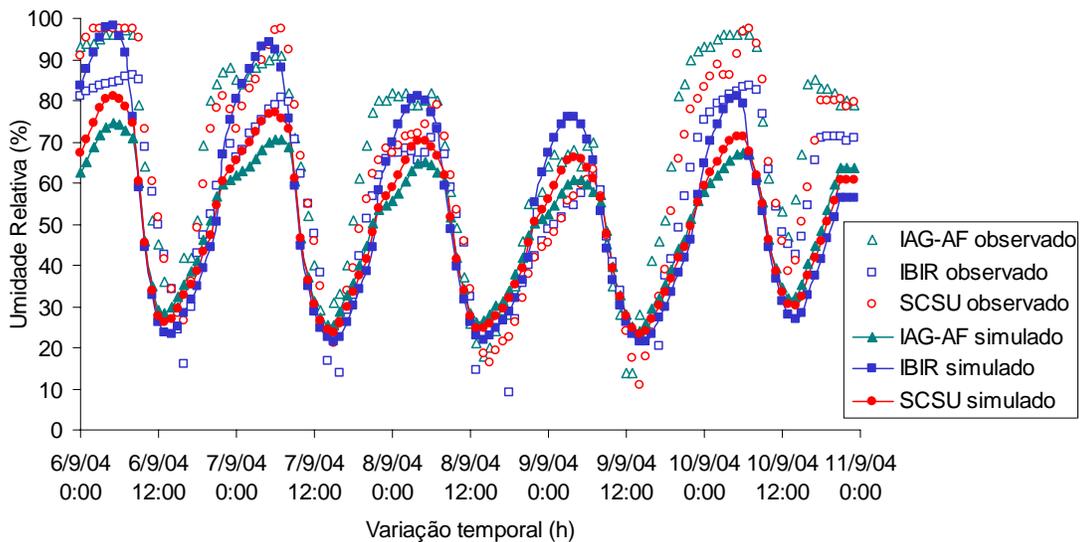


Figura 5.25: Perfil de umidade relativa observado e simulado utilizando o modelo RAMS para as estações IAG-AF, IBIR e SCSU para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.

Dos perfis apresentados acima observa-se uma boa concordância entre os valores simulados e observados. Ressalta-se, no entanto que as simulações de maneira geral não reproduziram eficientemente as máximas e as mínimas tanto da temperatura como da umidade relativa. Os valores obtidos das simulações para a estação de SCSU visualmente apresentam em geral maiores divergências entre os valores simulados e observados entre as estações. A

estação do IAG-AF por outro lado foi a que aparentemente apresentou melhor concordância entre os valores simulados e observados.

Os resultados dos testes aplicados às séries de temperatura e umidade relativa simulados pelo modelo RAMS, para quantificação dos erros das simulações, para os três períodos de estudo deste trabalho, são apresentados nas Tabelas 5.17, 5.18 e 5.19 respectivamente para os períodos de 22 a 24 de agosto, 13 a 15 de março, ambos de 2000 e 06 a 10 de setembro de 2004.

Tabela 5.17: Parâmetros referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 22 a 24 de agosto de 2000.

Parâmetros	IAG-AF		IBIR		SCSU	
	T (°C)	UR (%)	T (°C)	UR (%)	T (°C)	UR (%)
σ_{obs}	3,26	21,33	3,29	21,68	3,40	16,62
σ_{sim}	3,01	14,87	3,29	16,04	3,20	16,33
r_{xy}	0,61	0,83	0,75	0,89	0,73	0,90
ME	2,12	6,41	3,29	9,44	2,18	12,64
RMSE	3,45	13,43	3,98	13,75	3,19	14,26
RMSE _{UB}	2,72	11,80	2,24	9,99	2,38	6,77

Tabela 5.18: Parâmetros referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 13 a 15 de março de 2000.

Parâmetros	IAG-AF		IBIR		SCSU	
	T (°C)	UR (%)	T (°C)	UR (%)	T (°C)	UR (%)
σ_{obs}	3,26	12,38	3,29	20,26	3,40	14,74
σ_{sim}	2,35	9,52	2,62	10,76	2,48	10,16
r_{xy}	0,87	0,83	0,90	0,84	0,89	0,80
ME	-1,21	2,13	0,46	-6,46	-0,88	-6,66
RMSE	2,03	7,04	1,44	13,99	1,82	10,62
RMSE _{UB}	1,63	6,71	1,37	12,41	1,55	8,61

Tabela 5.19: Parâmetros estatísticos referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 06 a 10 de setembro de 2004.

Parâmetros	IAG-AF		IBIR		SCSU	
	T (°C)	UR (%)	T (°C)	UR (%)	T (°C)	UR (%)
σ_{obs}	5,5	24,1	4,8	19,1	6,4	24,7
σ_{sim}	3,2	14,7	4,2	23,7	3,5	17,4
r_{xy}	0,91	0,89	0,92	0,77	0,95	0,88
ME	1,6	-15,8	2,0	-5,5	-0,3	-10,7
RMSE	3,3	20,2	2,7	13,8	3,2	16,3
RMSE _{UB}	2,9	12,5	1,8	13,8	3,2	12,3

Em geral as condições que expressam a acurácia e a habilidade (*skill*) da simulação foram satisfeitas para todos os três períodos. Os desvios das simulações para toda as três séries foram menores que os desvios padrão dos valores observados, reforçando a boa habilidade das simulações em reproduzir as observações. Os resultados dos testes aplicados indicam que as simulações são consistentes e que podem ser utilizadas na geração de dados de entrada meteorológicos para o modelo fotoquímico.

5.5.2. Campos meteorológicos diagnósticos

Os campos de entrada para o modelo foram preparados utilizando também dados medidos pelas estações de monitoramento da CETESB e pela estação Meteorológica do IAG da Água Funda. Na Tabela 5.20 abaixo estão relacionados os dados disponíveis para gerar os campos de entrada para o modelo CIT assim como as estações utilizadas.

Em síntese como dados de entrada para obtenção dos campos meteorológicos necessários ao modelo CIT, estão sendo utilizados dados horários prognósticos e diagnósticos. Os dados prognósticos da intensidade e direção do vento, temperatura, umidade relativa e altura da camada de mistura (CLP), extraídas a cada 5 pontos de grade, ou seja, espaçadas a cada 25 km em ambas as direções leste-oeste e norte-sul, foram denominados de dados de estações virtuais. Para o vento em altitude os dados foram extraídos espaçados a cada 50 km, também em todas as direções. O procedimento empregado foi o mesmo utilizado por Ynoue (2004). Esses dados juntamente com os dados observados foram pré-processados, realizando-se a interpolação, de acordo com o procedimento de análise objetiva descrito em

Goodin et al. (1979) e então os campos efetivamente utilizados durante as simulações foram obtidos. O pré-processamento foi realizado para cada campo individualmente e a barreira natural da Serra do Mar foi considerada durante o processo de interpolação.

Tabela 5.20: Locais de medição e as respectivas variáveis medidas.

	Zi ^a	Vento superf.	Vento altit. ^a	T	UR	Cober. nuvem	O ₃	CO	NO _x	SO ₂	P
IAG-AF		X		X	X	X					X
Ref. P. Bernades	X		X								
ESTAÇÕES DA CETESB – RMSP e Interior											
CCES								X	X	X	
CENT								X	X	X	
CONG								X	X	X	
CBCT		X		X	X		X		X	X	X
Cubatão-Vila Parisi		X								X	
Guarulhos		X									
DIAD							X				
^b HOFL		X		X	X		X		X		
IBIR	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
LAPA		X						X	X		
MAUA							X		X		
MOOC		X					X				
NSHA				X	X		X				
OSAS		X					X	X	X	X	
PQDP		X		X	X		X	X	X	X	
PINH							X		X	X	
SAMO		X						X			
SACP		X									
Santo André - Centro		X						X			
SANT		X					X				
São Bernado do Campo		X									
SCSU		X		X	X		X	X	X	X	X
SJCA		X		X	X		X			X	
SMPT		X		X	X		X				
SORO		X		X	X		X			X	
^b TBSE				X	X			X	X		

Zi = altura da camada de mistura; Vento superf. = vento e direção a 2 m; T= temperatura; UR = umidade relativa; P = pressão atmosférica

^a Disponível para o ano de 2000

^b Disponível para o ano de 2004

5.5.3. Temperatura

Os dados de entrada utilizados foram, portanto, valores observados nas estações da CETESB e valores previstos de temperatura nas estações denominadas virtuais. A unidade de entrada dos dados foi em graus Celsius, sendo que os valores foram multiplicados por 10 para efeito de consideração de mais um algarismo significativo. Na seqüência os dados foram interpolados para a grade do modelo, pelo fator $1/R$, onde R é a distância em pontos de grade e que nesta aplicação foi de 45.

5.5.4. Umidade absoluta

O campo de umidade absoluta também foi obtido da compilação dos dados observados de umidade relativa e dos previstos pelo modelo meteorológico. Para obter a umidade absoluta na unidade requerida pelo modelo (partes por mil – ppth) foi realizada a conversão de umidade relativa para absoluta antes da interpolação dos dados, utilizando as seguintes equações baseadas em McRae (1980):

$$H_2O(ppth) = 10^6 y = 10^4 UR y_s = 10^4 UR (P_s(T_A) / P_A), \quad (5.13)$$

onde: a umidade relativa (UR) é definida como a razão entre a fração molar de vapor de água (y) e a fração molar de vapor de água na saturação (y_s) como segue:

$$UR = \frac{100y}{y_s} \quad (5.14)$$

e $P_s(T_A)$ é definida por:

$$P_s(T_A) = P_A \cdot \exp[13,3185t - 1,9760t^2 - 0,6445t^3 - 0,1299t^4], \quad (5.15)$$

com t dado por:

$$t = \frac{1 - T_s}{T_A}, \quad (5.16)$$

onde: T_A é a temperatura ambiente, $P_s(T_A)$ é a pressão de vapor de saturação nesta temperatura, P_A é a pressão atmosférica ao nível do mar igual a 1013,25 mb e T_s é a temperatura de ebulição da água que é igual a 373,15 K.

O raio de influência R para a interpolação do campo de umidade absoluta foi de 60 e assim como para o campo de temperatura os dados de entrada para o processo de interpolação foram multiplicados por 10.

5.5.5. Altura da camada de mistura

O campo da altura da camada de mistura define uma superfície interna móvel dentro da grade computacional. A extensão vertical do domínio modelado deve ser suficientemente grande para incorporar as variações diurnas nas alturas da camada de mistura. Como o sistema de coordenadas segue o terreno, a altura da camada de mistura é dada em relação ao nível da superfície em cada ponto de grade.

Desta forma os dados horários (em metros) observados e os obtidos com o modelo RAMS da mesma forma que para as demais variáveis citadas, foram utilizados para o processo de interpolação. Duas regiões, a da RMSP e a de Cubatão, foram consideradas, definidas em função da topografia (barreira natural da Serra do Mar). Os topos das 5 camadas nesta aplicação foram colocados a 70, 280, 560, 1220 e 2000 metros da superfície para o primeiro período de estudo e 63, 252, 504, 1098 e 1800 m da superfície para o segundo período. Para o terceiro período o topo do modelo estava a 2300 m da superfície sendo a camada dividida em subcamadas de 80,5, 241,5, 322, 759 e 897 metros. As porcentagens utilizadas para os níveis foram de 3,5%, 10,5%, 14%, 33% e 39% da extensão vertical.

5.5.6. Campo do vento

Para a obtenção do campo de vento utilizado nas simulações, os dados observados da intensidade do vento e direção, juntamente com os simulados (extraídos a cada 5 pontos de grade) foram processados em duas etapas. Na primeira foi realizada a interpolação dos dados de vento em superfície (medidas a 2 m), segundo o peso $1/R^2$ (sendo R o raio de influência). Durante o processamento um ajuste para incluir os efeitos da topografia é realizado. Neste ajuste considera-se que a massa é conservada, que não há atrito entre o ar e a superfície, nem troca de calor entre a atmosfera e a superfície e que o ar não penetra na superfície do terreno (McRae et al., 1992).

A unidade de entrada dos dados é em metros por segundo (multiplicados por 10), no caso da intensidade, e em graus no caso da direção. Para situações de calmaria (abaixo de $0,44 \text{ m s}^{-1}$) foi atribuído o valor -1 , assim como para os dados faltantes (esse valor é atribuído a todos os dados faltantes nos campos de entrada). O raio de influência nessa etapa foi de 32 pontos de grade. Na segunda etapa de preparação dos campos de vento, para a obtenção dos perfis em altitude, os dados observados da intensidade (em m s^{-1}) e direção do vento (graus), medido a cada 100 metros de altura pelo *SOund Detection And Ranging* (SODAR) (disponíveis somente para o ano de 2000) até a CLP foram utilizados como dados de entrada

para a realização da interpolação. Os valores simulados (com o modelo RAMS) em altitude a cada 100 m foram extraídos a cada 10 pontos de grade e juntamente com os dados observados, foram novamente interpolados para a geração do campo tridimensional do vento. O procedimento de geração do campo tridimensional do vento considera com dado de entrada o campo bidimensional obtido na primeira etapa segundo o procedimento descrito em McRae et al. (1992). Em altitude o fator de ponderação foi $1/R$, sendo que R nesta aplicação foi de 40.

5.5.7. Campo de radiação

A radiação solar total é utilizada no modelo para computar a estabilidade da atmosfera. Os valores para a radiação solar na superfície são derivados de uma formulação astronômica padrão que assume céu limpo. Entretanto, em várias aplicações existe a presença de nuvens, o que reduz o nível de radiação na superfície. Desta forma, o que é feito, em geral, e realizado nesta aplicação foi a interpolação dos dados de fração de cobertura de nuvens para posterior correção da radiação segundo um fator determinado por McRae et al. (1992) que é dado por:

$$C = 1 - 0,75(C_n)^{3/4}, \quad (5.17)$$

onde C_n é a fração do céu coberto por nuvens, em décimos.

Nesta aplicação, foram utilizados os dados de fração de cobertura de nuvens obtidos na estação IAG-AF e desta forma, pela disponibilidade de dados somente nessa estação, o campo de correção foi considerado espacialmente homogêneo.

O campo de radiação ultravioleta importante para a formação de ozônio e outras reações de fotólise, assim como no caso do campo de radiação solar total, foi derivado de uma formulação astronômica padrão, considerando uma atmosfera urbana. As taxas de fotólise das reações são obtidas no modelo para cada comprimento de onda, necessário a cada reação, sendo calculadas em função do ângulo solar ($\cos\phi$) que é função da localização geográfica, data e hora do dia.

Devido à dificuldade em se derivar fatores de correção para a radiação ultravioleta, a ausência de nuvens foi um fator determinante na escolha do período de simulação. Para ambos os períodos não foram utilizados esses fatores de correções, constituindo essa aproximação, uma fonte de incerteza para os resultados.

5.6. Características topográficas

As características topográficas e os tipos de superfícies utilizadas no CIT foram obtidas a partir daquelas utilizadas pelo modelo meteorológico RAMS, que são derivadas de imagens de satélite. Os valores de rugosidade superficial são derivados de dados de utilização do solo segundo referências dadas em McRae et al. (1992).

6. EXPERIMENTOS NUMÉRICOS

Experimentos numéricos foram conduzidos utilizando o modelo euleriano fotoquímico CIT para três diferentes períodos de estudo: 22 a 24 de agosto de 2000 (inverno); 13 a 15 de março de 2000 (verão) e um período mais recente de 6 a 10 de setembro de 2004 (início da primavera).

Nesta aplicação as simulações foram realizadas para uma grade de 60x30 pontos igualmente distribuídos em células de 5x5 km, centrada na RMSP, contabilizando um total de 9000 células, das quais 1404 estão dentro do domínio computacional na superfície. Na vertical a região foi dividida em 5 camadas, definidas de tal maneira que a resolução próxima à superfície fosse maior, diminuindo sucessivamente, como já descrito anteriormente. A Figura 6.1 mostra o domínio da região modelada e a topografia utilizada neste trabalho.

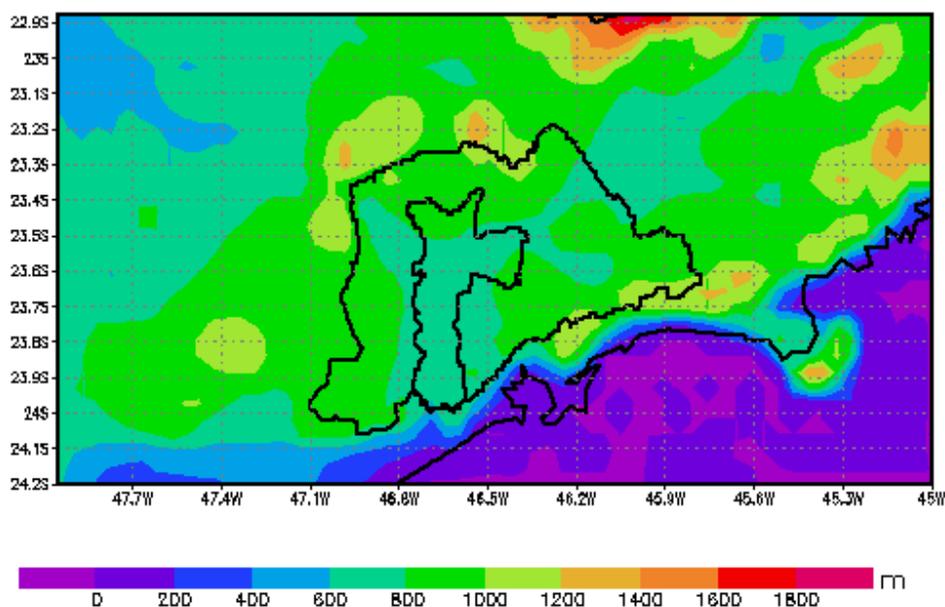


Figura 6.1: Área de estudo e sua topografia (em metros) dada pelas escala de cores.

6.1. Experimentos – Caso Base

Simulações com o modelo CIT foram conduzidas para os três períodos de estudo para avaliação da performance do modelo e para obtenção de valores de referência e/ou representativos do cenário básico com as emissões baseadas no inventário oficial, nomeado de caso base (CB). Ressalta-se que neste trabalho estão sendo consideradas somente as fontes móveis (veiculares), pois segundo relatório, o oficial, são as responsáveis pela maioria das emissões gasosas de CO, NO_x e HC na RMSP (CETESB, 2006).

Um processo de otimização dos campos de condição inicial, condição de fronteira, distribuição temporal e das emissões das espécies O₃, NO_x, COVs e CO foi conduzido para a construção do CB. O ajuste desses campos se deve à grande incerteza associada aos mesmos, lembrando que o inventário de emissões oficial é anual e para toda a RMSP não sendo feita distinção entre regiões e também entre dias da semana, feriados e finais de semana. Os ajustes basearam-se nos trabalhos realizados por Andrade et al. (2004) e Vivanco e Andrade (2006) que mostraram a necessidade desses ajustes na emissão, a partir das comparações entre as taxas de emissão e as medidas ambientais dos precursores CO, NO_x e COVs. Esse processo de otimização das emissões é uma prática relativamente comum, pois há em geral uma grande incerteza nos inventários de emissão. Medonça-Domingues e Russel (2001), por exemplo, discutem e sugerem uma técnica para os ajustes nas emissões. A técnica conhecida como modelagem inversa acoplada ao modelo químico de transporte é também utilizada para estimar fatores de ajustes nas emissões.

Na Tabela 6.1 são apresentados os fatores de ajuste utilizados para a emissão nas simulações do CB. O processo de ajuste das emissões foi baseado nas concentrações médias observadas dos poluentes CO, NO_x e COVs nos dois grupos de estações de qualidade do ar. O procedimento de agrupamento foi baseado em resultados de análise de cluster como explicitado no capítulo 5.

Tabela 6.1: Fatores de ajuste das espécies emitidas para cada dia simulado.

Dias	Fatores de ajuste		
	COVs	NO _x	CO
22 de agosto	1,3	0,7	0,8
23 de agosto	1,6	0,6	1,0
24 de agosto	1,4	0,8	0,8
13 de março	1,1	0,5	0,8
14 de março	1,6	0,4	1,1
15 de março	1,7	0,8	1,5
06 de setembro	1,7	0,4	0,75
07 de setembro	0,9	0,4	0,4
08 de setembro	1,4	0,7	0,9
09 de setembro	1,4	0,8	0,65
10 de setembro	1,8	0,5	0,8

A Tabela 6.2 ilustra as razões entre os poluentes observadas nas estações PQDP e SCSU e as utilizadas nas simulações com o modelo CIT para os três períodos, com e sem o ajuste de emissões considerado. Para a conversão de massa dos COVs para massa de carbono para fins de comparação entre as razões antes e após o ajuste, e também com as observações, foi considerado o número de carbonos de 3,62 para o ano de 2000 e de 3,65 para 2004. Esses valores foram obtidos a partir do número de carbonos das classes utilizadas para representar a emissão dos COVs no modelo CIT (ver tabela 5.9) e das frações dos COVs e quantidade de emissão pela exaustão, líquido e vapor.

Tabela 6.2: Comparação das razões médias dos poluentes observadas e utilizadas nas simulações antes e depois dos ajustes nas emissões.

Dias	^a Razões médias dos poluentes observadas nas estações PQDP & SCSU			^b Razões dos poluentes usadas nas simulações após o ajuste		
	COVs/NO _x	COVs/CO	CO/NO _x	COVs/NO _x	COVs/CO	CO/NO _x
22/08	6,6 & 38,7	0,61 & 0,77	11,4 & 61,9	6,8	1,4	5,0
23/08	5,6 & 24,7	0,47 & 0,71	10,8 & 56,1	9,8	1,3	7,4
24/08	7,1 & -	0,53 & 1,08	12,7 & -	6,5	1,5	4,4
13/03	7,6 & -	0,52 & -	16,1 & -	8,1	1,1	7,1
14/03	8,0 & -	0,61 & -	14,4 & -	14,8	1,2	12,1
15/03	6,7 & -	0,53 & -	13,0 & -	7,8	0,9	8,3
06/09	-	-	-	17,1	1,9	9,0
07/09	-	-	-	9,0	1,9	4,8
08/08	-	-	-	8,0	1,3	6,2
09/09	-	-	-	7,0	1,8	3,9
10/09	-	-	-	14,4	1,9	7,7
^b Razões dos poluentes do inventário oficial sem ajuste						
Ano	COVs/NO _x		COVs/CO	CO/NO _x		
2000	3,7		0,84	4,4		
2004	4,0		0,84	4,8		

^a Os desvios para a estação PQDP variam entre: 0,89 e 4,2; 0,12 e 0,27; 2,8 e 3,9 e para a estação SCSU variam entre: 35,7 e 11,3; 0,43 e 1,97 e 79,1 e 54,0 para as razões COVs/NO_x, COVs/CO e CO/NO_x respectivamente

^b Foi usado o número de carbonos das classes do CIT de acordo com a fração emitida (3,62 para o ano 2000 e 3,65 para 2004)

Analisando a Tabela 6.2 observa-se que a razão COVs/NO_x, no inventário oficial, é baixa quando comparada com as razões obtidas das observações (considerando os valores não ajustados). Por outro lado, as razões COVs/CO parecem ser coerentes. Desta forma, em uma avaliação preliminar do inventário oficial, pode-se dizer que as emissões de NO_x estão superestimadas e que a emissão das demais espécies está correta. No entanto, observa-se a necessidade de ajuste também nas emissões dos COVs e CO quando as emissões do inventário não ajustado são utilizadas para simulação. Desta forma, tem-se um quadro complexo e que reforça a necessidade da melhoria do inventário existente assim como, de

informações mais detalhadas das fontes. Além disso, existem limitações no modelo e uma descrição mais realista e integrada dos processos físicos e químicos é necessária.

6.1.1. Testes estatísticos

Para avaliação da habilidade das simulações em representarem as condições observadas nas estações, foram aplicados testes estatísticos comumente utilizados na literatura e recomendado pela EPA (USEPA, 2005; Elbir, 2003; Freitas, 2003). Os testes são similares aos utilizados para a avaliação das simulações do modelo meteorológico, mas com a inclusão de alguns outros testes pertinentes. Os testes aplicados para as espécies NO_x , COVs, CO e O_3 foram:

Coefficiente de correlação (r_{xy}), dado pela equação abaixo:

$$r_{xy} = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x \sigma_y} \quad (6.1)$$

Viés médio normalizado (MNB): é obtido calculando a diferença entre simulado e observado, normalizado pela observação sobre todo o intervalo de tempo. Um valor zero indica que os valores preditos acima e os preditos abaixo do valor observado se cancelam. A equação utilizada no cálculo deste teste é mostrada abaixo:

$$\text{MNB} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i - O_i}{O_i} \right) \cdot 100\%, \quad (6.2)$$

onde P_i é o valor predito pelo modelo e O_i é o valor observado.

Erro bruto médio normalizado (MNGE): é obtido calculando-se a diferença absoluta entre simulado e observado normalizado pela observação sobre todo o intervalo de tempo. Um valor zero indica que os valores preditos atingem os valores observados em todo o intervalo de tempo. A equação utilizada no cálculo deste teste é mostrada abaixo:

$$\text{MNGE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|P_i - O_i|}{O_i} \right) \cdot 100\%, \quad (6.3)$$

onde P_i é o valor predito pelo modelo e O_i é o valor observado.

Acurácia da previsão média do pico de ozônio: este teste avalia somente a habilidade do modelo em prever o pico diário de ozônio. Este é calculado essencialmente da mesma forma que o viés médio normalizado, exceto por considerar somente as máximas diárias do simulado e do observado.

Raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE): definido anteriormente no capítulo 5 e obtido através da equação abaixo:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (y_k - o_k)^2 \text{ e } RMSE = \sqrt[2]{MSE} \quad (6.4)$$

Índice de concordância (d): o índice de concordância varia de 0 (valor mínimo) a 1 (perfeita concordância entre valor observado e simulado) e permite avaliar a sensibilidade das diferenças entre os valores observados e preditos assim como variações na proporcionalidade.

A equação utilizada no cálculo deste teste é mostrada abaixo:

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^N (|P_i - O| + |O_i - O|)^2}, \quad (6.5)$$

onde N é o número de dados, P_i é valor predito, O_i é o valor observado e O é o valor médio observado (Elbir, 2003).

6.2. Experimentos de sensibilidade

A metodologia de análise da sensibilidade consistiu na realização de simulações considerando diferentes valores de perturbação no campo de emissão. De acordo com Hakami et al (2004a) variações nas emissões no intervalo de 10 a 30% produzem respostas estáveis e lineares. Considerando os resultados obtidos dos experimentos em túneis referentes aos compostos majoritários e mais reativos, descritos no capítulo 5, foram selecionadas as espécies que sofreram as variações na emissão. Experimentos com perturbações de 10, 15, 20, 25 e 30% na emissão da espécie ARO2 foram conduzidos para o dia 22 de agosto de 2000. Os perfis de concentração de ozônio obtidos para o grupo 1 estão ilustrados na Figura 6.2.

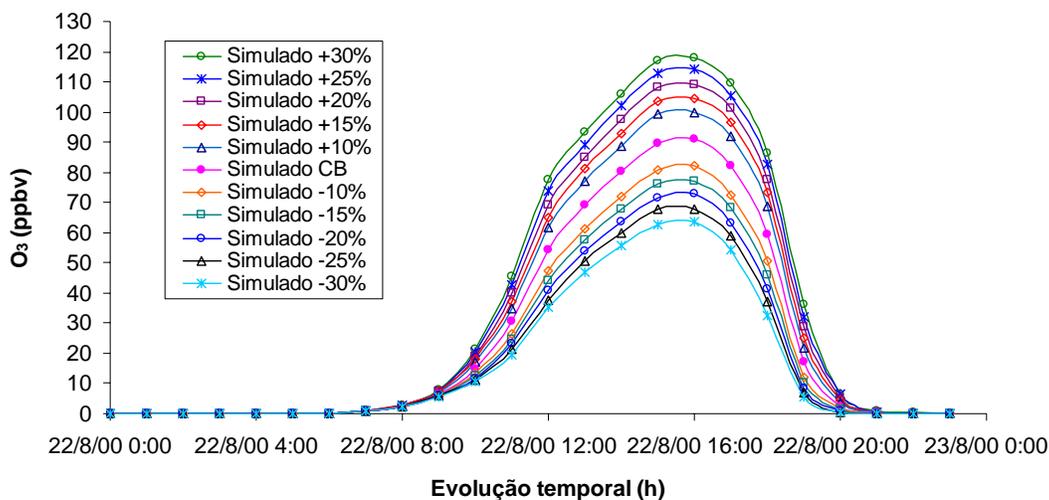


Figura 6.2: Perfil das concentrações de ozônio para as perturbações na emissão de ARO2 em $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$ e $\pm 30\%$.

Da figura observa-se que as respostas da concentração de ozônio são lineares com os valores de perturbação da espécie ARO2. Com base nos resultados dos experimentos de avaliação de linearidade e estabilidade e em resultados de literatura optou-se pela perturbação de 15% nas emissões. As simulações para avaliar o potencial individual de formação de ozônio dos COVs, portanto, foram conduzidas considerando variações de $\pm 15\%$ nas emissões. Essas perturbações foram realizadas igualmente para todos os COVs individualmente e para o CO, NO_x e o total de COVs.

Neste trabalho foi empregado o método referido como força bruta para avaliação do potencial de formação de ozônio e da sensibilidade e que consiste no mesmo método utilizado em geral nos modelos de uma célula (Carter, 1994). A diferença está no incremento realizado que é feito na emissão e não somente na concentração inicial de cada espécie química. O método de força bruta foi empregado apesar da possibilidade de utilização de outras técnicas de sensibilidade que reduzem o tempo computacional e efeitos associados a ruídos e não-linearidade, que podem ocorrer quando o método de força bruta é utilizado. Um exemplo de técnica de sensibilidade é o método direto desacoplado (DDM) utilizado por Hakami et al. (2004a) e desenvolvido em estudos prévios (Dunker, 1984; Yang et al., 1997). O uso, no entanto, do método de força bruta também é empregado em vários estudos reportados na literatura utilizando modelos tridimensionais e é eficiente nas estimativas das reatividades, porém tem um maior custo computacional (Bergin et al., 1995; Russel et al., 1995; Bergin et al., 1998; Khan et al., 1999; Gabusi e Volta, 2005). Adicionalmente, segundo Hakami et al. (2004a) ambos os métodos (DDM) e de força bruta geram o mesmo resultado.

A sensibilidade do ozônio ao incremento em massa de cada COV individual foi analisada utilizando-se escalas de reatividade escritas como:

$$MIR_{3D_i} = \max \left(\frac{\partial C_{O_3}}{\partial E_{COV_i}} \right), \quad (6.6)$$

e

$$POIR_{3D_i} = \frac{\partial C_{O_3}(\max O_3)}{\partial E_{COV_i}}, \quad (6.7)$$

onde: ∂C_{O_3} é a máxima diferença (em ppmv) entre a concentração de ozônio no caso perturbado e o caso base no mesmo local; $\partial C_{O_3}(\max O_3)$ é a diferença (em ppmv) entre a concentração de ozônio no caso perturbado e o caso base no mesmo local e horário do pico de ozônio no caso base e ∂E_{COV_i} é a perturbação na emissão de cada COV em unidade de gCOV/célula min (Hakami et al., 2004a). MIR_{3D_i} e $POIR_{3D_i}$ são o máximo incremento de reatividade tridimensional e o incremento de reatividade tridimensional no pico de ozônio para a espécie i , respectivamente. A variação da concentração do ozônio foi analisada em relação ao caso base na célula de máxima concentração de ozônio e em todas as células na superfície do domínio computacional e também sobre toda a variação temporal de cada dia.

