

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

**Efeito dos Aerossóis de Queimadas nas
Concentrações de Oxidantes
Fotoquímicos**

Éder Paulo Vendasco

Orientador: Pedro Leite da Silva Dias

Dissertação de Mestrado

São Paulo, março de 2006

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

‘‘O que sabemos,
é uma gota de água;
o que ignoramos,
é o oceano.’’

(Isaac Newton)

‘‘Se o que tens a dizer não é
mais belo que o silêncio,
então cala-te.’’

(Pitágoras)

‘‘Não há nada tão aquitativamente
distribuido no mundo como
a inteligência:
todos estão convencidos
de que têm o
suficiente.’’

(René Descartes)

Agradecimentos

Ao Dr. *Pedro Leite da Silva Dias* pela orientação proficiente, confiança e entusiasmo durante todo o trabalho.

Ao Dr. *Edmilson Dias de Freitas* pela cooperação na proposta de pesquisa, valiosa contribuição em diversos aspectos relacionados ao modelo BRAMS e diversas sugestões durante todo o trabalho. Certamente, o sucesso deste trabalho deve-se muito à sua colaboração.

À todos os professores do IAG que contribuíram na minha formação. Em especial:

Ao Dr. *Humberto Ribeiro da Rocha* pela ajuda com temas relacionados à queima da cana-de-açúcar.

À Dra. *Márcia Akemi Yamasoe* e à Dra. *Maria de Fátima Andrade* pelas valiosas sugestões durante o exame de qualificação.

À Dra. *Adalgiza Fornaro* pela ajuda com questões sobre química.

Ao Dr. *Oswaldo de Cabral* pelo pronto atendimento às minhas dúvidas relacionadas à queima da cana-de-açúcar.

Ao Msc. *Antonio Jaschke Machado* pelo fornecimento dos dados de radiação do laboratório de micrometeorologia do IAG/USP.

À *Marisa Maiello, Elisabete Flores, Rosemary Feijó, André Mussa, Lucimara Vianna e Benedito Lélis de Melo* pela competência e ajuda nas questões burocráticas.

À Fapesp pelo auxílio financeiro, tornando possível a realização deste trabalho.

Ao Msc. *Demerval Soares Moreira* pela colaboração em diversos momentos, pelo fornecimento dos dados de SYNOP de 1999 e pela amizade.

Ao Msc. *Marcos Longo* pela valiosa colaboração em diversas situações desde minha chegada ao Laboratório Master e pela amizade.

À *Aline de Castro, Msc. America Murguia, Bruno Biazeto, Msc. Carlos Raupp, Msc. Fabricio Branco, Jonatan Tatsch, Kléber Rocha, Msc. Marcelo Shneider, Maria Eugênia, Msc. Michel Muza, Dr. Odón Sanchez-Ccoyllo, Pedro Lopes, Msc. Rachel Albrecht, Ricardo Acosta, Msc. Rodrigo Gevaerd, Msc. Santiago Cuadra, Msc. Tatiana Jorgetti* e *Thiago Bísvaro* pela amizade e ajuda em vários momentos.

Aos meus pais, *José Vendrasco Sobrinho* e *Antonia da Rocha Vendrasco* e à minha irmã, *Edilaine Vendrasco* pelo imenso incentivo, carinho e compreensão. Meus pais não me ensinaram nada sobre modelagem numérica, sobre química, sobre radiação, mas ensinaram-me tudo que um filho precisa aprender com seus pais sobre a vida.

À minha amiga e namorada *Valéria Gonçalves* pelo apoio, amizade e compreensão em todos os momentos.

À todos os meus amigos que, de uma forma ou de outra, contribuíram na minha formação acadêmica e moral.

“Perguntaram a Pitágoras o que era um amigo e ele respondeu:
Aquele que é o outro eu,
como o 220 e o 284”

(Denis Guedj - O Teorema do Papagaio)

Sumário

Lista de figuras	iv
Lista de tabelas	xii
Lista de siglas	xiii
Resumo	xvi
Abstract	xvii
1 Introdução	1
1.1 Poluição Atmosférica	1
1.2 Região Metropolitana de São Paulo - RMSP	2
1.3 Levantamento Bibliográfico	3
1.3.1 Ozônio e Seus Precursores	3
1.3.2 Queimadas	6
1.3.3 Cana-de-açúcar	12
1.4 Objetivos	13
2 Metodologia	15
2.1 Descrição do modelo numérico RAMS	15
2.1.1 Breve histórico do modelo	15
2.1.2 Opções físicas e numéricas	17
2.1.3 Estrutura da grade	17
2.1.4 Condições de fronteira para o aninhamento de grade	18
2.1.5 Esquema numérico e equações primitivas	18

2.1.6	Modelo solo-vegetação	21
2.1.7	Parametrização de cúmulos	23
2.1.8	Parametrização da microfísica	23
2.1.9	Parametrização da radiação	24
2.1.10	Parametrização da turbulência	25
2.1.11	Assimilação de dados observacionais	26
2.2	Modelo de física de aerossóis e radiação - CARMA	27
2.3	Modelo de emissão e transporte dos poluentes	29
2.4	Modelo fotoquímico	31
2.5	Descrição da fonte de queimada	35
2.6	Planejamento fatorial	42
2.7	Parâmetros estatísticos	44
2.8	Opções do modelo utilizadas nas simulações	46
3	Dados Observacionais	49
3.1	Dados da rede automática da CETESB	49
3.2	Dados do avião Bandeirantes	49
3.3	Dados de SYNOP, METAR e PCD	50
3.4	Dados do NCEP	50
3.5	Dados do Laboratório de Micrometeorologia - IAG	50
3.6	Dados de profundidade óptica do MODIS	50
4	Resultados	51
4.1	Avaliação das variáveis meteorológicas	51
4.1.1	Caso de 1999	51
4.1.2	Caso de 2005	59
4.2	Avaliação das variáveis de qualidade do ar	66
4.2.1	Caso de 1999	66
4.2.2	Caso de 2005	70
4.2.3	Comparação da simulação com os dados do avião	75
4.3	Análise química ao longo da trajetória	79
4.4	Impacto da queimada na radiação de onda curta	87

4.5	Impacto da queima de cana-de-açúcar nas concentrações de O_3 na RMSP . .	91
4.6	Estudo da influência, na RMSP, do horário de queima da cana-de-açúcar . .	101
4.7	Inclusão dos focos de queimada no Brasil-Central	111
4.8	Planejamento Fatorial	118
5	Conclusões	127
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	130
	Referências	133

Lista de Figuras

1.1	Diagrama esquemático das três componentes básicas da poluição atmosférica. Adaptado de Seinfeld e Pandis (1986).	1
1.2	Número de vezes que o padrão de qualidade do ar para o O_3 foi ultrapassado. No eixo y primário estão os valores de ultrapassagem para cada mês, enquanto que no eixo secundário estão os totais para cada ano. No eixo x primário estão os meses, enquanto que no secundário estão os anos. Fonte: (Cetesb 2004). . .	4
1.3	Número de focos de queimada detectados via sensoriamento remoto (TRMM), entre 1998 e 2005. Os focos estão distribuídos discretamente em 1 grau de resolução.	7
1.4	Estimativas da média global e anual do forçamento radiativo antrópico devido a mudanças nas concentrações de gases de efeito estufa e aerossóis desde 1750 até 2000 e a mudanças naturais na radiação solar. Fonte: IPCC (2001). . . .	9
1.5	Concentração de O_3 e CO na alta troposfera (Andreae et al. 2001).	11
1.6	Transporte do material de queimada da Amazônia e Brasil Central. Fonte: <i>Saulo Freitas</i>	11
2.1	Distribuição discreta de tamanho das partículas de aerossol (Recuero 2003). . . .	27
2.2	Área de plantio de cana-de-açúcar no sudeste brasileiro. Fonte: Rocha (1998). . . .	35
2.3	Fluxograma esquemático dos procedimentos realizados na subrotina de emissão da fonte de queimada da cana-de-açúcar.	36
2.4	Fluxograma esquemático dos procedimentos realizados na subrotina de emissão da fonte de queimada da cana-de-açúcar utilizando focos de queimada.	39
2.5	Mapa mostrando a evolução da área plantada de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo.	40

2.6	Fluxograma esquemático dos procedimentos realizados na subrotina de emissão da fonte de queimada para diferentes ecossistemas utilizando focos de queimada. . . .	42
2.7	Interpretação geométrica dos efeitos num planejamento 2 ³	44
2.8	Grades utilizadas na simulação <i>A</i> . A área verde representa a região de plantação de cana-de-açúcar onde está inserida a fonte de emissão de queimada.	48
2.9	Grades utilizadas na simulação <i>C</i>	48
4.1	Temperatura do ar à superfície [$^{\circ}C$] simulada (sombreada) e observada em cada estação.	53
4.2	Idem à figura 4.1, porém para a temperatura do ponto de orvalho à superfície [$^{\circ}C$].	54
4.3	Idem à figura 4.1, porém para a pressão atmosférica à superfície [hPa]. . . .	54
4.4	Idem à figura 4.1, porém para a componente zonal do vento à superfície [$m\ s^{-1}$].	55
4.5	Idem à figura 4.1, porém para a componente meridional do vento à superfície [$m\ s^{-1}$].	55
4.6	Radiação solar global observada e simulada. Latitude=-23.4 e Longitude=-46.7 (Localização geográfica da estação meteorológica no campus da Cidade Universitária da USP).	56
4.7	Diagrama de dispersão para a temperatura do ar [$^{\circ}C$] observada e simulada. A reta vermelha corresponde a uma curva linear com inclinação 1 e coeficiente linear 0 e a reta preta refere-se ao ajuste linear dos pontos, cuja correlação é r (a). Resíduos do ajuste em função do valor ajustado (b). Os pontos entre as retas azul e vermelha correspondem a 80% do número total de pontos. . .	56
4.8	Idem à figura 4.7, porém para a temperatura do ponto de orvalho [$^{\circ}C$]. . . .	57
4.9	Idem à figura 4.7, porém para a pressão atmosférica [hPa].	57
4.10	Idem à figura 4.7, porém para a componente zonal do vento [$m\ s^{-1}$].	57
4.11	Idem à figura 4.7, porém para a componente meridional do vento [$m\ s^{-1}$]. . .	58
4.12	Idem à figura 4.7, porém para a radiação solar global [$W\ m^{-2}$]. Latitude=-23.4 e Longitude=-46.7 (Localização geográfica da estação meteorológica no campus da cidade universitária da USP).	58
4.13	Temperatura do ar à superfície [$^{\circ}C$] simulada (sombreada) e observada em cada estação.	60
4.14	Idem à figura 4.13, porém para a temperatura do ponto de orvalho à superfície [$^{\circ}C$].	61

4.15	Idem à figura 4.13, porém para a pressão atmosférica à superfície [hPa].	61
4.16	Idem à figura 4.13, porém para a direção do vento à superfície [°].	62
4.17	Idem à figura 4.13, porém para a velocidade do vento à superfície [m s^{-1}].	62
4.18	Radiação solar global observada e simulada. Latitude=-23.4 e Longitude=-46.7 (Localização geográfica da estação meteorológica no campus da Cidade Universitária da USP).	63
4.19	Diagrama de dispersão para a temperatura do ar [$^{\circ}\text{C}$] observada e simulada. A reta vermelha corresponde a uma curva linear com inclinação 1 e coeficiente linear 0 e a reta preta refere-se ao ajuste linear dos pontos, cuja correlação é r (a). Resíduos do ajuste em função do valor ajustado (b). Os pontos entre as retas azul e vermelha correspondem a 80% do número total de pontos.	63
4.20	Idem à figura 4.19, porém para a temperatura do ponto de orvalho [$^{\circ}\text{C}$].	64
4.21	Idem à figura 4.19, porém para a pressão atmosférica [hPa].	64
4.22	Idem à figura 4.19, porém para a componente zonal do vento [m s^{-1}].	64
4.23	Idem à figura 4.19, porém para a componente meridional do vento [m s^{-1}].	65
4.24	Idem à figura 4.19, porém para a radiação solar global [W m^{-2}]. Latitude=-23.4 e Longitude=-46.7 (Localização geográfica da estação meteorológica no campus da cidade universitária da USP).	65
4.25	Série temporal das concentrações de NO (a) e NO ₂ (b) para algumas estações automáticas da Cetesb. Também é mostrada a média destas séries e a média da simulação entre os pontos onde localizam-se as estações.	67
4.26	Idem à figura 4.25, porém para a concentração de CO (a) e PM ₁₀ (b).	67
4.27	Idem à figura 4.25, porém para a concentração de O ₃ (a). Em (b) é apresentada a concentração de COV. Neste caso não é apresentada a média pois há dados apenas para duas estações (São Caetano do Sul e Cubatão-centro) e estas diferem muito, assim, optou-se por apresentar o valor pontual simulado.	68
4.28	Série temporal das concentrações de NO (a) e NO ₂ (b) para algumas estações automáticas da Cetesb. Também é mostrada a média destas séries e a média da simulação entre os pontos onde localizam-se as estações.	71
4.29	Idem à figura 4.28, porém para a concentração de CO (a) e PM ₁₀ (b).	72
4.30	Idem à figura 4.28, porém para a concentração de O ₃	72

4.31	Concentração de ozônio [$\mu\text{g m}^{-3}$] às 15Z do dia 25 de agosto de 2005 (a) e variação temporal da concentração de ozônio [$\mu\text{g m}^{-3}$] na cidade de Paulínia (b). (<i>Pa</i>) na figura (a) refere-se à localização geográfica de Paulínia.	73
4.32	Variação temporal do vetor velocidade do vento (a) e das componentes zonal e meridional do vento (b) próximo da superfície simulado e observado na estação da CETESB em Paulínia.	73
4.33	Trajetória do avião Bandeirantes na coleta de dados do dia 11. Os pontos em azul são aqueles utilizados para graficar as figuras 4.36, 4.37 e 4.38. Os números em vermelho fazem referência ao eixo x destas mesmas figuras.	76
4.34	Idem à figura 4.33, porém para o dia 12.	76
4.35	Idem à figura 4.33, porém para o dia 13.	77
4.36	Comparação entre os dados simulados e medidos pelos sensores a bordo do avião para a concentração de NO.	77
4.37	Idem à figura 4.36, porém para a concentração de NO ₂	78
4.38	Idem à figura 4.36, porém para a concentração de O ₃	78
4.39	Perfil vertical da concentração de O ₃ , simulado e medido a bordo do avião.	79
4.40	Trajetórias com chegada na RMSP (latitude=-23.55 e longitude=-46.6) no dia 12 às 05Z após 48 horas desde sua partida. (a) Tridimensional e (b) Bidimensional.	80
4.41	Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 12 às 12Z.	80
4.42	Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 12 às 17Z.	81
4.43	Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 13 às 05Z.	81
4.44	Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 13 às 12Z.	82
4.45	Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 13 às 17Z.	82
4.46	Mapa de topografia para o estado de São Paulo [m].	83
4.47	Concentração dos poluentes ao longo da trajetória com chegada em São Paulo (latitude=-23.55 e longitude=-46.60) a 70 m de altura no dia 12 de agosto às 5Z (a) e às 12Z (b).	83
4.48	Idem à figura 4.47, porém com chegada nos dias 12 às 17Z (a) e 13 às 5Z (b).	84
4.49	Idem à figura 4.47, porém com chegada no dia 13 às 12Z (a) e às 17Z (b).	84
4.50	Altura da parcela ao longo da trajetória com chegada às 5 e 17Z.	85

4.51	Perfis verticais das concentrações de O_3 , NO, NO_2 , COV, CO e $PM_{2,5}$ (08Z do dia 11, latitude= -24.126 e longitude= -46.242).	85
4.52	Trajetórias com chegada na latitude= -24.126 e longitude= -46.242 a 700m da superfície no dia 11 de agosto às 8Z após 32 horas desde sua partida. (a) Tridimensional e (b) Bidimensional.	86
4.53	Diferença entre as simulações com e sem queimada da radiação solar [$W m^{-2}$] incidente à superfície para o dia 11 às 14Z (a) e às 19Z (b).	87
4.54	Idem à figura 4.53, porém para o dia 12.	88
4.55	Idem à figura 4.53, porém para o dia 13.	88
4.56	Idem à figura 4.53, porém para o dia 13.	90
4.57	Perfil vertical da temperatura potencial no dia 11 (14Z) na latitude= -21.65 e longitude= -51.21 (a). Variação da radiação solar devido a alteração na emissão de $PM_{2,5}$ para dois locais (RMSP e Interior[Lat=-22.4 e Lon=-48.9]) no dia 13 (16Z) (b). Os valores da abscissa referem-se às simulações sem emissão (0), com metade da emissão típica (0,5), com a emissão típica (1) e com o dobro da emissão típica (2).	90
4.58	Vento à 70 m da superfície [$m s^{-1}$] e a diferença entre as simulações com e sem queimada da concentração de O_3 [$\mu g m^{-3}$] para os dias 10 às 22Z (a) e 11 às 07Z (b).	92
4.59	Idem à figura 4.58, porém para o dia 11 às 13Z (a) e 15Z (b).	92
4.60	Idem à figura 4.58, porém para o dia 11 às 22Z (a) e o dia 12 às 15Z (b) e 8Z (c).	93
4.61	Idem à figura 4.58, porém para o dia 12 às 12Z (a), 14Z (b) e 19Z (c).	93
4.62	Idem à figura 4.58, porém para os dias 12 às 22Z (a) e 13 às 4Z (b).	94
4.63	Idem à figura 4.58, porém para o dia 13 às 13Z (a) e às 17Z (b).	94
4.64	Idem à figura 4.58, porém para os dias 13 às 22Z (a) e 14 às 0Z (b).	95