Trabalhos reportados na literatura (Martien et al. 2003; Hakami et al, 2004a; Hakami et al, 2004b) sugerem que para aplicações práticas das escalas de reatividade para o desenvolvimento de estratégias de controle dos níveis de ozônio o uso de reatividades relativas às absolutas é mais adequado, pois permite a comparação dos valores calculados para diferentes locais. Além disso, facilita a comparação com resultados obtidos em outros trabalhos. Neste sentido, incrementos de reatividade relativos tridimensionais (RIR_{3D_i}) para MIR_{3D_i} ($RIR_{MIR_{3D_i}}$) e $POIR_{3D_i}$ ($RIR_{POIR_{3D_i}}$) foram calculados, empregando-se a mesma metodologia descrita em Hakami et al (2004a) e escritas como:

$$RIR_{3D_i} = \frac{IR_{3D_i}}{IR_{base}}, \quad (6.8)$$

onde: IR_{3D_i} é a reatividade absoluta da espécie i em unidades de ppmO₃/gCOV e IR_{base} é a reatividade normalizada pela mistura de COVs (exceto aquelas com valor negativo de MIR e MOIR – incremento de reatividade na máxima de ozônio)

$$\overline{IR_{base}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{IR_{3D_j}}{MIR_j} \right), \quad (6.9)$$

onde: N é o número total de COVs na mistura e MIR_j são os valores da escala de reatividade de Carter. Ressalta-se que para normalização de $POIR_{3D}$, são usados os valores da escala de reatividade MOIR de Carter (Carter, 2003). Ambos os valores das escalas MIR e MOIR de Carter são apresentados na Tabela 6.3 para as espécies estudadas.

Tabela 6.3: Identificação das espécies emitidas nas simulações com o CIT e os seus respectivos valores das escalas de reatividade MIR e MOIR ($gO_3/gCOV$) elaborada por Carter (2003).

Nome	Código	MIR	MOIR
1,3-Butadieno	BUTD	13,47	4,74
Isopreno	ISOP	10,68	3,95
Eteno	ETHE	9,07	3,69
Formaldeído	HCHO	8,96	2,56
Alcenos com $kOH < 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	OLE1	8,91	3,51
Aromáticos com $kOH > 2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	ARO2	8,15	2,55
Aldeídos $\geq C_3$	RCHO	6,98	2,56
Acetaldeído	CCHO	6,83	2,56
Tolueno	TOLU	3,97	1,17
Aromáticos com $kOH < 2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	ARO1	2,5	0,9
Alcenos com $kOH > 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	OLE2	1,94	-0,61
Etanol	ETOH	1,69	0,93
Alcanos com kOH entre 5×10^3 e $1 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	ALK2	1,58	0,96
Metil etil cetona e outras cetonas (2-butanona)	MEK	1,48	0,65
Alcanos com kOH entre $2,5 \times 10^3$ and $5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	ALK1	1,33	0,78
Acetileno	C2H2	1,24	0,49
Espécies não identificadas	UNID	1,18	0,7
Alcanos com kOH maior que $1 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	ALK3	1,01	0,63
Benzeno	C6H6	0,81	0,34
Propano	C3H8	0,56	0,36
Acetona	ACET	0,43	0,17
Etano	C2H6	0,31	0,2
Monóxido de carbono	CO	0,06	0,04
Aldeídos aromáticos (exemplo benzaldeído)	BALD	-0,61	-1,64

Adicionalmente foi calculada a sensibilidade do ozônio às emissões individuais e totais dos COVs e do NO_x. Essa sensibilidade pode ser obtida de acordo com Cohan et al. (2005) utilizando o método da força bruta, através da aproximação por diferenças finitas para o coeficiente de primeira ordem como:

$$S^{(1)} \approx \frac{C_{+\Delta E} - C_{-\Delta E}}{2\Delta E_j} \quad (6.10)$$

onde: $C_{+\Delta E}$ é a concentração de ozônio no caso perturbado com incremento na emissão (+15%) e $C_{-\Delta E}$ é a concentração do ozônio no caso perturbado com decréscimo na emissão (-15%). Uma perturbação fracional no parâmetro foi usada e denotada como $\Delta E_j = (E_j - I)$.

Para as espécies representadas por ALK1, ALK2, ALK3, ARO1, ARO2, BALD, OLE1, OLE2, RCHO e UNID os valores das escalas MIR e MOIR foram obtidos considerando a média aritmética dos valores para as espécies medidas no experimento do túnel e alocadas previamente em cada grupo com base na estrutura e reatividade das espécies.

6.3. Experimentos com cenários

Seguindo uma tendência mundial de redução das emissões veiculares, os limites de emissão vêm sendo cada vez mais restritivos gerando, conseqüentemente, a necessidade da melhoria da tecnologia empregada na fabricação dos veículos. Além desse fator, o aperfeiçoamento dos combustíveis está sendo cada vez mais exigido para o cumprimento dos limites estabelecidos, para a redução das emissões veiculares e conseqüentemente do impacto dos poluentes na atmosfera e saúde, principalmente dos grandes centros urbanos. Na Tabela 6.4 abaixo são apresentadas as especificações da gasolina em vigor e as alterações previstas para alguns países.

Tabela 6.4: Especificações da gasolina em alguns países.

Valor Máximo (ano de vigência)					
	Enxofre ppm	Olefinas %volume	Benzeno %volume	Aromáticos %volume	Oxigênio % massa
EUA	30 (2006)	-	1 (2005)	30 (2005)	MTBE banido (2006), limite 2,7 (8%etanol)
Califórnia, EUA	15 (2002)	4 (2005)	0,7 (2005)	35 (2003)	MTBE banido (2004)
Canadá	80 (2005) 15 (2007)		1 (1999)	-	Sem exigência
União Européia	50 (2005) 10 (2009)	18 (2005)	1 (2005)	35 (2005)	2,7 (2000)
Japão	30 – 50 (2005) 10 (2008)	33 (2003)	1 (1999)	25 – 47 (2003)	1,3
Austrália	30 (2008)	18 (2005)	1 (2006)	41 (2005)	10 (2004)

Fonte: Adaptada de Dauzacher e Palombo (2003).

Um estudo realizado pela Dauzacher e Palombo (2003) e apresentado no boletim técnico da Petrobrás, sugere que a Agência Nacional do Petróleo (ANP), com objetivo de atender as novas etapas do PROCONVE deverá publicar uma nova legislação sobre as especificações dos combustíveis automotivos no Brasil. As especificações propostas são apresentadas na Tabela 6.5 e seguem uma tendência mundial, principalmente com relação ao teor de enxofre.

O trabalho mencionado acima está focado no estudo de técnicas alternativas que consideram novas formulações para a gasolina. Com base nas propriedades das frações componentes da gasolina e atualmente produzidas pelas refinarias da Petrobrás, foram elaboradas novas formulações a fim de atender a proposta da ANP para 2007 e 2009.

As conclusões do trabalho foram de que as novas formulações da gasolina serão balizadas visando principalmente à redução do teor de enxofre, pois as demais quando não são automaticamente atendidas, necessitam apenas de ajustes de menor impacto produtivo.

Tabela 6.5: Proposta da Agência Nacional do Petróleo (ANP) para algumas características da futura gasolina brasileira.

Características básicas Gasolina comum	Portaria 309/01 Especificação atual (2003)	Proposta ANP 01/01/2007	Proposta ANP 01/01/2009
90% evaporado, max, °C	145 a 190	145 a 190	
PFE, max, °C	220	215	
MON, mínimo	82	82	
IAD, mínimo	87	87	
Teor de enxofre, max, % massa	0,1	0,04	0,005 (50ppm)
Teor de aromáticos, max, %vol	45	40	
Teor de olefinas, max, %vol	30	25	
Teor de benzeno, max, % vol	1,0	-	

Fonte: Boletim técnico da Petrobrás, 2003 e Portaria ANP N° 309/01

Max= máximo; PFE – ponto final de ebulição; MON – Número de octanagem no combustível; IAD – Índice de antidetonante

Com base no estudo acima e na tendência mundial de reformulação do combustível, com a finalidade de reduzir as emissões veiculares e seus impactos, foram propostos cenários de uso de diferentes gasolinas reformuladas. Essa avaliação foi realizada tendo como ferramenta o modelo CIT e foram avaliados os impactos em termos de concentração e distribuição espacial do ozônio na região de estudo em relação ao cenário atual, ou seja, ao caso base do período de 06 a 10 de setembro de 2004, período este com altas concentrações de ozônio em toda RMSP. Os cenários são explicitados a seguir:

Cenário 1 (C1) – Redução de 11,1% das frações de olefinas (OLE1, OLE2, BUTD e ETHE) aromáticos (ARO1, ARO2 e TOLU) e benzeno (C6H6) da gasolina (gasolina + etanol) em relação ao caso base de acordo com a proposta da ANP para 2007.

Cenário 2 (C2) – Redução de 20% das frações de olefinas, aromáticos e benzeno da gasolina (gasolina + etanol) em relação ao caso base. Para 2009 a proposta da ANP não especifica o nível de redução para as olefinas, aromáticos e benzeno, portanto está sendo suposto uma redução de 20% em relação ao caso base.

Cenário 3 (C3) – Aplicações das reduções realizadas e/ou previstas no programa de reformulação da gasolina para o estado da Califórnia nos EUA. Neste cenário a suposição é de que a gasolina brasileira tem as mesmas especificações da gasolina da Califórnia (de acordo com a Tabela 6.3) em termos da quantidade em volume de olefinas, aromáticos e benzeno, exceto pela quantidade de oxigenados presentes na gasolina. As reduções consideradas neste cenário foram:

- Olefinas de 30% em volume para 4% em volume – redução de 86,6%
- Aromáticos de 45% em volume para 35% em volume – redução de 22,2%
- Benzeno de 1% em volume para 0,7% em volume – redução de 30%

Cenário 4 (C4) – Aplicações das reduções realizadas e/ou previstas no programa de reformulação da gasolina para a Europa. Neste cenário como no anterior, a suposição é de que a gasolina brasileira tem as mesmas especificações da gasolina Européia (de acordo com a Tabela 6.3) em termos da quantidade em volume de olefinas, aromáticos e benzeno, exceto pela quantidade de oxigenados presentes na gasolina. As reduções consideradas neste cenário foram:

- Olefinas de 30% em volume para 18% em volume – redução de 40%
- Aromáticos de 45% em volume para 35% em volume – redução de 22,2%
- Benzeno sem redução

Para os quatros cenários mencionados acima as espécies das quais suas emissões foram alteradas são as mesmas, ou seja: OLE1, OLE2, BUTD, ETHE, correspondendo as olefinas; ARO1, ARO2, TOLU correspondendo aos aromáticos e C6H6 ao benzeno. Além disso, foi considerada a mesma redução para todas as fontes de emissão veicular (exaustão, líquido e vapor) apresentadas na tabela 5.8.

Cenário 5 (C5) – Redução de 40% na emissão das cinco espécies com maior potencial de formar ozônio na RMSPP, identificadas através de testes de sensibilidade com o modelo CIT considerando o inventário de emissões utilizado.

6.4. Experimentos modelo MCM

Foram realizadas simulações para o caso base (sem alteração na condição inicial de qualquer espécie) e para os casos com variação em massa de 15% das condições de

concentração inicial de NO_x e dos COVs, para o período de 22 a 24 de agosto de 2000. Nesta aplicação, foram realizadas variações somente na condição inicial por se tratar de um modelo caixa onde não há dispersão ou diluição. O procedimento é similar ao realizado por Carter (1994), porém sem a realização de ajustes na concentração de NO_x para uma condição de máxima produção de ozônio.

Ressalta-se que a utilização do modelo caixa, com uma descrição mais ampla das reações visou apenas a avaliação qualitativa dos resultados quando comparados com os resultados do modelo CIT.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados de simulação obtidos com o modelo CIT e o MCM. Primeiramente, são apresentados e discutidos os resultados das simulações realizadas com o modelo CIT. Na seqüência são apresentados e discutidos os resultados obtidos das simulações com o modelo MCM, que teve por objetivo dar suporte aos resultados obtidos com o modelo CIT em termos do tratamento da química da atmosfera.

7.1. Resultados modelo CIT

7.1.1. Caso Base

Um processo de ajuste na distribuição espacial e temporal das emissões – da quantidade total diária emitida, assim como das condições iniciais e de fronteira foi realizado para os períodos de 22 a 24 de agosto de 2000, 13 a 15 de março de 2000 e 06 a 10 de setembro de 2004, como já mencionado.

As comparações dos valores horários preditos para O_3 , CO, NO_x e COVs com os observados para o primeiro período de 22-24 de agosto de 2000 para os dois grupos de estações de qualidade do ar estão ilustrados nas Figuras 7.1 a 7.4. Ressalta-se que tanto os valores preditos como os observados correspondem às médias dos grupos 1 e 2 e, além disso, foram adicionadas às séries dos valores observados as máximas e mínimas observadas em cada grupo (ver tabela 5.13) para os três períodos.

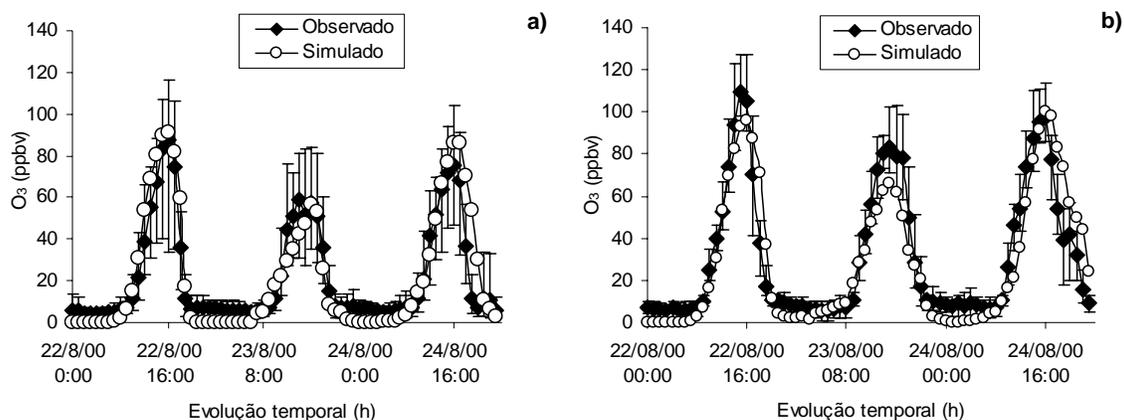


Figura 7.1: Comparação entre valores observados de O_3 e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.

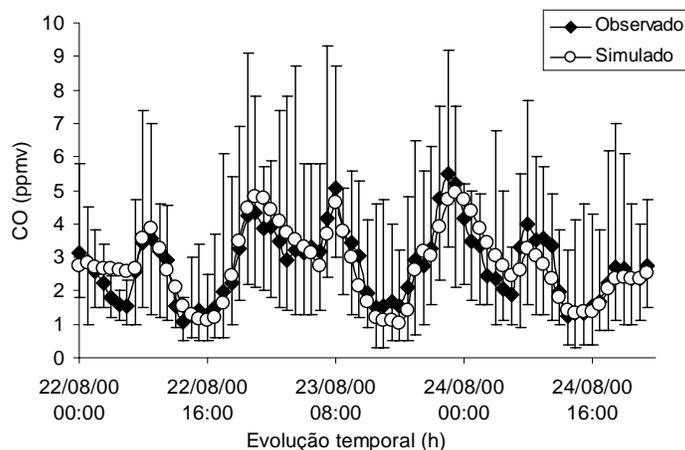


Figura 7.2: Comparação entre valores observados de CO e os preditos pelo modelo CIT para o grupo 1 de estações.

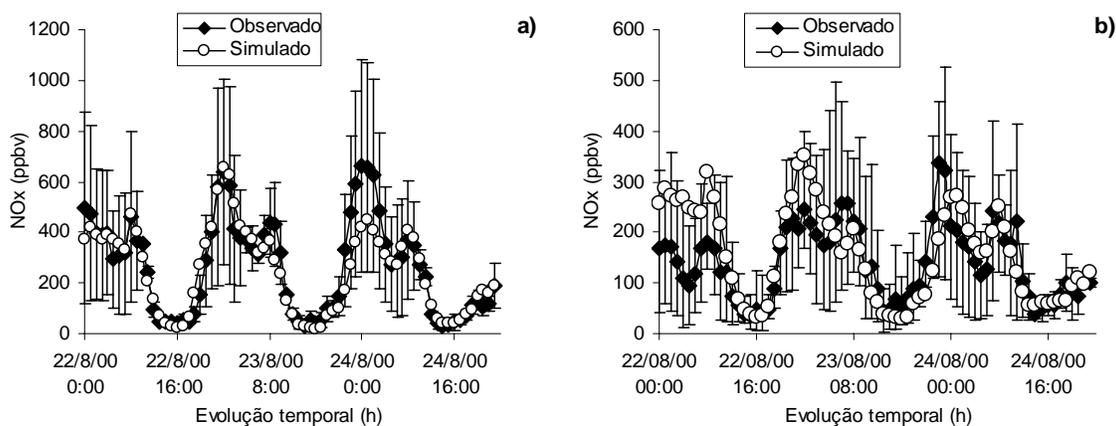


Figura 7.3: Comparação entre valores observados de NO_x e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.

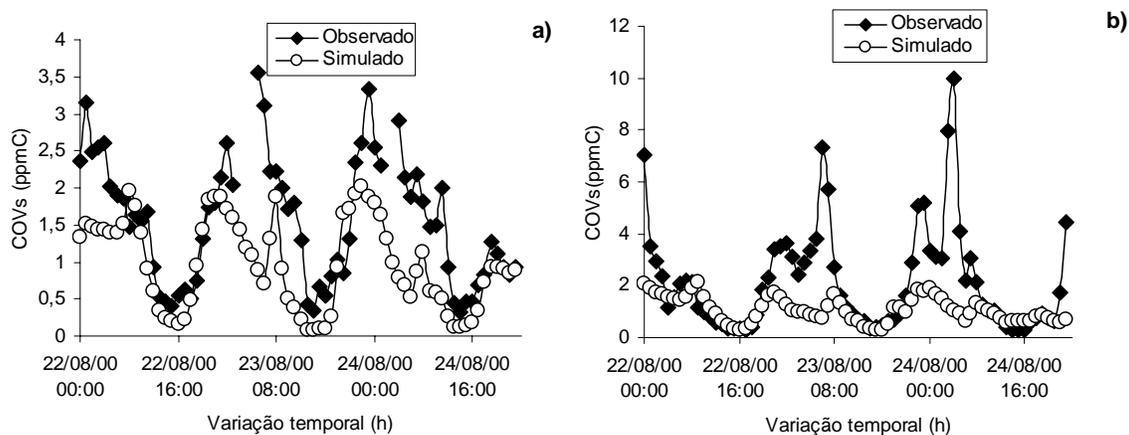


Figura 7.4: Comparação entre valores observados de COVs e os preditos pelo modelo CIT. a) estação PQDP e b) estação SCSU.

A comparação dos valores preditos pelo modelo, principalmente de O_3 e CO , com os observados nos dois grupos de estações de qualidade mostrou que o modelo representou bem tanto a evolução temporal como as intensidades das concentrações. Para os óxidos de nitrogênio e COVs o modelo não conseguiu representar as intensidades das concentrações, principalmente das máximas. Para ambos os COVs e NO_x há uma grande diferença da intensidade das concentrações entre os grupos 1 e 2, o que torna complexa, principalmente em razão da resolução utilizada, a previsão adequada dos valores, pois esse comportamento reflete condições particulares das estações em razão das fontes de emissão presente. Além disso, no caso dos óxidos de nitrogênio há indicativos de que o mecanismo químico pela qual essas espécies reagem ainda não é bem conhecido e descrito pelos modelos de qualidade do ar em geral (Yang et al., 1997; Seinfeld e Pandis, 1998; Tonnesen, 1999). Para os COVs a dificuldade da descrição adequada é ainda maior, pois devido ao grande número de espécies as mesmas são representadas agrupadas e também ainda não se conhece totalmente o mecanismo pelas quais reagem. Além disso, especificamente nesta aplicação foram utilizadas somente as fontes móveis e provavelmente estas não representam a emissão no grupo 2 de estações de qualidade do ar. Outras fontes como atividades industriais em geral (por exemplo, indústrias de tintas e solventes) podem estar contribuindo para a emissão de COVs na região e não foram contabilizadas, resultando na grande diferença observada na Figura 7.4.

Na Tabela 7.1 são apresentados os valores dos parâmetros estatísticos dos testes aplicados (descritos no capítulo anterior) para verificação da acurácia e precisão das simulações para o período de 22 a 24 de agosto nos dois grupos de estações de qualidade do ar.

Tabela 7.1: Parâmetros estatísticos referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 22 a 24 de agosto de 2000.

Parâmetros	Grupo 1				Grupo 2			
	CO (ppmv)	O ₃ (ppbv)	NO _x (ppbv)	COVs (ppmC)	CO (ppmv)	O ₃ (ppbv)	NO _x (ppbv)	COVs (ppmC)
σ_{obs}	1,0	24,3	188,4	0,8	-	31,4	72,9	2,0
σ_{sim}	1,1	28,9	166,5	0,6	-	31,9	92,7	0,5
r_{xy}	0,88	0,93	0,91	0,66	-	0,91	0,71	0,44
MNB (%)	1,3	-27,0	-1,2	-37,3	-	-23,8	13,5	-18,5
MNGE (%)	16,5	62,9	23,2	43,9	-	50,9	36,3	43,0
d	0,94	0,96	0,95	0,69	-	0,96	0,82	0,48
RMSE	0,5	10,2	76,1	0,9	-	12,7	66,6	2,1
Pico de O ₃ (%)								
Pareado	-3,5				-10,8			
Não Pareado	4,7				-9,9			

Para o segundo período, de 13 a 15 de março, a comparação dos valores horários preditos para O₃, CO, NO_x e COVs com os observados para os dois grupos (ver tabela 5.13) estão ilustrados nas Figuras 7.5 a 7.8.

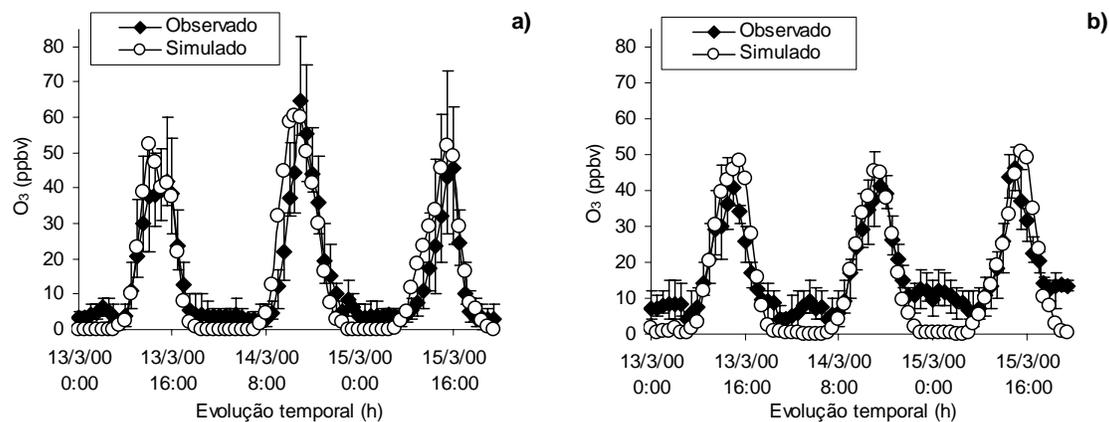


Figura 7.5: Comparação entre valores observados de O₃ e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.

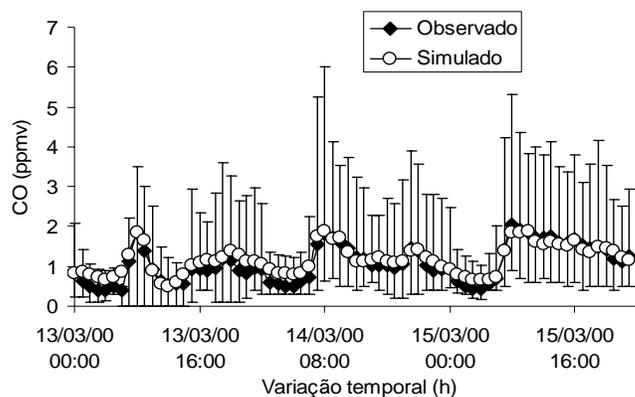


Figura 7.6: Comparação entre valores observados de CO e os preditos pelo modelo CIT, grupo 1 de estações.

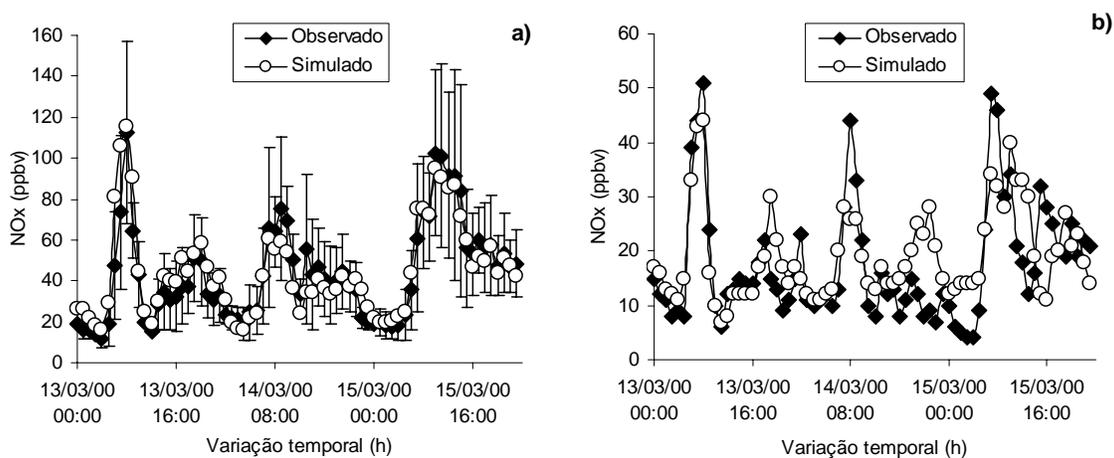


Figura 7.7: Comparação entre valores preditos de NO_x pelo modelo CIT e os observados. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.

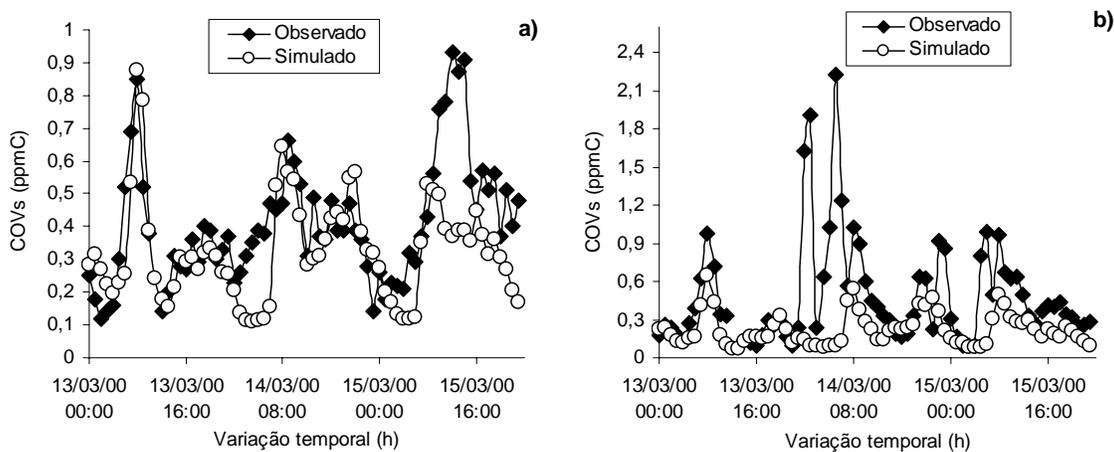


Figura 7.8: Comparação entre valores preditos de COVs pelo modelo CIT e os observados. a) estação PQDP e b) estação SCSU.

Semelhantemente ao primeiro período as comparações dos valores preditos pelo modelo com os observados apresentaram as mesmas deficiências. Além disso, apesar de não ter sido mencionado acima, para ambos os períodos os valores de concentração de O₃ preditos durante a noite não foram representados adequadamente pelo modelo. Da mesma forma que para o primeiro período, testes estatísticos para a quantificação dos erros das simulações foram aplicados às séries de concentração de CO, O₃, NO_x e COVs. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Parâmetros estatísticos referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 13 a 15 de março de 2000.

Parâmetros	Grupo 1				Grupo 2			
	CO (ppmv)	O ₃ (ppbv)	NO _x (ppbv)	COVs (ppmC)	CO (ppmv)	O ₃ (ppbv)	NO _x (ppbv)	COVs (ppmC)
σ_{obs}	0,46	15,7	23,6	0,19	-	11,5	11,1	0,4
σ_{sim}	0,37	19,5	23,0	0,16	-	16,8	8,3	0,12
r_{xy}	0,94	0,92	0,90	0,56	-	0,93	0,68	0,16
MNB (%)	17,5	-26,3	8,3	-12,1	-	-40,2	33,2	-33,2
MNGE (%)	20,4	66,8	19,3	32,7	-	54,4	48,9	44,7
d	0,95	0,96	0,95	0,7	-	0,93	0,81	0,45
RMSE	0,18	7,2	9,7	0,18	-	1,0	8,1	0,49
Pico de O ₃ (%)								
Pareado	-0,2				5,7			
Não pareado	11,1				12,4			

Em geral os resultados das simulações atendem aos testes aplicados, estando dentro da margem de erro aceitável. Os índices de concordância (d) apresentaram-se altos para os grupos de estações com diferentes características químicas e meteorológicas. O pico de O₃ foi bem representado pelo modelo tanto em magnitude quanto temporalmente. O RMSE para todos os poluentes e grupos foi menor que o desvio padrão dos valores observados, exceto para os COVs do grupo 2. No entanto, os resultados indicam a boa habilidade do modelo em representar os valores observados.

Para o terceiro período estudado, compreendido de 06 a 10 de setembro de 2004 também foi realizada a comparação dos valores preditos pelo modelo com os observados nos

dois grupos de qualidade do ar. Na Figura 7.9 está ilustrada a comparação da série dos valores de concentração de O_3 observados e preditos pelo modelo CIT.

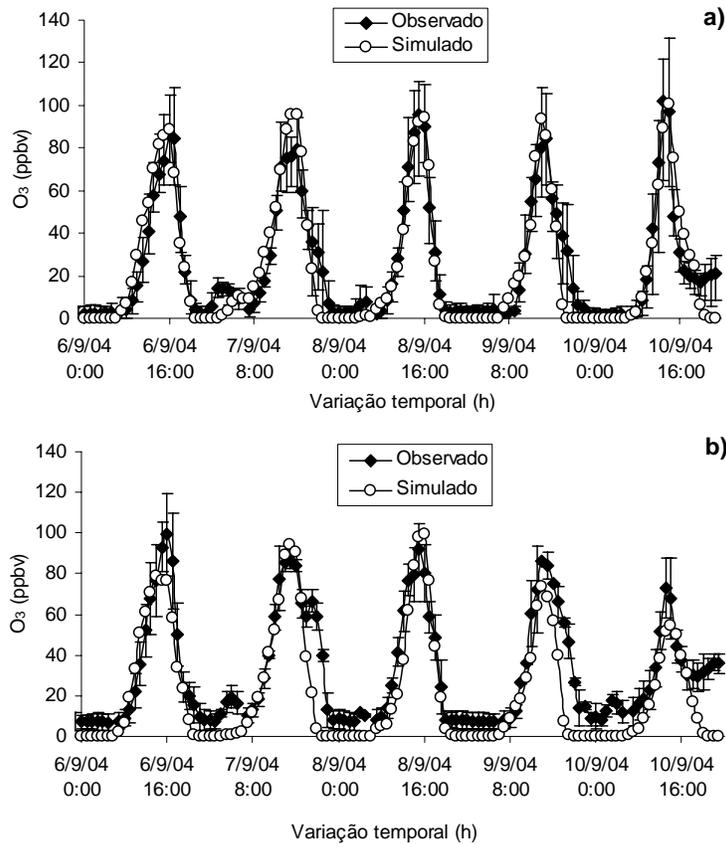


Figura 7.9: Comparação entre valores observados de O_3 e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.

Neste período como já mencionado no capítulo 2, as concentrações de ozônio estiveram elevadas por vários dias consecutivos em toda a RMSP, sendo o período do ano de 2004 com as maiores concentrações observadas e que persistiram elevadas por vários dias. As concentrações de ozônio preditas pelo modelo foram consistentes com as observadas. O modelo mostrou-se capaz de representar os valores elevados de ozônio em ambos os grupos, porém não representou adequadamente os picos noturnos de ozônio destacando-se principalmente o do dia 10 que foi de 36 ppbv às 22h no grupo 2.

A questão do ozônio noturno é um assunto que deve ser estudado com cuidado, pois vários processos provavelmente não bem descritos no modelo CIT contribuem para essas diferenças entre os valores observados e simulados. Dentre eles está a representação inadequada da superfície e que interfere no processo de transporte pela turbulência e pelo vento médio, as incertezas dos campos de vento utilizados, a consideração de que a presença

dos poluentes não afeta a meteorologia em escala urbana, o uso de campos médios horários, a limitação do modelo aos processos que ocorrem somente dentro da camada de mistura, ou seja, não considerando efeitos de transporte do ozônio de níveis superiores para regiões próximas à superfície e ainda as incertezas associadas à representação inadequada da química do ozônio durante a noite, pois esse processo envolve as reações dos compostos de nitrogênio, a qual não é totalmente bem conhecida. Segundo Yang et al. (1997) a constante de reação da reação $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ é um dos parâmetros no mecanismo químico ao qual o ozônio é mais sensível e, portanto, pode-se afirmar que a incerteza nessa constante pode levar a significativas alterações das concentrações de O_3 (Tonnesen, 1999). Em síntese uma série de processos pode contribuir para essa representação inadequada do ozônio noturno pelo modelo.

É ainda importante destacar que no estudo realizado por Tao et al. (2004), onde eles investigaram regionalmente o impacto da variação dos perfis temporais das emissões antrópicas nas concentrações de ozônio na superfície, foi encontrado que o ozônio não é particularmente sensível a variações da distribuição temporal nas emissões, especialmente durante o dia. Eles também observaram que a variação no perfil temporal das principais emissões não altera significativamente as variações diurnas do ozônio, o que também foi observado durante o processo de ajuste das emissões realizado neste trabalho. No entanto, a noite não foi observado o mesmo comportamento, ou seja, a representação tanto temporalmente como espacialmente também pode ser mais uma fonte que contribui para a representação inadequada do ozônio noturno pelo modelo.

Nas Figuras 7.10 a 7.12 estão apresentadas as comparações para os demais poluentes. Ressalta-se que em razão da não disponibilidade de dados observados para o período não foi possível comparar as concentrações dos COVs preditos pelo modelo com valores observados.

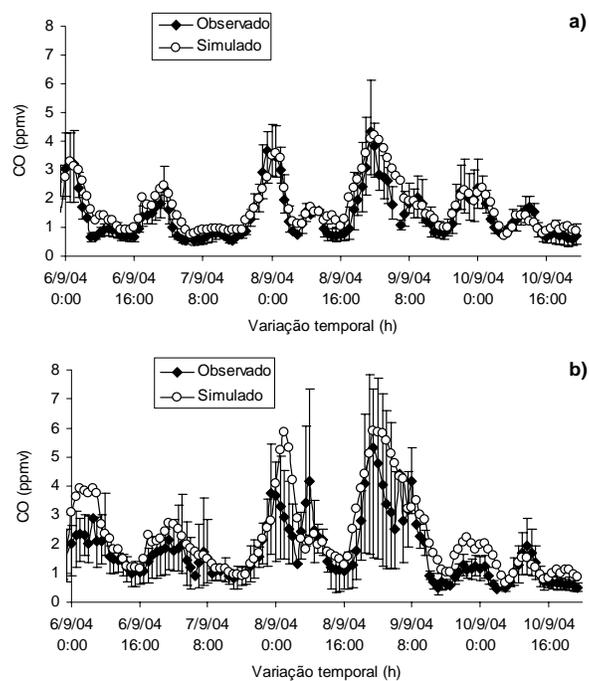


Figura 7.10: Comparação entre valores observados de CO e os preditos pelo modelo CIT. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.

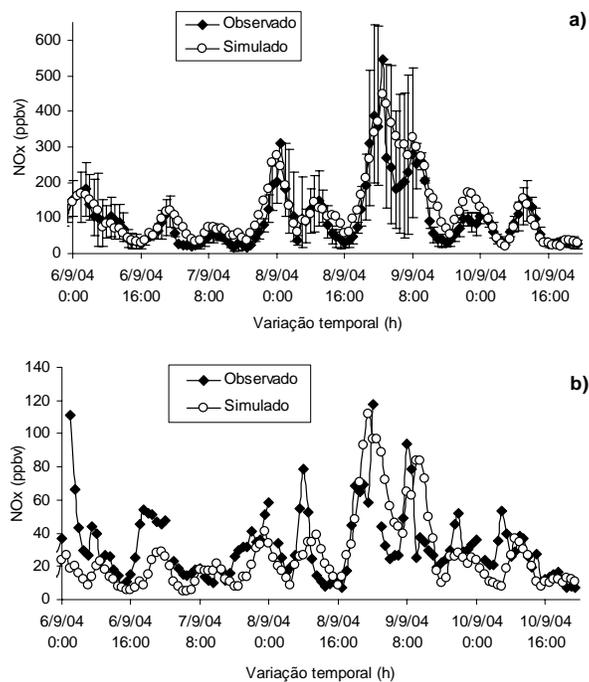


Figura 7.11: Comparação entre valores preditos de NO_x pelo modelo CIT e os observados. a) Grupo 1 de estações e b) Grupo 2 de estações.

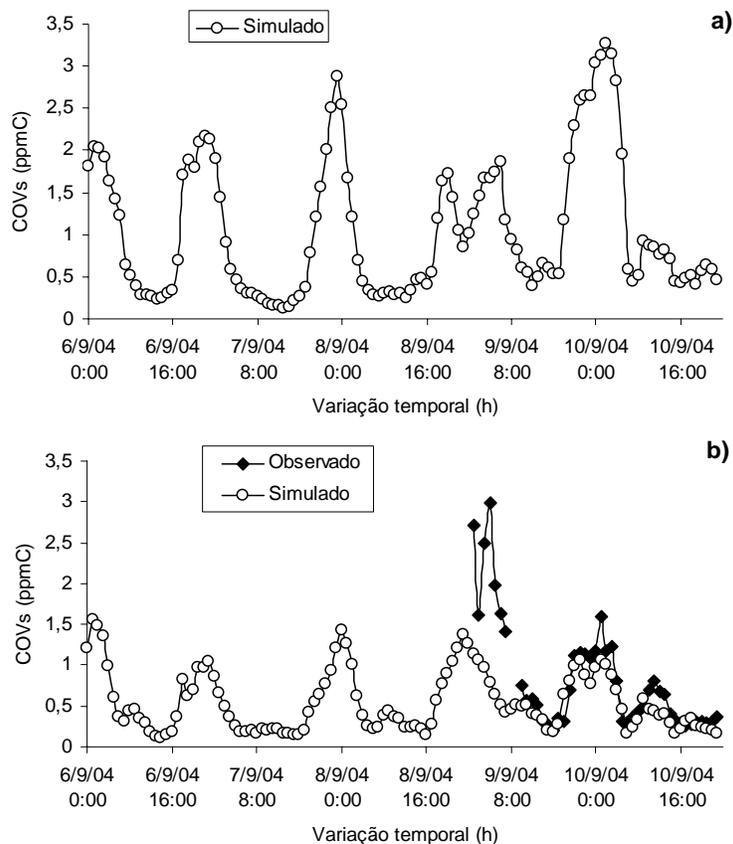


Figura 7.12: Comparação entre valores preditos de COVs pelo modelo CIT e os observados. a) estação PQDP e b) estação SCSU.

Na Tabela 7.3 estão apresentados os resultados dos testes aplicados às séries de concentrações de CO, O₃, NO_x e COVs preditos pelo modelo CIT, para quantificação dos erros das simulações para o período de 6 a 10 de setembro de 2004.

Tabela 7.3: Parâmetros estatísticos referentes à acurácia e precisão das simulações do período de 06 a 10 de setembro de 2004.

Parâmetros	Grupo 1				Grupo 2			
	CO (ppmv)	O ₃ (ppbv)	NO _x (ppbv)	COVs (ppmC)	CO (ppmv)	O ₃ (ppbv)	NO _x (ppbv)	COVs (ppmC)
σ_{obs}	0,9	28,6	88,1	-	1,1	27,4	20,7	0,7
σ_{sim}	0,8	31,5	92,7	0,8	1,3	28,8	22,2	0,4
r_{xy}	0,90	0,95	0,91	-	0,82	0,90	0,50	0,59
MNB	29,2	-24,3	36,6	-	38,5	-54,2	-8,4	-23,5
MNGE	33,0	64,6	45,0	-	43,1	59,5	50,8	33,8
d	0,93	0,97	0,94	-	0,85	0,92	0,71	0,71
RMSE	0,5	12,5	44,9	-	0,9	16,3	21,7	0,6
Pico de O ₃ (%)								
Pareado	2,0				-10,3			
Não pareado	6,3				-8,8			

A comparação dos valores observados com os preditos pelo modelo mostrou uma boa concordância para o ozônio tanto para os máximos como para o perfil. No entanto, as concentrações durante o período noturno não foram bem representadas assim como para os demais períodos. Para as outras espécies as comparações dos valores preditos com os observados foram satisfatórias com base nos testes estatísticos. A ausência de dados dos COVs foi um fator limitante para a obtenção de melhores resultados pelo modelo para o terceiro período.

De forma geral, para todos os períodos o modelo foi capaz de representar bem tanto o perfil como as intensidades das concentrações de O₃, CO e razoavelmente as de NO_x. Para os COVs a representatividade em alguns dias foi baixa. Explicações acerca desse resultado provavelmente, estão associadas à presença de outras fontes de COVs, além da atividade veicular considerada neste estudo, principalmente na estação de SCSU, como já mencionado. Outro fator que pode contribuir está associado às incertezas da medida dos COVs, que é realizada tendo como composto base o propano e que apresenta diferentes eficiências de resposta para compostos como acetileno, aldeídos e outros. A medida de COVs, assim nomeada neste trabalho (a CETESB usa a nomenclatura HCNM em razão do método usado)

foi interrompida pela CETESB em 2005, com a desativação desses amostradores por não apresentarem resultados confiáveis e por falta de peças de reposição para os equipamentos.

7.1.2. Casos com incremento

7.1.2.1. Escalas de reatividade

Na Tabela 7.4 são apresentados os resultados para as escalas de reatividade calculadas para as 24 espécies para os períodos de 22 a 24 de agosto e de 13 a 15 de março respectivamente. Os valores de MIR_{3D_i} e $POIR_{3D_i}$ são a média para todo o período, calculadas para o local do pico de ozônio sem normalização e representam as reatividades absolutas tridimensionais. Os horários e localização em pontos de grade da ocorrência dos picos de ozônio para os três períodos são apresentados no Apêndice B.

Para o período de 06 a 10 de setembro os valores das escalas são apresentados na Tabela 7.5, sendo que os valores são a média no período das reatividades relativas calculadas no local do pico de ozônio e em todo o domínio computacional.

A métrica de reatividade MIR_{3D_i} pode ser definida como o incremento de reatividade, representando condições onde o controle dos COVs tem um maior efeito sobre o ozônio. Portanto, as espécies com alto MIR_{3D_i} são aquelas mais efetivas no controle de ozônio em condições de baixa razão COVs/NO_x. Por outro lado, a métrica de reatividade $POIR_{3D_i}$ representa ótimas condições para a formação do ozônio ou onde o ozônio é NO_x-limitante.

Pode-se observar que os valores de reatividade absoluta podem variar em um intervalo de algumas ordens de magnitude dependendo da localização, tempo e espécie. As maiores variabilidades foram observadas na escala $POIR_{3D_i}$, inclusive com variação do sinal de um dia para o outro dependendo da espécie. Os valores negativos de $POIR_{3D_i}$ indicam que o incremento em massa do COV não contribuiu para o aumento do pico de ozônio, mas provavelmente para o aumento das concentrações de ozônio antes ou depois do pico de ozônio simulado no caso base. Desta forma, ocorre um alargamento do pico e/ou ocorrência de um segundo pico de ozônio, devido as diferentes taxas de reação das espécies e condições meteorológicas.

Tabela 7.4: Médias das escalas de reatividade absoluta MIR_{3D_i} e $POIR_{3D_i}$ (ppmO₃/gCOV) e relativa $RIR_{MIR_{3D_i}}$ e $RIR_{POIR_{3D_i}}$ (gO₃/gCOV), calculadas no local de ocorrência do pico de ozônio, para o períodos de 22 a 24 de agosto e 13 a 15 de março de 2000.

Espécies	22 a 24 de agosto				13 a 15 de março			
	MIR_{3D_i}	$RIR_{MIR_{3D_i}}$	$POIR_{3D_i}$	$RIR_{POIR_{3D_i}}$	MIR_{3D_i}	$RIR_{MIR_{3D_i}}$	$POIR_{3D_i}$	$RIR_{POIR_{3D_i}}$
BUTD	4,8E-01	1,3E+02	-1,0E-01	3,2E+01	2,1E-01	1,2E+02	-8,2E-02	1,5E+01
ISOP	3,2E-02	8,8E+00	-2,9E-03	3,5E-01	1,4E-02	7,5E+00	-2,2E-03	4,1E-01
MEK	1,9E-02	4,3E+00	-4,9E-03	1,2E+00	7,4E-03	4,7E+00	-2,6E-03	4,8E-01
UNID	1,0E-02	2,4E+00	-7,7E-03	1,4E+00	3,6E-03	2,3E+00	-4,0E-03	7,3E-01
ACET	7,4E-03	1,8E+00	-4,7E-03	5,6E-01	3,2E-03	2,1E+00	-1,8E-03	3,3E-01
RCHO	6,7E-03	1,8E+00	-8,5E-04	7,6E+00	2,5E-03	1,5E+00	6,2E-04	8,6E+00
BALD	3,2E-02	8,0E+00	-6,9E-03	8,3E-01	1,4E-03	8,8E-01	-2,6E-03	4,9E-01
ARO1	3,6E-03	8,1E-01	-1,0E-03	-1,5E+00	1,2E-03	6,8E-01	0,0E+00	0,0E+00
HCHO	1,9E-03	5,3E-01	-3,5E-05	-1,3E+00	1,1E-03	6,3E-01	6,0E-04	9,5E+00
C3H8	1,4E-03	3,4E-01	-3,7E-04	-1,2E+00	8,9E-04	5,7E-01	-3,3E-04	-2,8E+00
ETHE	8,3E-04	2,0E-01	-5,0E-05	-1,9E+00	8,4E-04	5,2E-01	7,6E-04	8,9E+00
OLE1	7,3E-04	1,8E-01	3,2E-04	-2,1E+00	7,7E-04	5,0E-01	5,4E-04	5,5E+00
OLE2	1,1E-03	2,7E-01	2,6E-04	-2,3E+00	7,3E-04	4,9E-01	4,7E-04	4,2E+00
ARO2	1,5E-03	3,6E-01	5,4E-04	-3,7E+00	7,3E-04	4,8E-01	6,3E-04	6,1E+00
CCHO	2,2E-03	4,9E-01	-2,0E-04	2,5E-02	7,2E-04	4,6E-01	-7,0E-05	3,4E+00
C6H6	1,5E-03	3,7E-01	-8,2E-04	1,1E+00	3,9E-04	2,5E-01	-2,2E-04	4,0E-02

C2H2	1,4E-03	3,3E-01	-6,9E-04	8,9E-01	4,1E-04	2,4E-01	-7,9E-05	1,5E-02
ALK1	9,8E-04	2,3E-01	0,0E+00	0,0E+00	3,3E-04	1,9E-01	4,0E-06	1,5E+00
TOLU	7,1E-04	2,0E-01	-9,1E-05	-9,3E-01	2,4E-04	1,5E-01	1,3E-04	1,1E+00
ALK2	4,9E-04	1,3E-01	2,5E-05	-2,6E-01	1,3E-04	7,8E-02	6,8E-05	1,2E+00
C2H6	9,8E-04	2,3E-01	-2,4E-04	2,0E+00	1,1E-04	7,2E-02	-1,1E-04	2,0E-02
ALK3	4,7E-04	1,2E-01	7,0E-05	-2,0E-01	1,2E-04	7,2E-02	1,2E-05	8,7E-01
ETOH	1,5E-04	4,0E-02	2,6E-05	-2,5E-01	9,2E-05	6,0E-02	7,8E-05	8,3E-01
CO	1,1E-05	2,5E-03	-1,5E-06	-9,2E-03	5,0E-06	2,9E-03	3,4E-06	5,5E-02

Tabela 7.5: Valores de reatividade relativa média $RIR_{MIR_{3,Di}}$ e $RIR_{POIR_{3,Di}}$ ($gO_3/gCOV$) no local do pico de ozônio e em todo o domínio computacional para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.

Espécies	Média dos valores no local do pico de O_3 para todo o período		Média dos valores em todo o período e domínio computacional	
	$RIR_{MIR_{3,Di}}$	$RIR_{POIR_{3,Di}}$	$RIR_{MIR_{3,Di}}$	$RIR_{POIR_{3,Di}}$
BUTD	1,2E+02	3,2E+01	9,6E+01	3,9E+01
ISOP	6,5E+00	3,2E+01	8,8E+00	3,0E+00
MEK	3,8E+00	-1,8E+01	3,4E+00	3,2E+00
BALD	3,6E+00	-1,8E+01	3,0E+00	9,2E-01
ACET	2,4E+00	7,0E-01	2,6E+00	4,9E-01
UNID	1,5E+00	1,5E+01	2,2E+00	3,8E-01
RCHO	1,2E+00	0,0E+00	1,5E+00	8,5E-01
CCHO	8,3E-01	3,4E-01	9,0E-01	6,6E-01
HCHO	6,9E-01	-1,1E+00	1,5E+00	1,1E+00
OLE2	4,9E-01	-2,5E+00	1,2E+00	7,4E-01
ETHE	4,0E-01	-1,3E+00	1,1E+00	8,2E-01
ARO1	4,0E-01	2,7E+00	7,0E-01	2,0E-01
C6H6	3,9E-01	5,5E-02	3,9E-01	2,4E-01
C3H8	3,9E-01	4,3E-01	2,8E-01	8,3E-02
OLE1	3,4E-01	-1,2E+00	1,2E+00	7,4E-01
ARO2	3,3E-01	-2,6E+00	1,1E+00	7,2E-01
C2H6	3,2E-01	1,9E+00	2,9E-01	1,1E-01
C2H2	2,1E-01	-1,1E+00	3,3E-01	2,3E-01
TOLU	2,1E-01	-5,2E-01	4,5E-01	2,8E-01
ALK1	1,9E-01	1,8E-02	2,5E-01	2,0E-01
ALK2	1,1E-01	1,9E-01	2,2E-01	1,3E-01
ALK3	7,6E-02	2,7E-01	8,5E-02	3,4E-02
ETOH	6,5E-02	-3,1E-01	1,5E-01	5,2E-02
CO	5,0E-03	-8,9E-03	1,1E-02	7,4E-03

Os valores de $RIR_{MIR_{3Di}}$ e $RIR_{POIR_{3Di}}$ também são apresentados nas Tabelas 7.4 e 7.5 e correspondem a média para todo o período calculadas no local do pico de ozônio e representam as reatividades relativas tridimensionais. Ressalta-se que para o período de 06 a 10 de setembro também foi apresentado na tabela 7.5 os valores médios de $RIR_{MIR_{3Di}}$ e $RIR_{POIR_{3Di}}$ para todo o período e domínio computacional. A Figura 7.13 ilustra o escalonamento das médias das reatividades relativas $RIR_{MIR_{3Di}}$ calculadas no local do pico para os três períodos de estudo.

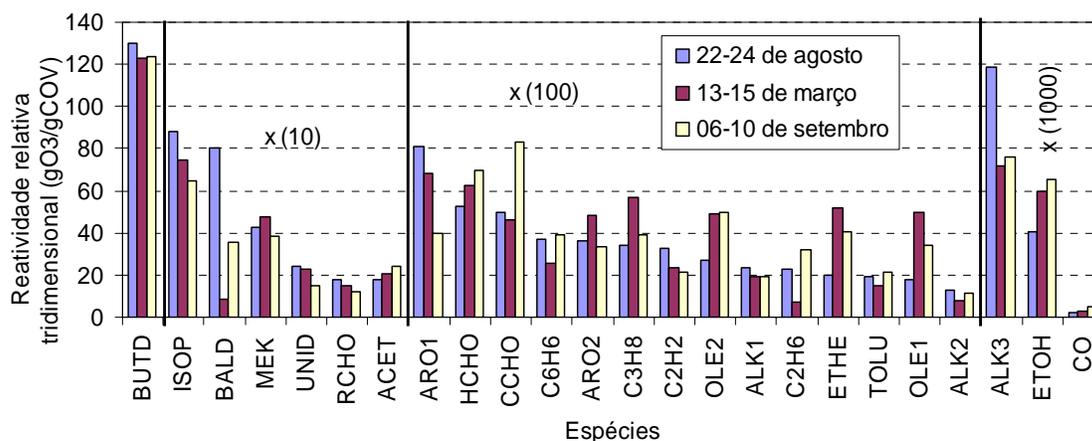


Figura 7.13: Escalonamento das reatividades relativas $RIR_{MIR_{3Di}}$ das espécies, no local do pico de O_3 , para os três períodos de estudo.

A comparação do escalonamento das reatividades relativas $RIR_{MIR_{3Di}}$ entre os períodos, ilustrada na Figura 7.13, mostra um comportamento razoavelmente similar e consistente entre os períodos e espécies, exceto pelas espécies MEK, ACET e BALD que nos três períodos os valores são relativamente altos. As reatividades relativas exibem um comportamento constante para a maioria das espécies, com pequena variabilidade de dia para dia quando comparada com as reatividades absolutas. No entanto, para a escala $POIR_{3Di}$ foram observadas as maiores variabilidades diárias. Em geral as espécies BUTD, ISOP, BALD, MEK, UNID, RCHO, ACET, ARO1, HCHO e CCHO foram as que apresentaram maiores valores de reatividades relativas calculadas no local de ocorrência do pico de ozônio $RIR_{MIR_{3Di}}$ para os três períodos.

Hakami et al. (2004a) sugerem que as condições meteorológicas possuem um papel significativo na definição do comportamento de diferentes métricas de reatividade, podendo assim, as discrepâncias entre os períodos estarem associadas às diferentes condições químicas

em termos das razões $COVs/NO_x$ e também às distintas situações meteorológicas dos períodos. Na figura 7.14 são ilustrados graficamente a comparação dos valores médios da reatividade relativa $RIR_{MIR_{3Di}}$ em todo o domínio computacional para os três períodos.

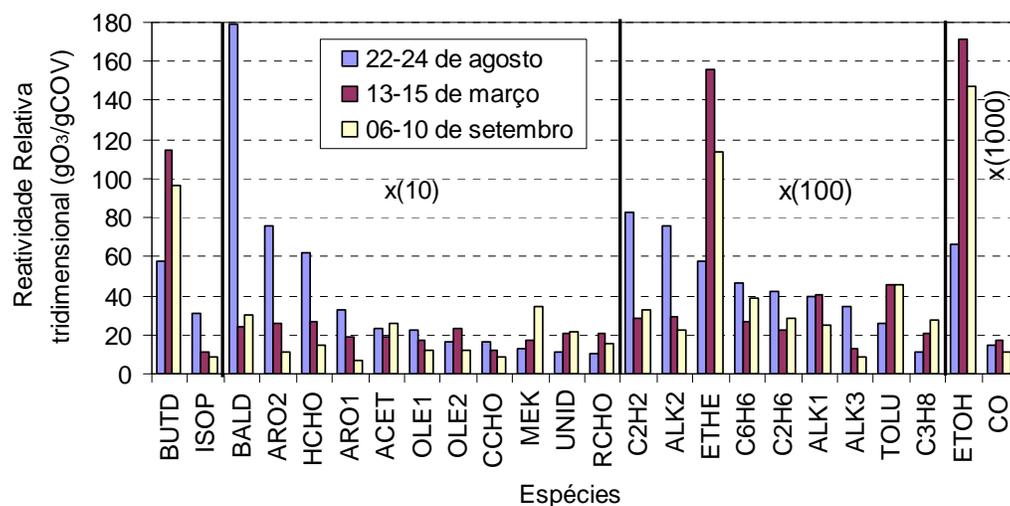


Figura 7.14: Escalonamento das reatividades relativas $RIR_{MIR_{3Di}}$ das espécies para todo o domínio computacional e período.

Os valores médios de $RIR_{MIR_{3Di}}$ e $RIR_{POIR_{3Di}}$ para todo o domínio e período computacional, assim como o escalonamento das espécies diferem parcialmente dos resultados obtidos com modelo caixa (Carter, 1994) e também com modelo de qualidade do ar (Hakami et al., 2004a). De maneira geral as maiores diferenças entre os resultados obtidos neste trabalho e os obtidos por Hakami et al. (2004a) são para as espécies ACET, MEK e BALD, onde os valores, relativamente às demais espécies, são maiores neste trabalho. Uma maior variabilidade dos valores médios de $RIR_{MIR_{3Di}}$ em todo o domínio computacional e período é observada entre os períodos quando comparada com os valores calculados para o local do pico do ozônio (fig. 7.13), provavelmente devido as diferenças nas razões $COVs/NO_x$. Outras discrepâncias, em termos do escalonamento, são observadas para algumas espécies dependendo do período.

Valores de reatividade calculados com modelo caixa são para uma condição ótima de produção de ozônio, ou seja, a concentração de NO_x é ajustada para se obter essa condição. Já a diferença entre os valores de $RIR_{MIR_{3Di}}$ obtidos em outros trabalhos pode estar associada também à distinta razão $COVs/NO_x$ considerada nos trabalhos. Além disso, as condições

meteorológicas e emissões distintas podem contribuir significativamente para essas diferenças. Comparando-se os valores de MIR_{3D_i} e $POIR_{3D_i}$ principalmente, entre os 3 períodos estudados, pode-se observar a influência das condições meteorológicas e da razão COVs/NO_x interferindo nos valores das escalas de reatividade, uma vez que as demais condições são as mesmas.

7.1.2.2. Sensibilidades do ozônio às emissões de COVs e NO_x

A análise da sensibilidade do ozônio às emissões de COVs e NO_x permite identificar o regime químico em uma dada região e inferir sobre para quais emissões (COVs ou NO_x) o ozônio é mais sensível, e portanto, como pode ser mais eficientemente controlado. Desta forma como já mencionado a análise de sensibilidade foi conduzida para os três períodos, ressaltando que estes apresentam diferenças tanto das condições meteorológicas como dos níveis de poluentes na RMSP, podendo-se assim abranger a avaliação da sensibilidade do ozônio às emissões em diferentes situações típicas da RMSP.

Para o primeiro período de estudo (22-24 de agosto de 2000) as concentrações de ozônio simuladas no pico do período de estudo e suas respectivas sensibilidades às emissões de COVs e NO_x são ilustradas na Figura 7.15. As distribuições espaciais e sensibilidades do ozônio para os demais dias nos períodos estudados estão no Apêndice B.

Uma grande sensibilidade do ozônio à emissão de COVs pode ser observada na região da RMSP (principalmente na porção sul-sudeste), onde está localizada a maior parte da fonte de emissão. A sensibilidade do ozônio à emissão de NO_x pode ser observada somente em alguns pontos da região. Esse padrão foi observado também nos outros dias do período e a sensibilidade média do ozônio aos COVs para todo domínio e período foi calculada como 26 ppbv para médias horárias e -14 ppbv para o NO_x.

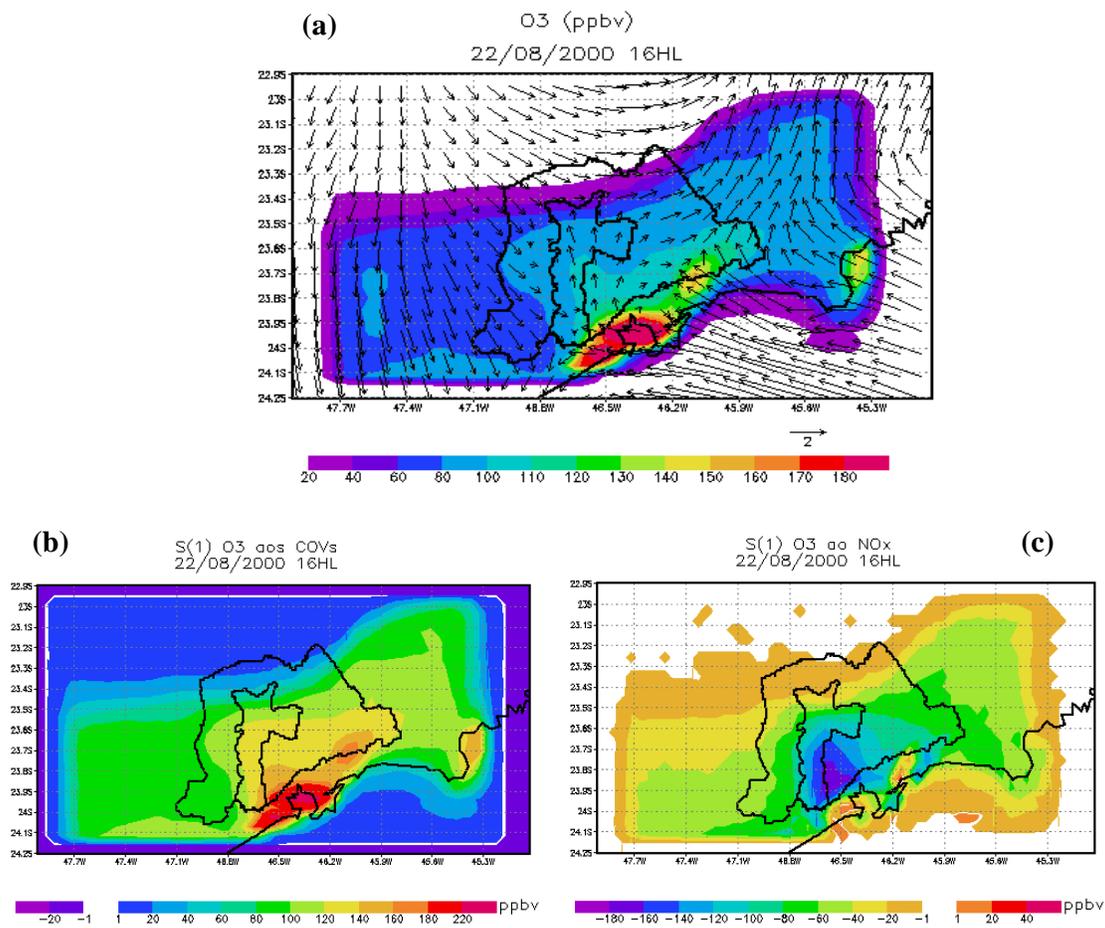


Figura 7.15: Pico de concentração de ozônio em 22 de agosto de 2000 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

A Figura 7.16 ilustra temporalmente o comportamento da sensibilidade máxima e mínima do ozônio às emissões de COVs e NO_x no domínio computacional para o período de 22 a 24 de agosto de 2000.

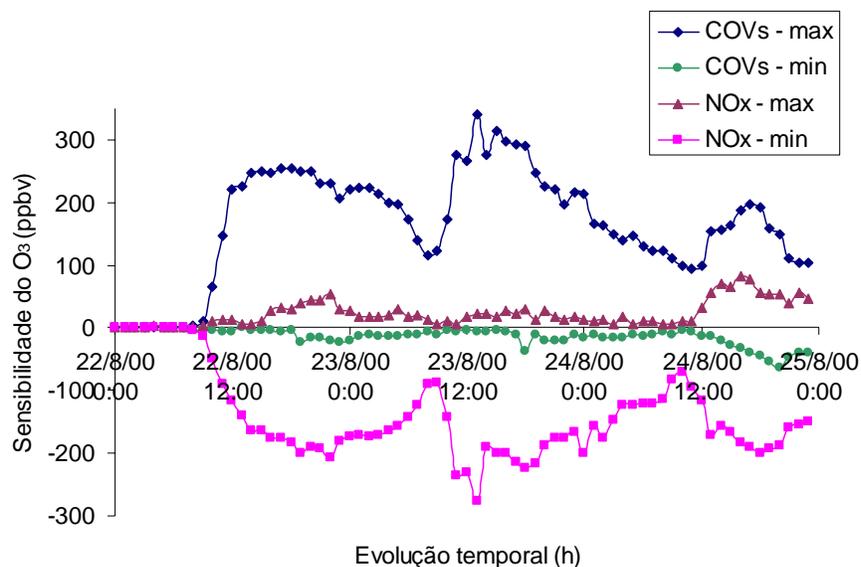


Figura 7.16: Evolução temporal da sensibilidade máxima e mínima do O_3 aos COVs e ao NO_x no domínio computacional, no período de 22 a 24 de agosto de 2000.