4.65	Representação tridimensional contendo a radiação solar incidente na superfície (plano superior), concentração de $PM_{2,5}$ colorida sobre a topografia (plano inferior) e a superfície com concentração de ozônio constante e igual a 30 ppb (superfície amarela). Na legenda, a variável <i>rshort</i> do BRAMS que representa a radiação solar que atinge a superfície. (a) 22Z do dia 10, (b) 14Z do dia 11 e (c) 18Z do dia 13.	96
4.66	Representação tridimensional contendo a radiação solar incidente na superfície (plano superior) e a concentração de ozônio para o dia 13 às 17Z.	97
4.67	Diferença da concentração de ozônio [ppb] entre as simulações com emissão de NO, NO_2 , CO, COV e $PM_{2,5}$ (devido a queimada) e sem a emissão (a), com emissão apenas de $PM_{2,5}$ e sem emissão (b) e com a emissão total (como em “a”) e com apenas emissão de $PM_{2,5}$ (c).	98
4.68	Vento à 70 m da superfície [$m\ s^{-1}$] e a concentração de $PM_{2,5}$ [$\mu g\ m^{-3}$] para o dia 13 às 17Z. (a) com emissão de queimada, (b) sem emissão de queimada.	99
4.69	Perfil vertical das concentrações de $PM_{2,5}$ (a) e O_3 (b). Latitude= -24.0 e Longitude= -46.5 - dia 13 às 17Z.	99
4.70	Vento à 2382 m da superfície [$m\ s^{-1}$] e a diferença entre as simulações com e sem queimada da concentração de $PM_{2,5}$ [$\mu g\ m^{-3}$] para o dia 13 às 17Z no mesmo nível do campo do vento.	100
4.71	Vetor vento à 14m da superfície para o dia 9 às 14Z. A escala de cores indica a magnitude do vento em [$m\ s^{-1}$].	102
4.72	Concentração de O_3 para simulação com diferentes horários de emissão. Emissão entre 8 e 14Z (coluna da esquerda); Emissão entre 14 e 20Z (coluna central); Emissão entre 17 e 23Z (coluna da direita). Concentração em [ppb].	103
4.73	Similar à figura 4.72, porém, para diferentes horários.	104
4.74	Concentração de NO para simulação com diferentes horários de emissão. Emissão entre 8 e 14Z (coluna da esquerda); Emissão entre 14 e 20Z (coluna central); Emissão entre 17 e 23Z (coluna da direita). Concentração em [ppb].	105
4.75	Similar à figura 4.74, porém, para diferentes horários.	106

4.76	Concentração de NO_2 para simulação com diferentes horários de emissão. Emissão entre 8 e 14Z (coluna da esquerda); Emissão entre 14 e 20Z (coluna central); Emissão entre 17 e 23Z (coluna da direita). Concentração em [ppb].	107
4.77	Similar à figura 4.76, porém, para diferentes horários.	108
4.78	Concentração de CO para simulação com diferentes horários de emissão. Emissão entre 8 e 14Z (coluna da esquerda); Emissão entre 14 e 20Z (coluna central); Emissão entre 17 e 23Z (coluna da direita). Concentração em [ppb].	109
4.79	Similar à figura 4.78, porém, para diferentes horários.	110
4.80	Profundidade óptica do aerossol obtida via satélite com o sensor MODIS no comprimento de onda $0.55 \mu m$ para o dia 24 às 14Z (M_a) e para o dia 25 às 13Z (M_b). (B_a) e (B_b) referem-se à profundidade óptica no comprimento de onda $0.55 \mu m$ simulada com o BRAMS. A AOT em $0,55 \mu m$ (do modelo) foi calculada através de interpolação entre AOT em $0,482$ e $0,598 \mu m$ usando o coeficiente de Ångstron.	113
4.81	Imagem do MODIS com resolução de 1km no dia 25 de agosto de 2005 às 13:25Z (a) e dia 24 de agosto de 2005 às 14:15Z (b) e 14:20Z (c).	114
4.82	Profundidade óptica do aerossol na superfície no comprimento de onda de $0,55 \mu m$, direção e intensidade do vento na altura de 1960m às 13Z. (a) dia 23, (b) dia 24, (c) dia 25. (d) Similar à figura 4.82a, porém usando uma simulação com emissão apenas de cana-de-açúcar e urbana/industrial.	115
4.83	Trajetória da parcela de ar com chegada na RMSP no dia 25 às 0Z e altura da parcela durante a trajetória.	116
4.84	Redução na radiação solar que atinge a superfície devido à queimada inserida na terceira grade. (a) dia 24, (b) dia 25.	117
4.85	Concentração de ozônio em [ppb] devido à três fatores distintos. A coluna da esquerda refere-se ao fator \hat{F}_1 (emissão pela cana-de-açúcar), a coluna central refere-se ao fator \hat{F}_2 (emissão na Amazônia/Brasil Central) e a coluna da direita ao fator \hat{F}_3 (emissão urbana).	120
4.86	Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.	121
4.87	Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.	122

4.88	Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.	123
4.89	Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.	124
4.90	Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.	125
4.91	Concentração de ozônio em [ppb] devido, puramente, às interações entre os fatores 1, 2 e 3 (\hat{F}_{12} , \hat{F}_{23} , \hat{F}_{13} e \hat{F}_{123}) para às 0Z do dia 24.	126

Lista de Tabelas

2.1	Taxas de emissões médias calculadas com os dados dos relatórios de qualidade do ar da Cetesb de 2001, 2002, 2003 e 2004.	31
2.2	Área colhida, produção, rendimento médio de cana-de-açúcar e estimativa de emissão de gases (em Gg) originada da queima de cana-de-açúcar no Brasil e na região Sudeste entre os anos de 1986 até 1996. (Lima et al. 1999)	37
2.3	Taxas de emissões da queima de cana-de-açúcar considerando toda a área onde é realizado plantio.	38
2.4	Taxas de emissões da queima de cana-de-açúcar para um foco de queimada. . . .	40
2.5	Taxas de emissões da queima de pastagem, cerrado e floresta. As taxas estão em $[kg\ s^{-1}\ m^{-2}]$	41
2.6	Principais características das simulações numéricas.	47
4.1	Parâmetros estatísticos calculados para comparar as variáveis (médias) simuladas com as observadas.	69
4.2	Parâmetros estatísticos calculados para comparar a concentração de O_3 simulada com a observada	70
4.3	Parâmetros estatísticos calculados para comparar as variáveis (médias) simuladas com as observadas.	74
4.4	Parâmetros estatísticos calculados para comparar a concentração de O_3 simulada com a observada.	74

Lista de Siglas

AOT	<i>Aerosol Optical Thickness (τ)</i>
ATMET	<i>Atmospheric, Meteorological, and Environmental Technologies</i>
BRAMS	<i>Brazilian Regional Atmospheric Modeling System</i>
CARMA	<i>Community Aerosol & Radiation Model for Atmospheres</i>
CETESB	<i>Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental</i>
CH₄	<i>Metano</i>
CIT	<i>Caltech Institute of Technology</i>
CLP	<i>Camada Limite Planetária</i>
CO	<i>Monóxido de Carbono</i>
CONAMA	<i>Conselho Nacional do Meio Ambiente</i>
COV	<i>Compostos Orgânicos Voláteis</i>
CO₂	<i>Dióxido de Carbono</i>
CPTEC	<i>Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos</i>
CSU	<i>Colorado State University</i>
EMBRAPA	<i>Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária</i>
FINEP	<i>Financiadora de Estudos e Projetos</i>
HC	<i>Hidrocarboneto</i>
HL	<i>Hora Local</i>
HO	<i>Radical Hidroxil</i>

H₂O	<i>Molécula de água</i>
H₂O₂	<i>Peróxido de Hidrogênio</i>
IME	<i>Instituto de Matemática de Estatística</i>
INPE	<i>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
ISAN	<i>ISentropic ANalysis package</i>
LBA	<i>Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazônia</i>
LEAF-2	<i>Land Ecosystem-Atmosphere Feedback model</i>
M	<i>Ar atmosférico, geralmente chamade de “terceiro corpo” nas reações químicas</i>
MASTER	<i>Meteorologia Aplicada a Sistemas de Tempos Regionais</i>
MODIS	<i>Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer</i>
MRC/*ASTeR	<i>Mission Research Corporation/ASTeR Division</i>
NASA	<i>National Atmospheric and Space Administration</i>
NCAR	<i>National Center for Atmospheric Research</i>
NCEP	<i>National Centers for Environmental Prediction</i>
NDVI	<i>Normalized Difference Vegetation Index</i>
NO	<i>Monóxido de Nitrogênio</i>
NO_x	<i>Óxido de Nitrogênio</i>
NO₂	<i>Dióxido de Nitrogênio</i>
O₂	<i>Oxigênio molecular</i>
O₃	<i>Ozônio</i>
O(¹D)	<i>Oxigênio eletronicamente excitado</i>
O(³P)	<i>Oxigênio no estado básico</i>
PAN	<i>PeroxiAcetil Nitrato</i>
PCD	<i>Plataforma de Coleta de Dados</i>
PIB	<i>Produto Interno Bruto</i>

PM_{2,5}	<i>Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 micrôn</i>
PM₁₀	<i>Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 micrôn</i>
PVM	<i>Parallel Virtual Machine</i>
RAMS	<i>Regional Atmospheric Modeling System</i>
RMSP	<i>Região Metropolitana de São Paulo</i>
RUV	<i>Radiação UltraVioleta</i>
SAPRC-99	<i>Statewide Air Pollution Research Center</i>
SCAR-B	<i>Smoke, Cloud and Radiation - Brazil</i>
SMOG	<i>Do inglês: Smoke + Fog</i>
SO₂	<i>Dióxido de Enxofre</i>
TEB	<i>Town Energy Budget</i>
Tg[C]	<i>Teragrama de Carbono</i>
TOPMODEL	<i>Rainfall-runoff model</i>
TRMM	<i>Tropical Rainfall Measuring Mission</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
Z	<i>Hora no Meridiano de Greenwich</i>

Resumo

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é responsável pela emissão de uma imensa quantidade de gases e partículas para atmosfera. Além disso, é conhecido na literatura que os produtos de queimada podem ser transportados por centenas e, até mesmo, milhares de quilômetros da fonte. Este trabalho buscou, através de modelagem numérica, avaliar o impacto das emissões de queimadas na concentração de ozônio na RMSP. Foi utilizado o modelo BRAMS, que conta com um esquema de emissão e transporte de gases e aerossóis, um modelo fotoquímico simplificado e um complexo modelo para resolver os processos radiativos na presença de aerossóis, além de uma parametrização dos processos de troca turbulenta na superfície, fisicamente consistente para o tratamento de regiões urbanas. Os resultados da validação do modelo, referentes às variáveis meteorológicas, mostraram-se consistentes com os dados observados. Apenas, faz-se uma ressalva aos campos de vento que mostraram-se pouco acurados. As concentrações dos poluentes e a profundidade óptica do aerossol, de maneira geral foram bem representadas. A emissão de gases e material particulado por queimadas causou redução na radiação disponível na superfície, provocando alteração nos fluxos turbulentos na superfície e redução da profundidade da camada limite planetária. A mudança na termodinâmica da atmosfera somada à maior quantidade de precursores do ozônio (NO_x , CO e VOC) contribuiu para modificar as concentrações deste poluente, podendo reduzir ou aumentar tais concentrações, dependendo do horário da emissão e da concentração dos precursores. Foi empregada a técnica de separação de fatores para decompor a contribuição, no campo de ozônio, das queimadas referentes à cana-de-açúcar, aos demais ecossistemas (cerrado, pastagem e floresta) e à emissão urbana. Os resultados mostraram que a emissão de cana-de-açúcar pode afetar a concentração de ozônio na RMSP. Contudo, as queimadas nas demais regiões tem pouca influência nesta área. Por fim, mostrou-se que a emissão urbana provoca altas concentrações de ozônio, não somente na RMSP, mas também sobre todo o litoral Sul/Sudeste do Brasil, dependendo do favorecimento da circulação.

Abstract

The Metropolitan Region of Sao Paulo (MRSP) is responsible for severe emission of gases and particulate matter to the atmosphere. Moreover, it is well known from the literature that the biomass burning products can be transported for hundreds, or even, thousands of kilometers from their source. This work aimed to evaluate the impact of biomass burning emissions on the ozone concentrations over MRSP using numerical modeling. The BRAMS model was chosen because it contains an emission and transport module for gases and particulate matter, a simplified photochemical model and a complex model for solving the radiative process. Moreover, a physically consistent surface parameterization of the turbulent exchange of energy and momentum in urban area was also included. The results of the model validation, referring to the meteorological variables, indicate consistency with the observed data, despite the simulated wind fields were not very accurate. Nevertheless, both the pollutant concentrations and the aerosol optical thickness are in reasonable agreement with observed fields. The gases and particulate matter emission from biomass burning reduced the solar radiation at the surface, leading to significant changes in the turbulent fluxes at the surface and reduction on the planetary boundary layer depth. The atmospheric thermodynamic changes associated with the emission of aerosols, added to the larger amount of ozone precursors (NO_x , CO e VOC) contributed to modify the ozone concentrations, reducing or increasing this concentrations, depending on the emission time and the concentration of the precursors. Factor separation technique was applied in order to decompose the contribution, on the ozone field, from the sugarcane burning emission, the other ecosystems burning (like Brazilian savanna, pasture and forest) and the urban emission. The results showed that the sugarcane emission can significantly modify the ozone concentration in MRSP. On the other hand, the emissions from other biomass burning regions have little influence in the urban area. Finally, it is shown that the urban emission causes high ozone concentrations, not only in MSRSP, but all over the Brazilian South/Southeast coast, depending on the wind direction.

Capítulo 1

Introdução

1.1. Poluição Atmosférica

Poluição do ar pode ser definida como qualquer condição atmosférica na qual substâncias estão presentes em concentrações elevadas o suficiente para produzir efeito mensurável na vida animal, vegetal e nos materiais. Por *substâncias* deve ser entendido como qualquer elemento químico natural ou antropogênico ou, ainda, qualquer composto capaz de permanecer em suspensão na atmosfera (Seinfeld e Pandis 1986). O problema de poluição do ar pode ser simplificado como um sistema com três componentes básicas (figura 1.1).

A poluição inicia com uma fonte de emissão. As principais fontes de emissão são: 1) geração de energia (principalmente em países que utilizam da queima para este fim); 2) queima de biomassa (natural e antropogênica); 3) emissão veicular e industrial e 4) emissão biogênica. Os poluentes são emitidos para a atmosfera, que age como um meio de transporte, diluição e transformação química e física. Conseqüentemente, estes poluentes podem ser detectados por equipamentos de medida ou por seres humanos, animais, plantas e materiais.

Poluição do ar é considerado como um fenômeno característico de grandes centros urba-

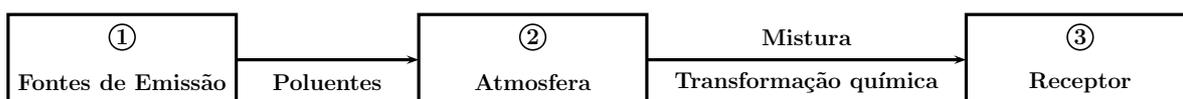


Figura 1.1: Diagrama esquemático das três componentes básicas da poluição atmosférica. Adaptado de Seinfeld e Pandis (1986).

nos ou regiões industrializadas, onde concentrações podem alcançar valores várias ordens de magnitude maior do que a concentração de fundo. Contudo, poluição do ar é um problema global, visto que os poluentes são dispersados em toda a atmosfera.

O primeiro tipo de poluição que mereceu grande destaque foram as altas concentrações de compostos de enxofre (SO_2 e sulfatos) e partículas, resultante da combustão de carvão e combustíveis ricos em enxofre. Este tipo de poluição ocorre geralmente em cidades com climas frios onde a geração de energia elétrica e aquecimento doméstico são realizados com queima de combustíveis ricos em enxofre. Um segundo tipo de poluição do ar apareceu apenas com o amplo uso da gasolina como combustível. Este segundo, chamado de *smog* ou *smog* fotoquímico, ocorre na presença de altas temperaturas e radiação solar. Os principais poluentes que iniciam o *smog* fotoquímico são os óxidos nítricos e os compostos orgânicos que são convertidos rapidamente para poluentes secundários, o mais importante é o ozônio. Contudo, também são formados nitratos orgânicos, hidrocarbonos oxidados e os chamados aerossóis fotoquímicos (Seinfeld e Pandis 1998).

Pode-se encontrar na literatura uma vasta quantidade de trabalhos que buscam estudar o efeito da poluição em diferentes aspectos das condições atmosféricas, como: 1) redução da visibilidade (Tang et al. 1981; Diederer et al. 1985; Ye et al. 2003); 2) precipitação e formação de *smog* (Dickerson et al. 1997; Roberts e Andreae 2001); 3) Redução na radiação solar (Chalita et al. 1996; Liepert 2002); 4) Alteração na termodinâmica atmosférica (Zdunowski et al. 1976; Jáuregui e Luyando 1999; Vendrasco et al. 2005). Além disso, muitos estudos buscam o efeito da poluição do ar na saúde humana (Kley et al. 1999; Taylor Jr. 2001).