Temporalmente a sensibilidade do ozônio segue em parte o padrão de evolução do ozônio, ou seja, as máximas sensibilidades observadas ocorrem em torno do pico de ozônio. No entanto, o dia 22 apresenta um perfil relativamente diferente dos demais, porque apresentou valores altos de sensibilidade durante a tarde e também à noite (das 12h do dia 22 a 5 h do dia 23) não apresentando um perfil diário como os demais.

No segundo período de estudo o pico de ozônio foi observado distante da RMSP ocorrendo mais tarde quando comparado com o primeiro período. A Figura 7.17 ilustra a distribuição espacial das concentrações de ozônio no pico e suas respectivas sensibilidades às emissões de COVs e NO_x .

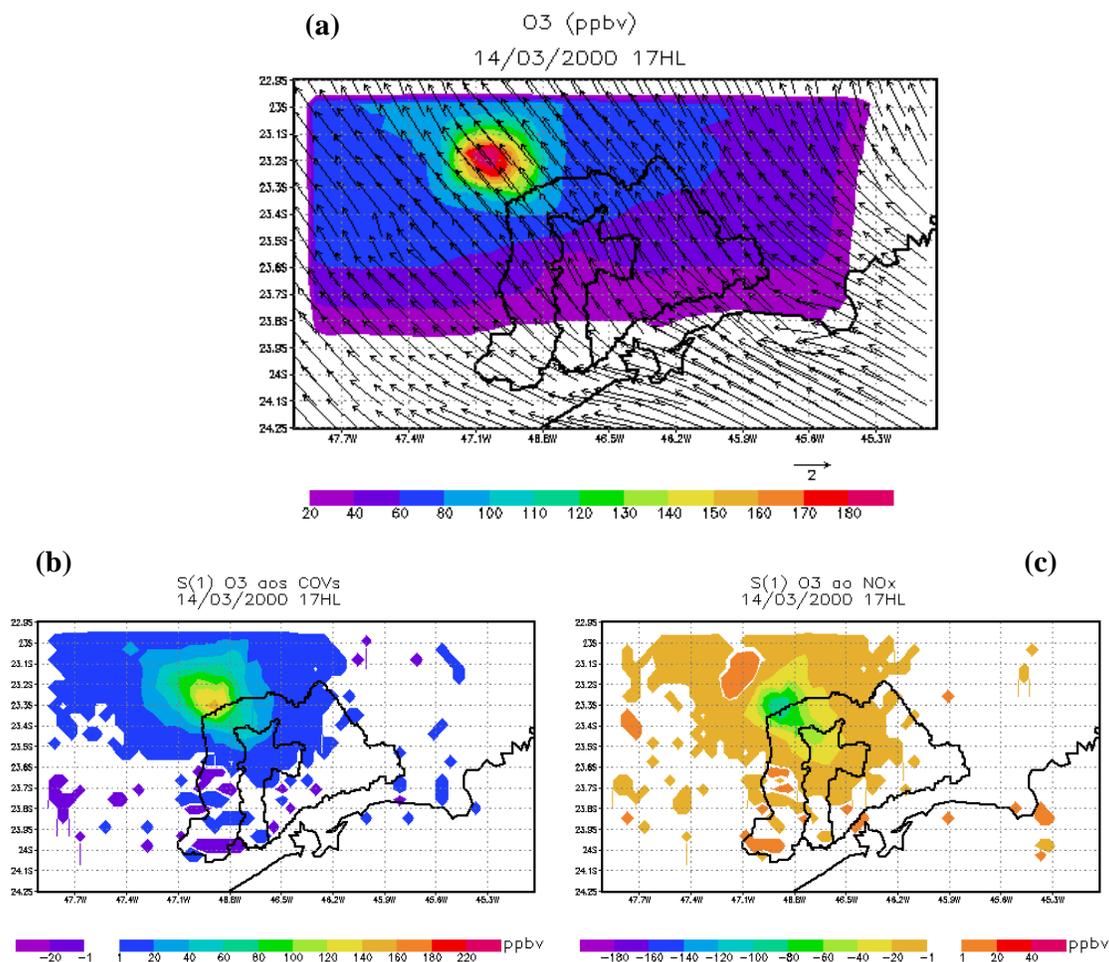


Figura 7.17: Pico de concentração de ozônio em 14 de março de 2000 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

Essas diferenças podem ser atribuídas principalmente às distintas situações meteorológicas apresentadas nos dois períodos (inverno e verão). Durante o inverno em geral os ventos na superfície são de nordeste-leste, enquanto que durante o verão em geral de nortenordeste, porém esses padrões são frequentemente afetados por frentes frias e pela brisa marítima. Em particular, nestes dois períodos de estudo a intensidade da brisa e conseqüentemente do regime de vento foi um dos principais fatores dos diferentes níveis de poluentes observados na região de São Paulo. No entanto, apesar das diferenças significativas entre os dois períodos a sensibilidade do ozônio foi demonstrada ser muito maior aos COVs do que ao NO_x na área urbana, onde estão localizadas as fontes. Esse padrão, no entanto, vai mudando nas vizinhanças dessa região. A sensibilidade média do ozônio às emissões de

COVs em todo domínio e período foi de 5 ppbv para médias horárias e de -3 ppbv para o NO_x .

A Figura 7.18 ilustra temporalmente o comportamento da sensibilidade máxima e mínima do ozônio às emissões de COVs e NO_x no domínio computacional e período de 13 a 15 de março de 2000.

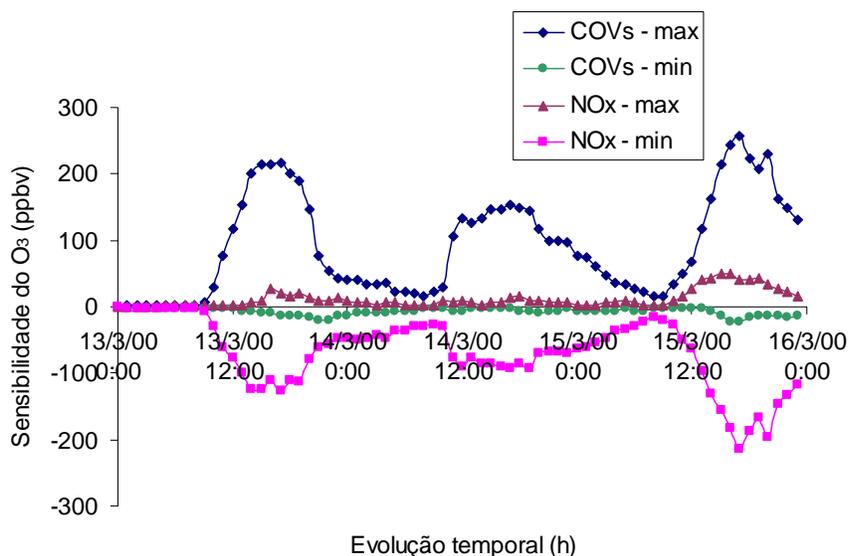


Figura 7.18: Evolução temporal da sensibilidade máxima e mínima do O_3 aos COVs e ao NO_x no domínio computacional, no período de 13 a 15 de março de 2000.

Similarmente ao primeiro período o perfil da evolução temporal da máxima e mínima sensibilidade do ozônio às emissões de COVs e NO_x apresentou as máximas sensibilidades no pico de ozônio. No entanto, no primeiro período os picos correspondentes às máximas foram mais alargados quando comparados com este período.

Na Figura 7.19 estão ilustradas as concentrações de ozônio no pico para o CB e as sensibilidades do ozônio às emissões de COVs e NO_x para o dia de máxima de ozônio, observada nas estações da CETESB (136 ppbv na estação SMPT e 132 ppbv na estação IBIR) no período de 06 a 10 de setembro de 2004.

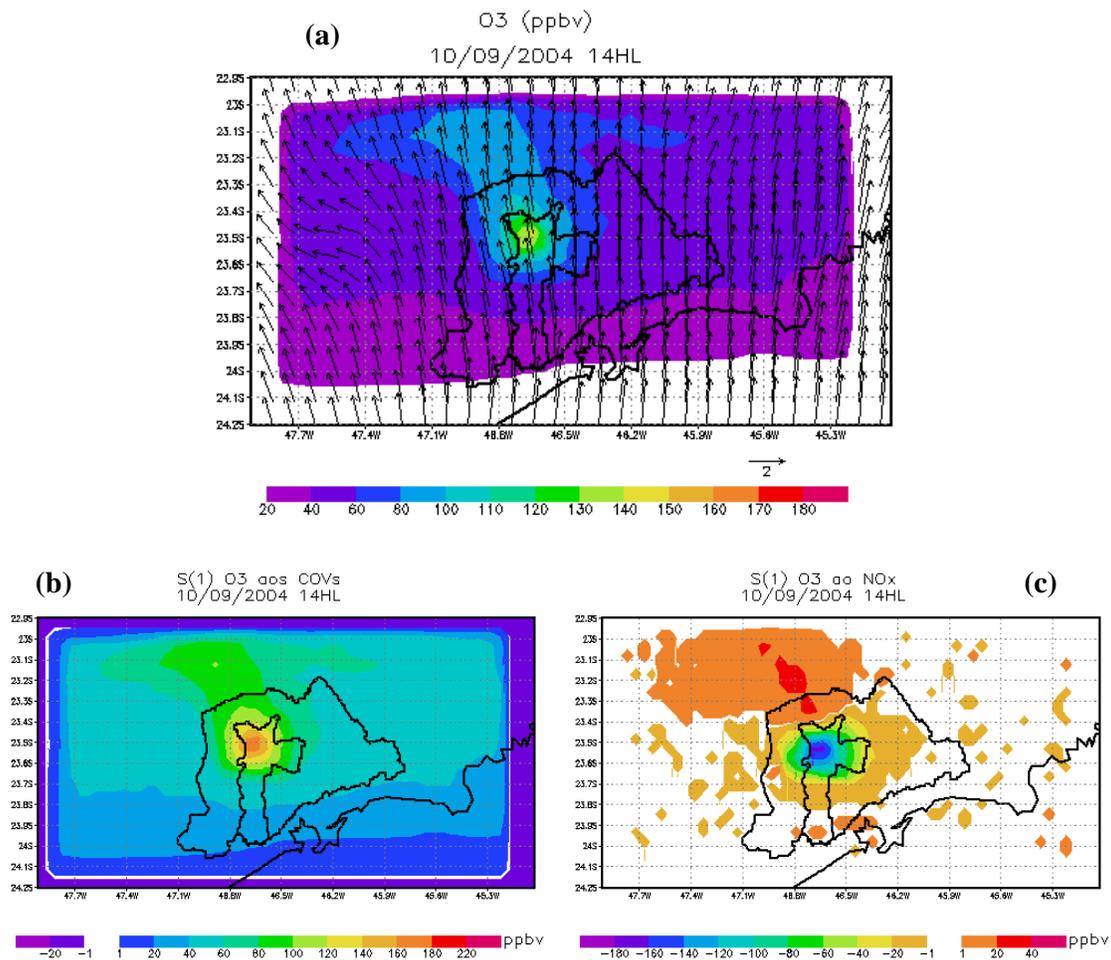


Figura 7.19: Pico de concentração de ozônio no período de 06 a 10 de setembro de 2004 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

Observa-se também para este período que a sensibilidade do ozônio foi muito maior às emissões de COVs do que as de NO_x. A região em torno da RMSP (principalmente na porção à noroeste) apresentou-se sensível à ambas as emissões de COVs e NO_x, ou seja, o controle das emissões de COVs e NO_x nesta região pode reduzir as concentrações de ozônio. A Figura 7.20 ilustra a evolução temporal da sensibilidade máxima e mínima do ozônio às emissões de COVs e NO_x em todo domínio computacional e período de 06 a 10 de setembro.

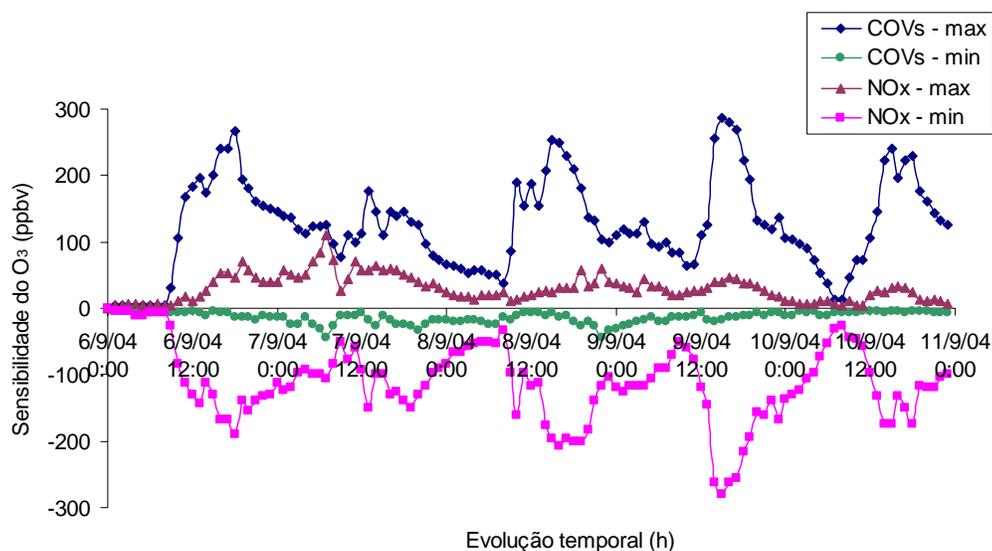


Figura 7.20: Evolução temporal das sensibilidades máximas e mínimas horárias do O_3 aos COVs e ao NO_x no domínio computacional, no período de 06 a 10 de setembro de 2004.

Assim como apresentado para os demais períodos a sensibilidade do ozônio à ambas emissões de COVs e NO_x foi maior no pico de ozônio, que é quando geralmente as massas de ar estão em um regime COVs-limitante.

Avaliando o comportamento da sensibilidade do ozônio especificamente na RMSF nos grupos 1 e 2 de estações de qualidade do ar, observa-se que as sensibilidades do ozônio nos grupos 1 e 2 apresentam perfil similar, mas com variações da intensidade desta. As Figuras 7.21 e 7.22 ilustram temporalmente o comportamento das sensibilidades do ozônio às emissões de COVs e NO_x nos grupos 1 e 2 para o período de 22 a 24 de agosto e 13 a 15 de março de 2000, respectivamente.

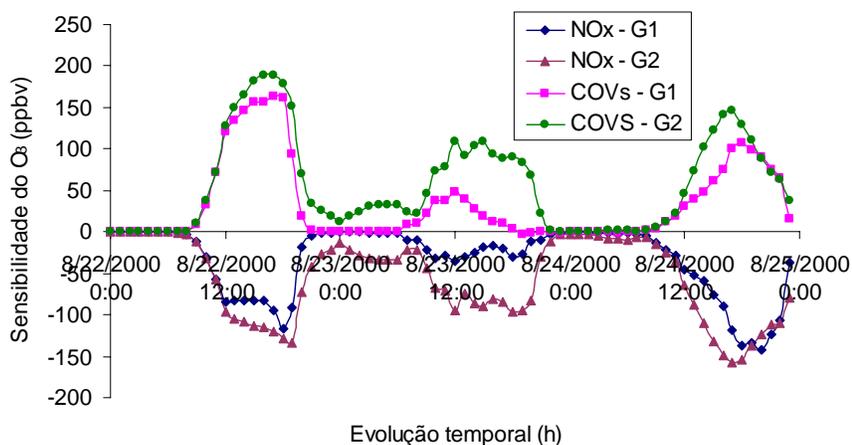


Figura 7.21: Evolução temporal da sensibilidade do O_3 aos COVs e ao NO_x no grupo 1 (G1) e grupo 2 (G2) de estações de qualidade do ar, no período de 22 a 24 de agosto de 2000.

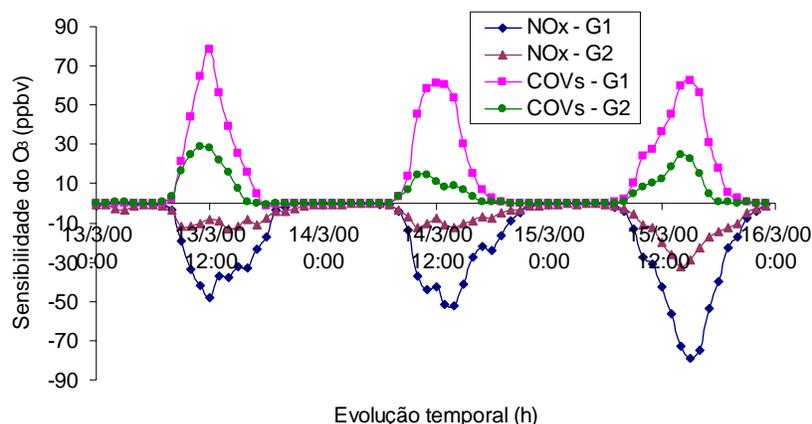


Figura 7.22: Evolução temporal da sensibilidade do O_3 aos COVs e ao NO_x no grupo 1 (G1) e grupo 2 (G2) de estações de qualidade do ar, no período de 13 a 15 de março de 2000.

Diferentemente do primeiro período a intensidade da sensibilidade do ozônio às emissões de COVs e NO_x diferiram significativamente do grupo 1 para o grupo 2 em todos os dias. No grupo 1 a sensibilidade calculada foi muito maior que no grupo 2. Esse perfil está associado à localização do pico de ozônio na área modelada, pois como observado nas Figuras de distribuição espacial de sensibilidade, a perturbação na emissão no campo de sensibilidade segue o padrão das emissões totais de COVs. Além disso, altas reatividades e/ou sensibilidades dos COVs são encontradas, em geral, em áreas onde as emissões antrópicas de ambos os COVs e NO_x são maiores, o que ocorre na região do grupo 1.

Na Figura 7.23 é ilustrado temporalmente o comportamento da sensibilidade do ozônio as emissões de COVs e NO_x nos grupos 1 e 2 para o terceiro período de estudo de 06 a 10 de setembro de 2004.

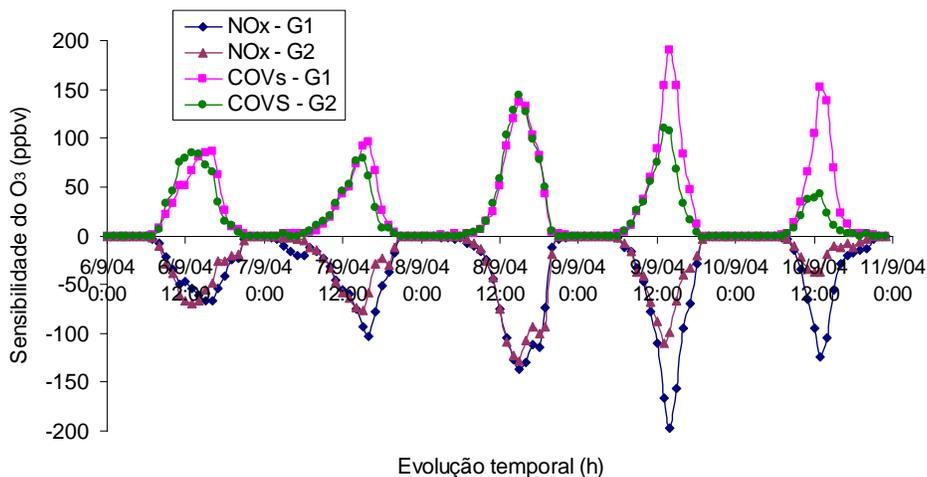


Figura 7.23: Evolução temporal da sensibilidade do O_3 aos COVs e ao NO_x no grupo 1 (G1) e grupo 2 (G2) de estações de qualidade do ar, no período de 06 a 10 de setembro de 2004.

Semelhantemente aos outros períodos as sensibilidades do ozônio nos grupos 1 e 2 apresentam perfil similar, exceto pela intensidade em alguns dias. Esse comportamento com já mencionado está associado à relação $COVs/NO_x$ e a localização das emissões.

Existem outras metodologias que também podem ser utilizadas para se inferir sobre o regime químico de uma dada região. Uma alternativa é através da razão O_3/NO_y ($NO_y = NO_x + NO_3 + 2N_2O_5 + HONO + PAN + RONO_2 + NO_3^-$) dos valores observados. No entanto, a limitação em geral está na medida das concentrações de NO_y . De acordo com a literatura (Sillman, 2001), razões abaixo de 6 são associadas ao regime $COVs$ -limitante enquanto que valores acima de 7 são associados ao regime NO_x -limitante. A Figura 7.24 ilustra a evolução temporal das razões das concentrações simuladas de O_3/NO_y no período de 06 a 10 de setembro de 2004.

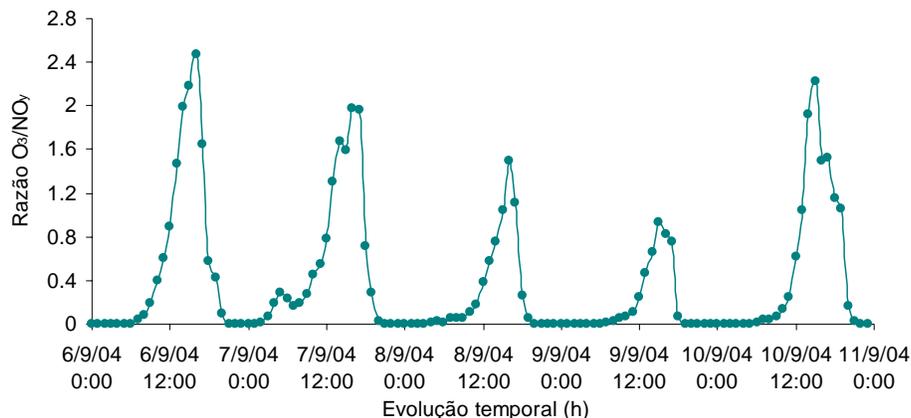


Figura 7.24: Evolução temporal das razões das concentrações simuladas O_3/NO_y , no grupo1, para o período de 06 a 10 de setembro de 2004.

As razões simuladas de O_3/NO_y mostraram que o regime em todo o período no grupo 1 de estações de qualidade do ar é $COVs$ -limitante, concordando com os resultados obtidos através da análise de sensibilidade.

7.1.2.3. Sensibilidades do ozônio às emissões de cada COV

Em se tratando de inferir sobre quais as espécies de $COVs$ são mais importantes para a formação do ozônio na RMSP, as emissões individuais de $COVs$ devem ser consideradas, lembrando que de acordo com os resultados obtidos para os três períodos, o controle das emissões de $COVs$ apresentou-se como o mais efetivo para o controle do ozônio. O cálculo das sensibilidades do ozônio às emissões de $COVs$ individualmente possibilita a avaliação das espécies mais importantes para a formação do ozônio na RMSP, pois considera, além do

potencial de cada COV para formar ozônio, a emissão de cada COV. Desta forma, as sensibilidades do ozônio a cada COVs, individualmente foram calculadas empregando a metodologia descrita anteriormente (equação 6.10). A Figura 7.25 ilustra a média e os desvios das sensibilidades máximas horárias, em todo o domínio computacional, para as 24 espécies estudadas nos três períodos.

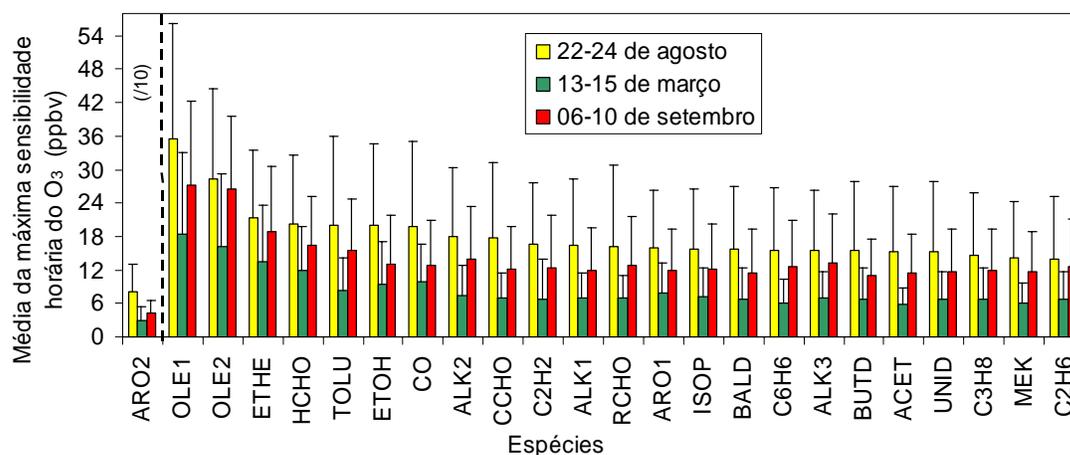


Figura 7.25: Média das máximas horárias da sensibilidade do ozônio aos COVs para os três períodos de estudo.

A sensibilidade foi calculada para todo o domínio computacional e períodos, considerando a contribuição de cada COV na emissão veicular usada no inventário de emissão. A Figura 7.26 ilustra a contribuição individual de cada COV utilizado no inventário para representar as emissões dos COVs emitidos pelas fontes móveis, tomando como base o ano de 2004. Pequenas variações das contribuições ocorrem para outros anos em razão da maior ou menor emissão atribuída à exaustão, ao combustível líquido e ao vapor de acordo com o inventário oficial da CETESB.

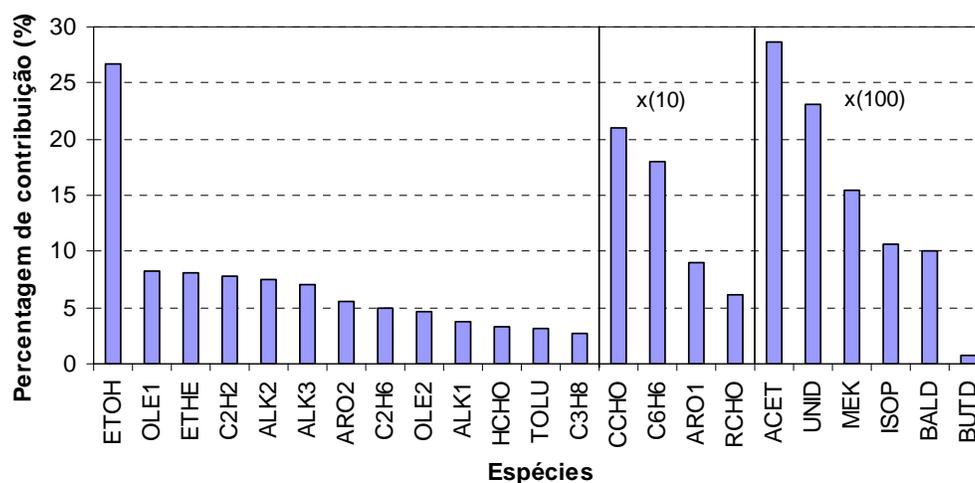


Figura 7.26: Contribuição percentual de cada COV na emissão pelas fontes móveis para o ano de 2004.

Considerando a contribuição das espécies na emissão dos COVs apresentada na Figura 7.26 para a análise de sensibilidade, as espécies representadas por ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO foram as cinco com maior sensibilidade do ozônio às emissões, dentre as espécies estudadas nos três períodos. O escalonamento da sensibilidade do ozônio às espécies variou de período para período devido, principalmente à constante alteração das razões COVs/NO_x, tanto temporalmente quanto espacialmente.

As Figuras 7.27 a 7.29 ilustram a variação temporal das sensibilidades do ozônio às emissões das cinco espécies orgânicas mais relevantes em termos da sensibilidade, dentre as estudadas nos grupos 1 e 2 para o primeiro, segundo e terceiro períodos de estudo respectivamente.

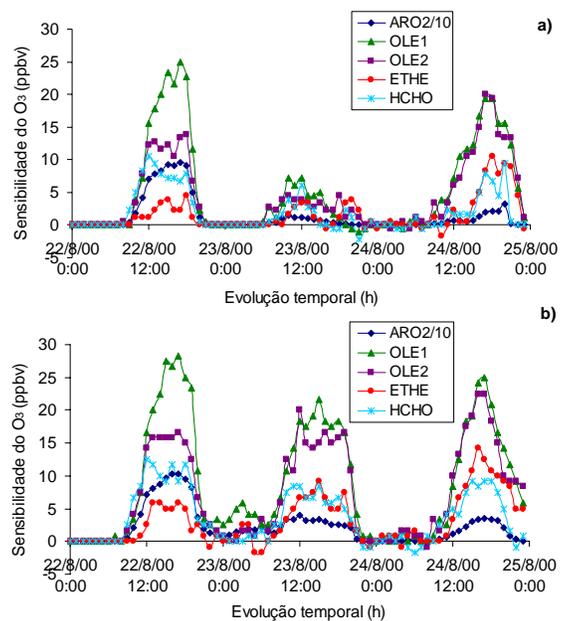


Figura 7.27: Evolução temporal da sensibilidade do O_3 aos compostos ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO. a) no grupo 1 e b) grupo 2, no período de 22 a 24 de agosto de 2000.

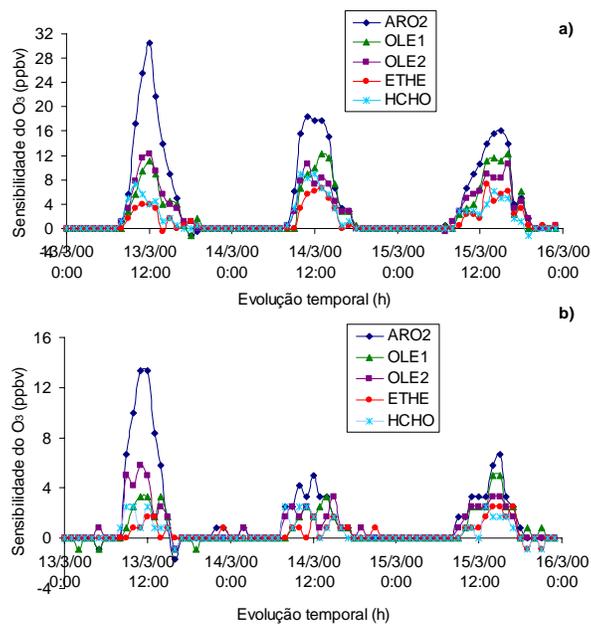


Figura 7.28: Evolução temporal da sensibilidade do O_3 aos compostos ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO. a) no grupo 1 e b) grupo 2, no período de 13 a 15 de março de 2000.

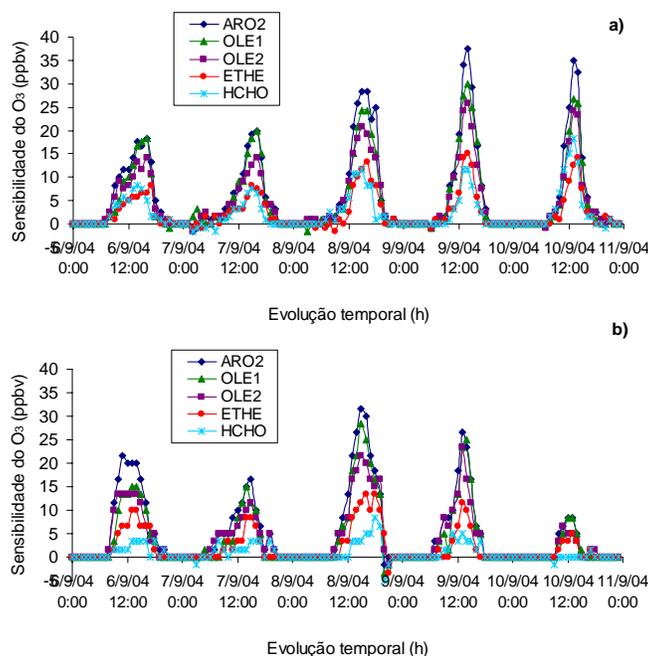


Figura 7.29: Evolução temporal da sensibilidade do O₃ aos compostos ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO. a) no grupo 1 e b) grupo 2 no período de 06 a 10 de setembro de 2004.

Da mesma forma que para todo o domínio computacional as sensibilidades do ozônio dos grupos 1 e 2 às emissões de cada COV, foi maior para espécies ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO. Entre os grupos e períodos foi observada significativa diferença das sensibilidades, porém mesmo para diferentes condições o ozônio foi mais sensível às emissões de COVs na RMSP. Dentre os COVs estudados, os aromáticos, olefinas seguidos pelos aldeídos foram as classes de compostos as quais o ozônio apresentou-se mais sensível as emissões. Ressalta-se que a contribuição dos aldeídos, mais especificamente do acetaldeído, o qual é emitido principalmente por motores a álcool, mostrou-se importante, estando entre os 10 mais relevantes. No entanto, como a grande maioria do combustível utilizado é proveniente do petróleo, as espécies aromáticas, olefinicas e o formaldeído são as que possuem maior contribuição para a formação do ozônio na RMSP, considerando a emissão e reatividade das espécies. Deve-se mencionar ainda que esses resultados são para o inventário utilizado, pois alterações na contribuição das espécies para o total de COVs emitido podem alterar o escalonamento de importância das espécies para a formação do ozônio.

7.1.3. Cenários

Os experimentos numéricos para os cinco cenários explicitados no capítulo anterior foram conduzidos para o período de 06 a 10 de setembro de 2004 para a avaliação do impacto das diferentes condições sobre as concentrações de ozônio na RMSP. No entanto, algumas outras questões pertinentes surgem dessa avaliação: as reduções de compostos da gasolina, planejadas para 2007 e 2009 no Brasil serão suficientes para a redução da poluição para níveis aceitáveis? As reduções aplicadas a outros países, se aplicadas a RMSP reduzirão consideravelmente os níveis de oxidantes fotoquímicos, mas especificamente do ozônio neste episódio? Outra questão ainda é qual o tempo de resposta do ozônio às reduções de emissão proposta? Em parte essas questões são respondidas nessa avaliação.

As Figuras 7.30 e 7.31 ilustram respectivamente a evolução temporal das concentrações de ozônio, nos grupos 1 e 2 de estações de qualidade do ar, para os cinco cenários e o CB.

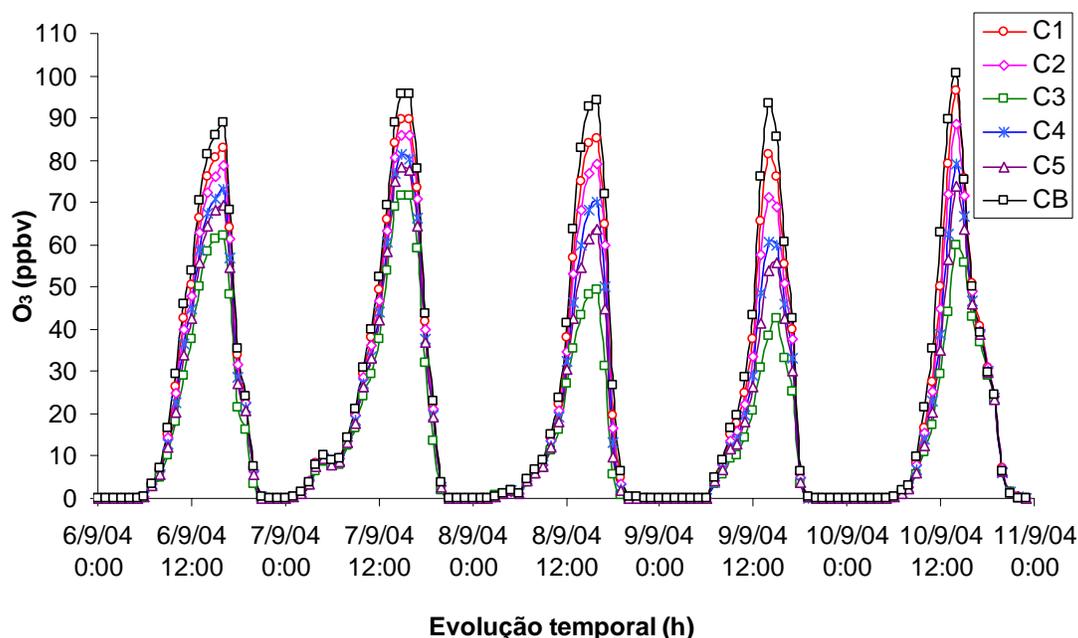


Figura 7.30: Evolução temporal da concentração de ozônio simulada, no grupo 1 de estações de qualidade do ar, para os cinco cenários de emissão e CB.

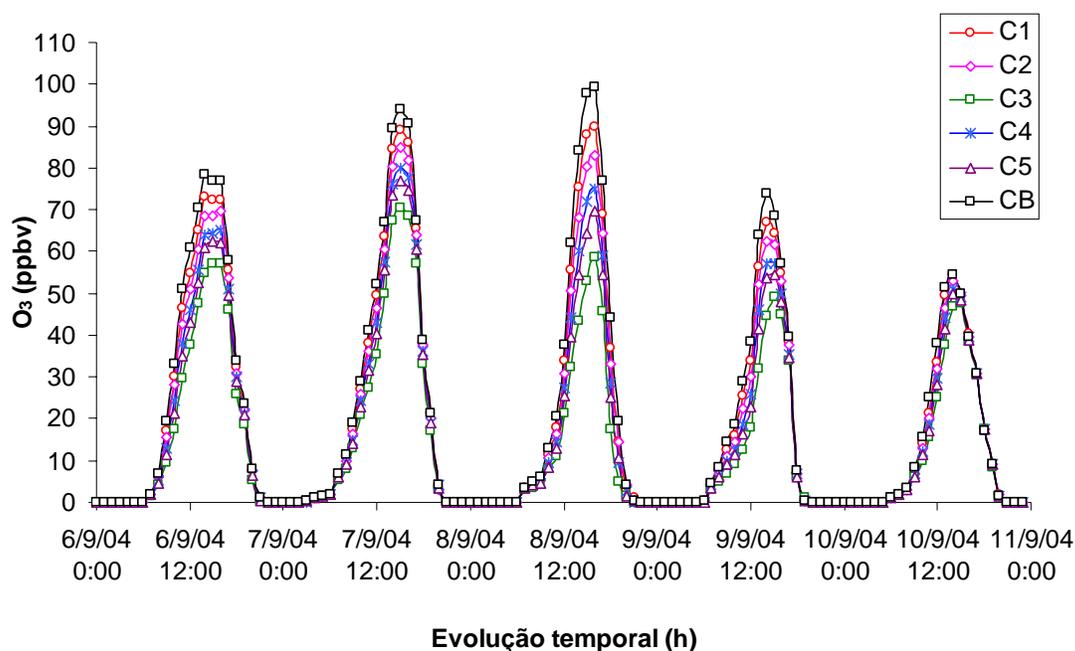


Figura 7.31: Evolução temporal da concentração de ozônio simulada, no grupo 2 de estações de qualidade do ar, para os cinco cenários de emissão e CB.

Analisando a evolução temporal das concentrações do ozônio para os cenários observou-se que o efeito do controle das emissões resulta em decréscimo das concentrações de ozônio quando comparadas com o CB desde o primeiro dia, porém esse decréscimo atingiu o máximo após dois dias do início do controle, com as máximas reduções ocorrendo nos dias 8 e 9 para o evento estudado. Portanto, a resposta do ozônio ao controle das emissões é observada desde o primeiro dia, porém com a máxima resposta ocorrendo no terceiro dia de controle, provavelmente em razão das condições meteorológicas.

A redução do ozônio foi mais acentuada nos dias 8 e 9 no grupo 1. Essa redução mais acentuada do pico de ozônio no grupo 1 é devido a maior sensibilidade do ozônio às emissões de COVs na região onde estão localizadas as estações do grupo 1 quando comparadas com as do grupo 2, como ilustram as Figuras 7.19 e 7.23. A Tabela 7.6 sumariza em termos de percentagem as reduções das concentrações de ozônio nos grupos 1 (G1) e 2 (G2) em relação ao CB para os cinco cenários.

Tabela 7.6: Valores percentuais de redução das concentrações média e no pico de ozônio para os cinco cenários em relação ao CB.

Data	Reduções em relação ao CB (%)	C1		C2		C3		C4		C5	
		G1	G2								
06/09	Média	6,5	7,0	11,5	12,3	31,4	31,4	17,7	18,8	21,9	23,1
	Pico O ₃	6,8	7,0	11,3	11,5	29,9	27,4	17,5	17,2	22,0	20,4
07/09	Média	5,3	4,9	8,9	9,2	24,5	24,4	14,1	14,2	16,7	17,2
	Pico O ₃	6,3	5,3	10,2	9,6	25,1	25,0	15,1	14,9	18,3	18,1
08/09	Média	10,2	11,0	17,4	18,1	46,6	46,3	27,0	27,9	33,4	34,0
	Pico O ₃	9,6	9,5	15,7	16,6	47,3	41,2	25,3	24,6	32,2	30,2
09/09	Média	11,1	8,5	20,3	14,5	51,5	37,4	30,6	22,2	37,0	27,5
	Pico O ₃	12,6	9,5	23,6	15,5	54,4	33,8	34,9	23,0	40,2	26,4
10/09	Média	7,0	3,2	12,6	6,2	33,5	16,3	19,9	9,2	24,3	11,8
	Pico O ₃	4,2	0,0	12,2	2,8	40,4	12,8	21,6	6,4	26,8	8,3
Período	Média	7,8	7,1	13,7	12,4	36,3	31,9	21,1	19,0	25,8	23,3
	Pico O ₃	7,9	6,3	14,6	11,2	39,4	28,0	22,9	17,2	27,9	20,6

G1=grupo 1 de estações de qualidade do ar; G2=grupo 2 de estações de qualidade do ar

O cenário C3 foi o que reduziu mais as concentrações de ozônio, diminuindo em 43% o número de pontos de grade, com concentrações acima do padrão de qualidade do ar de 1 hora de ozônio (82 ppbv). Ambos os cenários 3 e 5 apresentaram redução nos níveis de ozônio para abaixo do padrão de qualidade do ar no período, nos dois grupos de estações, porém não em todo o domínio computacional. No cenário C5 com a redução de 40% das cinco espécies ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO pode-se obter praticamente redução similar de ozônio a alcançada com a redução das emissões das 8 espécies utilizadas nos outros 4 cenários, ou seja, com a redução em um número menor de espécies pode-se obter resultados similares. A série de gráficos ilustrados na Figura 7.32 mostra a distribuição espacial das concentrações de ozônio no pico para o período no cenário 3. A Figura ilustra também as regiões e as magnitudes das reduções das concentrações de ozônio em relação as do CB.

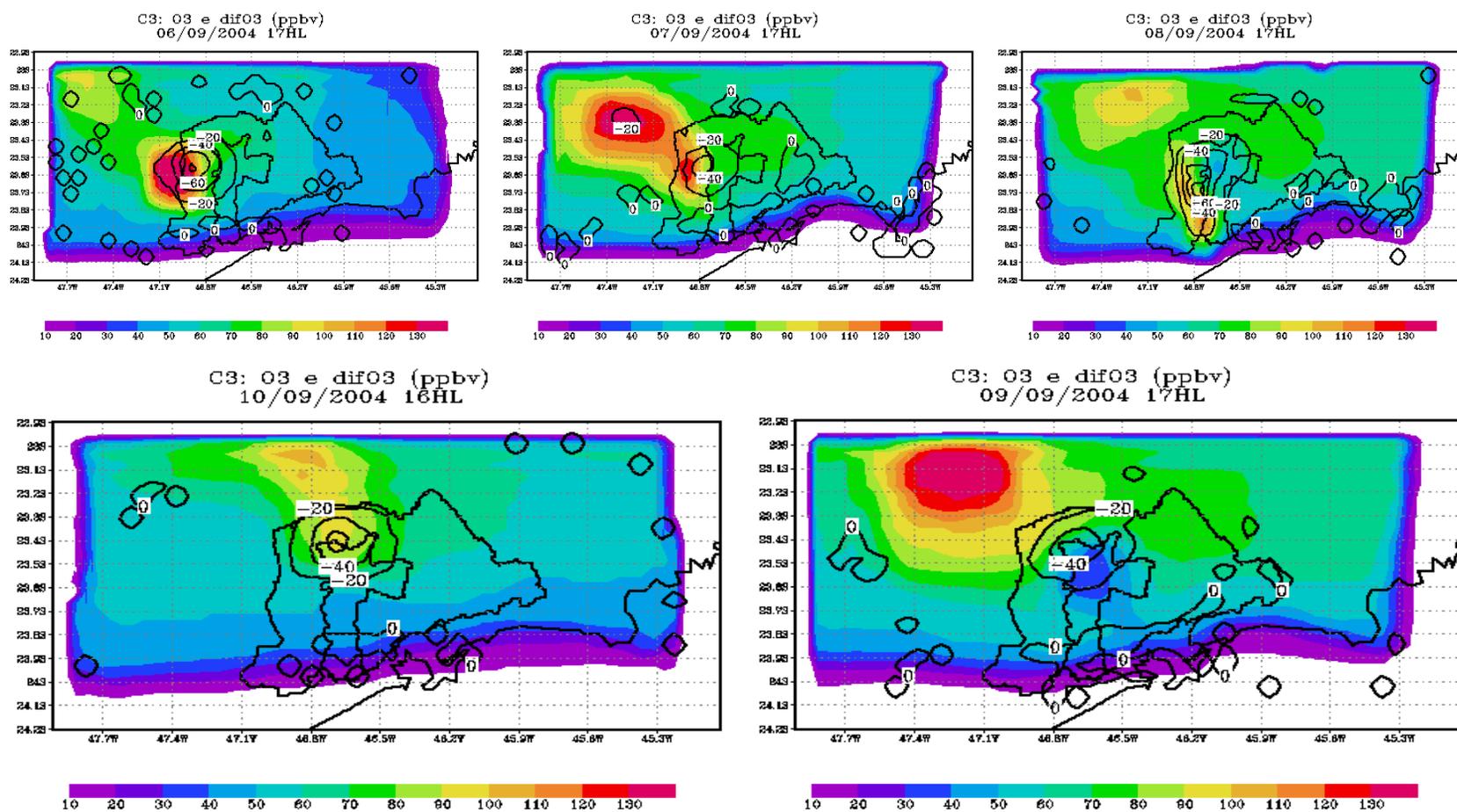


Figura 7.32: Distribuição espacial das concentrações de ozônio no pico na região simulada para o cenário 3 (C3). Os contornos ilustram as regiões e as intensidades das reduções das concentrações em relação ao CB.

Os cenários 1 e 2, representativos das condições de uso da gasolina proposta para 2007 e 2009 no Brasil, apresentaram reduções das concentrações de ozônio na média e no pico, porém ainda não suficientes para a redução dos níveis de ozônio para abaixo do padrão de qualidade do ar no evento estudado.

Na Europa para redução dos níveis de poluição as emissões dos compostos SO_2 , NO_x e COVs serão reduzidas em mais de 40% entre os anos de 1990 a 2010 (Grennfelt, 2004). A meta em termos de ozônio na Europa é que em 2010 o nível de proteção à saúde ($120 \mu\text{g m}^{-3}$) não seja excedido em mais que 25 dias do ano.

7.2. Resultados modelo MCM

Nas Figuras 7.33 e 7.34 estão ilustrados os valores preditos de ozônio para 3 dias de simulação para o caso base e os casos com variação ($\pm 15\%$) na condição inicial de COVs e NO_x .

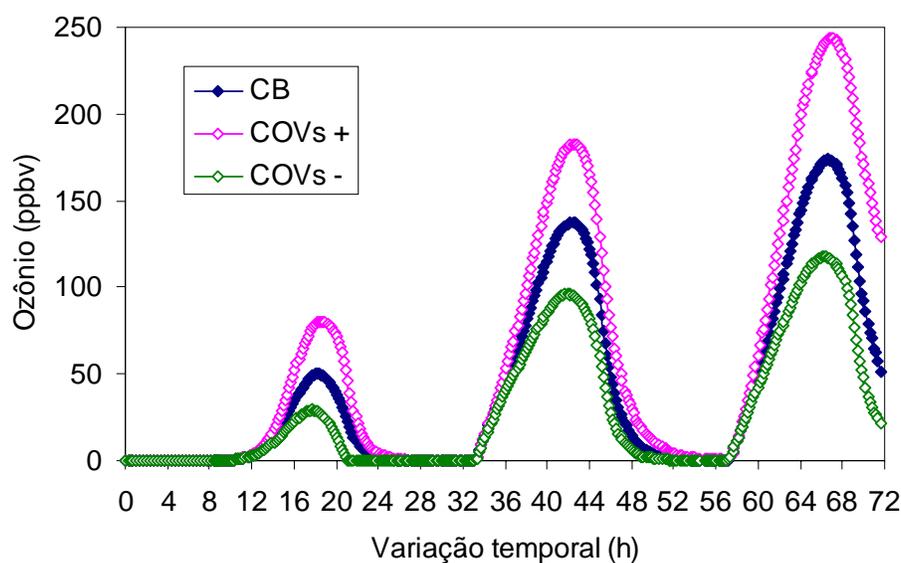


Figura 7.33: Valores de ozônio calculados pelo modelo MCM para caso base e caso com $\pm 15\%$ de COVs.

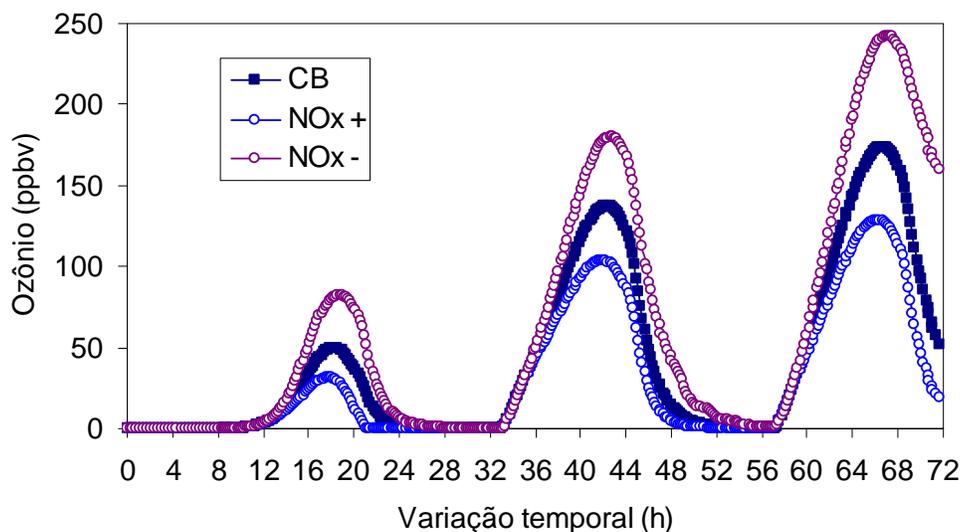


Figura 7.34: Valores de ozônio calculados pelo modelo MCM para caso base e caso com $\pm 15\%$ de NO_x .

Na Figura 7.35 abaixo estão ilustrados os valores de sensibilidade durante todo o período. Os coeficientes de sensibilidade (primeira ordem) foram calculados utilizando a equação 6.10 apresentada no capítulo anterior.

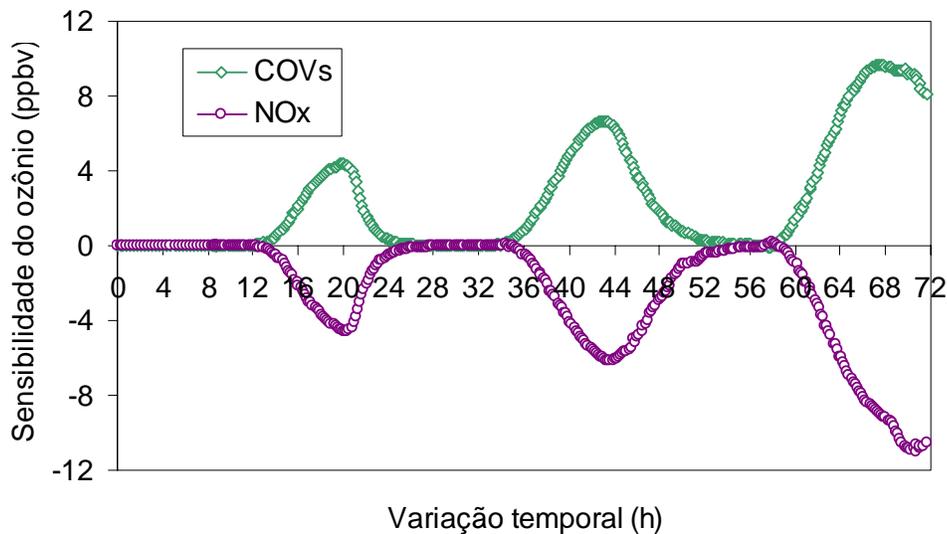


Figura 7.35: Coeficientes de sensibilidade do ozônio à concentração de COVs e NO_x .

Os resultados de sensibilidade obtidos com o modelo MCM também indicam, assim como os obtidos com o modelo CIT, que o ozônio apresenta maior sensibilidade às emissões e/ou concentrações dos COVs do que as de NO_x . Portanto, para a redução dos níveis de ozônio na RMSF é recomendado a redução dos COVs.

Em relação aos valores de escala de reatividade MIR, também foram estimados os valores com o modelo MCM para a comparação dos valores entre os modelos. Os resultados da comparação de MIR para as 24 espécies obtidos com o modelo MCM e os obtidos com o modelo CIT, calculados no local de pico de ozônio, para o período de 22 a 24 de agosto de 2000 é apresentada na Figura 7.36. Ressalta-se que os valores de MIR obtidos com o modelo MCM são para após 10 horas de simulação sem realização de ajustes nas concentrações de NO_x como foi realizado por Carter (1994). A correspondência das espécies nos modelos foi apresentada no capítulo 6.

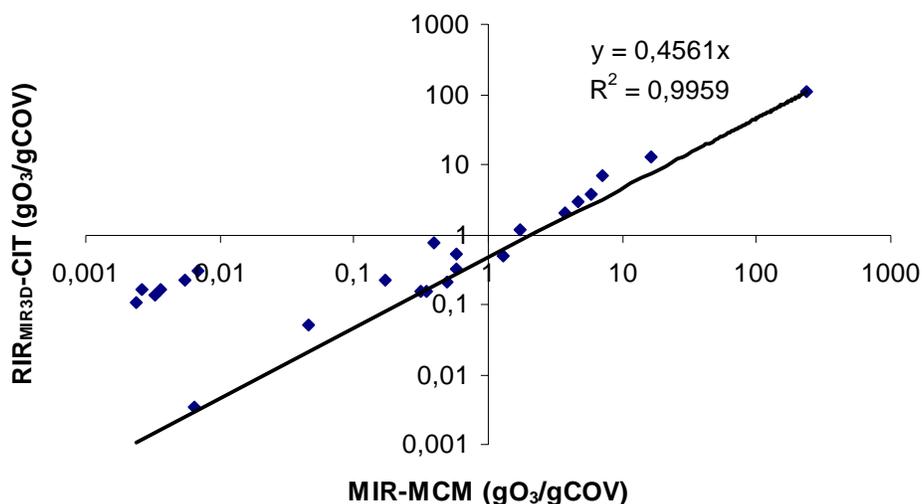


Figura 7.36: Correlação dos valores de MIR obtidos com os modelos MCM e CIT.

Os resultados da comparação indicaram que as intensidades dos valores das escalas calculadas com metodologias diferentes e modelos que apresentam tratamentos da química também diferentes resultaram em intensidades distintas. No entanto, os valores apresentaram-se altamente correlacionados como mostra a Figura 7.36. Esses resultados indicam que as diferentes metodologias geram resultados absolutos diferentes, mas que as espécies respondem semelhantemente. Estudos reportados na literatura também indicam divergências nos valores de MIR calculados com modelos tridimensionais e de uma célula (Bergin et al., 1998; Hakami et al., 2004a; Hakami et al., 2004b). Além disso, também concordando com resultados da literatura, foi observado que os valores obtidos pela métrica de reatividade MIR_{3Di} foram em geral menores que os obtidos com modelo caixa para as espécies mais reativas e similares ou maiores para os compostos menos reativos. De uma forma geral os resultados foram razoavelmente consistentes, considerando a variabilidade de um dia para

outro, observados nas métricas de reatividade tridimensionais e nas incertezas nas escalas do modelo caixa.

8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

8.1. Conclusões e sínteses

O presente trabalho teve como foco sugerir alternativas para a redução do ozônio troposférico, analisando o combustível veicular utilizado na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), através da avaliação dos compostos mais importantes para a formação do ozônio. A avaliação foi realizada através da análise de sensibilidade do ozônio troposférico às emissões de COVs e NO_x e da estimativa dos potenciais dessas espécies em formar ozônio na RMSP. Dois modelos foram utilizados como ferramenta nesse estudo: o modelo de qualidade do ar fotoquímico CIT e o modelo de uma célula MCM.

Para a avaliação da sensibilidade do ozônio às emissões dos COVs inicialmente estimou-se a composição química das emissões veiculares. Os experimentos realizados em túneis da cidade de São Paulo em março e maio de 2004 deram subsídio para essa avaliação. Os fatores de emissão médios obtidos para os veículos leves foram de $121,7 \pm 19,4 \text{ g l}^{-1}$ para o CO e de $13,5 \pm 2,3 \text{ g l}^{-1}$ para o NO_x. Para os veículos pesados (diesel) os fatores de emissão médios foram de $43,9 \pm 10,1 \text{ g l}^{-1}$ e $47,6 \pm 20,9 \text{ g l}^{-1}$ para o CO e NO_x respectivamente.

Os maiores fatores de emissão de CO foram encontrados nos períodos de congestionamento do tráfego e menor fluxo do trânsito, diferentemente do NO_x, indicando que a emissão de NO_x é menos dependente da velocidade do veículo do que o CO. Os fatores de emissão de CO e NO_x para ambos os túneis Jânio Quadros (TJQ) e Maria Maluf (TMM) foram maiores que os encontrados em outros estudos realizados em túnel e reportados na literatura. Essas diferenças podem ser atribuídas ao controle de emissão pelos veículos e ao considerável aumento da frota de motocicletas na RMSP, nas quais o controle de emissões é realizado somente em unidades novas e teve início em 2003. Adicionalmente, as diferenças podem estar ainda relacionadas à idade dos veículos, adulteração dos catalisadores, diferenças na proporção de veículos leves e pesados, padrão de direção e ao tipo e qualidade do combustível utilizado.

Em relação aos COVs o fator de emissão médio para a soma de todos os COVs analisados no TMM foi de aproximadamente $13,5 \pm 12,5 \text{ g kg}^{-1}$. Os 12 compostos mais abundantes dentre os analisados contabilizaram 65,3% das emissões de COVs no TMM, ressaltando-se que as características da emissão de COV refletem em geral a composição do

combustível queimado que no túnel é principalmente gasolina, etanol e diesel. De forma semelhante ao que se observou para o CO e NO_x, os fatores de emissão dos COVs foram em geral maiores que os encontrados em outros estudos em túnel sendo provavelmente em razão das mesmas causas atribuídas para o CO e NO_x, como já mencionado. De forma geral as espécies *m+p*-xileno, 1-buteno, tolueno, *o*-xileno e 1,2,4-trimetilbenzeno foram as cinco espécies de maior importância para a formação do ozônio dentre as identificadas nas medidas em túnel. Os alcenos e os aromáticos foram as classes de compostos que apresentaram maior contribuição em termos da reatividade e, portanto as mais importantes para a formação do ozônio com base na análise das medidas realizadas nos túneis.

Uma avaliação do desempenho do modelo CIT em simular as concentrações de ozônio e seus precursores foi realizada para três períodos distintos: 22 a 24 de agosto de 2000, 13 a 15 de março de 2000 e 06 a 10 de setembro de 2004. Os índices de concordância apresentaram-se altos para ambos os grupos de estações com diferentes características químicas e meteorológicas. O pico de O₃ foi bem representado pelo modelo tanto em magnitude quanto temporalmente embora as concentrações do ozônio à noite tenham sido subestimadas, em função de várias deficiências, principalmente associadas às simplificações e considerações utilizadas no inventário de emissão. Outras deficiências na modelagem podem ainda ser citadas como: a representação inadequada da superfície, as incertezas dos campos de vento utilizados, a consideração de que a presença dos poluentes não afeta a meteorologia em escala urbana, o uso de campos médios horários, a limitação da representação numérica dos processos que ocorrem somente dentro da camada de mistura, ou seja, não considerando efeitos de transporte do ozônio de níveis superiores para regiões próximas à superfície e ainda as incertezas associadas à representação da química do ozônio durante a noite. Embora existam vários processos não adequadamente descritos na modelagem utilizada pode-se de forma geral concluir que para os períodos estudados o modelo foi capaz de representar bem tanto o perfil como as intensidades da concentração de O₃ e CO. As espécies NO_x e COVs não foram tão bem representadas.

Os potenciais dos COVs foram estimados através do emprego das métricas de reatividade MIR_{3Di} e $POIR_{3Di}$. A métrica de reatividade MIR_{3Di} pode ser definida como o incremento de reatividade e esta representa condições onde o controle dos COVs tem um efeito maior sobre o ozônio. Portanto, as espécies com alto MIR_{3Di} são aquelas mais efetivas no controle de ozônio em condições de baixa razão COVs/NO_x. Por outro lado, a métrica de reatividade $POIR_{3Di}$ representa ótimas condições para a formação do ozônio ou onde o

ozônio é NO_x -limitante. As reatividades relativas $RIR_{MIR_{3,Di}}$ apresentaram um comportamento relativamente similar e consistente entre os períodos e espécies, sendo que discrepâncias entre os períodos podem estar associadas às diferentes condições químicas em termos das razões COVs-NO_x e também às distintas situações meteorológicas. Para os três períodos as espécies representadas por BUTD (1,3-Butadieno), ISOP (Isopreno), BALD (aldeídos aromáticos), MEK (Metil etil cetona e outras cetonas), UNID (espécies não identificadas), ACET (acetona), RCHO (aldeídos $\geq \text{C}_3$), HCHO (formaldeído), CCHO (acetaldeído) e ARO1 (aromáticos 1) foram, em geral, as que apresentaram maiores valores de reatividades relativas $RIR_{MIR_{3,Di}}$ quando calculadas para o local de máxima concentração de ozônio. Da comparação entre os valores da escala de reatividade MIR, calculados com metodologias diferentes e modelos diferentes (CIT e MCM), foram encontrados resultados absolutos diferentes, mas que as espécies respondem de forma semelhante.

A análise de sensibilidade do ozônio às emissões mostrou que o ozônio é altamente sensível às emissões dos COVs nos três períodos estudados e portanto, o controle da emissão dos COVs é o mais efetivo para o controle do ozônio na RMSP. Dentre os COVs analisados o ozônio apresentou maior sensibilidade para as espécies representadas por ARO2 (aromáticos 2), OLE1 (olefinas 1), OLE2 (olefinas 2), ETHE (eteno) e HCHO (formaldeído). Isso ocorreu tanto nos grupos 1 e 2 de estações de qualidade do ar, como em todo o domínio computacional e períodos. Desta forma, pode-se concluir que essas espécies são as mais importantes para a formação do ozônio para os períodos e região estudados e que o controle das emissões dessas espécies pode reduzir significativamente os níveis de ozônio. Esses resultados concordam com a análise da reatividade dos compostos provenientes da exaustão medidos no túnel, que indicou, semelhantemente que as espécies olefínicas e aromáticas, seguidas pelos aldeídos, são as classes de compostos com maior contribuição para a formação de ozônio na RMSP. Ressalta-se, que os resultados são para as condições de emissão e períodos estudados neste trabalho. No entanto, para os três períodos com características meteorológicas e níveis de poluição distintos que foram estudados, os resultados foram consistentes, trazendo uma maior confiabilidade nos mesmos.