1.2. Região Metropolitana de São Paulo - RMSP

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está localizada a $23^\circ S$ e $46^\circ O$ na porção Sudeste do Brasil. Possui uma área de $8.051 km^2$ com uma população superior a 17 milhões de habitantes distribuída em uma área urbanizada e de maneira desordenada em $1.747 km^2$ dessa área. O sítio urbano situa-se na Bacia sedimentar de São Paulo, cujo principal vale é o do Tietê, orientado no sentido leste-oeste, com uma altitude média de 720 metros e uma extensa planície de inundação. Essa bacia é cercada ao norte pela serra da Cantareira,

também orientada no sentido leste-oeste e com altitudes que atingem até 1.200 metros e a leste-sul pelo reverso da Serra do Mar com altitudes que, em geral, ultrapassam os 800 metros. A RMSP está cerca de 45 km distante do Oceano Atlântico. Sua área é cerca de 0,1% do território brasileiro e é o terceiro maior conglomerado urbano do mundo, responsável por 1/6 do PIB nacional (Cetesb 2004).

O clima é classificado como temperado de altitude, com inverno seco e frio, e verão quente e úmido. As temperaturas variam entre 8°C (média das mínimas) no mês mais frio e 30°C (média das máximas) no mês mais quente. A estação chuvosa é entre outubro e março. A RMSP sofre bastante influência de sistemas atmosféricos de grande escala (ex: frente fria). Nos meses mais quentes, devido a intrusão de umidade proveniente da Amazônia e a sistemas frontais vindos do sul, ocorre intensificação da instabilidade atmosférica e de atividade convectiva provocando aumento da precipitação na RMSP. Nos meses mais frios, a região fica sob domínio de regiões de alta pressão, com passagens frequentes de sistemas frontais com menor atividade convectiva (Miranda 2002).

1.3. Levantamento Bibliográfico

1.3.1. Ozônio e Seus Precursores

Oxidantes fotoquímicos são poluentes secundários produzidos pela ação da luz solar em uma atmosfera rica em hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (Grennfelt e Schjoldager 1984). A complexa série de reações fotoquímicas produz vários oxidantes, dos quais os mais importantes são o ozônio (O_3), o peroxiacetil nitrato (PAN) e os peróxidos de hidrogênio (H_2O_2). Medidas ambientais regulares de concentrações de oxidantes fotoquímicos são geralmente direcionadas ao O_3 devido à sua abundância em atmosfera urbana e também por ser um dos mais fáceis de ser detectado, porém, provavelmente não é o mais tóxico (Marshall 1978).

O O_3 pode ser formado naturalmente na atmosfera tal que existe uma concentração média mensal de fundo que varia de 0,005 à 0,04 ppm por volume ($10-80 \mu g m^{-3}$) dependendo da latitude e do mês do ano. A média horária pode variar de 0,005 à 0,05 ppm ($10-100 \mu g m^{-3}$). Por outro lado, as concentrações de O_3 em áreas urbanas podem atingir picos horários de

0,15 à 0,40 ppm ($300\text{-}800 \mu\text{g m}^{-3}$) (Elsom 1987). Segundo Seinfeld e Pandis (1998), as concentrações de ozônio em regiões urbanas podem atingir 0,50 ppm. Na RMSP, nos últimos anos, ocorreram algumas situações em que as concentrações de ozônio ultrapassaram 0,20 ppm ($400 \mu\text{g m}^{-3}$). Contudo, estas são situações de pouca ocorrência, no geral as concentrações de ozônio não ultrapassam 0,15 ppm. Apesar de 0,15 ppm ser bem menor do que o valor estimado por Seinfeld e Pandis (1998), ainda é muito acima do padrão de qualidade do ar estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (padrão para o ozônio = 0,08 ppm). A figura 1.2 apresenta o número de dias na RMSP que o padrão de qualidade do ar por ozônio foi ultrapassado no últimos anos. Em 2004 o ozônio ultrapassou o padrão em 60 dias, considerando todas as estações que medem este poluente. Isto representa cerca de 16% dos dias do ano e, embora seja uma frequência alta, foi a menor dos últimos anos, o que pode ser atribuído, principalmente, às condições meteorológicas, pois nesse ano os meses de primavera e verão tiveram muitos dias nublados e temperaturas máximas mais baixas (Cetesb 2004).

Os processos oxidativos na atmosfera são extremamente complexos e envolvem cente-

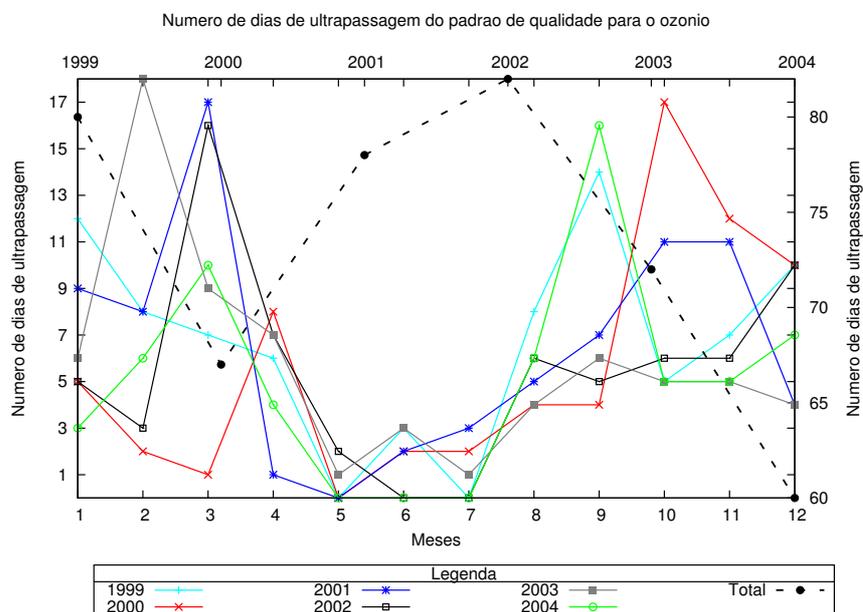


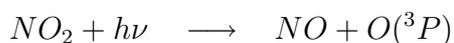
Figura 1.2: Número de vezes que o padrão de qualidade do ar para o O_3 foi ultrapassado. No eixo y primário estão os valores de ultrapassagem para cada mês, enquanto que no eixo secundário estão os totais para cada ano. No eixo x primário estão os meses, enquanto que no secundário estão os anos. Fonte: (Cetesb 2004).

nas de espécies químicas, que reagem em diferentes velocidades, produzindo muitas outras espécies. Em atmosferas urbanas, muitos destes processos são intensificados em razão da alta emissão de compostos orgânicos e dióxidos de nitrogênio, emitidos em grande parte pela atividade veicular (Martins et al. 2004).

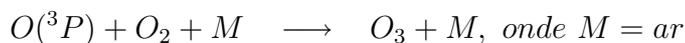
A formação de O_3 na atmosfera é função dos níveis de concentração dos COV, do NO_x e da radiação ultravioleta (RUV). Deve-se lembrar que os COV possuem diferentes potenciais de formação de ozônio (Carter 1994). Tal processo de formação é muito bem descrito na literatura (Jenkin e Clemitshaw 2000; Atkinson 2000). No entanto, a relação de dependência da formação do O_3 com a concentração de seus precursores é complexa e altamente não linear (Andreani-Aksoyoglu et al. 2001). O uso de modelos para previsão dos níveis de O_3 consiste em uma ferramenta fundamental para o entendimento e previsão de eventos de poluição (Martins et al. 2004).

Considera-se que aproximadamente 90% dos precursores do ozônio são emitidos para a atmosfera pela frota veicular (Cetesb 1999). Atualmente existem mais de 6 milhões de veículos: mais de 300.000 veículos pesados a diesel e 6 milhões de veículos leves, sendo destes, 5 milhões utilizando uma mistura de 78-80% (v/v) de gasolina e 20-22% etanol, e 1,0 milhão utilizando etanol hidratado. A adição de etanol como combustível reduz a emissão de CO, mas aumenta a emissão de aldeídos (especialmente acetaldeído), induzindo um problema de poluição fotoquímica bastante característico desta área urbana. De acordo com o inventário oficial, 22% dos hidrocarbonetos são emitidos pela queima de gasolina (aditivada com 22% de álcool), 15% por veículos diesel, 6% pelos veículos movidos a etanol e 5% por motocicletas. Outra grande contribuição de hidrocarbonetos para a atmosfera é a fração decorrente da evaporação pelos veículos e no processo de abastecimento do combustível, com 48% do total dos HC. Para o NO_x , 78% é emitido pelos veículos diesel, 13% pelos à gasolina, e 4% pelos veículos movidos à etanol.

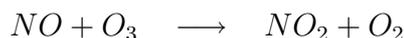
O processo químico que envolve a formação de ozônio e outros poluentes fotoquímicos é muito complexo. Contudo, basicamente, a formação de ozônio na troposfera envolve a fotólise do NO_2 para NO e $O(^3P)$,



depois reage com o oxigênio molecular para formar o ozônio:



O NO e o O_3 reagem para voltar a NO_2 :

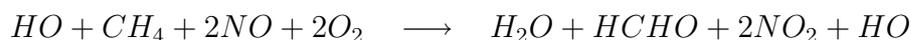


A presença de COV age na conversão de NO para NO_2 sem intermédio do O_3 e a fotólise do NO_2 contribui para elevadas concentrações de O_3 .



O ciclo fotoquímico da produção de ozônio é melhor entendido com o conhecimento da química de oxidação do metano (CH_4), o qual pode ser considerado como parte da química de uma atmosfera não poluída. Contudo, isto é apenas uma simplificação, devido a grande quantidade de COV emitidos pela vegetação para a atmosfera. Apesar da maior complexidade na química do COV emitidos por fontes biogênicas e antropogênicas em áreas urbanas e rurais poluídas, o conhecimento das reações de oxidação do metano contribui para a compreensão dos processos químicos que ocorrem em atmosferas poluídas, pois os princípios químicos são os mesmos.

Sob altas concentrações de NO, o CH_4 reage com o radical hidroxil (HO), com o NO e com o oxigênio molecular para formar, dentre outros compostos, duas moléculas de NO_2 ,



Portanto, esta reação converte duas moléculas de NO para duas moléculas de NO_2 . Além de regenerar o radical hidroxil (USEPA 1996).

1.3.2. Queimadas

A queimada é um processo de queima de biomassa, conseqüência de processos naturais ou de atividade humana. A prática agropecuária ou simples desocupação do solo são fatores predominantes para as queimadas antropogênicas. O uso de queimadas como um recurso agropecuário é freqüentemente encontrado na Amazônia e no centro-oeste brasileiro. No estado de São Paulo a queima antes da colheita da cana-de-açúcar é comum. É crescente

o uso de métodos onde não há queima, porém ainda é uma pequena minoria comparada à metodologia tradicional. Muitas vezes queimadas naturais são provocadas por descargas elétricas em regiões onde, devido a grandes períodos sem precipitação, estão propícias às queimadas.

Segundo Andreae (1991), a maior parte das queimadas ocorrem nos países em desenvolvimento nos trópicos. Estes países seriam responsáveis por 87% das emissões globais de carbono produzidos por queimadas, o que corresponde a $3940 \text{ Tg[C]} \text{ ano}^{-1}$. Neste mesmo trabalho o autor estima que a queima de biomassa sobre a América do Sul é responsável pela emissão de $30 \text{ ton} \text{ ano}^{-1}$ de partículas de aerossol para a atmosfera. Na figura 1.3 podemos ver que as grandes concentrações de focos de queimadas aparecem na América do Sul, América Central, Sul dos Estados Unidos, África, Sul da Ásia e Austrália.

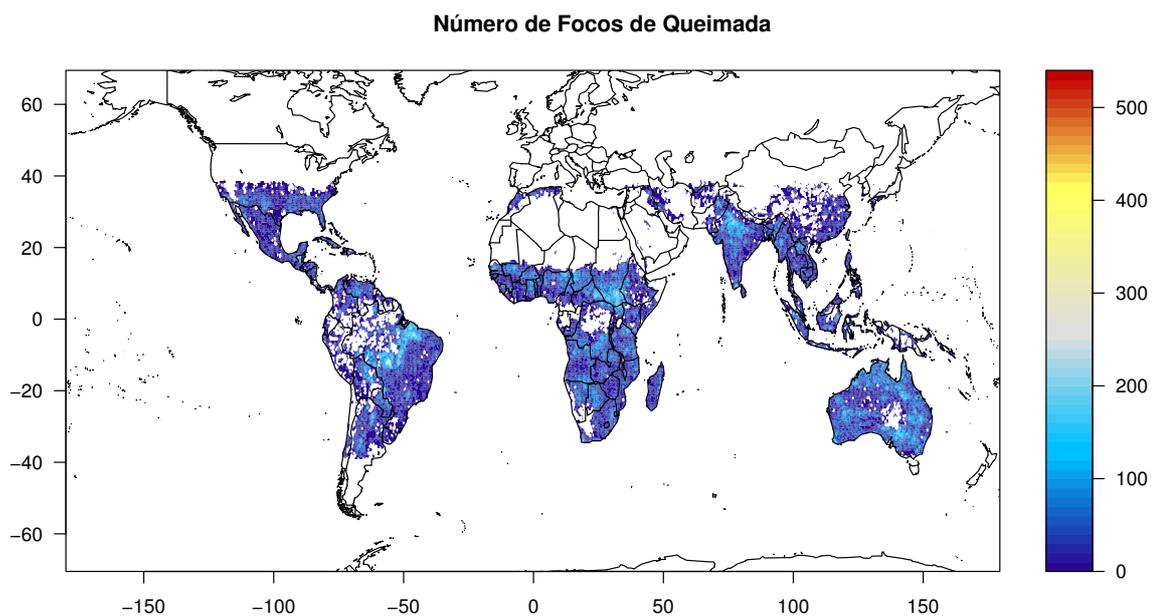


Figura 1.3: Número de focos de queimada detectados via sensoriamento remoto (TRMM), entre 1998 e 2005. Os focos estão distribuídos discretamente em 1 grau de resolução.

Segundo Allen e Miguel (1995); Andreae (1991); Lacaux et al. (1993); Cachier et al. (1995) a queima de savanas e florestas são os principais emissores de aerossóis e gases provenientes da queima de biomassa. No trabalho de Duan et al. (2004) também é citada a queima de plantações como uma grande fonte de aerossóis.

A estação seca na Região Amazônica e Brasil Central ocorre por volta de julho à outubro. Neste período a ocorrência de queimadas de origem antropogênica é muito maior em áreas de pastagem, cerrado e floresta tropical. O ozônio troposférico aumenta sua concentração durante a estação seca devido a queima de biomassa (Kirchhoff et al. 1992, 1996)

O tempo de residência dos aerossóis na atmosfera é um fator importante para entender o papel destes no balanço radiativo. Kaufman (1995) cita em seu trabalho que o material particulado fino permanece na atmosfera por aproximadamente 1 semana. A coluna de fumaça altera o balanço radiativo da atmosfera, uma vez que as partículas de aerossóis refletem parte da radiação de volta para o espaço, diminuindo a quantidade de energia que atinge a superfície e absorvem outra parte aquecendo a atmosfera. Segundo Lowry (1967), a camada de poluentes tende a aquecer a atmosfera devido a dificuldade do escoamento e dispersão de calor. De acordo com Welch e Zdunkowski (1976), uma camada poluída pode causar uma taxa de aquecimento de $4\text{ }^{\circ}\text{C hora}^{-1}$ e um resfriamento na superfície de $0,25\text{ }^{\circ}\text{C hora}^{-1}$. A poluição causa decréscimo da radiação global na superfície e aumento de radiação infra-vermelha na camada poluída. Este importante papel desempenhado pela queima de biomassa no balanço de radiação, também no ciclo hidrológico, é extensivamente discutido na literatura, (Crutzen e Andreae 1990; Cachier e Ducret 1991; Radke et al. 1991). Esta interação, basicamente, deve-se ao fato de que as partículas emitidas podem atuar como núcleos de condensação de nuvens, alterando o regime de precipitação e o albedo das nuvens (Roberts e Andreae 2001; Kaufman e Nakajima 1993; Kaufman et al. 1997a).

Dickerson et al. (1997) mostraram que o espalhamento por aerossol da radiação solar pode causar um impacto significativo no fluxo de RUV e, como consequência, na produção de ozônio na superfície. Usando um modelo radiativo, os autores mostraram que os maiores valores do coeficiente de fotólise do NO_2 (j_{NO_2}) ocorrem para situações com ausência de aerossóis e nuvens. O espalhamento puro tem muito pouco efeito sobre o j_{NO_2} quando o sol está próximo do zenite (θ_{zen} pequeno), mas reduz muito o fluxo actínico para valores altos de θ_{zen} . Para aerossóis com propriedades próximas do observado, a atenuação é maior (principalmente para altos valores de profundidade óptica (τ) e de θ_{zen}).

A dependência de θ_{zen} no impacto do aerossol no fluxo de RUV resulta da relativa contribuição das componentes direta e difusa (espalhada). Para uma atmosfera livre de aerossol, a contribuição no fluxo actínico total (para $\lambda=380\text{ nm}$) é de 45%, enquanto que para uma

atmosfera com $\tau = 1.26$ (valor típico para condição de *smog*) a contribuição é de 90% (Dickerson et al. 1997).

Apesar de muitos trabalhos terem sido desenvolvidos buscando entender o papel da

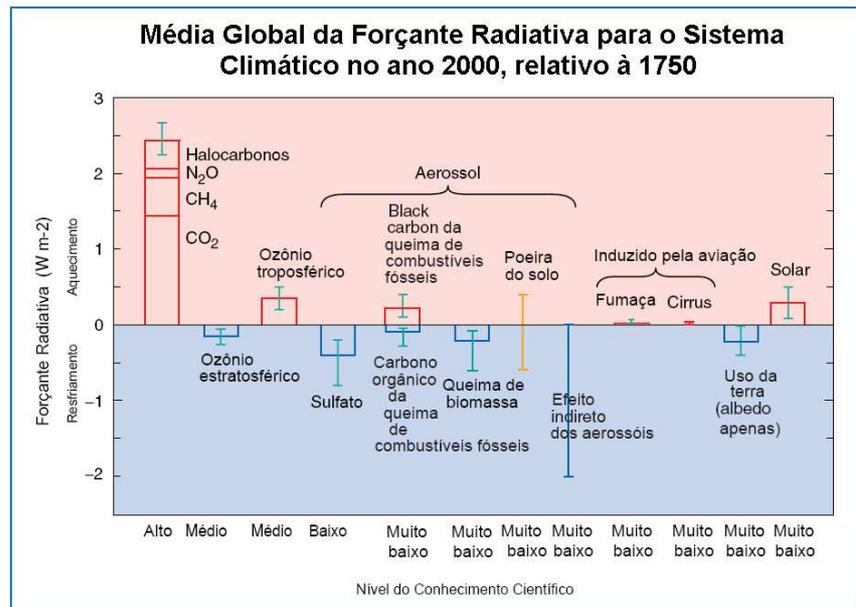


Figura 1.4: Estimativas da média global e anual do forçamento radiativo antrópico devido a mudanças nas concentrações de gases de efeito estufa e aerossóis desde 1750 até 2000 e a mudanças naturais na radiação solar. Fonte: IPCC (2001).

composição atmosférica no forçamento radiativo, a incerteza ainda é muito grande (figura 1.4), principalmente a incerteza relacionada ao efeito indireto dos aerossóis.

O trabalho de Freitas et al. (2005b) indica que a queima de biomassa emite para a atmosfera vapor d'água, CO_2 , CO , COV , NO_x e hidrocarbonetos. Na presença de radiação solar, os CO_2 , NO_x e hidrocarbonetos contribuem para a formação de O_3 . Os aerossóis emitidos nesse processo, são: K, Ca, S, Cl, P, Si, Al, Mg, Fe, Mn, Ti, Zn, Ni, Pb, V, Cr, Br, Rb, Sr e *black carbon* (Crutzen e Andreae 1990; Artaxo 1992). No experimento *Smoke, Clouds And Radiation-Brazil (SCAR-B)*, encontraram-se altos valores de ozônio coincidentes com altos valores de profundidade óptica do aerossol. Longo et al. (1999) apontaram três fatores que explicariam altos valores de ozônio, o primeiro é a formação devida às emissões locais aprisionadas (havia forte subsidência no período estudado), o segundo seria a re-circulação da pluma regional intensificada por emissão urbana/industrial e o terceiro seria o transporte

proveniente de regiões remotas. Este terceiro vem do fato de que os autores encontraram uma camada de ozônio não correlacionada com a emissão de queima de biomassa local.

Segundo Aires (2001), existem regiões no Brasil onde as queimadas são freqüentes (Brasil Central) e regiões com pouquíssimas queimadas (Região Sul). No entanto, nestas regiões de pouca queima medem-se, às vezes, concentrações elevadas de gases-traços associadas às queimadas. A hipótese é que as regiões onde ocorrem muitas queimadas, ou regiões fontes, exportam os gases gerados na combustão da matéria orgânica para regiões onde não existem fontes significativas. Aires e Kirchhoff (2001), através de medidas de avião sobre as regiões Centro-oeste, Sudeste e Sul, encontraram valores de concentração de CO entre 100 e 600 ppbv. Eles calcularam a proporção de CO que é importada de regiões fonte e concluíram que a região que inclui o Sul do estado de Goiás e o Norte do Mato Grosso do Sul existe uma injeção de 70% do valor local observado de CO. Na região do Paraná, quase 50% do valor observado localmente é trazido para a região via transporte.

Muitos autores (Chatfield e Crutzen 1984; Pickering et al. 1988; Chatfield e Delany 1990; Freitas et al. 2000a,b; Galanter et al. 2000; Andreae et al. 2001) têm trabalhado com transporte de emissões de queima de biomassa na América do Sul, focando principalmente o transporte dado pela convecção profunda (Freitas et al. 2005b). A figura 1.5 foi retirada do trabalho de Andreae et al. (2001), os autores usando um modelo de trajetórias concluíram que as altas concentrações na alta troposfera, que aparecem na figura, são dadas pelo transporte por convecção profunda. Krishnamurti et al. (1993) afirmam que é possível o transporte de precursores do ozônio da Amazônia para São Paulo. Estes autores também utilizaram um modelo de trajetórias o qual sugere que produtos da queima de biomassa estariam sendo transportados para regiões as quais foram encontradas altas concentrações de ozônio. Um exemplo deste transporte pode ser visto na figura 1.6.

Uma ferramenta muito utilizada para identificar possíveis fontes de poluentes é o cálculo de trajetórias de chegada (*backward trajectories*) de parcelas de ar (Fast 1997). Essas trajetórias podem ser utilizadas para identificar regiões de fonte potencial para os poluentes medidos no receptor (Branco et al. 1998). Além disso, modelos de dispersão também mostram-se ferramentas poderosas no estudo de transporte de poluentes (Lin et al. 2003; Gerbig et al. 2003, 2004; Longo et al. 2004).

Um fator externo que contribui para as flutuações nos níveis de poluentes são as massas

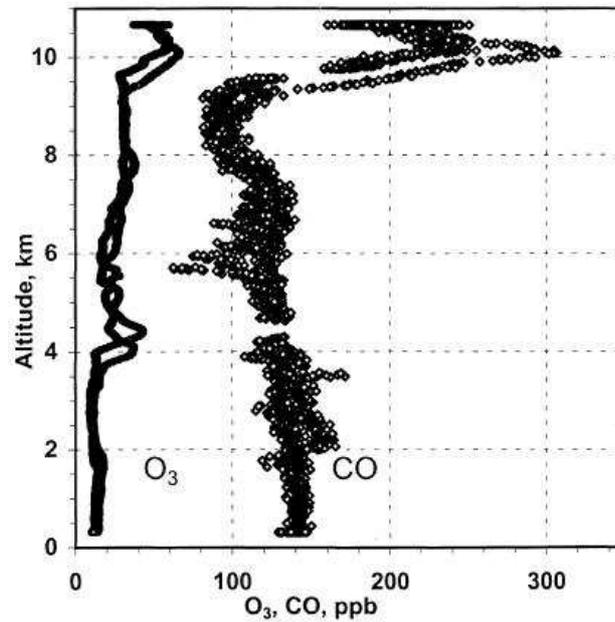


Figura 1.5: Concentração de O_3 e CO na alta troposfera (Andreae et al. 2001).

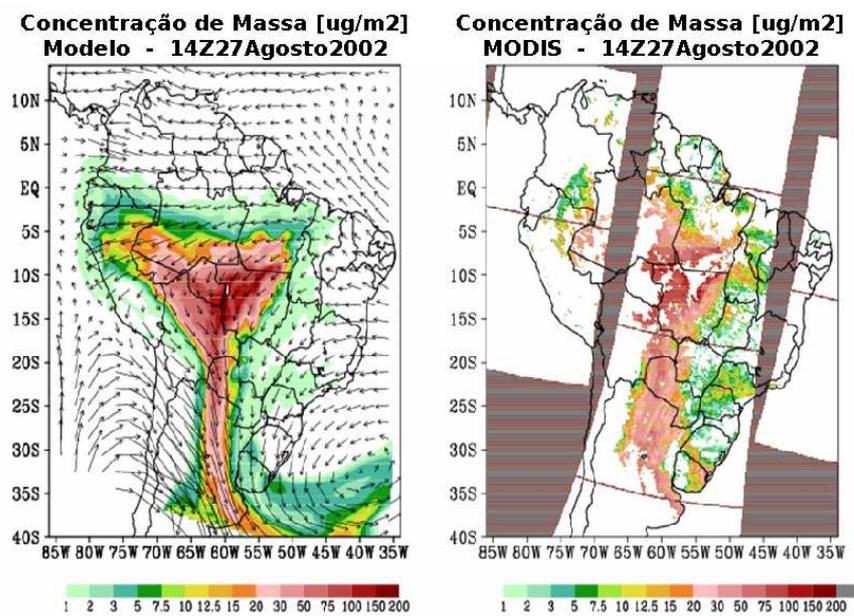


Figura 1.6: Transporte do material de queimada da Amazônia e Brasil Central.

Fonte: *Saulo Freitas*.

de ar que chegam à São Paulo após passarem por vários locais que têm diferentes emissões de poluentes. Para traçar a história de uma massa de ar, trajetórias de chegada ao local do

receptor são construídas e dão subsídios para a identificação das fontes regionais de poluição do ar e das fontes específicas (Man e Shih 2001).

1.3.3. Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar merece um tratamento especial, pois o Sudeste do Brasil é o maior produtor, com aproximadamente 64% de toda a produção nacional. Além disso, praticamente toda a produção do Sudeste é concentrada no estado de São Paulo (Lima et al. 1999). Desta forma, é plausível supor que a emissão pela queimada de cana-de-açúcar tenha relevância na concentração dos poluentes na RMSP.

Segundo IPCC (1995) os resíduos da cana-de-açúcar representam 11% da produção mundial de resíduos agrícolas, cuja queima produz substancial liberação de CO_2 , que não é considerado como uma emissão líquida, pois através da fotossíntese, a biomassa queimada é reposta no ciclo da cultura seguinte. Porém, durante o processo de combustão outros gases também são produzidos. As taxas de emissão desses gases dependem do tipo de biomassa e das condições de queima. Os gases N_2O , e NO_x são gerados na fase de combustão com chama (fase *flaming*); e os gases CO , CH_4 são formados sob condições de queima com domínio de fumaça (fase *smoldering*).

A prática da queima pré-colheita da cana-de-açúcar é generalizada no país, sendo utilizada para melhorar o rendimento do corte manual (aumentando em até 10 vezes), evitar problemas com animais peçonhentos e auxiliar no preparo do terreno para novos plantios, entre outras razões. Em todo o Brasil, a colheita sem queima não ultrapassa 5% da área plantada.

O Brasil produziu o primeiro veículo movido a álcool em 1980, seguindo o plano nacional de redução de importação de combustível. Os motores movidos a álcool foram um sucesso. Em 1990, 99% dos veículos produzidos no Brasil para venda interna eram movidos a álcool (Kirchhoff et al. 1991). Os países tropicais produzem o álcool e o açúcar a partir da cana-de-açúcar (inclusive o Brasil, devido ao clima favorável). A produção de álcool a partir da cana exige uma produção intensa desta, pois para a produção de 80 l de álcool é necessário 1 ton de cana (Kirchhoff et al. 1991). Por esta razão, a emissão por esta fonte tem aumentado nos últimos anos, obrigando a realização de estudos e experimentos de campo para avaliar

sua influência na concentração dos poluentes encontrados na atmosfera.

Kirchhoff et al. (1991) realizaram medidas de O_3 e CO (na estação seca) em regiões de plantação de cana-de-açúcar no estado de São Paulo usando avião e três estações de superfície simultaneamente. Os dados mostraram altas concentrações de O_3 e CO comparados com a estação úmida. Apesar da contribuição maioritária ser da queima da cana, outros processos também contribuíram, por exemplo: 1) queima de pequenas vegetações, 2) transporte de ar poluído da região Amazônica. Marinho e Kirchhoff (1991) mostraram que o aumento nas concentrações de CO, CO_2 e O_3 variaram de três a seis vezes durante as queimadas com relação a estação chuvosa quando a atmosfera está limpa devido a ocorrência de chuvas e pela ausência de queimadas. No experimento realizado em 1998, eles identificaram massas de ar provenientes do cerrado (através da análise de trajetórias) que contribuíram com cerca de 30 a 50% dos poluentes sobre os canaviais.

1.4. Objetivos

A intensa emissão de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), associada às fontes veiculares e industriais, é fator predominante na alta concentração de ozônio encontrada nesta região. Contudo, o transporte de gases e material particulado emitidos pela queima de biomassa e outras fontes de poluição tem sido extensivamente estudado nos últimos tempos. Estudos realizados no contexto do experimento *Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia* (LBA) - <http://lba.cptec.inpe.br/lba/> mostram que esse transporte pode atingir regiões remotas tais como as regiões Sul e Sudeste do Brasil e permanecer nessas regiões por vários dias, alterando assim o balanço de energia em superfície e em níveis mais elevados da atmosfera. Além das emissões na Amazônia, o estado de São Paulo é o maior produtor de cana-de-açúcar do país, emitindo enorme quantidade de gases precursores do ozônio para a atmosfera na época da colheita.

Altas concentrações de ozônio ocorrem geralmente em dias em que a altura da camada limite é elevada dada a grande disponibilidade de energia solar. Com a presença de grande quantidade de material de queimadas na atmosfera, é possível que haja alteração significativa na disponibilidade de radiação que atinge os níveis mais baixos da atmosfera e, assim, influenciar na formação do ozônio. Desta forma, o objetivo central deste trabalho é explorar

o impacto do transporte de gases precursores do processo de formação de ozônio produzidos por queimadas na concentração deste poluente na RMSP.

- Objetivos específicos

1. Representar, através de modelagem numérica, a emissão e o transporte dos produtos de queimada, tanto na Amazônia/Brasil Central quanto no estado de São Paulo devido à queima de cana-de-açúcar.
2. Avaliar as reações químicas que ocorrem, do ponto de vista de formação de ozônio, durante o transporte das massas de ar.
3. Avaliar o impacto das queimadas na radiação de onda curta e, conseqüentemente, seus efeitos na termodinâmica da atmosfera e na formação de ozônio.
4. Avaliar a relação entre o impacto, na RMSP, das queimadas de cana-de-açúcar e o horário em que as queimadas são efetuadas.
5. Estimar a influência relativa, na concentração de ozônio na RMSP, entre as emissões das queimadas na Amazônia/Brasil Central, emissão pela queima da cana-de-açúcar no estado de São Paulo e as emissões urbanas.

Capítulo 2

Metodologia

2.1. Descrição do modelo numérico RAMS

2.1.1. Breve histórico do modelo

O modelo RAMS (*Regional Atmospheric Modeling System*) desenvolvido pela Universidade Estadual do Colorado - EE.UU. (*CSU - Colorado State University*) e pela MRC/*ASTeR (*Mission Research Corporation/ ASTeR Division*) é um modelo numérico de múltiplos propósitos que simula circulações atmosféricas que variam desde a micro até a grande escala. Contudo, sua aplicação mais freqüente é para fenômenos de mesoescala (escala horizontal da ordem de 2 a 2000 km) com a finalidade de fornecer tanto informações de previsão de tempo operacional, que podem ser utilizados para o controle de poluição do ar, quanto suporte à pesquisa. Existem trabalhos onde o RAMS foi empregado com sucesso para simular processo com alta resolução, tais como: 1) turbilhões na camada limite (resolução da grade de 10 à 100 m); 2) simulação de um prédio individual (resolução da grade de 1m); 3) simulação de túnel de vento (resolução da grade de 1 cm) (Cotton et al. 2002). Os predecessores do RAMS foram desenvolvidos inicialmente para realizar pesquisas nas áreas de modelagem de sistemas de tempo dirigidos para o entendimento do papel dos processos físicos e na simulação de nuvens convectivas, sistemas convectivos de mesoescala, nuvens cirrus e sistemas de tempo precipitantes em geral. Desde as primeiras versões, o uso do RAMS tem aumentado significativamente com mais de 120 instalações em mais de 30 países.

O RAMS foi criado no início da década de 80 na CSU a partir de três modelos já exis-

tentes: o modelo de nuvens/mesoescala (Tripoli e Cotton 1982), uma versão hidrostática do modelo de nuvens (Tremback 1990) e o modelo de brisa descrito por Mahrer e Pielke (1977).

A versão original do RAMS foi utilizada exclusivamente no NCAR (*National Center for Atmospheric Research*) na máquina CRAY-1, cuja memória era muito limitada (8 *Mbytes*). Este fato levou a várias limitações nas aplicações do modelo. Quando o avanço na tecnologia de computadores proporcionou significativo aumento de memória, o código original do RAMS foi reescrito, características obsoletas foram removidas e parametrizações do modelo de brisa foram incluídas. A primeira versão deste novo RAMS ficou disponível em 1988 como a versão 0a e a versão amplamente distribuída, versão 2c, ficou disponível em 1991.