Analisando a evolução temporal das concentrações do ozônio para os cenários estudados observou-se que o efeito do controle das emissões resulta em decréscimo das concentrações de ozônio quando comparados com o caso base desde o primeiro dia. Entretanto, esse decréscimo atingiu o máximo após dois dias do início do controle, com as máximas reduções ocorrendo nos dias 8 e 9, no grupo 1. Desta forma, pode-se concluir que o

tempo para máxima resposta do ozônio às reduções de emissão, no evento estudado, é de 3 dias. Essa redução mais acentuada do pico de ozônio no grupo 1 é devido à maior sensibilidade do ozônio às emissões de COVs na região onde estão localizadas as estações do grupo 1 quando comparadas com as do grupo 2. O cenário C3 foi o que restringiu mais as concentrações de ozônio reduzindo em 43% o número de pontos com concentração acima do padrão de qualidade do ar de 1 hora de ozônio (82 ppbv) em todo o domínio. Os cenários 3 e 5 reduziram os níveis de ozônio para abaixo do padrão de qualidade do ar no período em ambos os grupos de estações, porém não em todo o domínio computacional. No cenário C5 com a redução de 40% das cinco espécies ARO2, OLE1, OLE2, ETHE e HCHO pode-se obter uma redução de ozônio similar àquela alcançada com a redução das 8 espécies consideradas nos outros 4 cenários, ou seja, com a redução de um número menor de espécies pode-se obter resultados similares. Os cenários 1 e 2, que simulam condições de uso da gasolina proposta para 2007 e 2009 no Brasil, apresentaram reduções das concentrações de ozônio na média e no pico, porém ainda não suficientes para a redução dos níveis de ozônio para abaixo do padrão de qualidade do ar no evento estudado. Desta forma, ressalta-se que, políticas de reformulação do combustível, para um efetivo controle do ozônio, precisam ser mais restritivas como as que vêm sendo utilizadas na Califórnia. Na busca por estratégias para o controle do ozônio e da poluição urbana, paralelamente à melhoria da qualidade dos combustíveis e alternativas energéticas de baixo potencial poluidor, existem diversas medidas que já vem sendo colocadas em prática. Neste contexto, cabe destacar: melhoria do sistema de transportes; redução das emissões de veículos automotores; inspeção de segurança e de emissões; melhoria dos sistemas de circulação e fiscalização do tráfego; instrumentos econômicos e fiscais.

Este trabalho não tinha como propósito preencher todas as lacunas relacionadas ao problema de poluição por ozônio na RMSP, mas sim contribuir para um melhor conhecimento dos COVs emitidos pela exaustão veicular e avaliar com base nas informações disponíveis e na modelagem, a sensibilidade do ozônio a essas emissões, sugerindo quais compostos poderiam ser mais eficientes para reduzir os níveis de ozônio nas condições ambientais da RMSP.

8.2. Perspectivas e sugestões

Durante a realização deste trabalho, surgiram várias dúvidas pela falta de informações e que precisam ser abordadas em trabalhos futuros. A primeira e que mais se destacou está

relacionada à ausência de inventários de emissões, que constituem parte fundamental do processo de modelagem.

O detalhamento das fontes móveis, industriais e de queimadas em geral, tanto espacialmente como temporalmente e das espécies por elas emitidas é extremamente necessário e precisa ser obtido. Além disso, um inventário das emissões biogênicas é fundamental para a completa avaliação do impacto dos COVs e elaboração de estratégias de controle da poluição, especialmente do ozônio, mesmo em regiões urbanizadas como a RMSP. A colaboração entre universidades e órgãos do governo é importante para a construção de um inventário de emissões realista e que atenda as necessidades dos modelos regionais. Um inventário adequado é indispensável para a realização de estudos tanto no âmbito acadêmico com também para o planejamento de políticas de controle com maior confiabilidade.

O segundo ponto, avaliado somente em termos das espécies gasosas, concentra-se na falta de informações sobre as concentrações dos poluentes em pontos afastados da RMSP. Essas medidas são fundamentais para validação da modelagem e estudos do impacto das concentrações, principalmente de ozônio, sobre áreas rurais agricultáveis. Ainda com relação a este ponto, a quantidade de observações disponíveis das concentrações de COVs na RMSP é bastante reduzida. Desta forma, recomenda-se que mais estações de medição sejam colocadas em regiões afastadas do centro urbano, por exemplo, a noroeste da RMSP. Ao mesmo tempo é fundamental que mais estações monitorem também as concentrações dos COVs.

Um terceiro ponto está relacionado à representação numérica dos parâmetros meteorológicos. Em especial ao tratamento da parametrização da turbulência e ao tratamento da superfície, os quais precisam ser melhorados nos modelos, para uma previsão mais realista das concentrações dos poluentes.

Para avaliar a sensibilidade do ozônio às emissões e a outros parâmetros que influenciam no comportamento da poluição na RMSP, recomenda-se a utilização de técnicas de sensibilidade mais sofisticadas e mais eficientes computacionalmente, em relação a que foi utilizada. O uso de técnicas de sensibilidade permite a avaliação conjunta de centenas de parâmetros, podendo inclusive ser aplicada para avaliar a influência das variáveis meteorológicas sobre a poluição, quando modelos que descrevem os processos físicos e químicos são utilizados simultaneamente. Cálculos de sensibilidade colaboram para o conhecimento dos parâmetros mais importantes que afetam o poluente em estudo, numa dada região. Além disso, possibilita estudar quais parâmetros em um cenário futuro influenciarão

mais os níveis de um dado poluente e assim, medidas prévias de controle podem ser estabelecidas.

A avaliação dos possíveis impactos ambientais da adição do etanol à gasolina e o conhecimento das emissões geradas pelos veículos quando são aplicadas variações na fração de etanol adicionada à gasolina, consiste em um importante tema de investigação. Além de avaliar os impactos de cenários de uso de diferentes combustíveis nas concentrações de ozônio, o estudo deve ainda incluir uma avaliação do impacto social e econômico do uso do etanol.

APÊNDICE A: INFORMAÇÕES ADICIONAIS SOBRE AS FERRAMENTAS NUMÉRICAS

A.1 Solução Numérica da equação da difusão atmosférica

Complexos esquemas numéricos são requeridos para a solução da equação da difusão atmosférica para obter uma solução econômica computacionalmente e acurada, devido a grande variação das escalas temporais dos processos e a não linearidade da química. No modelo CIT para a solução da equação da difusão a técnica de operador *splitting* é utilizada. Essa técnica permite adaptar o procedimento aplicado a cada componente da equação geral:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + Lc = f, \quad (\text{A.1})$$

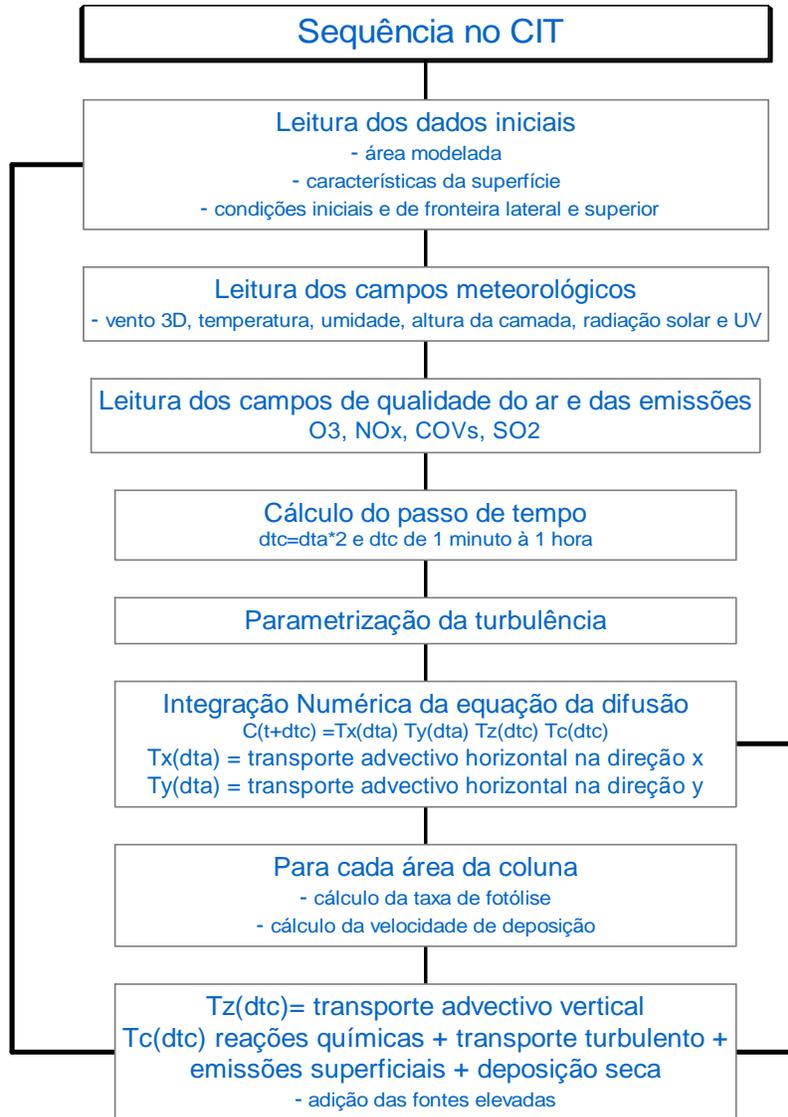
das quais os elementos básicos são o transporte

$$\frac{\partial c}{\partial t} + Lc = 0, \quad (\text{A.2})$$

e a química

$$\frac{\partial c}{\partial t} = f. \quad (\text{A.3})$$

Desta forma, passos de tempos independentes são utilizados: dta o passo de tempo para a advecção e dtc o passo de tempo para a química, sendo que $dtc = dta * 2$ e dtc varia entre 1 minuto e 1 hora. O número de passos de tempos para 1 hora é então: 1 hora/ dtc . O esquema adaptado de Ynoue (2004) resume a seqüência da simulação numérica feita pelo modelo CIT.



A.1: Sequência numérica no modelo CIT (adaptada de Ynoue, 2004).

A.2 Parametrização da Turbulência

O transporte dos gases devido à turbulência no modelo CIT é escrito como:

$$\nabla \cdot (K \nabla C_i^-) = \partial / \partial x [K_{xx} \partial / \partial x (C_i^-)] + \partial / \partial y [K_{yy} \partial / \partial y (C_i^-)] + \partial / \partial z [K_{zz} \partial / \partial z (C_i^-)] \quad (A.4)$$

este transporte está associado ao coeficiente de difusividade do gás. No modelo CIT o K é determinado baseado na condição de estabilidade da atmosfera.

As condições de estabilidade são determinadas através do cálculo do comprimento de Monin-Obukhov (L) que é a altura a partir da superfície na qual os efeitos térmicos se tornam comparáveis aos mecânicos na geração de turbulência (Stull, 1988). O parâmetro L é

calculado conforme Golder (1972), que relaciona L às classes de estabilidade de Pasquill e ao comprimento de rugosidade superficial z_0 .

As classes de estabilidade de Pasquill são classificadas como sendo: extremamente instável (A), moderadamente instável (B), pouco instável (C), neutra (D), pouco estável (E) e moderadamente estável (F). Esta classificação é realizada em função da velocidade do vento superficial, da radiação solar e da cobertura de nuvens. Na Tabela A.1 temos esta classificação.

Tabela A.1: Classificação das classes de estabilidade de Pasquill.

Vento superficial (m.s ⁻¹)	Radiação solar (W.m ⁻²)			Cobertura nuvens noturna	
	I>700	350<I<700	I<350	>4/8	<3/8
<2	A	A-B	B		
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

O método de Golder (1972) para o cálculo de L é incorporado no modelo CIT através da relação:

$$\frac{1}{L} = a + b \log_{10} z_0, \tag{A.5}$$

onde: os coeficientes a e b são dados pelas classes de estabilidade de acordo com a Tabela A.2 abaixo:

Tabela A.2: Valores dos coeficientes a e b de acordo com as classes de estabilidade.

Classe de estabilidade	a	b
A	-0,096	+ 0,029
B	-0,037	+0,029
C	-0,002	+0,018
D	0	0
E	+0,004	-0,018
F	+0,035	-0,036

As condições de estabilidade consideradas no CIT são classificadas a partir do L da seguinte forma:

$L > 0$ condição estável;

$L < 0$ condição instável;

$L = \infty$ condição neutra.

Outras variáveis que participam na estimativa do valor de K são a velocidade de fricção u^* e a escala de velocidade convectiva w^* . O parâmetro u^* representa a intensidade da turbulência devido aos efeitos mecânicos e w^* é uma escala para movimentos convectivos. Essas variáveis são determinadas por:

$$u^* = \frac{k.u(Z_r)}{\int_{z_0}^{Z_r} \phi_m \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle \frac{dz}{z}} \quad (\text{A.6})$$

$$w^* = \left\langle -\frac{1}{k} \frac{Z_i}{L} \right\rangle^{\frac{1}{3}} u^*, \quad (\text{A.7})$$

onde: Z_i é a altura da camada de mistura, k é a constante de Von Karman e $u(Z_r)$ é a velocidade a uma altura de referência Z_r . No modelo CIT $k=0,4$ e $Z_r = 10$ m.

Segundo Businger et al. (1971) o gradiente adimensional de cisalhamento ϕ_m fica:

$$\phi_m \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle = 1 + 4,7(z/L), \quad (\text{A.8})$$

para $z/L > 0$, condição estável.

$$\phi_m \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle = 1, \quad (\text{A.9})$$

para $z/L = 0$, condição neutra.

$$\phi_m \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle = [1 - 15(z/L)]^{-1/4}, \quad (\text{A.10})$$

para $z/L < 0$, condição instável.

Para obtenção, portanto do coeficiente de difusividade vertical K_{zz} ou somente K , considerando apenas a camada superficial compreendida nos primeiros 100 m da atmosfera ou quando $z/Z_i < 0,05$, temos:

$$K = \frac{ku^*z}{\phi \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle}, \quad (\text{A.11})$$

onde a função $\phi\left\langle\frac{z}{L}\right\rangle$ é igual a $\phi_m\left\langle\frac{z}{L}\right\rangle$.

Considerando uma situação instável o K é obtido da seguinte forma:

$$\phi\left\langle\frac{z}{L}\right\rangle = [1 - 15(z/L)]^{-1/4} \quad (\text{A.12})$$

e o produto,

$$ku^* z = 2,5w^* Zi[kz/Zi]^{4/3}. \quad (\text{A.13})$$

Desta forma, usando as equações (A.12) e (A.13), o perfil de K para a camada superficial $z/Zi < 0,05$ fica:

$$K = 2,5w^* Zi[kz/Zi]^{4/3} [1 - 15(z/L)]^{1/4} \quad (\text{A.14})$$

Para uma condição neutra o perfil de K é obtido pelo modelo utilizando a seguinte equação:

$$K = ku^* z \exp\left[-\frac{8fz}{u^*}\right], \quad (\text{A.15})$$

onde f é o parâmetro de Coriolis, obtido da equação:

$$f = 2\omega \cos(\phi), \quad (\text{A.16})$$

onde ϕ é a latitude do local e ω é a velocidade angular terrestre.

Para uma condição estável o perfil de K é escrito como:

$$K = K(H) + \left[\frac{H-z}{H-L}\right]^2 \left[K(L) - K(H) + (z-L) \left\{ \frac{\partial K}{\partial z} \Big|_{z=L} + 2 \left(\frac{K(L) - K(H)}{H-L} \right) \right\} \right], \quad (\text{A.17})$$

onde: $K(L) = 0,025ku^* L$ e $K(H) \approx 0,05K(L) = 0,001ku^* L$, sendo que H é a escala de altura dada por:

$$H = 0,22 \left(\frac{u^*}{f} \right) \sqrt{\frac{fL}{u^*}} \quad (\text{A.18})$$

A resolução da integral da equação (A.7), para cada uma das condições de estabilidade é:

$$\ln\left(\frac{Z_r}{z_0}\right) + \frac{4,7}{L}(z_r - z_0), \quad (\text{A.19})$$

para uma condição estável ($z/L > 0$);

$$\ln\left(\frac{Z_r}{z_0}\right), \quad (\text{A.20})$$

para uma condição neutra ($z/L = 0$);

$$\ln \left[\frac{\left(1 - 15 \frac{Z_r}{L}\right)^{1/4} - 1}{\left(1 - 15 \frac{Z_r}{z_0}\right)^{1/4} + 1} \right] - \ln \left[\frac{\left(1 - 15 \frac{z_0}{L}\right)^{1/4} - 1}{\left(1 - 15 \frac{z_0}{L}\right)^{1/4} + 1} \right] + 2 \operatorname{arctg} \left(1 - 15 \frac{Z_r}{L}\right)^{1/4} - 2 \operatorname{arctg} \left(1 - 15 \frac{z_0}{L}\right)^{1/4}, \quad (\text{A.21})$$

para uma condição instável ($z/L < 0$).

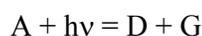
A.3 Tratamento das espécies químicas no mecanismo – Reações e espécies

Dois tipos de reações são tratadas no mecanismo, as cinéticas e as de fotólise. As reações de fotólise são reações unimoleculares, que ocorrem quando um fóton incide sobre a molécula rompendo as ligações da mesma, havendo a formação de dois ou mais produtos. As reações cinéticas são reações bimoleculares ou trimoleculares, onde a reação pode ocorrer de várias maneiras.

- 1) Decomposição térmica: ocorre quando a molécula reagente colide com uma molécula de ar, e a energia cinética da colisão fornece energia para elevar o reagente para um estado de energia (estado excitado) podendo este se decompor em dois ou mais produtos.
- 2) Isomerização: também ocorre quando a molécula reagente colide com uma molécula de ar, elevando o reagente para um estado de energia mais alto e podendo este se isomerizar, ou seja, mudar sua estrutura química, porém sem a mudança da composição ou massa molar.
- 3) Colisão: é o mais comum tipo de processo que se dá nas reações cinéticas e pode ocorrer entre dois quaisquer reagentes quimicamente ativados que colidam. Reações elementares (trimoleculares) com a colisão de três corpos são raras e consistem de pares de reações elementares bimoleculares da forma: $A + B = AB^*$ seguido por $AB^* + M = AB + M$, onde M é o terceiro corpo, provavelmente N_2 ou O_2 e AB^* sendo chamado de complexo ativado.

As equações de velocidades de reação para os diferentes processos são escritas da seguinte forma:

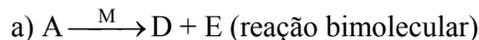
- 1) Reações de fotólise - unimoleculares:



$V = j[A]$ e a taxa de consumo de A é: $\frac{d[A]}{dt} = -j[A]$ e j é a constante de fotólise para a espécie

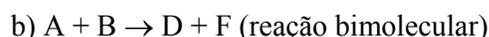
A em s^{-1} . Mais detalhes sobre esta constante serão apresentados a seguir.

2) Reações cinéticas - bimoleculares e trimoleculares

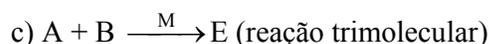


$V = k[A]$ e a taxa de consumo de A é: $\frac{d[A]}{dt} = -k_p[A]$, onde $k_p = k_s[M]$ é uma equação

de pseudo primeira ordem. O M neste caso tem a função de fornecer a energia necessária para a colisão, portanto sua concentração é invariante durante a reação, desta forma a [A] pode ser multiplicada somente pela constante de velocidade k.

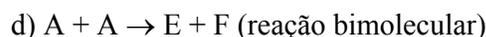


$V = k_s[A][B]$ e a taxa de consumo dos reagentes são: $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k_s[A][B]$



$V = k_s[A][B]$ e as taxas de consumo dos reagentes são: $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k_s[A][B]$,

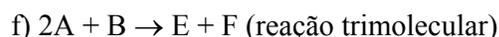
onde: $k_s = k_T[M]$ é uma equação de velocidade de pseudo segunda ordem.



$V = k_s[A]^2$ e a taxa de consumo de A é: $\frac{d[A]}{dt} = -2k_s[A]^2$



$V = k_T[A][B][C]$ e as taxas de consumo dos reagentes são:
 $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = -k_T[A][B][C]$



$V = k_T[A]^2[B]$ e as taxas de consumo dos reagentes são: $\frac{d[A]}{dt} = 2 \frac{d[B]}{dt} = -2k_T[A]^2[B]$

De forma geral, para uma reação da forma: $aA + bB = cC + dD$

a taxa de consumo de A é dada por: $\frac{d[A]}{dt} = -a \cdot k \cdot [A]^a [B]^b$

a taxa de consumo de B é dada por: $\frac{d[B]}{dt} = -b \cdot k \cdot [A]^a [B]^b$

a taxa de produção de C é dada por: $\frac{d[C]}{dt} = +c \cdot k \cdot [A]^a [B]^b$

e a taxa de produção de D é dada por: $\frac{d[D]}{dt} = +d \cdot k \cdot [A]^a [B]^b$

As constantes de velocidade de reação (k) são obtidas experimentalmente, assim com as constantes de fotólise (j). As constantes de fotólise dependem da intensidade dos fótons de energia incidente sobre a molécula, do número de espécies formadas pela incidência de fóton absorvido, da área de absorção das moléculas e conseqüentemente do número de moléculas, como a equação abaixo:

$$J(\lambda) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda, T)Y(\lambda, T)F(\lambda)d\lambda, \quad (A.22)$$

onde $\sigma_{(\lambda,T)}$ é a secção transversal de absorção e Y é a fração das moléculas de um específico produto formado por fóton de radiação absorvida em um dado comprimento de onda. Estas são propriedades da molécula em unidades de $\text{cm}^2 \text{ moléculas}^{-1}$ e $\text{moléculas fótons}^{-1}$ respectivamente e obtidas de forma experimental. O fluxo actínico (F) em unidades de fótons $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$, multiplicado pelo σ e Y e integrado sobre o intervalo de comprimento de onda de interesse resulta no j (s^{-1}) (Simpson et al., 2002; Jacobson, 1999).

No mecanismo as espécies são tratadas explicitamente ou agrupadas. A Tabela A.3 mostra a lista das espécies químicas tratadas na versão do mecanismo utilizado e suas formas de representação.

Tabela A.3: Lista das espécies químicas e suas respectivas formas de representação usado no mecanismo SAPRC99, utilizado no presente estudo.

Espécies não reativas - formadas			
CO2	Dióxido de carbono	CCO-OOH	Ácido acético
XC	Carbono inerte	CCO-OH	Elevados ácidos orgânicos
XN	Nitrogênio inerte	RCO-OOH	Ácido peroxiacético
SULF	Sulfatos (SO ₃ ou H ₂ SO ₄)	RCO-OH	Elevados peroxiácidos orgânicos
HCOOH	Ácido fórmico	INERT	Orgânicos não reativos
Espécies em estado estacionário			
O*1D2	Oxigênio atômico excitado	BZ(NO2)-O	Radicais fenoxinitro-substituídos
HO.	Radical hidroxila	HOCOO.	
TBU-O.	Radicais t-butóxi	O3P	Oxigênio atômico no estado fundamental
BZ-O.	Radicais fenóxi		
Espécies ativas			
O3	Ozônio	MGLY	Metil glioxal
NO	Monóxido de nitrogênio	BACL	Biacetil
NO2	Dióxido de nitrogênio	PHEN	Fenol
NO3	Radicais nitrato	CRES	Cresóis
N2O5	Pentóxido de dinitrogênio	BALD	Aldeídos aromáticos (ex: benzaldeído)
HNO3	Ácido nitroso	METHACRO	Metacroleína
HONO	Ácido nítrico	MVK	Metilvinilcetona
HNO4	Ácido peroxinítrico	NPHE	Nitrofenóis
HO2	Peróxido de hidrogênio	ISO-PROD	Grupo das espécies dos produtos do isopreno
H2	Hidrogênio	DCB1	Produtos da fragmentação de aromáticos reativos que não sofrem fotodecomposição

			significante a radicais
C-O2.	Radical peroximetil	DCB2	Produtos da fragmentação de aromáticos fotoreativos
RO2-R.	Operador radical peróxi representando a conversão de NO para NO ₂ com formação de HO ₂	DCB3	Produtos da fragmentação de aromáticos fotoreativos
R2O2.	Operador radical peróxi representando a conversão de NO para NO ₂ com formação de HO ₂	PBZN	Análogos ao PAN formados de aldeídos aromáticos
RO2-N.	Operador radical peróxi representando a consumo de NO com formação de nitrato	ETHE	Eteno
CCO-O2.	Radicais peroxiacetil	CH4	Metano
RCO-O2.	Peroxipropionil e radicais peroxiacil altos	ISOP	Isopreno
BZCO-O2.	Radicais peroxiacil formado de aldeídos aromáticos	NH3	amônia
MA-RCO3.	Radicais peroxiacil formado de metacroleína e outras acroleínas	NIT	Íon nitrato
CO	Monóxido de carbono	ALK1	Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem somente com OH, com kOH entre 2,5x10 ³ e 5x10 ³ ppm ⁻¹ min ⁻¹
HO2H	Radicais hidroperóxido	ALK2	Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem somente com OH, com kOH entre 5x10 ³ e 1x10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹
HCHO	Formaldeído	ALK3	Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem somente com OH, com kOH > 1x10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹
CCHO	Acetaldeído	ARO1	Aromáticos com kOH < 2x10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹
RCHO	Grupo de aldeídos C3+	ARO2	Aromáticos com kOH > 2x10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹
ACET	Acetona	OLE1	Alcenos (outros que não o eteno) com kOH < 7x10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹
MEK	Cetonas e outros produtos de aldeídos não oxigenados que reagem com o radical OH, com kOH < 5x10 ⁻¹² cm ³ molec ⁻² s ⁻¹	OLE2	Alcenos com kOH > 7x10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹
RNO3	Grupo dos nitratos orgânicos	TRP1	Terpenos
SO2	Dióxido de enxofre	C2H6	Ethano
MEOH	Metanol	C2H2	Acetileno
COOH	Metil hidroperóxido	C3H8	Propano
ROOH	Grupo de elevados hidroperóxidos orgânicos	C6H6	Benzeno
PROD2	Cetonas e outros produtos de aldeídos não oxigenados quando reagem com o radical OH, com kOH > 5x10 ⁻¹² cm ³ molec ⁻² s ⁻¹	BUTD	1,3-butadieno
PAN	Peroxiacetil nitrato	MTBE	Metil terc-butil éter
PAN2	PPN e outros elevados alquil PAN análogos	ETOH	Etanol
MA-PAN	Análogos ao PAN formados de metacroleína	UNID	Compostos não identificados
GLY	Glioxal	TOLU	Tolueno
Espécies constantes			
O ₂	Oxigênio	H ₂ O	Água
M	Ar		

Fonte: Carter (2000) e o código do modelo.

No mecanismo as espécies químicas são consideradas como: em estado estacionário, em estado dinâmico ou em concentração constante. As espécies em estado estacionário são produzidas e consumidas continuamente e a taxa de variação de suas concentrações é considerada nula. As espécies em estado dinâmico (ativas) são as que apresentam taxas de produção ou consumo e que podem variar com o tempo.

A evolução temporal da concentração de uma espécie química na atmosfera pode ser expressa como:

$$[A]^{n+1} = [A]^n + \Delta t \cdot \frac{d[A]}{dt}, \quad (\text{A.23})$$

sendo que $[A]^{n+1}$ é a concentração da espécie genérica A no tempo $n+1$, $[A]^n$ a concentração da espécie genérica A no tempo n , Δt o passo de tempo e $\frac{d[A]}{dt}$ a taxa de produção e consumo da espécie genérica A . A taxa de produção depende basicamente da concentração das espécies reagentes e da temperatura e significa um balanço entre consumo e formação.

No mecanismo as espécies mencionadas na Tabela A.3 reagem uma com as outras e as etapas de degradação podem ser resumidas da seguinte forma:

- 1) Espécies orgânicas primárias + OH, O³P, NO₃, hv e O₃ →→ radicais orgânicos + espécies orgânicas secundárias.
- 2) Espécies orgânicas secundárias + OH, O³P, NO₃, hv e O₃ →→ radicais orgânicos + CO + H₂O
- 3) Radicais orgânicos e inorgânicos + NO →→ NO₂
- 4) NO₂ →→ O₃

A.4 Parametrização da deposição na superfície

No modelo CIT também há um tratamento para a deposição seca dos gases. Essa remoção dos gases devido ao processo de deposição na superfície é obtida calculando o fluxo das espécies químicas para a superfície da região de estudo. Como descrito em McRae et al. (1982), o fluxo de remoção dos gases pela superfície é determinado primeiramente pelo cálculo da velocidade de deposição máxima (v_g máx), comum a todas as espécies químicas. Esta velocidade máxima é calculada considerando que o efeito da turbulência é bem maior que o efeito da difusão molecular e que a superfície absorve completamente todo gás que a atinge. De acordo com o gás e tipo de superfície há uma maior ou menor deposição.

A.5 Parâmetros do modelo TUV

Tabela A.4: Descrição dos parâmetros do modelo TUV.

Parâmetro	Descrição
infil	Nome do arquivo de entrada
outfil	Nome do arquivo de saída
nsrt	Número de linhas para a transferência radiativa
Lat	Latitude do local de estudo em graus decimais
Lon	Longitude do local de estudo em graus decimais
tmzone	Diferença em horas do horário universal (UT ou GMT)
Iyear	Ano da simulação
imonth	Mês da simulação
iday	Dia da simulação
zstart	Altitude em relação à superfície do mar em km
zstop	Altitude do topo da atmosfera em km
nz	Níveis verticais espaçados igualmente
wstart	O menor comprimento de onda em nm e deve ser maior que 100 nm
wstop	O maior comprimento de onda em nm e deve ser menor que 1000 nm
nwint	Número de intervalos de comprimento de onda igualmente espaçados entre o wstart e wstop. O valor -156 é para cálculo das taxas de fotólise na troposfera e estratosfera (120-730 nm); -7 é para a grade do TUV rápido e somente são calculadas taxas de fotólise para a troposfera (289,9-743,6 nm).
tstart	Hora do início da simulação
tstop	Hora final da simulação
nt	Número de passos de tempo da simulação
lzenit	Se verdadeiro(T) executa um <i>loop</i> sobre diferentes ângulos solar, se falso (F) executa um <i>loop</i> sobre diferentes tempos do dia e o ângulo zenital será calculado.
alsurf	Refletividade da superfície (albedo), assumido independente do comprimento de onda.
psurf	Pressão na superfície em mbar.
o3col	Concentração de ozônio na coluna em unidades de Dobson
so2col	Concentração de SO ₂ na coluna em unidades de Dobson (valor de <i>default</i> =0)
no2col	Concentração de NO ₂ na coluna em unidades de Dobson (valor de <i>default</i> =0)
taucl	Profundidade óptica total de nuvem
zbase	Altitude da base da nuvem em km (acima do nível do mar) e deve ser igual ou maior que o zstart
ztop	Altitude do topo da nuvem em km
tauaer	Profundidade óptica do aerossol em 550 nm. Se -999 usa valor de <i>default</i> de 0,235 para aerossol continental.
ssaer	Espalhamento pelos aerossóis – albedo simples (0 significa total absorção e 1 total espalhamento)
alpha	Coefficiente de Angstrom para o comprimento de onda (w) dependente da profundidade óptica do aerossol (tauaer), sendo que: $\tau_{aer1}/\tau_{aer2} = (w2/w1)**\alpha$.
dirsun	Fator de peso para a componente direta do sol. Deve estar entre -1 e +1
difdn	Fator de peso para radiação difusa para baixo. Deve estar entre -1 e +1

difup	Fator de peso para a radiação difusa para cima. Deve estar entre -1 e +1
zout	Altitude para saída. Para saída na superfície zout=zstart
zaird	Densidade do ar (molec. cm ⁻³), se valor negativo usa <i>default</i> de uma atmosfera padrão.
ztemp	Temperatura da saída em Kelvin. Se valor negativo usa <i>default</i> de uma atmosfera padrão.
lirrad	Aciona a saída das irradiâncias espectrais
laflux	Aciona a saída do fluxo actínio espectral
lmech	Aciona a saída padrão para uso com o NCAR <i>Master mechanism</i> .
lrates	Aciona a saída de irradiâncias em certas taxas
Isfix	Índice para uma função espectral selecionada para saída detalhada.
Nms	Número total de função espectral peso selecionada para saída
Ljvals	Aciona a saída dos coeficientes de fotólise (valores de j)
Ijfix	Índice das reações de fotólise selecionadas para saída detalhada.
Nmj	Número total de reações de fotólise selecionadas para saída
Iwfix	Índice para saída em um comprimento de onda fixo.
Itfix	Índice para saída em um tempo fixo (ou ângulo solar zenital, lzenith = <i>true</i>).
Izfix	Índice para saída em uma altitude fixa

APÊNDICE B: RESULTADOS COMPLEMENTARES

Tabela B.1: Horário e localização da ocorrência do pico de ozônio simulado no caso base para os três períodos de estudo.

dia	Horário do pico de O ₃ no CB	Local do pico em ponto de grade (x)	Local do pico em ponto de grade (y)
22 de agosto	16h	29	5
23 de agosto	16h	30	7
24 de agosto	15h	26	4
13 de março	17h	18	26
14 de março	17h	19	24
15 de março	17h	16	16
06 de setembro	17h	21	15
07 de setembro	17h	13	21
08 de setembro	17h	25	12
09 de setembro	17h	15	25
10 de setembro	17h	26	20

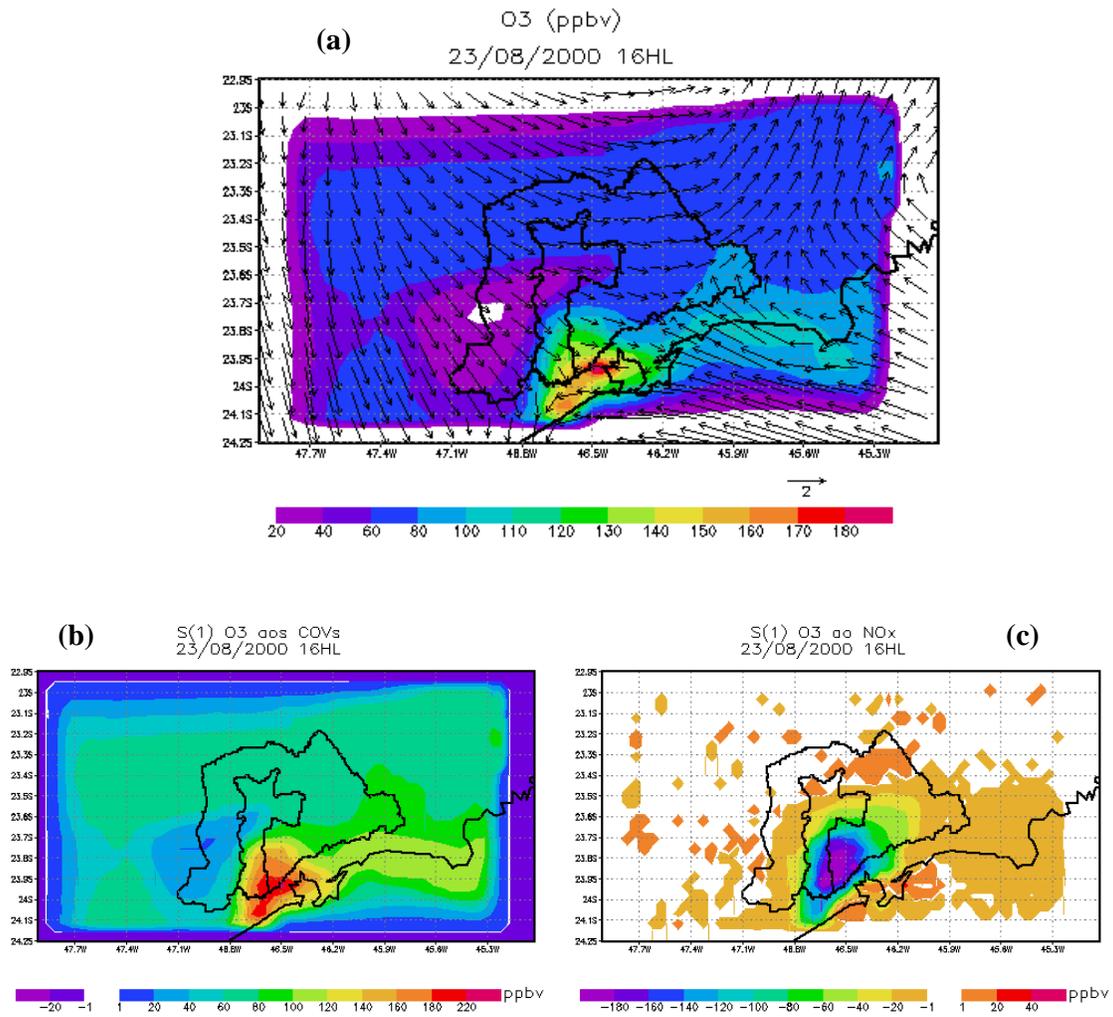


Figura B.1: Pico de concentração de ozônio em 23 de agosto de 2000 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

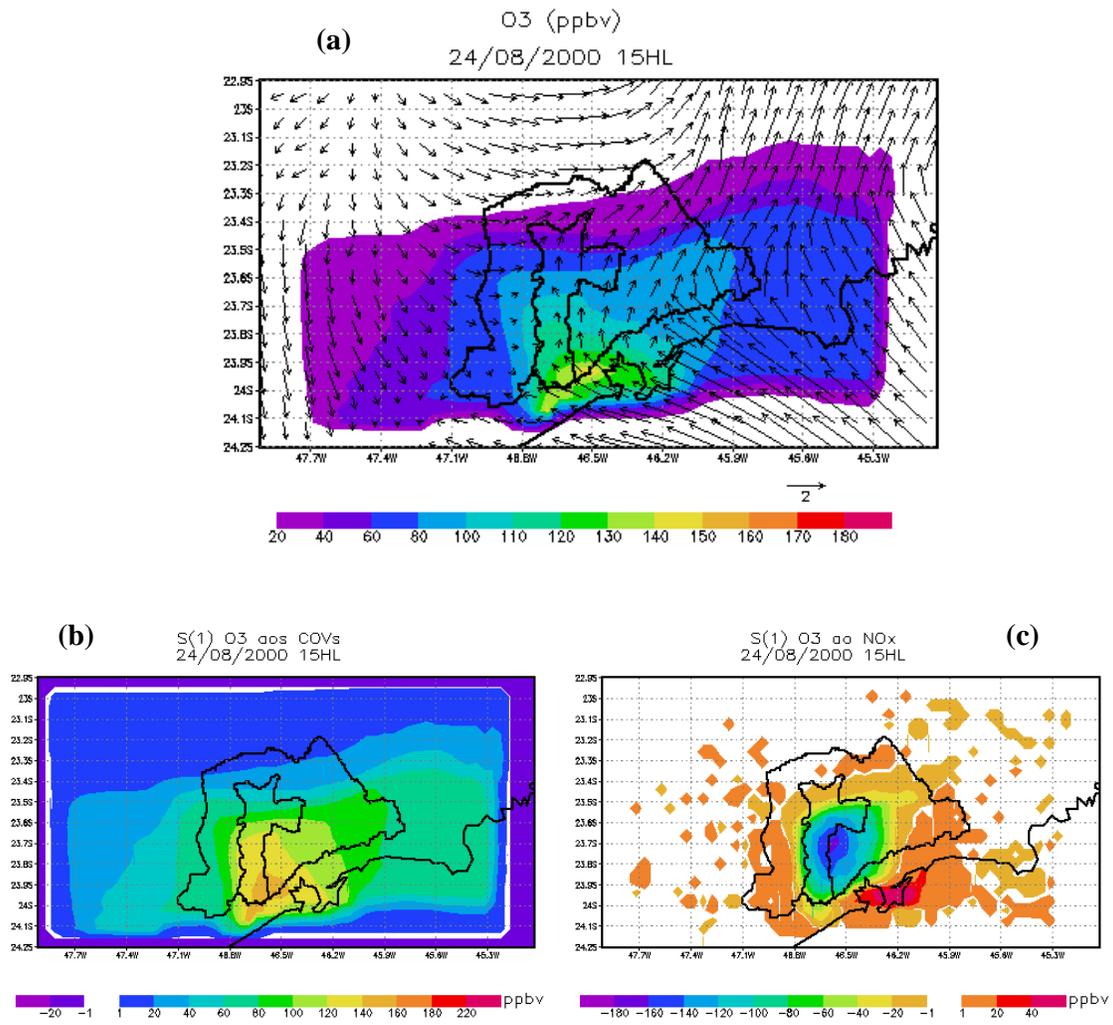


Figura B.2: Pico de concentração de ozônio em 24 de agosto de 2000 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

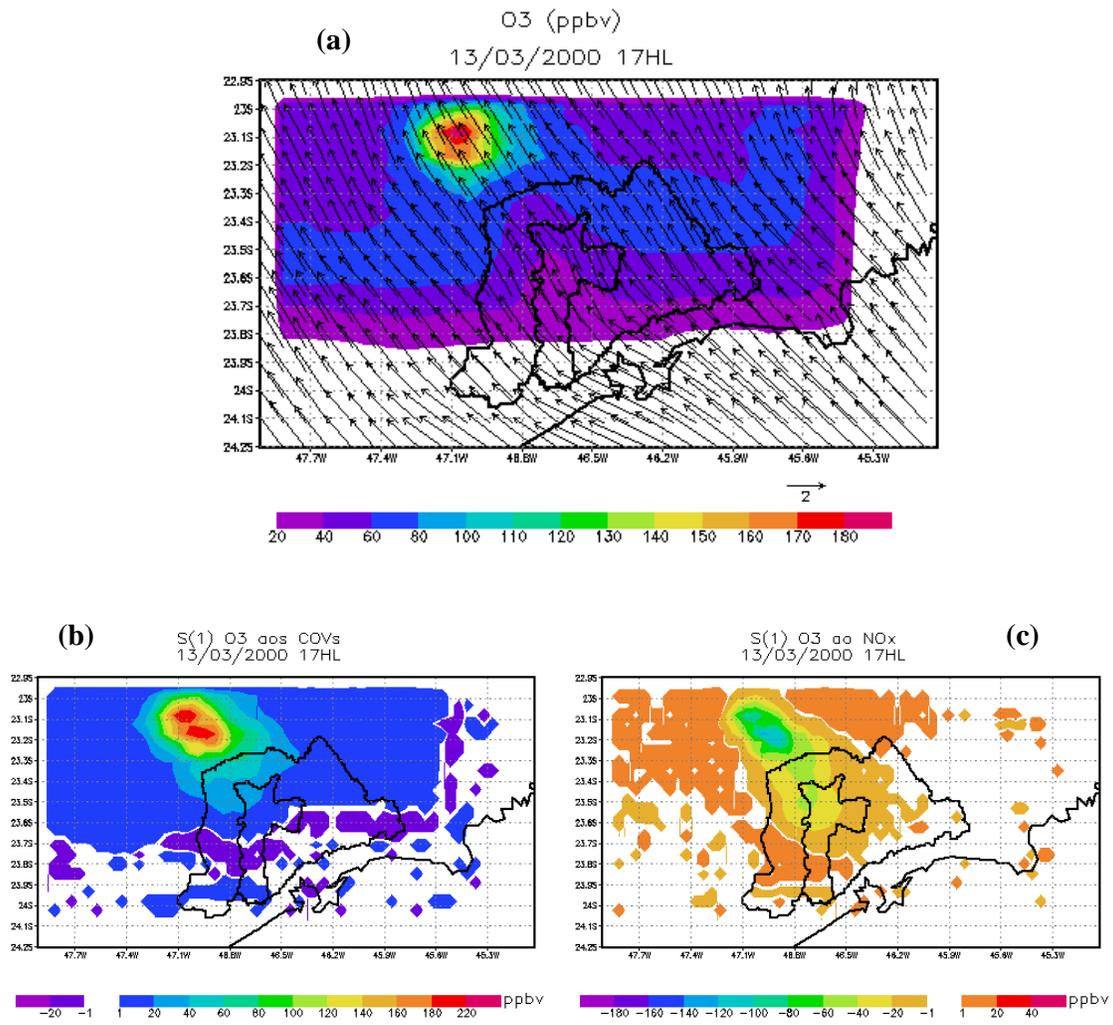


Figura B.3: Pico de concentração de ozônio em 13 de março de 2000 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

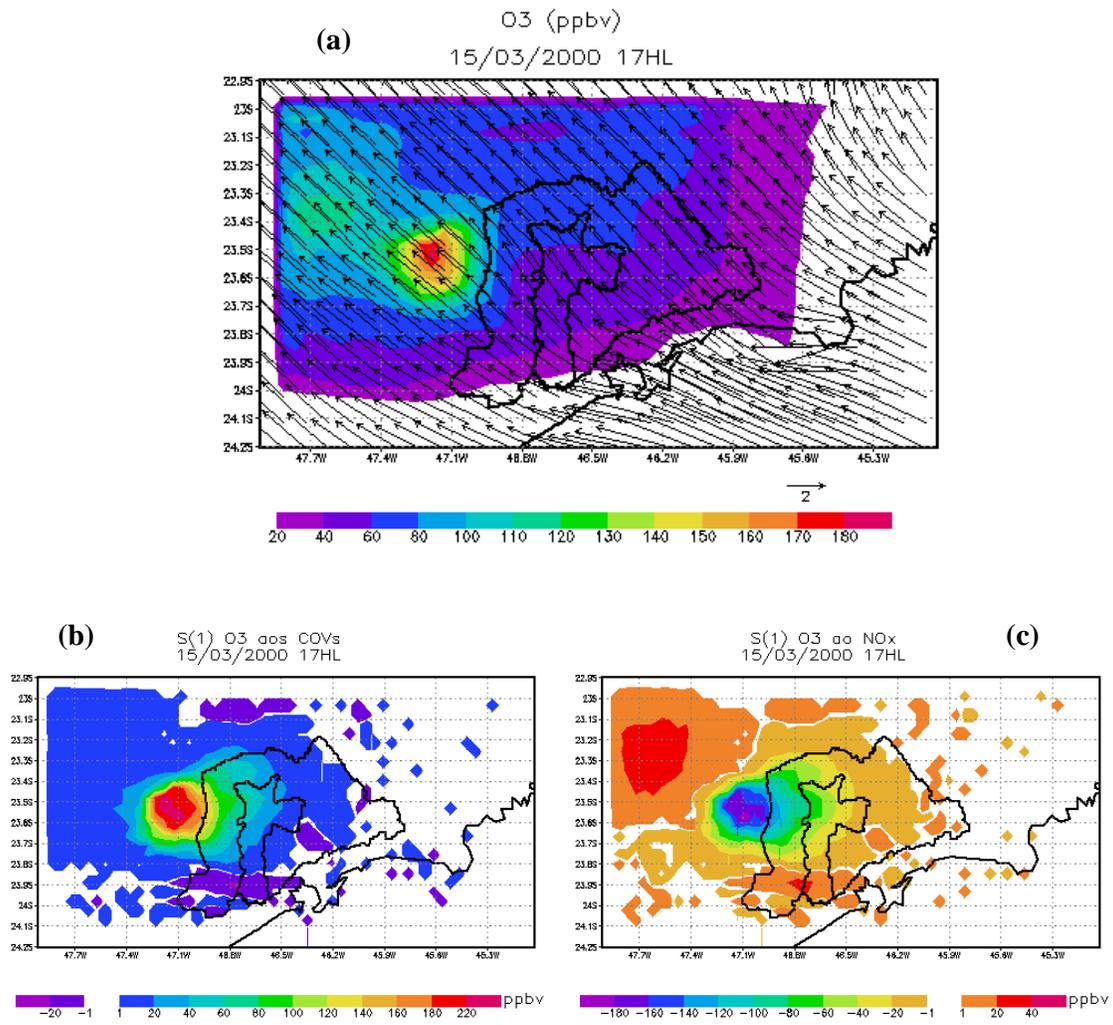


Figura B.4: Pico de concentração de ozônio em 15 de março de 2000 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

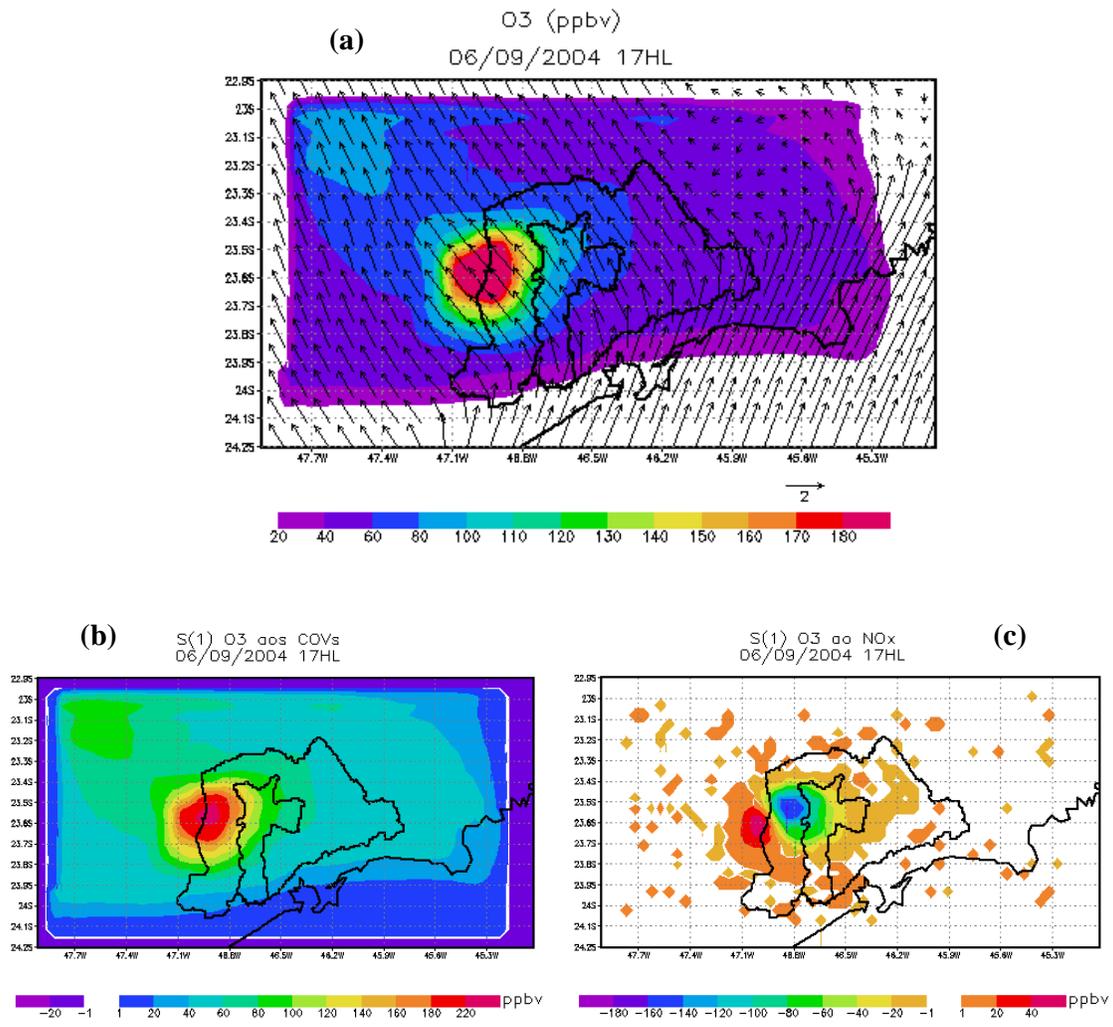


Figura B.5: Pico de concentração de ozônio em 06 de setembro de 2004 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

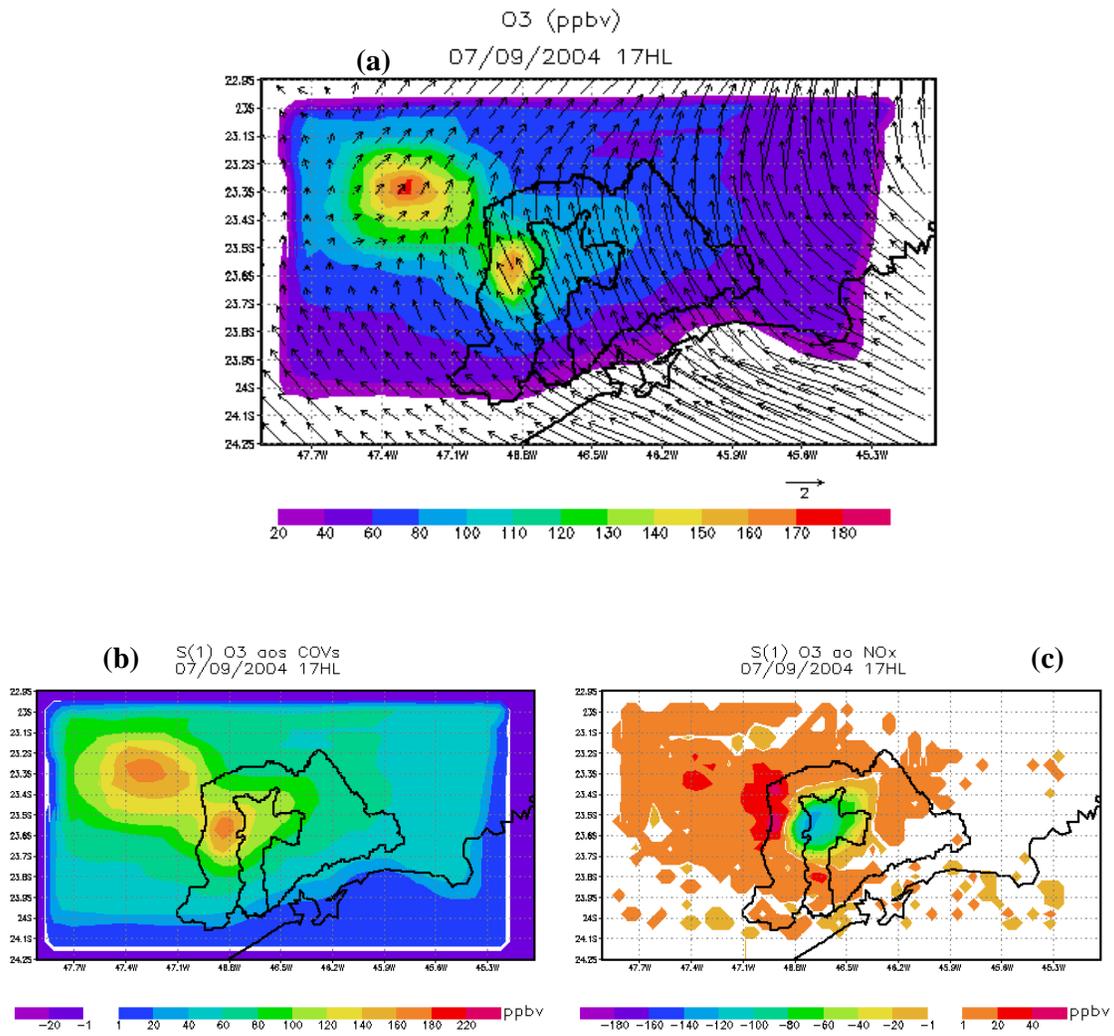


Figura B.6: Pico de concentração de ozônio em 07 de setembro de 2004 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

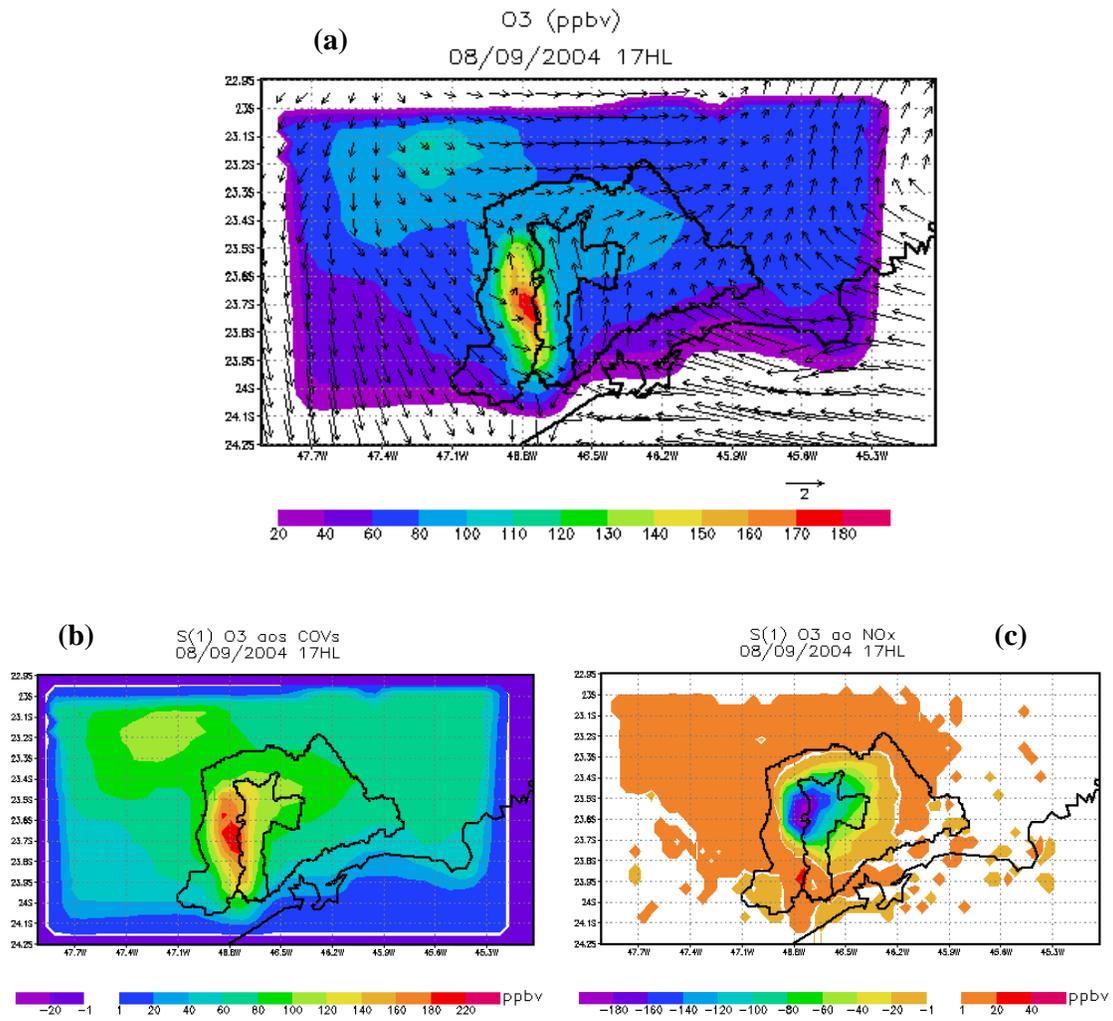


Figura B.7: Pico de concentração de ozônio em 08 de setembro de 2004 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

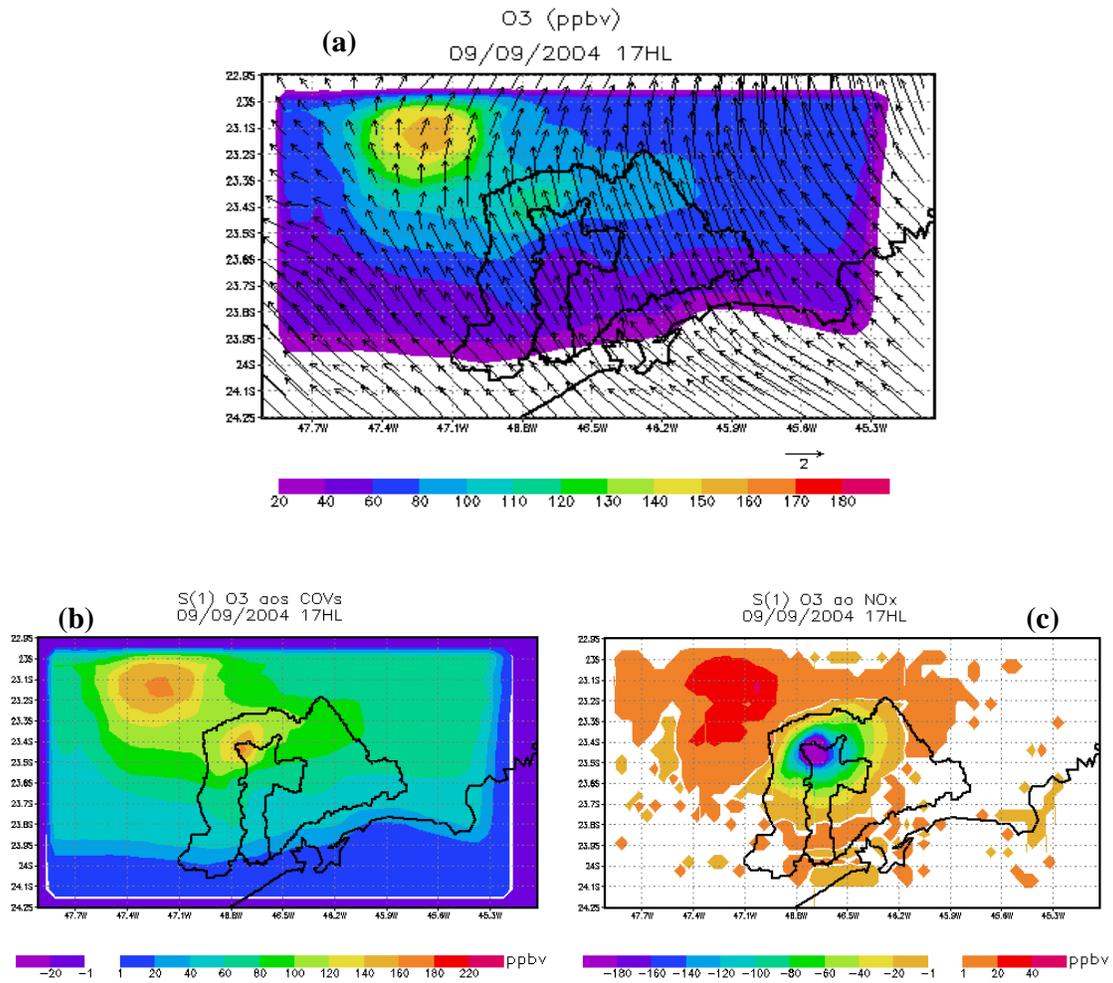


Figura B.8: Pico de concentração de ozônio em 09 de setembro de 2004 em (a) sua sensibilidade (coeficiente de primeira ordem) às emissões antropogênicas de COVs em (b) NO_x em (c) para todo o domínio.

APÊNDICE C: PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS E APRESENTAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS.