Em 1991, na CSU, iniciou-se o desenvolvimento da primeira versão paralela do RAMS. Uma versão razoavelmente completa foi concluída somente em 1994. Contudo, neste período ainda não existia o MPI (*Message Passing Interface*) e foi usado o PVM (*Parallel Virtual Machine*). No final de 1995 foi implementado um protótipo operacional da versão paralela do RAMS, já com o MPI, no *Kennedy Space Center*.

No ano de 1999 iniciou-se o projeto BRAMS (*Brazilian Regional Atmospheric Modeling System*) com a cooperação da ATMET (*Atmospheric, Meteorological, and Environmental Technologies*), IME/USP (Instituto de Matemática e Estatística da Universidade de São Paulo), IAG/USP (Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo) e do CPTEC/INPE (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) e financiado pela FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) com o objetivo de desenvolver uma nova versão do RAMS ajustada para os trópicos. Atualmente, o BRAMS encontra-se na versão 3.2 que pode ser adquirido no endereço eletrônico www.cptec.inpe.br/brams.

A descrição do modelo que segue nas próximas seções refere-se ao RAMS. Contudo, também aplica-se ao BRAMS versão 2.0 (versão utilizada neste trabalho). Neste trabalho é apresentada apenas uma descrição resumida do modelo, maiores detalhes sobre alguns aspectos específicos podem ser encontrados nos trabalhos de Freitas (1999, 2003); Longo (2003).

2.1.2. Opções físicas e numéricas

É conhecido na área de modelagem computacional, seja qual for sua natureza, o compromisso que existe entre a dimensão¹ do processo resolvido e o custo computacional. Quanto menor for a escala do fenômeno estudado, maior será a resolução da grade necessária para resolver tal fenômeno e, maior será o custo computacional. Existe no RAMS o esquema de aninhamento múltiplo de grades, neste esquema as equações são resolvidas simultaneamente sob qualquer número de grades computacionais com diferentes resoluções espaciais. As grades de maior resolução são utilizadas para modelar detalhes dos sistemas atmosféricos de menor escala, tais como escoamento sobre terrenos complexos e circulações termicamente induzidas pela superfície. Por outro lado, as grades de menor resolução modelam o ambiente destes sistemas de escalas menores, fornecendo assim as condições de fronteira para as grades de maior resolução.

2.1.3. Estrutura da grade

A grade utilizada é a do tipo C alternada de Arakawa (Mesinger e Arakawa 1976). As variáveis termodinâmicas e de umidade são definidas nos mesmos pontos de grade, enquanto que as componentes u^* , v^* e w^* do vento são intercaladas em $\frac{\Delta x}{2}$, $\frac{\Delta y}{2}$ e $\frac{\Delta z}{2}$, respectivamente. A grade horizontal utilizada é a projeção rotacionada polar-estereográfica, na qual o pólo da projeção é rotacionado para uma região determinada pelo pólo da grade, controlando-se assim o grau de distorção do domínio.

Para considerar os processos levando em consideração as irregularidades do terreno, utiliza-se a coordenada vertical σ_z , que acompanha o terreno no limite inferior e é perfeitamente plana no limite superior (Clark (1977), Gal-Chen e Somerville (1975)). A transformação que leva ao sistema de coordenadas é dada por:

$$(x^*; y^*; z^*) = \left(x; y; \frac{z - z_g}{H - z_g} \right) \quad (2.1)$$

onde, H é a altura do topo da grade e z_g é a topografia local. As derivadas, escritas na notação indicial, são dadas pela equação (2.2), assumindo uma variável qualquer E :

¹Aqui, dimensão refere-se à escala espacial do fenômeno estudado

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = \left(\frac{1}{a}\right) \left(\frac{\partial ab^{ij} E}{\partial x_j^*}\right) \quad (2.2)$$

$$a(x^*, y^*) = 1 - \frac{z_g(x^*, y^*)}{H} \quad b = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \frac{1}{a} \frac{\partial z_g}{\partial x} \left(\frac{z^*}{H} - 1\right) \\ 0 & 1 & \frac{1}{a} \frac{\partial z_g}{\partial y} \left(\frac{z^*}{H} - 1\right) \\ 0 & 0 & \frac{1}{a} \end{bmatrix}$$

A relação entre as componentes do vento cartesianas ($u; v; w$) e no sistema σ_z ($u^*; v^*; w^*$) é descrita pela equação 2.3:

$$(u^*; v^*; w^*) = \left(u; v; \frac{(uab^{13} + vab^{23} + w)}{a}\right) \quad (2.3)$$

2.1.4. Condições de fronteira para o aninhamento de grade

O esquema de aninhamento múltiplo de grades permite a comunicação entre as grades utilizando a interação de duplo sentido seguindo o esquema descrito em Clark e Faley (1984) e Clark e Hall (1991). As soluções dependentes do tempo são primeiramente atualizadas na grade de menor resolução. Uma interpolação espacial tri-quadrática é então realizada para obter os valores que são atribuídos às fronteiras espaciais da grade de maior resolução contida na grade maior (menor resolução). Os campos do modelo na grade menor (maior resolução) são então atualizados utilizando os valores interpolados na grade maior com uma condição de fronteira espacial. Quando a grade menor está no mesmo tempo da grade maior, médias espaciais locais dos campos da grade menor são calculadas e utilizadas para sobrepor os campos da grade maior. Durante este procedimento, o esquema garante que o ciclo de interpolação e média seja reversível e que massa, momento e energia sejam conservados através da interface entre as grades.

2.1.5. Esquema numérico e equações primitivas

O RAMS utiliza a formulação de diferenças finitas de segunda ordem no espaço e no tempo. Os termos de advecção são colocados na forma de fluxo de maneira tal que massa, momento e energia sejam conservados. O modelo tem um esquema de divisão dos passos de tempo (*time-split*) para resolver os problema gerados por ondas sonoras. Este esquema

calcula os termos responsáveis pelas ondas sonoras em um passo de tempo menor que o passo de tempo utilizado para os termos como advecção (Tripoli e Cotton 1982).

O conjunto de equações utilizados no RAMS consiste das equações não hidrostáticas e quase-Boussinesq. É aplicada a estas equações a média de Reynolds, onde \overline{E} representa o valor médio de E num intervalo de tempo Δt e num volume equivalente a $\Delta x \Delta y \Delta z$. Este valor representa os processos que são resolvidos explicitamente. E' é o desvio de E em relação à média, e está associado aos processos cuja escala é inferior à da grade, portanto não solucionáveis explicitamente. A variável resolvida \overline{E} é decomposta na forma

$$\overline{E} = E_0 + \langle E \rangle ,$$

em que E_0 é o valor do estado básico da atmosfera, determinado por uma média sobre E numa escala muito maior que aquela em questão, e $\langle E \rangle$ é o desvio associado à escala em estudo. As equações a seguir fornecem o conjunto de equações e variáveis que forma o sistema de equações resolvido pelo RAMS. O sistema é formado por onze incógnitas e onze equações, sendo cinco delas diagnósticas, (2.4) a (2.9), e seis prognósticas, (2.10) a (2.13)²

Equações diagnósticas

A variável termodinâmica utilizada é a temperatura potencial de água líquida e gelo θ_{lg} (Tripoli e Cotton 1981), definida em (2.4). A escolha desta variável decorre de θ_{lg} ser constante em todas as mudanças de fase, permitindo que o ganho ou perda de vapor condensado e/ou solidificado seja analisado.

$$\overline{\theta}_{lg} = \overline{\theta} \left[1 + \frac{L_{lv}\overline{r}_l + L_{gv}\overline{r}_g}{c_p \text{máx}(\overline{T}, 253)} \right]^{-1} \quad (2.4)$$

em que L_{lv} e L_{gv} são os calores latentes de condensação e sublimação, respectivamente, r_v , r_l e r_g são as razões de mistura de vapor, água líquida e gelo, c_p é o calor específico em pressão constante, θ é a temperatura potencial e T é a temperatura.

A temperatura é obtida pela equação de Poisson:

$$\overline{T} = \overline{\theta} \frac{\overline{\varpi}}{c_p}, \quad \text{onde} \quad \overline{\varpi} = c_p \left(\frac{p}{p_\infty} \right)^{R_a/c_p} \quad (2.5)$$

²A equação do momento é, na verdade, um conjunto de três equações.

onde ϖ é a função de Exner, p é a pressão, p_∞ é a pressão num nível de referência e R_a é a constante do ar seco. Sendo R_v a constante do vapor d'água, e a pressão parcial do vapor d'água e ρ_a e ρ_v as densidades do ar seco e vapor d'água, temos que a equação do estado para o ar úmido, como se verifica em Dufour e Van Mieghem (1975), deve considerar a *razão de mistura* e a *massa específica isolada* do vapor d'água³:

$$\bar{p} = \bar{p}_a + \bar{e} = \bar{\rho}_a R_a \bar{T} + \underbrace{\bar{\rho}_v}_{=r_v \rho_a} \underbrace{R_v}_{\approx 1,61 R_a} \bar{T} = \rho_a (1 + 1,61 r_v) R_a T \quad (2.6)$$

Sendo que vale a propriedade da densidade total em função da razão de mistura da substância água r_T :

$$\rho = \rho_a (1 + r_T) \quad (2.7)$$

$$\bar{r}_T = \bar{r}_v + \bar{r}_l + \bar{r}_g \quad (2.8)$$

Para obter a equação (2.9) é necessário fazer uma expansão em série de Taylor em (2.6) sobre um estado seco, extrair o logaritmo e assumir que as perturbações são suficientemente pequenas.

$$\frac{c_v}{c_p} \left(\frac{\langle p \rangle}{p_0} \right) = \left(\frac{\langle \theta \rangle}{\theta_0} \right) + \left(\frac{\langle \rho \rangle}{\rho_0} \right) + 1,61 \bar{r}_v \quad (2.9)$$

Equações prognósticas

As equações prognósticas utilizadas pelo modelo RAMS são as equações de Navier-Stokes e da termodinâmica, ambas descritas no referencial euleriano, da continuidade de massa e da continuidade para a substância água. Nestas equações considerou-se atmosfera não hidrostática, com efeitos devidos à advecção (*adv*), turbulência na CLP (*trb*), microfísica de nuvens na escala resolvida (*mcf*), convergência de radiação (*rad*) e transporte convectivo em escala menor que a resolvida (*cnv*).

- Equação do momento:

³A notação aqui é diferente de Dufour e Van Mieghem (1975): ρ_a e ρ_v definidos aqui equivalem a $(\rho_a)_s$ e $(\rho_v)_s$ de Dufour e van Mieghem.

$$\frac{\partial \bar{\vec{V}}}{\partial t} = \left(\frac{\partial \bar{\vec{V}}}{\partial t} \right)_{adv} + \left(\frac{\partial \bar{\vec{V}}}{\partial t} \right)_{trb} - \frac{1}{\rho_0} \bar{\nabla} \bar{p}_m + \left(\frac{\bar{\rho}_m}{\rho_0} + \bar{r}_T \right) \bar{\vec{g}} - 2 \left(\hat{\mathbf{k}} \cdot \bar{\vec{\Omega}} \right) \hat{\mathbf{k}} \times \bar{\vec{V}} \quad (2.10)$$

onde $\bar{\vec{g}} = -|\bar{g}| \hat{\mathbf{k}}$, e $\left(\hat{\mathbf{k}} \cdot \bar{\vec{\Omega}} \right) = |\bar{\vec{\Omega}}| \sin \phi$.

- Equação da termodinâmica em termos de θ_{lg} :

$$\frac{\partial \bar{\theta}_{lg}}{\partial t} = \left(\frac{\partial \bar{\theta}_{lg}}{\partial t} \right)_{adv} + \left(\frac{\partial \bar{\theta}_{lg}}{\partial t} \right)_{trb} + \left(\frac{\partial \bar{\theta}_{lg}}{\partial t} \right)_{cnv} + \left(\frac{\partial \bar{\theta}_{lg}}{\partial t} \right)_{rad} + \left(\frac{\partial \bar{\theta}_{lg}}{\partial t} \right)_{mcf} \quad (2.11)$$

- Equação da continuidade de massa para fluido compressível e completamente elástico:

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \left(\rho_0 \langle \bar{\vec{V}} \rangle \right) = 0,$$

ou, se for expressa em termos de ϖ' :

$$\frac{\partial \varpi'}{\partial t} - \frac{\varpi_0 R_a}{c_v \rho_0 \theta_0} \left[\bar{\nabla} \cdot \left(\rho_0 \theta_0 \langle \bar{\vec{V}} \rangle \right) \right] = 0. \quad (2.12)$$

- Equação da continuidade da substância água:

$$\frac{\partial \bar{r}_T}{\partial t} = \left(\frac{\partial \bar{r}_T}{\partial t} \right)_{adv} + \left(\frac{\partial \bar{r}_T}{\partial t} \right)_{trb} + \left(\frac{\partial \bar{r}_T}{\partial t} \right)_{cnv} + \left(\frac{\partial \bar{r}_T}{\partial t} \right)_{mcf} \quad (2.13)$$

2.1.6. Modelo solo-vegetação

Para a condição de fronteira inferior o RAMS utiliza o LEAF-2 (*Land Ecosystem-Atmosphere Feedback model*, Walko et al. (2000)). O LEAF-2 é uma representação dos aspectos da superfície, incluindo vegetação, solo, lagos e oceanos, cobertura de neve e suas influências uns sobre os outros e sobre a atmosfera. O LEAF-2 inclui equações prognósticas para a temperatura do solo e umidade em múltiplas camadas, temperatura da vegetação e água na superfície, incluindo orvalho e precipitação interceptada, massa da cobertura de neve e energia termal para múltiplas camadas, temperatura e razão de mistura do vapor d'água do ar do dossel. Os termos de troca nestas equações prognósticas incluem trocas turbulentas,

condução de calor, difusão de água e percolação nas camadas de neve e no solo, transferências radiativas de onda curta e onda longa, transpiração e precipitação.

Um dos aspectos importantes do LEAF-2 é sua habilidade em representar variações de pequena escala nas características da superfície, tais como tipo de vegetação, inclinação do terreno, tipo de solo, umidade e corpos d'água, os quais freqüentemente variam consideravelmente em curtas distâncias horizontais.

A implementação do LEAF-2 no RAMS traz a vantagem de permitir múltiplos tipos de superfície coexistirem dentro de uma única célula de grade, resolvida numa coluna de ar. Cada tipo de superfície (*patch*) consiste de sua própria cobertura de neve e camadas de solo, vegetação e ar do dossel (exceto para corpos d'água). Nesta aproximação dinâmica estatística, todos os *patches* interagem com a mesma coluna de ar, cada um de acordo com sua cobertura fracional. A vantagem desta aproximação é representar, dentro de uma mesma célula de grade, vários tipos de superfícies (floresta, grama, solo nu).

Como o LEAF-2 realiza o transporte de água somente na vertical, é necessária a utilização de outro modelo para representar o transporte lateral de água no solo. Para este fim, o LEAF-2 utiliza o TOPMODEL (Beven et al. (1984), Sivapalan et al. (1987)). O TOPMODEL é um modelo hidrológico que representa o transporte lateral inclinado da água dentro de regiões saturadas do solo. O acoplamento destes dois modelos pode simultaneamente representar tanto o transporte vertical como o horizontal e suas interações. O TOPMODEL identifica um *path* como uma região na qual pode ganhar ou perder água, devido ao transporte lateral. A troca de água na vertical no LEAF-2 responde a distribuição de água e as taxas de transporte calculadas pelo TOPMODEL.

A versão 2.0 do BRAMS utiliza a versão mais recente do LEAF-2, o LEAF-3. As principais diferenças entre o LEAF-2 e o LEAF-3 são: 1) Uso do NDVI (*Normalized Difference Vegetation Index*) para calcular o índice de área foliar, a fração de cobertura vegetada, o albedo da vegetação e a altura de rugosidade; 2) adição de novas categorias de vegetação, consolidando 20 categorias (Walko e Tremback 2005b,a).

Para o tratamento de regiões urbanas, Freitas (2003) acoplou o esquema TEB (*Town Energy Budget*) proposto por Masson (2000) ao modelo RAMS. Neste esquema é utilizada uma geometria de *canyon* local em vez da usual representação de solo nu ou da modificação dos parâmetros da vegetação para a representação de áreas urbanizadas, como é o caso do

esquema LEAF-2 (e LEAF-3), permitindo o refinamento dos balanços radiativos bem como momento, calor turbulento e fluxos da superfície através de um tratamento fisicamente mais apropriado.

2.1.7. Parametrização de cúmulos

O esquema utilizado para parametrizar a convecção foi desenvolvido por Grell (1993), e foi concebido de forma a se evitar fontes primárias de erros. Neste fechamento, as nuvens são representadas por duas circulações estacionárias, provocadas por correntes ascendentes e descendentes. Não há mistura direta entre o ar da nuvem e do ambiente, exceto no topo e na base destas circulações. O modelo de nuvens utilizado para calcular as propriedades deste esquema é formulado com um número reduzido de equações. O fluxo de massa é suposto constante com a altura e não se consideram o entranhamento e desentranhamento ao longo das laterais da nuvem.

A partir do balanço de umidade das correntes ascendentes é possível calcular a razão de mistura dentro da nuvem supondo saturação. Além disto, pode-se estimar a condensação e evaporação. Este modelo pressupõe que não há água de nuvem, sendo toda a água líquida convertida em chuva.