C.1: Trabalhos publicados em periódicos durante a execução desse trabalho

- Martins, L.D.**, Andrade, M.F., Freitas, E.D., Pretto, A., Gatti, L.V., Albuquerque, E.L., Tomaz, E., Guardani M.L., Martins, M. H. R. B., Junior, O.M.A., 2006: Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling through Road Tunnels in São Paulo City, Brazil. *Environmental Science & Technology* 40, 6722-6729.
- Martins, L.D.**, Vasconcellos, P.C., Carvalho, L.R.F., Andrade, M.F., 2006. Estimated Impact of Biogenic Hydrocarbon Emission on Photochemical Oxidant Formation in São Paulo during two periods of the winters of 1999-2000. *Revista Brasileira de Meteorologia* 21 (2), 190-200.
- Sánchez-Ccyollo, O.R., Ynoue, R.Y., **Martins, L.D.**, Andrade, M.F., 2006. Impacts of Ozone Precursor Limitation and Meteorological Variables on Ozone Concentration in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 40 (2), 552-562.
- Sánchez-Ccyollo, O.R., **Martins, L.D.**, Ynoue, R.Y., Andrade, M.F., 2006. The impact on Tropospheric Ozone Formation of implementing a Control Program for Mobile Emissions: Case Study in São Paulo, Brazil. *Environmental Fluids Mechanic*, submetido.
- Pelicho, A.F., **Martins, L.D.**, Nomi, S.N., Solci, M.C., 2006. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). *Atmospheric Environment* 40 (35), 6827-6835.
- Vendrasco, E.P., Freitas, E.D., Silva Dias, P.L., Longo, M.K., Freitas, S.R., **Martins, L.D.**, 2005. Efeito da Poluição por Queimada de cana-de-açúcar na Radiação solar e nos Fluxos Turbulentos na Superfície. *Ciência e Natura*, Vol. Especial-Dezembro, 143-146, ISSN 0100-8307.
- Vendrasco, E.P., **Martins, L.D.**, Freitas, E.D., Silva Dias, P.L., Longo, M.K., Freitas, S.R., 2005. Queimadas da Cana de Açúcar e Potencial Efeito na Poluição Fotoquímica por Ozônio. *Ciência e Natura*, Vol. Especial-Dezembro, 163-166, ISSN 0100-8307.
- Freitas, E.D., **Martins, L.D.**, Silva Dias, P.L., Andrade, M.F., 2005. A simple photochemical module implemented in RAMS for tropospheric ozone concentration forecast in the

Metropolitan Area of São Paulo - Brazil: coupling and validation. *Atmospheric Environment* 39, 6352-6361.

C.2: Trabalhos apresentados em reuniões científicas durante a execução desse trabalho

Martins, L.D., Andrade, M.F. Evaluation of Ozone Sensitivity in the Metropolitan Area of São Paulo. In: *Atmospheric Chemistry at the Interfaces 2006*, Cidade do Cabo, África do Sul.

Andrade, M.F., Sánchez-Ccoyllo, O.R., Ynoue, Y.R., **Martins, L.D.**, Miranda, R, Guardani, M.L., Martins, M.H.. Vehicular emission inventory based on on-road tunnel measurements for the São Paulo Metropolitan Area, Brazil. In: *Atmospheric Chemistry at the Interfaces 2006*, Cidade do Cabo, África do Sul.

Martins, L.D., Andrade, M.F. Ozone Formation Potential in the Megacity of São Paulo. In: 8th International Conference on Southern Hemisphere, 2006, Foz do Iguaçu, Brasil.

Martins, L.D., Freitas, E.D., Andrade, M.F., Silva Dias, P.L. Avaliação dos Esquemas Numéricos Explícito e Semi-implícito na Solução de um Sistema Stiff. In: XII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2004, Fortaleza-CE, Brasil.

Sánchez-Ccoyllo, O.R., Andrade, M.F., **Martins, L.D.**, Ynoue, R.Y. Modelagem Numérica da Formação de Oxidantes Fotoquímicos na Atmosfera de São Paulo: um Estudo de Caso de Março de 2000. In: XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2004, Fortaleza-CE, Brasil.

Martins, L.D., Andrade, M.F., Vasconcellos, P.C., Pretto, A., Yamazaki, A., Gatti, L.V., Albuquerque, E.L., Tomaz, E. Níveis Ambientais dos Compostos Orgânicos Volatéis na Atmosfera da Megacidade de São Paulo. In: XII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2004, Fortaleza-CE, Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albuquerque, E.L. de; Andrietta, L.C.G.; Souza, K.R.P. de; Tomaz, E. Concentration of Selected VOC in Metropolitan Region of São Paulo. In: "Air Pollution XII" (ISBN: 1-85312-722-1), 2004, edited by C. A. Brebbia, Wessex Institute of Technology - WIT Press, U. K.
- Al-Hasan, M., 2003. Effect of ethanol-unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission *Energy Conversion and Management* 44, 1547-1561.
- Andrade, M.F., Ynoue, R.Y., Harley, R., Miguel, A.H., 2004: Air quality model simulating photochemical formation of pollutants: the São Paulo Metropolitan Area, Brazil. *International Journal Environmental Pollution* 22, 460-475.
- Andrade, M.F., Sánchez-Ccoyllo, O.R., Miranda, R.M., 2004. Air Pollution Evaluation Based on Energy and Emissions Inventory Reference and Alternative Scenarios (2000-2020). Integrated Environmental Strategies Project for Metropolitan Area of São Paulo (MASP), Brazil.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.
- Azevedo, T. R., 2003. O ritmo da atividade urbana e a concentração de ozônio na camada mistura na Região Metropolitana de São Paulo e seus arredores. In: X Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada, Rio de Janeiro. Temas e debates da geografia física na contemporaneidade. Rio de Janeiro: UFRJ, v. 1 [http://www.geografia.ufflch.usp.br/inferior/laboratorios/lcb/az/TA023.pdf].
- Bates, D.V., 2005. Ambient Ozone and Mortality. *Epidemiology* 16 (4), 427-429.
- Bell, M.L., Davis, D.L., Gouveia, N., Borja-Aburto, V.H., Cifuentes, L.A., 2006. The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. *Environmental Research* 100, 431-440.
- Bergin, M.S., Russel, A.G., Milford, J.B., 1995 Quantification of Individual VOC Reactivity Using a Chemically Detailed, Three-Dimensional Photochemical Model. *Environmental Science & Technology* 29, 3029-3037.
- Bergin, M.S., Russell, A.G., Milford, J.B., 1998. Effects of chemical mechanism uncertainties on the reactivity quantification of volatile organic compounds using a three-dimensional air quality model. *Environmental Science & Technology* 32, 694-703.

- Borges, A.S., 2003. Impacto do refinamento da grade horizontal do modelo fotoquímico CIT nas estimativas de concentrações de poluentes atmosféricos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.
- Braga, A.L., Saldiva, P.H., Pereira, L.A., Menezes, J.J., Conceição, G.M., Lin, C.A., Zanobetti, A., Schwartz, J., Dockery, D.W., 2001. Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in São Paulo, Brazil. *Pediatric Pulmonology* 31, 106–113.
- Brasseur, G.P., Prinn, R.G., Pszenny, A.A.P. 2003. *Atmospheric Chemistry in a Changing World*. The IGBP series, Springer, Alemanha.
- Businger, J.A., Wyngaard, J. C., Izumi, Y., Bradley, E. F., 1971. Flux-Profile Relationship in the Atmospheric Surface Layer. *Journal Atmospheric Science* 28, 181-189.
- Campos, I.C.B., Pimentel, A.S., Corrêa, S.M., Arbilla, G., 1999. Simulation of air pollution from mobile source emissions in the city of Rio de Janeiro. *Journal Brazillian Chemistry Society* 10 (3), 203-208.
- Carter, W.P.L., Atkinson, R., 1989. Computer Modeling Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity. *Environmental Science & Technology* 23, 864-880.
- Carter, W.P.L., 1994. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. *Journal of the Air & Waste Management Association* 44, 881- 899.
- Carter, W.P.L., 1998. Updated Maximum Incremental Reactivity Scale for Regulatory Applications. Preliminary Report to California Air Resources Board. Contract No. 95-308.
- Carter, W. P. L., 2000. Documentation of the saprc-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment volume 1 of 2 documentation text Final Report to California Air Resources Board. Air Pollution Research Center and College of Engineering Center for Environmental Research and Technology University of California, Riverside (Contract 92-329 and Contract 95-308 9252100-AP-RT17-001-FR) <http://helium.ucr.edu/~carter/reactdat.htm>
- Carter, W.P.L., 2003. VOC reactivity data as of 2 May 2003. <ftp.cert.ucr.edu/pub/carter/SAPRC99/r02tab.xls>. Acessado em Junho de 2006.
- CETESB, 1996. Comportamento Sazonal da Poluição do Ar em São Paulo – Análise de 14 anos de Dados da RMSP e Cubatão 1981 a 1994.
- CETESB, 2000. Elaborado por: Lacava, C.I.V., Maturamoto, C.A. e Lopes, C.F.F. Estudo do comportamento do ozônio na Região Metropolitana de São Paulo. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>

- CETESB, 2001. Relatório de qualidade do ar do Estado de São Paulo 2000. Série Relatórios/CETESB, São Paulo, 120p. (ISSN 0103-4103).
- CETESB, 2004. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2003. Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 137p. (ISSN 0103-4103).
- CETESB, 2005. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2004. Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 143p. (ISSN 0103-4103).
- CETESB, 2006. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2005. Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 140p. (ISSN 0103-4103).
- Chang, C.C., Chen, T.Y., Lin, C.Y., Yuan, C.S., Liu, S.C., 2005. Effects of reactive hydrocarbons on ozone formation in southern Taiwan. *Atmospheric Environment* 39, 2867-2878.
- Chen, C., Cotton, W.R., 1983. A one-dimensional simulation of the strato-cumulus-capped mixed layer. *Boundary Layer Meteorology* 25, 289-321.
- Chinkin, L.R., Coe, D.L., Funk, T.H., Hafner, H.R., Roberts, P.T., Ryan, P.A., Lawson, D.R., 2003. Weekday versus Weekend Activity Patterns for Ozone Precursor Emissions in California's South Coast Air Basin. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, 829-843.
- Chou, C.C.K., Liu, S.C., Lin, C.Y., Shiu, C.J., Chang, K.H., 2006. The trend of surface ozone in Taipei, Taiwan, and its causes: Implications for ozone control strategies. *Atmospheric Environment* 40, 3898-3908.
- Climanálise 2000. Boletim de monitoramento e análise climática, v.15 n°. 03 e 08 [<http://www.cptec.inpe.br/products/climanalise/capa1.html>].
- Climanálise 2004. Boletim de monitoramento e análise climática, v.19 n°. 09 [<http://www.cptec.inpe.br/products/climanalise/0904/index.html>].
- Cohan, D.S., Hakami, A., Hu, Y., Russel, A.G., 2005: Nonlinear Response of Ozone to Emissions: Source Apportionment and Sensitivity Analysis. *Environmental Science & Technology* 39, 6739-6748.
- Colberg, C.A.; Tona, B.; Catone, G.; Sangiorgio, C.; Stahel, W.A.; Sturm, P.; Staehelin, J., 2005. Statistical analysis of the vehicle pollutant emissions derived from several European road tunnel studies. *Atmospheric Environment* 39, 2499-2511.
- Colón, M., Pleil, J.D., Hartlage, T.A., Guardani, M.L., Martins, M.H., 2001. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 35, 4017-4031.

- Cotton, W.R., R.A. Pielke, S., Walko, R.L., Liston, G.E., Tremback, Jiang, H.C., R.L., McAnelly, J.Y., Harrington, M.E., Nicholls, G.G., Carrio, and McFadden, J.P., 2003. RAMS 2001: Current status and future directions. *Meteorology and Atmospheric Physics* 82, 5-29.
- Couach, O., Kirchner, F., Jimenez, R., Balin, I., Perego, S., Bergh, H.van den., 2004. A development of ozone abatement strategies for the Grenoble area using modeling and indicators. *Atmospheric Environment* 38, 1425-1436.
- Dauzacher, E.R., Palombo, F., 2003. Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira. *Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro*, 46 (3/4): 256 – 269.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., 1996. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. *Atmospheric Environment* 30, 181-199.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Pilling, M.J., Passant, N.R., 2005. Multi-day ozone formation for alkenes and carbonyls investigated with a master chemical mechanism under European conditions. *Atmospheric Environment* 39, 627-635.
- Dunker, A.M., 1984. The decoupled direct method for calculating sensitivity coefficients in chemical kinetics. *Journal Chemical and Physics* 81, 2385-2393.
- EEA, 2006. Air pollution by ozone in Europe in summer 2005. Overview of exceedances of EC ozone threshold values for April–September 2005. EEA Technical report No 3/2006 [<http://www.eea.europa.eu>].
- Elbir, T., 2003. Comparison of model predictions with the data of an urban air quality monitoring network in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 37, 2149-2157.
- EPA, 2005. Evaluating Ozone Control Programs in the Eastern United States: Focus on the NOx Budget Trading Program, 2004 [www.epa.gov/airtrends].
- EPA, 1989. User's Manual for OZIPM-4 (Ozone Isopleth Plotting With Optional Mechanisms) - Volume 1, EPA-450/4-89-009a, July 1989 [<http://www.epa.gov/scram001/tt22.htm#uam>].
- Fernandez, L., Keller, A.A., 2000. Cost–benefit analysis of methyl tert-butyl ether and alternative gasoline formulations. *Environmental Science & Policy* 3, 173–188.
- Freitas, S. R., 1999. Modelagem numérica do transporte e das emissões de gases e aerossóis de queimadas no cerrado e floresta tropical da América do Sul. Tese de doutoramento, Instituto de Física da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.
- Freitas, E. D., 2003. Circulações Locais em São Paulo e sua Influência sobre a Dispersão de Poluentes. Tese de doutoramento, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de

- Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.
- Freitas, E.D., Martins, L.D., Silva Dias, P.L., Andrade, M.F., 2005. A simple photochemical module implemented in RAMS for tropospheric ozone concentration forecast in the Metropolitan Area of São Paulo - Brazil: coupling and validation. *Atmospheric Environment* 39, 6352-6361.
- Freitas, E. D., Rozoff, C., Cotton, W. R., Silva Dias, P. L., 2006. Interactions of urban heat island and sea breeze circulations during winter over the Metropolitan Area of São Paulo – Brazil. *Boundary-Layer Meteorology*. *In Press*.
- Gabusi, V., Volta, M., 2005. Seasonal modelling assessment of ozone sensitivity to precursors in northern Italy. *Atmospheric Environment* 39, 2795-2804.
- Gear, C.W., 1971. DIFSUB for Solution of Ordinary Differential Equations. *Communication of ACM* 14 (3), 185-190.
- Golder, D., 1972. Relations Among Stability Parameters in the Surface Layer. *Boundary-Layer Meteorology* 3, 47-58.
- Goodin, W., McRae, G., Seinfeld, J., 1979. A Comparison of Interpolation Methods for Sparse Data: Application to Wind and Concentration Fields. *Journal of Applied Meteorology* 18 (6), 761-771.
- Grell, G. A., 1993: Prognostic evaluation of assumptions used by cumulus parameterizations. *Monthly Weather Review* 121, 764-787.
- Grennfelt, P. 2004. New Directions: Recent research findings may change ozone control policies. *Atmospheric Environment* 38, 2215-2216.
- Grosjean, E., Rasmussen, R.A., Grosjean, D., 1998. Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment* 32 (20), 3371-3379.
- Grosjean, D., Grosjean, E., Moreira, L.F.R., 2002. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Science & Technology* 36 (7), 1389-1395.
- Guardani, R., Aguiar, J.L., Nascimento, C.A.O., Lacava, C.I.V., Yanagi, Y., 2003. Ground-level ozone mapping in large urban areas using multivariate statistical analysis: application to the São Paulo Metropolitan Area. *Journal of the Air and Waste Management Association* 53, 553-559.
- Guardani, R., Nascimento, C.A.O., 2004. Neural network-based study for predicting ground-level ozone concentration in large urban areas, applied to the Sao Paulo metropolitan area. *International Journal of Environment and Pollution* 22 (4), 441-459.

- Guardani, R., Nascimento, C.A.O. Guardani, M.L.G., Martins, M.H.R.B., Romano, J., 1999. Study of Atmospheric Ozone Formation by means of a Neural Network – based model. *Journal of the Air & Waste Management Association* 49, 316-323.
- Guicherit, R., Roemer, M., 2000. Tropospheric ozone trends. *Chemosphere – Global Change Science* 2, 167-183.
- Haagen-Smit, A.J., Fox, M., 1956. Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. *Industrial Engineering Chemical* 48, 1484-1487.
- Hakami, A., Harley, R.A., Milford, J.B., Odman, M.T., Russell, A.G., 2004a. Regional, three-dimensional assessment of the ozone formation potential of organic compounds. *Atmospheric Environment* 38, 121-134.
- Hakami, A., Bergin, M.S., Russell, A.G., 2004b. Ozone formation potential of organic compounds in the eastern United States: a comparison of episodes, inventories, and domains. *Environmental Science & Technology* 38, 6748-6759.
- Harley, R.A., Russell, A.G., McRae, G.J., Cass, G.R., and Seinfeld, J.H., 1993. Photochemical modeling of the Southern California Air Quality Study. *Environmental Science & Technology* 27, 378-388.
- Harley, R.A., Couter-Burke, S.C., Yeung, T. S., 2000. Relating Liquid Fuel and Headspace Vapor Composition for California Reformulated Gasoline Samples Containing Ethanol. *Environmental Science & Technology* 34, 4088-4094.
- Hsieh, C., Chang, K., Kao, Y., 1999. Estimating the ozone formation potential of volatile aromatic compounds in vehicle tunnels. *Chemosphere* 39, 1433-1444.
- Hsieh, W., Chen, R., Wu, T., Lin, T., 2002. Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels. *Atmospheric Environment* 36, 403-410.
- Hsu, Y., Tsai, J., Chen, H., Lin, W., 2001. Tunnel study of on-road vehicle emissions and the photochemical potential in Taiwan. *Chemosphere* 42, 227-234.
- Hwa, M., Hsieh, C., Wu, T., Chang, L.W., 2002. Real-world vehicle emissions and VOCs profile in the Taipei tunnel located at Taiwan Taipei area. *Atmospheric Environment* 36, 1993-2002.
- IPCC, 2001. In *Climate change 2001: The Scientific basis*, ed. T. J. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, pp. 289-348. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001: Third assessment report of the IPCC (http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/160.htm).
- IPEA, 1998. *Redução das deseconomias urbanas com a melhoria do transporte público – Relatório Síntese*. Protran Engenharia S/C LTDA.

- Jacobi, P., Segura, D.B., Kjellén, M., 1999. Governmental responses to air pollution: summary of a study of the implementation of rodízio in São Paulo. *Environment and Urbanization* 11 (1), 79-88.
- Jacobson, M.Z., 1999. *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. Cambridge University Press, New York, NY.
- Jenkin, M.E., Hayman, G.D., 1999. Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. *Atmospheric Environment* 33, 1275-1293.
- Jenkin, M.E., Clemitshaw, K.C., 2000. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* 34, 2499-2527.
- Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Wagner, V., Pilling, M.J., 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 181-193.
- Khan, M., Yang, Y.J., Russell, A.G., 1999. Photochemical reactivities of common solvents: comparison between urban and regional domains. *Atmospheric Environment* 33, 1085-1092.
- Kirchstetter, T.W., Singer, B.C., Harley, R.A., Kendall, G.R., Chan, W., 1999. Impact of Oxygenated Gasoline Use on California Light-Duty Vehicle Emissions. *Environmental Science & Technology* 30, 661-670.
- Kley, D., Kleinmann, M., Sanderman, H., Krupa, S., 1999. Photochemical oxidants: state of the science. *Environmental Pollution* 100, 19-42.
- Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., Vesely, V., 2004. Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment* 38, 657-673.
- Landmann, M.C., 2004. Estimativa das Emissões de Poluentes de Automóveis na RMSP Considerando as Rotas de Tráfego. II Encontro da ANPPAS, São Paulo, Brasil [<http://www.anppas.org.br/encontro/segundo/Papers/papers.html> – 22/06/05].
- Leong, S.T., Muttamara, S., Laortanakul, P., 2002. Applicability of gasoline containing ethanol as Thailand's alternative fuel to curb toxic VOC pollutants from automobile emission. *Atmospheric Environment* 36, 3495-3503.
- Lin, C.A., Martins, M.A., Farhat, S.C.L., Pope III, C.A., Conceição, G.M.S., Anastácio, V.M., Hatanaka, M., Andrade, W.C., Hamaue, W.R., Bohm, G.M., Saldiva, P.H.N., 1999. Air

- pollution and respiratory illness of children in São Paulo, Brazil. *Paediatric & Perinatal Epidemiology* 13, 475–488.
- Lin, C-Y.C., Jacob, D.J., Fiore, A.M., 2001. Trends in exceedances of the ozone air quality standard in the continental United States, 1980-1998. *Atmospheric Environment* 35, 3217-3228.
- Marr, L.C., Harley, R.A., 2002. Spectral analysis of weekday–weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide, and non-methane hydrocarbon time series in California. *Atmospheric Environment* 36, 2327-2335.
- Martien, P.T., Harley, R.A., Milford, J.B., Russell, A.G., 2003. Evaluation of incremental reactivity and its uncertainty in southern California. *Environmental Science & Technology* 37, 1598-1608.
- Martins, L.C., Latorre Mdo, R., Saldiva, P.H., Braga, A.L., 2002. Air pollution and emergency room visits due to chronic lower respiratory diseases in the elderly: an ecological time-series study in São Paulo, Brazil. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 44, 622–627.
- Martins, L.D., 2002. Estimativas do Impacto das Emissões de Hidrocarbonetos pela Vegetação na Formação de Oxidantes Fotoquímicos em São Paulo. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.
- Martins, L.D., Andrade, M.F., Freitas, E.D., Pretto, A., Gatti, L.V., Albuquerque, E.L, Tomaz, E., Guardani M.L., Martins, M. H. R. B., Junior, O.M.A., 2006. Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling through Road Tunnels in São Paulo City, Brazil. *Environmental Science & Technology* 40, 6722-6729.
- McGaughey, G.R., Desai, N.R., Allen, D.T., Seila, R.L., Lonneman, W.A., Fraser, M.P., Harley, R.A., Pollack, A.K., Ivy, J.M., Price, J.H., 2004. Analysis of motor vehicle emissions in a Houston tunnel during the Texas Air Quality Study 2000. *Atmospheric Environment* 38, 3363-3372.
- McRae, G.J., 1980. A simple procedure for calculating atmospheric water vapour concentration. *Journal. Air Pollution Control Assessment* 30, 394-395.
- McRae, G.J., Goodin, W., Seinfeld J.H., 1982. Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution- I. Model formulation. *Atmospheric Environment* 16 (4), 679-696.
- McRae, G.J.; Russell, A.G.; Harley, R.A. CIT Photochemical airshed model – data preparation manual, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA and California 143

- Institute of Technology, Pasadena, CA. Final report to the Coordinating Research Council under contract SCAQS-8, 1992.
- Mendoza-Domingues, A., Russel, A.G. 2001. Estimation of emission adjustments from the application of four-dimensional data assimilation to photochemical air quality modeling. *Atmospheric Environment* 35, 2879-2894.
- Miranda, R.M., Andrade, M.F., Fattori, A.P., 2005. Preliminary studies of the effect of aerosols on nitrogen dioxide photolysis rates in the city of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Research* 75, 135-148.
- Montero, L.; Vasconcellos, P.C.; Souza, S.R.; Pires, M.A.F.; Sánchez-Ccoyllo, O.R.; Andrade, M.F.; Carvalho, L.R.F., 2001. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo city, Brasil. *Environmental Science & Technology* 35, 3071-3081.
- Muramoto, C.A., Lopes, C.F.F., Lacava, C.I.V., 2003. Study of Tropospheric Ozone in São Paulo Metropolitan Region. A&WMA's 96th Annual Conference & Exhibition "Energy, Economic and Global Challenges, San Diego/EUA.
- Murgel, E.M., 1990. Veículos Automotores: o proálcool e a qualidade do ar. Confederação Nacional da Indústria, Rio de Janeiro.
- Na, K., Kim, Y.P., Moon, K.C., 2002. Seasonal variation of the C₂-C₉ hydrocarbons concentrations and compositions emitted from motor vehicles in a Seoul tunnel. *Atmospheric Environment* 36, 1969-1978.
- Nadim, F., Zack, P., Hoag, G.E., Liu, S., 2001. United States experience with gasoline additives. *Energy Policy* 29, 1-5.
- Niven, R.K., 2005. Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9, 535-555.
- Parrish, D.D., 2006. Critical evaluation of US on-road vehicle emission inventories. *Atmospheric Environment* 40, 2288-2300.
- Pielke, R.A., Cotton, W.R., Walko, R.L., Tremback, C.J., Lyons, W.A., Grasso, L.D., Nicholls, M.E., Moran, M.D., Wesley, D.A., Lee, T.J., Copeland, J.H., 1992. A comprehensive meteorological modeling system—RAMS. *Meteorology and Atmospheric Physics* 49 (1-4), 69-91.
- Pielke, R.A., 2002. Mesoscale meteorological modeling. Second Edition. International Geophysics Series, vol 78. Academic Press.
- Pierson, W.R.; Gertler, A.W.; Robinson, N.F.; Sagebiel, J.C.; Zielinska, B.; Bishop, G.A.; Stedman, D.H.; Zweidinger, R.B.; Ray, W.D., 1996. Real-World Automotive Emissions –

- Summary of Studies in the Fort McHenry and Tuscarora Mountain Tunnels. *Atmospheric Environment* 30, 2233-2256.
- Pisani, S.O., Bruns, R.E., Vasconcellos, P.C., Carvalho, L.R.F., 2003. Artifact evidence in carbonyl compound sampling using the enclosure technique with cuvette system. *Journal Environment Monitorament* 5, 795-801.
- Pretto, A., 2005. O estudo do comportamento dos gases-traço O₃, NO_x, CO, SO₂ e de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo. Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. São Paulo, SP.
- Russell, A.G., McCue, K.F., Cass, G.R., 1988. Mathematical Modeling of the Formation of Nitrogen-Containing Air Pollutants. 1. Evaluation of an Eulerian Photochemical Model. *Environment Science & Technology* 22 (3), 263-271.
- Russell, A., Milford, J., Bergin, M.S., McBride, S., McNair, L., Yang, Y., Stockwell, W.R., Croes, B., 1995. Urban Ozone Control and Atmospheric Reactivity of Organic Gases. *Science* 269, 491-495.
- Sadanaga, Y., Matsumoto, J., Kajii, Y., 2003. Photochemical reactions in the urban air: Recent understandings of radical chemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4, 85-104.
- Saldiva, P.H.N., Lichtenfels, A.J.C.F., Paiva, P.S.O., Barone, I.A., Martins, M.A., Massad, E., Pereira, J.C.R., Xavier, V.P., Singer, J.M., Bohm, G.M., 1994. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminary report. *Environmental Research* 65, 218-225.
- Saldiva, P.H.N., Pope III, C.A., Schwartz, J., Dockery, D.W., Lichtenfels, A.J., Salge, J.M., Barone, I., Bohm, G.M., 1995. Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in São Paulo, Brazil. *Archives of Environmental Health* 50, 159-163.
- Sánchez-Ccoyllo, O.R., Andrade, M.F., 2002. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. *Environmental Pollution* 116, 257-263.
- Sánchez-Ccoyllo, O.R., Ynoue, R.Y, Martins, L.D., Andrade, M.F., 2006a. Impacts of Ozone Precursor Limitation and Meteorological Variables on Ozone Concentration in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 40 (2), 552-562.
- Sánchez-Ccoyllo, O.R., Silva Dias, P.L., Andrade, M.F., Freitas, S.R., 2006b. Determination of O₃-, CO- and PM₁₀-transport in the metropolitan area of São Paulo, Brazil through synoptic-scale analysis of back trajectories. *Meteorology and Atmospheric Physics* 92, 83-93.

- Sánchez-Ccoylo, O.R., Martins, L.D., Ynoue, R.Y., Andrade, M.F., 2006c. The impact on tropospheric ozone formation of implementing a control program for mobile emissions: case study in Sao Paulo, Brazil. *Environment Fluids Mechanics*. Submetido.
- Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent, R.G., Pilling, M.J., 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 161-180
- Seinfeld, H. J. e Pandis, N. S., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Jonh Wiley & Sons, Inc., New York.
- Siegl, W.O., Hammerle, R.H., Herrmann, H.M., Wenclawiak, B.W., Luers-Jongen, B., 1999. Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle. *Atmospheric Environment* 33, 797-805.
- Sillman, S. 1999. The relation between O₃, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment* 33, 1821-1845.
- Sillman, S. 2001. Comment on “The impact of an 8h ozone air quality standard on ROG and NO_x controls in Southern California”, by Chock et al. *Atmospheric Environment* 35, 3367-3369.
- Silva Dias, M.A.F., Machado, A.J., 1997. The role of local circulations in summertime convective development and nocturnal fog in São Paulo, Brazil. *Boundary-Layer Meteorology* 82, 135-157.
- Silva Junior, R.S., Oliveira, M.G.L., Andrade, M.F., 2006. Proceedings of 8 ICSHMO, Foz do Iguaçu, Brasil, 167-173
- Simpson, W.R., King, M.D., Beine, H.J., Honrath, R.E, Peterson, M.C., 2002. Atmospheric photolysis rate coefficients during the Polar Sunrise Experiment ALERT2000. *Atmospheric Environment* 36, 2471-2480.
- Song, C., Zhang, W., Pei, Y., Fan, G., Xu, G., 2006. Comparative effects of MTBE and ethanol additions into gasoline on exhaust emissions. *Atmospheric Environment* 40, 1957-1970.
- Souza, S.R., Vasconcellos, P.C., Mantovani, W., Carvalho, L.R.F., 2002. Emissão por folhas de *Ficus benjamina* L. (*Moraceae*) de compostos orgânicos voláteis oxigenados. *Revista Brasil Botânica* 25 (4), 413-418.
- Stemmler, K.; Bugmann, S.; Buchmann, B.; Reimann, S.; Staehelin, J., 2005. Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: results from a highway tunnel study. *Atmospheric Environment* 39, 1009-1018.

- Stull, R.B., 1988. A introduction to Boundary Layer Meteorology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Szwarcfiter, L., Mendes, F.E., La Rovere, E.L., 2005. Enhancing the effects of the Brazilian program to reduce atmospheric pollutant emissions from vehicles. *Transportation Research Part D* 10, 153-160.
- Tao, Z., Larson, S.M., Willians, A., Caughey, M., Wuebbles, D.J., 2004. Sensitivity of regional ozone concentrations to temporal distribution of emissions. *Atmospheric Environment* 38, 6279-6285.
- Taylor, G.E.Jr. 2001. Risk Assessment of Tropospheric Ozone: Human Health, Natural Resources, and Ecology. *Human and Ecological Risk Assessment*: 7, (5) 1183-1193.
- Tonnesen G.S., 1999. Effects of uncertainty in the reactions of the hydroxyl radical with nitrogen dioxide on modelo-simulated ozone control strategies. *Atmospheric Environment* 33, 1587-1598.
- Walko, R.L., Tremback, C.J., 2000. Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) version 4.3/4.4 – Model Input Namelist Parameters.
- Walko, R.L., Tremback, C.J., 2002. Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) version 5.0 – Model Input Namelist Parameters.
- Wang, L., Milford, J.B., Carter W.P.L., 2000. Reactivity estimates for aromatic compounds. Part 2. Uncertainty in incremental reactivities. *Atmospheric Environment* 34, 4349-4360.
- Vasconcellos, P.C., Carvalho, L.R. F., Pool, C.S., 2005. Volatile Organic Compounds Inside Urban Tunnels of São Paulo City, Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society* 16 (6A), 1210-1216.
- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment* 38, 3431-3442.
- Vivanco, M.G., Andrade, M.F., 2006. Validation of the emission inventory in the Sao Paulo Metropolitan Area of Brazil, based on ambient concentrations ratios of CO, NMOG and NO_x and on a photochemical model. *Atmospheric Environment* 40, 1189-1198.
- Yamaji, K., Ohara, T., Uno, I., Tanimoto, H., kurokawa, J.I., Akimoto, H., 2006. Analysis of the seasonal variation of ozone in the boundary layer inn East Asia using the Community Multi-scale Air Quality model: GAT controls surface ozone levels over Japan? *Atmospheric Environment* 40, 1856-1868.
- Yang, Y., Stockwell, W.R., Milford, J.B., 1995. Uncertainties in Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds. *Environmental Science & Technology* 29, 1336-1345.

- Yang, Y., Stockwell, W.R., Milford, J.B., 1996. Effect of Chemical Product Yield Uncertainties on Reactivities of VOCs and Emissions from Reformulated Gasolines and Methanol Fuels. *Environmental Science & Technology* 30, 1392-1397.
- Yang, Y., Wilkinson, J.G., Russel, A.G., 1997. Fast, Direct Sensitivity Analysis of Multidimensional Photochemical Models. *Environmental Science & Technology* 31, 2859-2868.
- Ynoue, R.Y., 2004. Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas constituintes do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. Tese de doutoramento, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.
- USEPA, 2005. Guidance on the use of models and other analyses in attainment demonstrations for the 8-hour ozone NAAQS. Draft final. Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC 27711.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)