Em relação à resposta nas equações de maior escala, para se evitarem fontes de erro de ordem zero, é preciso incluir os efeitos de resfriamento das correntes descendentes da convecção úmida. Ademais, a mistura lateral não deve ser excessiva, de maneira especial se as propriedades tiverem sido calculadas com um modelo de nuvens em estado estacionário. A resposta desta parametrização é inteiramente determinada pela compensação dos fluxos de massa e o desentranhamento no topo e base da nuvem.

A parametrização de cúmulos original do RAMS é a forma generalizada de Kuo (1974), descrita por Molinari (1985). Este esquema assume que a convecção age no sentido de consumir a instabilidade convectiva fornecida pelas escalas maiores.

2.1.8. Parametrização da microfísica

A parametrização da microfísica do RAMS, descrita por Flatau et al. (1989) e Verlinde et al. (1990) classifica a substância água em oito classes: vapor, gotículas de nuvem, gotas

de chuva, gelo recente, neve, agregados, saraiva e granizo. As gotículas de nuvem e gotas de chuva, líquidas, podem ser super-resfriadas. Assume-se que o gelo recente, neve e agregados são completamente congelados, ao passo que a saraiva e o granizo são categorias bifásicas, podendo consistir de gelo apenas ou de mistura entre gelo e líquido. À exceção das gotículas de nuvem, todas as categorias são capazes de “cair”. As gotículas de nuvem e o gelo recente são as únicas categorias que sofrem nucleação a partir do vapor. As demais se formam a partir de hidrometeoros pré-existentes; uma vez formadas, porém, podem crescer por deposição do vapor. Este crescimento é o único permitido para o gelo recente. O gelo recente se refere aos cristais relativamente pequenos, enquanto que os maiores cristais são considerados neve. Esta categoria engloba os cristais de gelo que crescem por deposição do vapor e adesão. Os agregados são definidos como partículas de gelo formadas por colisão e coalescência do gelo recente, neve ou outros agregados. O gelo recente, neve e agregados são hidrometeoros de baixa densidade. Considera-se saraiva como um hidrometeoro de forma aproximadamente esférica, de densidade média e formada por intensa adesão e fusão parcial do gelo recente, neve e agregados. É permitida à saraiva apenas uma pequena percentagem de água líquida: caso se torne muito elevada, o hidrometeoro é considerado granizo. O granizo é classificado como hidrometeoro de densidade elevada, esférico e formado pelo congelamento das gotas de chuva ou por adesão ou fusão parcial da saraiva. O granizo pode conter até 100 %, exclusive, de água líquida.

O modelo de nuvens determina a evolução dos hidrometeoros em uma grande variedade de condições de modo a representar a micro-estrutura dos sistemas de nuvem. Este esquema representa o tamanho do hidrometeoro para cada classe com uma função de distribuição, como exponencial ou do tipo gama, acarretando um número reduzido de variáveis prognósticas. Expressões simplificadas descrevem todas as interações entre cada categoria de hidrometeoro que resulta da integração do espectro do hidrometeoro.

2.1.9. Parametrização da radiação

No RAMS existe três esquemas radiativos de onda longa e onda curta. O esquema mais simples e com menor custo computacional é atribuído a Mahrer e Pielke (1977). Este esquema, apesar de ser mais eficiente computacionalmente, existe a desvantagem de não incluir

o efeito de nuvens. Para situações com ausência de nuvens, este esquema é mais indicado. Contudo, se houver nuvens o esquema de (Chen e Cotton 1983) é mais apropriado. Neste esquema a radiação de onda curta é uma solução completa da equação de transferência radiativa e a radiação de onda longa é um esquema de 3 bandas que, da mesma maneira que o esquema de onda curta, parametriza os efeitos das nuvens. O terceiro esquema é o de Harrington (1997), este é mais completo que os demais. Neste esquema é considerado as diferentes fases da nuvem (diferenciando o efeito se houver somente água ou se houver gelo), também considera um perfil de ozônio que terá efeito na absorção da radiação solar. Teoricamente o esquema de Harrington é mais eficiente. Contudo, tem um custo computacional maior e ainda contém muitos problemas no seu código. Portanto, o esquema frequentemente utilizado é o Chen/Cotton.

O três esquemas descritos acima não suprem as necessidades deste trabalho, pois, nenhum destes esquemas representam o efeito da interação da radiação com as partículas de aerossol que são emitidas pelo modelo de emissão (discutido na seção 2.3). Por esta razão, neste trabalho não foi utilizado nenhuma destas parametrizações e sim o modelo de física de aerossol e radiação - CARMA (discutido na seção 2.2).

2.1.10. Parametrização da turbulência

O RAMS possui 4 formas distintas de parametrização da difusão turbulenta. A escolha da opção mais apropriada passa pela relação entre as escalas horizontal e vertical do modelo, dentre outros requisitos. A primeira opção é baseada na formulação de Smagorinsky (1963) para os coeficientes de difusão horizontais. Segundo essa formulação, os coeficientes de difusão são calculados como o produto da taxa de deformação horizontal (gradientes horizontais da velocidade do vento) e do quadrado da escala de comprimento. A escala de comprimento é o produto do espaçamento de grade horizontal por um fator⁴ de multiplicação que depende das dimensões da grade utilizada. Nessa opção, a difusão vertical é parametrizada seguindo o esquema de Mellor e Yamada (1982) através da energia cinética turbulenta prognosticada

⁴Este fator tem como objetivo filtrar ondas com comprimentos de onda inferiores a pelo menos duas vezes o espaçamento da grade os quais não são bem resolvidos pelo esquema numérico utilizado pelo modelo. Um valor igual a 0,135 é proposto por Lilly, entretanto, argumenta-se que o valor de 0,32 é mais eficiente na filtragem dessas ondas (Walko e Tremback 2002).

pelo modelo. A segunda opção difere da primeira apenas na parametrização vertical, onde é usado o análogo unidimensional do esquema de Smagorinsky. A deformação vertical é obtida dos gradientes verticais do vento horizontal (cisalhamento vertical) e a escala de comprimento é o espaçamento vertical local multiplicado por um fator que desempenha o mesmo papel daquele utilizado no primeiro esquema.

A opções descritas acima são apropriadas para situações onde o espaçamento de grade na horizontal é muito maior que na vertical, tal que os movimentos convectivos dominantes não sejam resolvidos.

Algumas modificações nos coeficientes de difusão verticais devido à estabilidade estática são utilizados, baseados nas formulações de Lilly (1962) e Hill (1974). A modificação de Lilly é na forma de um fator de multiplicação que depende do número de Richardson (R_i) e da razão entre os coeficientes de difusão de temperatura e momento na vertical. Este fator é maior que 1 em casos instáveis e menor em casos estáveis. A modificação de Hill aplica-se somente em regiões de *lapse-rate* instáveis e consiste da adição do valor absoluto do quadrado da frequência de Brünt-Vaisala à taxa de deformação, para obter uma escala de tempo modificada para o cálculo dos coeficientes de difusão.

Na terceira opção, os coeficientes de difusão na horizontal e na vertical são calculados como um produto entre o tensor tensão de cisalhamento em três dimensões e o quadrado da escala de comprimento. A quarta opção utiliza o esquema de Deardorff (1980) e faz uso da energia cinética turbulenta para o cálculo dos coeficientes de difusão horizontal e vertical. Este esquema é destinado somente para a finalidade específica de simulações de grandes turbilhões os quais consideram que os movimentos turbulentos resolvidos pelo modelo realizam a maior parte de transporte turbulento.

2.1.11. Assimilação de dados observacionais

A solução das equações resolvidas pelo modelo requer condição inicial e de contorno. Para este fim, pode-se utilizar dados de estações de superfície, sondagens e/ou dados de ar superior. Primeiramente, estes dados são tratados pelo módulo do RAMS denominado ISAN (*ISentropic ANalysis package*). Nesta fase, dados de componentes horizontais do vento, temperatura e umidade relativa são interpolados para níveis isentrópicos e de σ_z . Com uma

análise objetiva de Barnes (Barnes 1964) destes dois conjuntos de dados emerge um conjunto interpolado para a grade do modelo, que fornecerá a condição inicial e de contorno para a integração numérica. A assimilação deste conjunto pelo modelo utiliza o procedimento de relaxação newtoniana (Hoke e Anthes 1976). Neste procedimento, os componentes horizontais do vento, a temperatura potencial, a razão e mistura e a função de Exner são forçados (*nudged*) em direção aos correspondentes valores observados.

2.2. Modelo de física de aerossóis e radiação - CARMA

O modelo CARMA (*Community Aerosol & Radiation Model for Atmospheres* - Toon et al. (1988), Westphal et al. (1988), Westphal e Toon (1991)), desenvolvido pelo Grupo de Modelagem de Aerossóis da NASA Ames, destina-se a simulação dos processos de microfísica dos aerossóis atmosféricos, dentre os quais incluem coagulação, crescimento, evaporação, nucleação, sedimentação, deposição seca, transporte vertical e horizontal, termodinâmica e transferência radiativa. A microestrutura das partículas é numericamente descrita através da divisão dos aerossóis em várias categorias de tamanho e tipo de partículas. O aerossol segue uma distribuição discreta de tamanho onde as concentrações de número de partículas estão distribuídas sobre incrementos (*bins*) no espaço dos raios das partículas (figura 2.1).

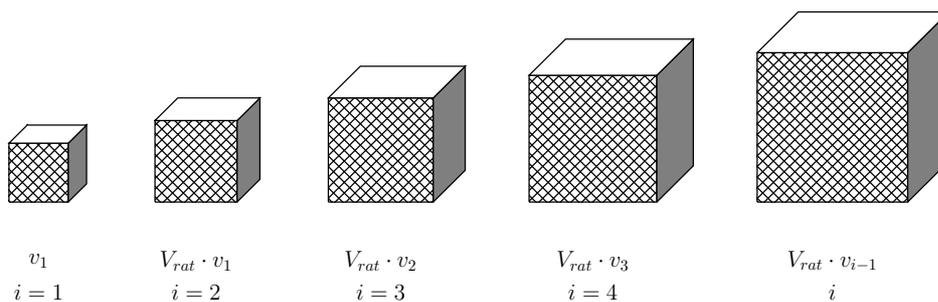


Figura 2.1: Distribuição discreta de tamanho das partículas de aerossol (Recuero 2003).

O volume v_i das partículas em um dado *bin* i pode ser expresso como:

$$v_i = v_1 \cdot V_{rat}^{i-1}, \quad \text{onde } i = 1, 2, \dots, N_c \quad (2.14)$$

em que v_1 é o volume das partículas no *bin* inicial, V_{rat} é uma taxa de volume constante entre cada *bin*, N_c é o número total de *bins*.

O CARMA resolve, entre outras, as equações de continuidade da concentração do número e volume de partículas de aerossóis e da concentração de água, a conservação de energia, a conservação de momento e a equação de transferência radiativa numa coluna atmosférica. A transferência radiativa é resolvida seguindo a aproximação descrita por Toon et al. (1989). As eficiências de espalhamento e absorção da radiação solar pelas partículas de aerossol são calculadas através de um código Mie para esferas estratificadas (Toon e Ackerman, 1981). Os coeficientes de extinção devido à absorção e ao espalhamento da radiação pelo aerossol podem ser escritos como:

$$\sigma_{a,\lambda} = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \cdot b_{a,i,\lambda} \quad (2.15)$$

$$\sigma_{s,\lambda} = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \cdot b_{s,i,\lambda} \quad (2.16)$$

com,

$$b_{a,i,\lambda} = \pi \cdot r_i^2 \cdot Q_a(m_\lambda, \alpha_{i,\lambda}) \quad b_{s,i,\lambda} = \pi \cdot r_i^2 \cdot Q_s(m_\lambda, \alpha_{i,\lambda})$$

em que Q_a e Q_s são as eficiências de absorção e espalhamento da partícula de aerossol em função do índice de refração m_λ e do parâmetro de tamanho da partícula $\alpha_{i,\lambda} = \frac{2\pi r_i}{\lambda}$ (sendo que r é o raio da partícula), o número de partículas por *bin* i é dado por n_i .

No algoritmo para esferas estratificadas, a eficiência de extinção $Q_{ext} = Q_a + Q_s$ é dada por:

$$Q_{ext,i} = \left(\frac{2}{\alpha_{i,\lambda}^2} \right) \cdot \sum_{l=1}^{\infty} (2 \cdot l + 1) \cdot [Re(A_l + B_l)] \quad (2.17)$$

onde A_l e B_l são complexos, escritos em termos das funções esféricas de Bessel e de Hankel, em função dos índices de refração e dos raios do núcleo absorvedor e da cobertura orgânica da partícula.

A distribuição de tamanhos dos aerossóis consiste de várias modas, as quais são tipicamente caracterizadas por distribuições do tipo log-normal diferentes. Na maioria dos casos as diferentes modas dos aerossóis podem variar em composição química, sendo a moda de

partículas grandes dominada por partículas que não se formam na atmosfera, tais como poeira do solo e sal marinho, e a moda de partículas pequenas dominada por partículas que podem se formar na atmosfera, tais como sulfatos e alguns poluentes. Medidas dos coeficientes de espalhamento e absorção, em comprimentos de onda na faixa do visível, de aerossóis troposféricos coletados na América do Norte e na Europa, indicam que o albedo simples de espalhamento dessas partículas é consideravelmente mais baixo do que se esperava. Valores típicos variam entre 0,6 e 0,7 para aerossóis em áreas urbanas e entre 0,8 e 0,9 para aerossóis em áreas rurais (Ackerman e Toon 1981). Os valores baixos para o albedo das partículas sugerem a presença de constituintes com menor abundância mas com forte absorção, uma vez que a maior parte dos aerossóis troposféricos são conhecidos não serem bons absorvedores (Toon e Pollack 1976). Um desses constituintes é a fuligem (*soot*), também conhecido como carbono grafite (*black carbon*), encontrado em áreas urbanas.

Sendo assim, no CARMA são consideradas partículas que são boas e más absorvedoras para representar o aerossol atmosférico. Neste contexto, três grupos de aerossóis são considerados: 1) Existem aerossóis do tipo *soot* e não-*soot* na atmosfera, que se misturam sem nenhuma interação. Neste caso, as propriedades da mistura são obtidas da soma das distribuições individuais; 2) Aerossóis do tipo *soot* são depositados como um invólucro concêntrico sobre partículas não-*soot* ou são o núcleo de uma partícula que contém um invólucro formado por sulfato (esferas estratificadas); 3) Partículas do tipo *soot* são uniformemente misturadas com outras partículas. Neste caso, o índice de refração da nova partícula é calculado através da multiplicação do índice de refração do *soot* pela fração volumétrica do mesmo na partícula e adicionando-se a este produto a fração volumétrica de partículas não-*soot* e seus índices de refração.

Neste trabalho, o modelo CARMA será utilizado, basicamente, para os cálculos referentes aos processos radiativos.

2.3. Modelo de emissão e transporte dos poluentes

O modelo trata uma determinada espécie química ξ como um escalar que pode ser emitido por um termo fonte e transportado por um termo de advecção resolvida na escala da grade e outro de transporte turbulento na camada limite planetária. Além de sofrer reações químicas

durante o transporte. Este mecanismo, exceto o termo de reações químicas, é descrito em Freitas (1999, 2003) como:

$$\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial t} = \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial t} \right)_{adv} + \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial t} \right)_{turb} + \bar{Q}_{|\xi|} + \bar{R}_{|\xi|} \quad (2.18)$$

onde;

$$\left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial t} \right)_{adv} = -\bar{u}_i \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial x_i} \quad (2.19)$$

sendo $\bar{\xi}$ o valor médio do escalar ξ e \bar{u}_i a componente i da velocidade do vento em notação indicial ($i=1,2,3$).

e,

$$\left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial t} \right)_{turb} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial (\rho_0 \overline{u'_i \xi'})}{\partial x_i} \quad (2.20)$$

sendo ρ_0 a densidade do ar do estado básico e $\overline{u'_i \xi'}$ o fluxo turbulento transportando o escalar ξ através do momento u_i .

O termo fonte, $\bar{Q}_{|\xi|}$, é ajustado utilizando uma dupla Gaussiana para representar os horários de maior emissão na região urbana (pela manhã e final da tarde). Na tabela 2.1 são apresentados os valores utilizados neste trabalho. Estes dados são resultados da média das taxas de emissão fornecidas pelos relatórios de qualidade do ar da CETESB.

Como a CETESB monitora apenas o PM_{10} , o $PM_{2,5}$ foi considerado como uma porção (60 %) do PM_{10} (Cetesb 2002). É importante ressaltar que estes valores de emissões contém inúmeras incertezas devido às várias considerações e aproximações no seu cálculo. Pode-se citar alguns fatores, por exemplo, que contribuem como fonte de incertezas: 1) o avanço na tecnologia de motores gerando grande heterogeneidade nas emissões entre as várias gerações de automóveis, 2) a alteração na razão gasolina/álcool dos combustíveis, 3) incertezas devido aos automóveis bi-combustíveis, 4) incerteza na quantificação da frota veicular, 5) incerteza na quantificação da emissão industrial. Estes são apenas alguns exemplos de fontes de incertezas nos dados de emissão fornecidos pelos relatórios da CETESB. Contudo, estes são os dados disponíveis para trabalhar e, deve-se levar em conta estes fatores na análise e comparação dos resultados simulados.

Finalmente, $\bar{R}_{|\xi|}$ é o termo referente às reações químicas, resolvido no módulo químico

Tabela 2.1: Taxas de emissões médias calculadas com os dados dos relatórios de qualidade do ar da Cetesb de 2001, 2002, 2003 e 2004.

Constituinte	Taxa de emissão [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	
	Veicular	Industrial
NO	5,00E-04	1,84E-05
NO ₂	9,52E-05	3,51E-06
PM _{2.5}	3,17E-05	2,97E-05
CO	2,66E-03	6,05E-05
SO ₂	3,31E-05	2,68E-05
COV	6,16E-04	1,88E-05

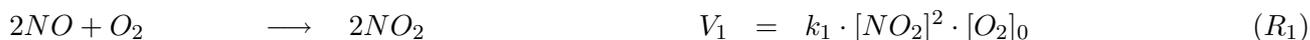
(discutido na seção 2.4).

2.4. Modelo fotoquímico

O modelo fotoquímico (Freitas et al. 2005a) foi desenvolvido na Universidade de São Paulo com o objetivo de fornecer previsão operacional da concentração de ozônio e outros constituintes para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

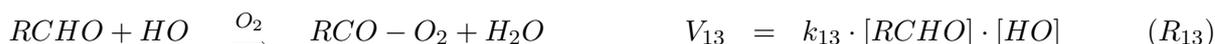
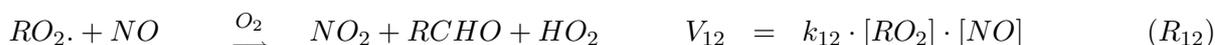
O modelo é composto por 15 reações químicas, sendo 10 inorgânicas (reações R_1 - R_{10}) e 5 orgânicas (reações R_{11} - R_{15}). Estas reações são provenientes de uma seleção das principais reações de formação e degradação do ozônio contidas no mecanismo químico SAPRC-99 (*Statewide Air Pollution Research Center*), desenvolvido por Carter (2000) e utilizado no modelo fotoquímico CIT (*Caltech Institute of Technology*).

As reações inorgânicas consideradas no modelo são:





E as reações orgânicas são:



O símbolo RH representa todos os compostos orgânicos voláteis, menos CO e CO_2 ; V_1 - V_{15} são as velocidades de reação para as reações $R_1 - R_{15}$, respectivamente, $[O_2]_0$ e $[M]_0$ significam as concentrações de oxigênio e do ar constantes e/ou igual à concentração inicial, os k 's são as constantes de velocidade e os j 's as constantes de fotólise.

Após a determinação das velocidades das reações, o passo seguinte é obter as equações que descrevem a variação da concentração para cada espécie no tempo, . Para algumas espécies foi aplicado o conceito de estado estacionário, ou seja, foi realizada a aproximação de que a concentração para as espécies $O(^3P)$, HO , $O(^1D)$ e RO_2 não variam no tempo. De forma genérica:

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 \quad (2.21)$$

Esta aproximação permite a determinação das seguintes equações diagnósticas:

$$[O^3P] = \frac{j_2[NO_2]}{k_3[M]_0[O_2]_0} \quad (2.22)$$

$$[O^1D] = \frac{j_6[O_3]}{k_7[H_2O]} \quad (2.23)$$

$$[HO.] = \frac{2k_7[H_2O][O^1D] + k_9[NO][HO_2.] + k_{10}[HO_2.][O_3]}{k_8[CO] + k_{11}[RH] + k_{13}[RCHO]} \quad (2.24)$$

$$[RO_2] = \frac{k_{11}[RH][HO]}{k_{12}[NO] + k_{15}[HO_2]} \quad (2.25)$$

Enquanto que as equações prognósticas para as espécies O_3 , NO , NO_2 , RH , $RCHO$ e HO_2 são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{d[O_3]}{dt} = & +R_3 - R_4 - R_5 - R_6 - R_{10} = \\ & +k_3[O^3P][O_2]_0[M]_0 - k_4[O_3][NO] - k_5[O_3][NO_2] \\ & -j_6[O_3] - k_{10}[HO_2][O_3] \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} = & -R_1 + R_2 - R_4 - R_9 - R_{12} = \\ & -k_1[NO][O_2]^{1/2} + j_2[NO_2] - k_4[O_3][NO] \\ & -k_9[HO_2][NO] - k_{12}[RO_2][NO] \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_2]}{dt} = & +R_1 - R_2 + R_4 - R_5 + R_9 + R_{12} = \\ & +k_1[NO][O_2]^{1/2} - j_2[NO_2] + k_4[O_3][NO] - k_5[O_3][NO_2] \\ & +k_9[HO_2][NO] + k_{12}[RO_2][NO] \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[RH]}{dt} = & -R_{11} = \\ & +k_{11}[RH][HO] \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[CO]}{dt} = & -R_8 = \\ & +k_8[HO][CO] \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[RCHO]}{dt} &= +R_{12} - R_{13} = \\ &+k_{12}[RO_2][NO] - k_{13}[RCHO][HO] \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HO_2]}{dt} &= +R_8 - R_9 - R_{10} + R_{12} - 2R_{14} - R_{15} = \\ &+k_8[HO][CO] - k_9[HO_2][NO] - k_{10}[HO_2][O_3] + k_{12}[RO_2][NO] \\ &-2k_{14}[HO_2][HO_2] - k_{15}[HO_2][RO_2] \end{aligned} \quad (2.32)$$

As constantes de velocidade k 's foram calculadas e são corrigidas em função da temperatura, utilizando a equação de Arrhenius expressa como:

$$k(T) = A \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^B \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.33)$$

onde A é a taxa com que as colisões ocorrem e que podem levar à reação, T é a temperatura, B é um fator de correção, E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases, igual a 0,0019872 kcal $mol^{-1} K^{-1}$.

Para algumas reações também deve-se aplicar uma correção em função da pressão. No mecanismo usado no modelo fotoquímico CIT esta correção não é aplicada a nenhuma das reações apresentadas anteriormente ($R_1 - R_{15}$). Entretanto, na implementação do módulo fotoquímico no BRAMS as correções foram consideradas.

As constantes de fotólise foram obtidas com base nos valores utilizados pelo CIT e em dados da literatura (Mcrae et al. 1992; Jacobson 1999). A formação de ozônio está diretamente ligada à radiação solar. Portanto, é preciso considerar a variação da irradiância solar em cada ponto de grade e a conseqüente variação das constantes de fotólise. Desta forma, no módulo fotoquímico do modelo BRAMS as constantes de fotólise são multiplicadas pelo cosseno do ângulo zenital solar. Esta é uma aproximação, pois o procedimento correto seria levar em conta a variação da radiação devido às emissões. Contudo, este aspecto ainda não é contemplado pelo modelo e planeja-se introduzi-lo em versões futuras.

Obtidas as equações diagnósticas e prognósticas, as constantes de velocidade e fotólise para este conjunto de reações, é empregado o procedimento numérico para o cálculo das concentrações, de acordo com o método de Euler. A solução numérica empregada é expressa

pela equação 2.34:

$$[A]^{n+1} = [A]^n + \Delta t \cdot \frac{dA}{dt} \quad (2.34)$$

onde A^{n+1} é a concentração da espécie A no tempo $n+1$, A^n é a concentração da espécie A no tempo n , Δt é o passo de tempo e $\frac{dA}{dt}$ é a taxa de produção e consumo da espécie A.

A integração no tempo segue um esquema *splitting* de forma que os passos de tempo submúltiplos dos passos de tempo do BRAMS sejam utilizados na subrotina responsável pelos cálculos das equações químicas.

2.5. Descrição da fonte de queimada

Foi inserido no BRAMS, fazendo uso do modelo de emissão, uma subrotina para simular a emissão por queimadas. Inicialmente, buscou-se simular as emissões devido à queima de cana-de-açúcar no estado de São Paulo.

Como primeira aproximação, considerou-se que a área de emissão fosse igual àquela de plantio da cana-de-açúcar (figura 2.2). Obviamente não se queima toda a cana-de-açúcar ao

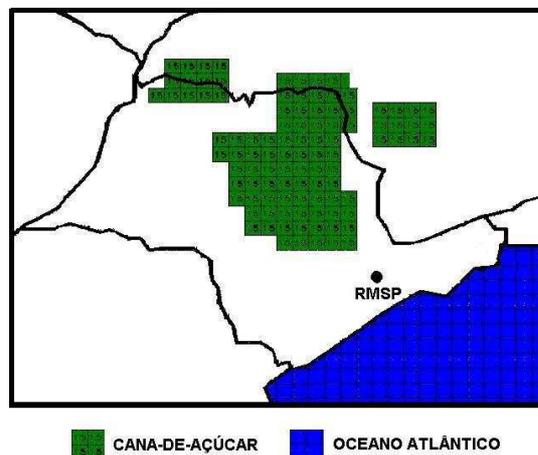


Figura 2.2: Área de plantio de cana-de-açúcar no sudeste brasileiro. Fonte: Rocha (1998).

mesmo tempo. Entretanto, se considerarmos uma grade com resolução de 16km , cada ponto representa 256km^2 . Assim, estaríamos considerando uma queimada a cada 16km em linha reta ou para cada 256km^2 . Além disso, como será discutido nesta seção, a maneira como

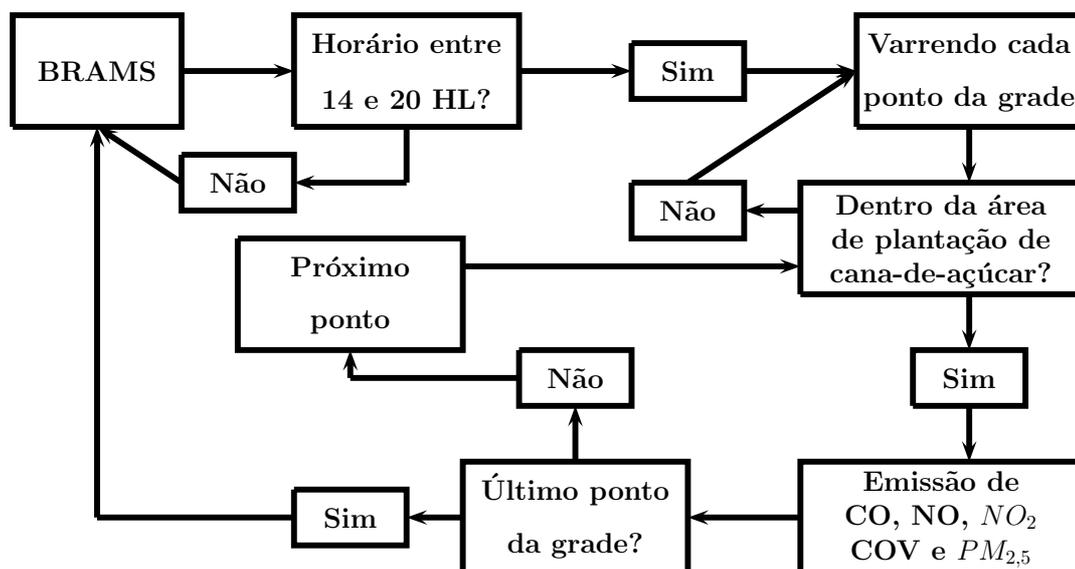


Figura 2.3: Fluxograma esquemático dos procedimentos realizados na subrotina de emissão da fonte de queimada da cana-de-açúcar.

foram calculados os fatores de emissão reduz o erro de superestimar o número de queimadas na área de plantio, já que quanto maior a área queimada, menor é a emissão para cada ponto de grade.

Outra variável importante na subrotina é o horário e a duração em que deve ser feita essa emissão. A queima da cana-de-açúcar no estado de São Paulo é realizada preferencialmente no período da tarde⁵, devido ao efeito do orvalho nas folhas da cana pela manhã. Desta forma, foi considerada a emissão entre 14:00 e 20:00 HL. Na figura 2.3 é mostrado o fluxograma que descreve os passos realizados dentro da subrotina desenvolvida para simular a emissão por queimadas de cana-de-açúcar.

As estimativas das emissões dos gases provenientes da queima da cana-de-açúcar no Brasil e na região Sudeste são apresentadas na tabela 2.2. Nesta tabela também é exposta a razão entre os valores para o Brasil e para a região Sudeste com o intuito de mostrar a importância desta região na emissão de tais poluentes.

Baseado na tabela 2.2, foram calculados os fatores de emissão para serem usados na subrotina. A emissão em $[kg\ s^{-1}\ m^{-2}]$ é obtida dividindo a massa total queimada de cada

⁵Comunicação através de correio eletrônico com Dr. Osvaldo de Cabral (EMBRAPA)

Tabela 2.2: Área colhida, produção, rendimento médio de cana-de-açúcar e estimativa de emissão de gases (em Gg) originada da queima de cana-de-açúcar no Brasil e na região Sudeste entre os anos de 1986 até 1996. (Lima et al. 1999)

Região	Área Colhida	P^p	R^r	E^e CH_4	E CO	E N_2O	E NO_x
	[ha]	[ton]	[kg ha ⁻¹]	[Gg]	[Gg]	[Gg]	[Gg]
Brasil	4230279,6	269219384	63562,0	119,10	2500,99	5,87	212,36
Sudeste	2432057,5	172913035	70940,09	76,24	1600,99	3,76	135,94
Sud/Bra [%]	57	64	110	64	64	64	64

^p Produção - ^r Rendimento - ^e Emissão

constituente pelo produto da área plantada e o tempo que leva para queimar esta área. A aproximação utilizada até agora é que toda a cana é queimada em 60 dias. Na tabela 2.2, é apresentado a emissão de CH_4 , porém na subrotina é necessário inserir a emissão de COV. Assim, é usada a aproximação de que a emissão de COV é aproximadamente 4,23 vezes a emissão de CH_4 (USEPA 1992). Da mesma forma, existe apenas dados de NO_x e na subrotina os dados de entrada são NO e NO_2 . Segundo Griffith et al. (1991) e Yokelson et al. (1996), a emissão de NO_2 é aproximadamente 10-20% do NO_x . Neste trabalho é usado 16%.

O trabalho de Lima et al. (1999) não fornece a emissão de $PM_{2.5}$. Contudo, fazendo uma combinação das informações contidas neste com outras do trabalho de Allen e Dennis (2000), pôde-se calcular tal emissão. Segundo Allen e Dennis (2000) a queima de cana-de-açúcar emite para a atmosfera aproximadamente 3,77 g de $PM_{2.5}$ para cada quilograma de matéria seca. De acordo com Lima et al. (1999), a quantidade de matéria seca é de, aproximadamente, $1,82 \text{ kg m}^{-2}$. O produto destes valores pela área plantada (Lima et al. 1999) resulta na emissão total de $PM_{2.5}$ para esta área. Seguindo o mesmo procedimento usado para os gases chega-se a uma emissão em $[kg s^{-1} m^{-2}]$. Os fatores de emissão são apresentados na tabela 2.3

Ao longo do trabalho a subrotina de emissão foi alterada com o objetivo de reproduzir as

Tabela 2.3: Taxas de emissões da queima de cana-de-açúcar considerando toda a área onde é realizado plantio.

Constituinte	Taxa de emissão [$kg\ s^{-1}\ m^{-2}$]
NO	9,06E-10
NO ₂	1,73E-10
PM _{2.5}	1,32E-09
CO	1,27E-08
COV	2,56E-09

queimadas de maneira mais realista. A grande limitação na primeira versão da subrotina foi considerar a emissão em toda a área onde há plantação de cana-de-açúcar e assim supor uma emissão média na área. Nesta nova versão desenvolveu-se um algoritmo que utiliza os focos de queimada, obtidos por satélite, para fazer a emissão somente onde estiver queimando. Neste novo método, a subrotina lê um arquivo que contém as posições (latitude e longitude) dos focos de queimada para cada dia e emite somente nestes pontos. A emissão é feita durante 1 hora, iniciando no horário da passagem do satélite (este horário pode ser pela manhã, tarde ou à noite, dependendo do satélite) . Os dados de focos foram obtidos dos sensores MODIS, AVHRR (NOAA-12 e NOAA-16) e o sensor a bordo do satélite geostacionário GOES-12. Todas as informações sobre os sensores, horários da passagem dos satélites e os dados foram obtidos nas páginas <http://www.cptec.inpe.br/products/queimadas/documentos> e <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>. A figura 2.4 ilustra este novo método de fazer a emissão.

Os valores de emissão apresentados anteriormente, para a queima da cana-de-açúcar, representam uma emissão média em toda a área de cultivo. Mas, neste caso, esta emissão deve representar apenas um foco de queimada. Desta forma, como antes, foram feitas algumas suposições para obter os valores de emissão. A área de um foco foi calculada dividindo a área total de cana-de-açúcar pelo número de focos entre os meses de maio à novembro de 1999 (período o qual há colheita de cana-de-açúcar). Foram utilizados os focos de 1999 porque a simulação foi realizada para um período neste ano. Esta maneira simples de obter

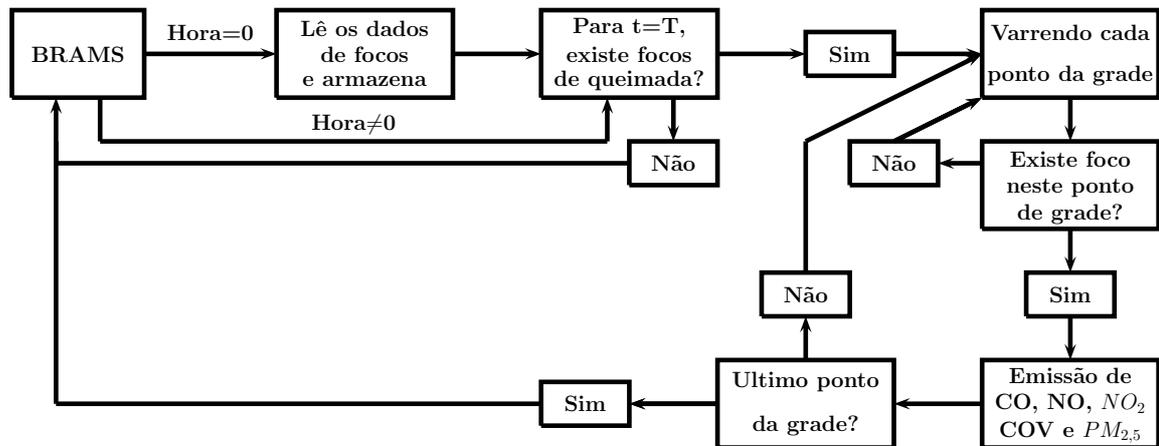


Figura 2.4: Fluxograma esquemático dos procedimentos realizados na subrotina de emissão da fonte de queimada da cana-de-açúcar utilizando focos de queimada.

a área de um foco pode apresentar muitas incertezas. Por um lado, para o ano de 1999 o único sensor com dados de focos de queimada disponível foi o NOAA-16, assim, pode ser que o número de focos utilizado no cálculo seja inferior ao real. Por outro lado, um foco de queimada detectado pelo sensor não é, necessariamente, uma queimada de cana-de-açúcar, assim este dado da área dos focos de queimada não é muito preciso, mas é o melhor que se pode fazer tendo em vista os dados disponíveis. Para fazer uma análise comparativa dos valores, esta área é de aproximadamente $4,8 \text{ km}^2$, enquanto que a resolução dos sensores podem variar entre 1.1 Km (MODIS e AVHRR) no nadir e 5 km (MODIS e AVHRR) na borda da imagem. Para o sensor do GOES-12, a resolução é bem menor (4 km no nadir) devido a sua maior distância à Terra (29.400 km, 36,3 vezes mais distante que os outros satélites citados). Outro fato importante que deve ser observado é o grande crescimento da área plantada de cana-de-açúcar no estado de São Paulo (figura 2.5). Considerando que os dados de emissão utilizados são médias entre os anos de 1986 e 1996, acredita-se que está havendo uma subestimativa dos valores de emissão devido a esta tendência crescente da área plantada.

A emissão para cada foco de queimada, em quilogramas, foi calculada usando a mesma aproximação empregada no cálculo da área: dividiu-se a emissão total pelo número de focos no período de maio à novembro de 1999. A emissão em $[kg \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}]$ foi calculada dividindo

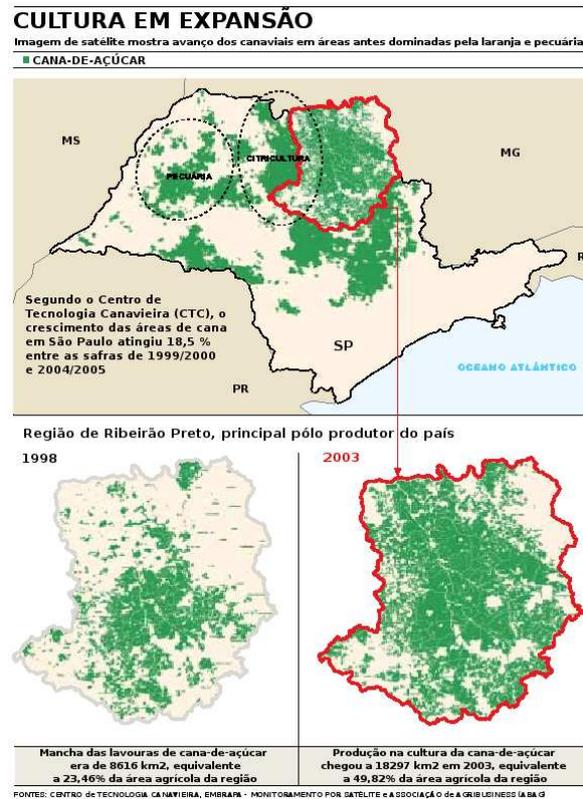


Figura 2.5: Mapa mostrando a evolução da área plantada de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo.

a massa emitida por um foco pelo produto da área de um foco pelo tempo que este leva para queimar tal área (1 hora). Os valores são apresentados na tabela 2.4.

Tabela 2.4: Taxas de emissões da queima de cana-de-açúcar para um foco de queimada.

Constituinte	Taxa de emissão [$kg s^{-1} m^{-2}$]
NO	1,30E-06
NO ₂	2,48E-07
PM _{2.5}	1,90E-06
CO	1,83E-05
COV	3,68E-06

O último passo na implementação da subrotina de emissão de queimada foi inserir outras

regiões e considerar emissão por floresta, cerrado e pastagem. A identificação destas regiões foi realizada através do mapa de vegetação do próprio modelo BRAMS. Os valores de emissão foram obtido em Olson et al. (1983) e Ward et al. (1992) e são apresentados na tabela 2.5. Na figura 2.6 é mostrado um esquema da versão final da subrotina de emissão de queimada.

Sabe-se que os valores de emissão são grandes fontes de incertezas nos resultados, pois é muito difícil quantificar exatamente o que uma determinada fonte está emitindo. No caso da cana-de-açúcar acredita-se que, apesar de ainda haver muita incerteza, existe maior controle nos dados de emissão, já que é bem conhecida a área de plantio e quanto de cana é queimada. Por outro lado, os valores de emissão para os outros ecossistemas aqui considerados são mais difíceis de obter com um certo controle. Um grande problema é determinar a área de um foco de queimada, pois diferente da cana-de-açúcar, não se sabe a área total queimada. Para minimizar este problema, a emissão foi calibrada com dados de profundidade óptica do sensor MODIS (Kaufman et al. 1997a; Tanré et al. 1997). Foi empregado um procedimento bem simples; Obtinha-se o valor máximo de AOT simulado pelo modelo e o valor máximo da imagem do MODIS e aplicava se uma correção nas emissões até que a diferença entre estes dois valores não ultrapassassem 10%. O valor dessa correção foi de 0,5.

Apesar de acreditar que a última versão da subrotina é mais realista, a representação

Tabela 2.5: Taxas de emissões da queima de pastagem, cerrado e floresta. As taxas estão em $[kg s^{-1} m^{-2}]$.

Região	NO	NO ₂	PM _{2.5}	CO	COV
Pastagem	6,45E-07	1,23E-07	4,14E-07	9,55E-06	1,08E-06
Cerrado	6,64E-07	1,26E-07	8,92E-07	1,28E-05	1,11E-06
Floresta	3,84E-06	7,31E-06	2,64E-05	2,99E-04	7,12E-05

mais simplista implementada inicialmente também proporcionou resultados interessantes. Portanto, neste trabalho, serão apresentados resultados obtidos com as três versões. Na seção de resultados deixar-se-á bem claro qual é a versão utilizada para cada resultado.

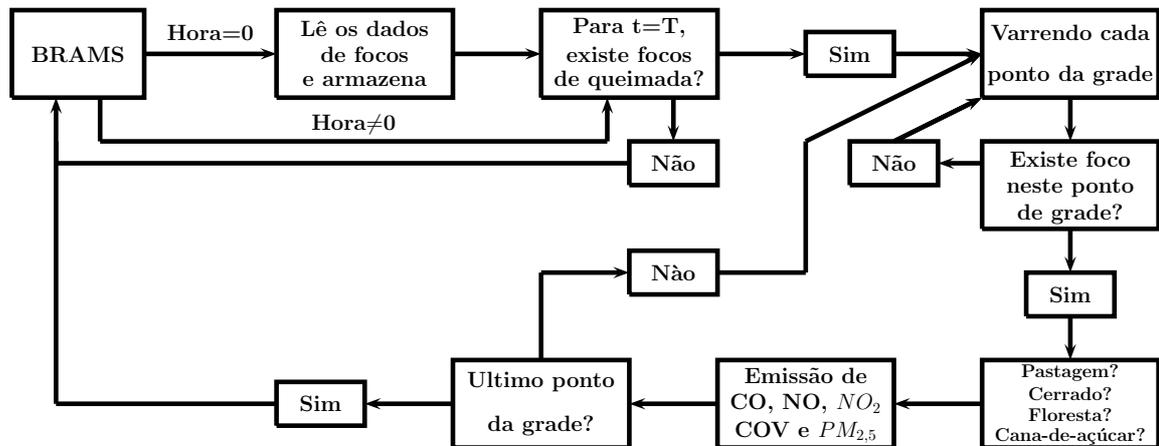


Figura 2.6: Fluxograma esquemático dos procedimentos realizados na subrotina de emissão da fonte de queimada para diferentes ecossistemas utilizando focos de queimada.

2.6. Planejamento fatorial

Um dos grandes problemas enfrentado em simulações numéricas e até mesmo em experimentos é a determinação da influência de uma variável ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. Por exemplo, em uma simulação numérica, poderia-se querer saber qual é a contribuição do NO, NO_2 e dos COV na formação de ozônio. Neste caso, o interesse seria descobrir como a *resposta* (concentração de ozônio) depende dos 3 *fatores* (concentração de NO, NO_2 e COV). Esse problema pode ser encarado como um caso particular da situação geral em que um certo número de fatores, f_1, f_2, \dots, f_k , atuando sobre o sistema em estudo, produz as respostas F_1, F_2, \dots, F_j . O sistema é considerado como uma função desconhecida que atua sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas ou simuladas. O objetivo é descobrir essa função, ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória para ela. Stein e Alpert (1993) desenvolveram um método que permite isolar a contribuição de cada fator. Os autores aplicaram esta técnica para investigar o efeito relativo da topografia e dos fluxos de superfície na distribuição de precipitação durante a evolução de um ciclone tropical no Mediterrâneo. Concluíram que esta técnica é particularmente útil para isolar a contribuição de processos que são conectados de maneira não linear.

O primeiro passo, em um planejamento fatorial (também conhecido como separação de

fatores), é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. Neste trabalho em particular os fatores são as emissões de queimada de cana-de-açúcar, emissão de queimada dos demais ecossistemas estudado (cerrado, pastagem e floresta) e emissão veicular e industrial enquanto que a resposta é a concentração de ozônio.

O planejamento fatorial exige 2^k simulações, onde k é o número de fatores. Os experimentos devem ser executados variando os fatores de maneira sistemática e lógica, ou seja, deve ser estipulados dois níveis (chamados de superior e inferior) para cada fator e realizar as simulações variando os fatores, ora no nível inferior, ora no nível superior. Por esta razão (2 níveis) que 2^k simulações satisfaz todas as possibilidades de combinações. Neste trabalho o nível inferior é *sem emissão* e o nível superior é *com emissão*.

Tomando $F_0, F_1, F_2, F_3, F_{12}, F_{23}, F_{13}$ e F_{123} como as respostas para cada simulação, onde: F_0 é a simulação sem fator algum atuando, F_a é a simulação com apenas o fator a atuando ($a=1,2,3$), F_{ab} com apenas os fatores ab atuando simultaneamente ($ab= 1-2, 2-3$ e $1-3$) e F_{123} com todos os fatores atuando simultaneamente. Pode-se escrever a contribuição de cada fator na resposta final como:

$$\hat{F}_1 = F_1 - F_0 \quad (2.35)$$

$$\hat{F}_2 = F_2 - F_0 \quad (2.36)$$

$$\hat{F}_3 = F_3 - F_0 \quad (2.37)$$

$$\hat{F}_{12} = F_{12} - (F_1 + F_2) + F_0 \quad (2.38)$$

$$\hat{F}_{13} = F_{13} - (F_1 + F_3) + F_0 \quad (2.39)$$

$$\hat{F}_{23} = F_{23} - (F_2 + F_3) + F_0 \quad (2.40)$$

$$\hat{F}_{123} = F_{123} - (F_{12} + F_{13} + F_{23}) + (F_1 + F_2 + F_3) - F_0$$

Note-se que $\hat{F}_{12}, \hat{F}_{23}, \hat{F}_{13}$ e \hat{F}_{123} representam as contribuições dadas puramente pelas interações entre os fatores correspondentes.

O efeitos (\hat{F} 's) calculados num fatorial 2^3 também podem ser interpretados como contrastes geométricos. Pode-se pensar nas 8 simulações como os vértices de um cubo (figura 2.7). Os fatores principais são as diferenças entre os níveis superiores e inferiores de cada eixo, enquanto que as interações duplas são contrastes entre os vértices cruzados do plano que contêm os dois eixos. A interação tripla pode ser interpretada como a diferença entre os

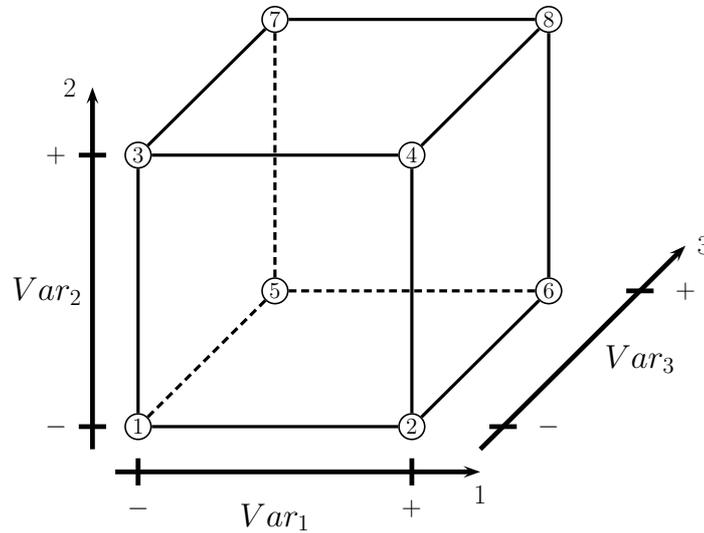


Figura 2.7: Interpretação geométrica dos efeitos num planejamento 2^3 .

planos triangulares formados pelos vértices 2-3-5 e 4-6-7 somado à diferença entre os vértices externos (1 e 8).

2.7. Parâmetros estatísticos

Aqui são apresentados alguns parâmetros estatísticos que foram utilizados neste trabalho:

- 1) Desvio-padrão, 2) Erro médio quadrático, 3) Erro médio quadrático com a remoção de um desvio médio (Pielke 2002), 4) Coeficiente de correlação de Pearson, 5) Teste t-student, 6) Índice de concordância (Elbir 2003).

Coeficiente de Correlação de Pearson

$$r = \frac{cov(x, y)}{\sqrt{cov(x, x) \cdot cov(y, y)}} \quad cov(x, y) = \frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) \quad (2.41)$$

T-student

$$t = \frac{r}{\sqrt{\frac{1-r^2}{N-2}}} \quad (2.42)$$

Índice de Concordância

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - o_i)^2}{\sum_{i=1}^N (|y_i - o| + |o_i - o|)^2} \quad (2.43)$$

Raiz do Erro Médio Quadrático

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (y_i - o_i)^2} \quad (2.44)$$

Raiz do Erro Médio Quadrático com Remoção do Desvio Médio

$$RMSE_{sdm} = \left\{ \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N [(y_i - \bar{y}) - (o_i - \bar{o})]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.45)$$

Desvio-Padrão

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.46)$$

O coeficiente de correlação indica se uma variável tem relação linear com outra variável. O parâmetro r pode variar entre -1 e 1, sendo que se $r=1$ a relação é perfeita e positiva, isto é, as variáveis oscilam igualmente sem diferença de fase. Para $|r|<1$, é interessante fazer um teste de significância para este valor, ou seja, decidir qual é a confiabilidade do valor de r . Para tal propósito foi empregado o teste *t-student* (Wilks 1995). O valor de t irá indicar o nível de significância (ns), e, ns é o complemento unitário da probabilidade de r ser um valor confiável. Desta forma, se $ns=0,1$, r terá uma confiabilidade de 90%.

O índice de concordância varia entre 0 e 1 e as variáveis estão totalmente em acordo se $d=1$.

A raiz do erro médio quadrático mede a acurácia da simulação com relação aos dados observados. Se o RMSE é muito alto, existe uma grande diferença entre os dados comparados. O RMSE tem a mesma dimensão física das previsões e observações, podendo ser considerado como a magnitude típicas dos erros das simulações (Wilks 1995).

Segundo Pielke (2002), a habilidade da simulação em representar a observação é demonstrada nas seguintes condições:

- 1) $\sigma_{sim} \simeq \sigma_{obs}$
- 2) $RMSE < \sigma_{obs}$
- 3) $RMSE_{sdm} < \sigma_{obs}$

2.8. Opções do modelo utilizadas nas simulações

Neste trabalho são apresentadas três simulações para diferentes datas: A) inicializada em 08 de Julho de 2004 às 00Z; B) inicializada em 10 de Agosto de 1999 às 00Z e C) inicializada em 22 de Agosto de 2005 às 00Z). As opções fixadas no BRAMS são apresentadas na tabela 2.6, outras características que diferem as simulações A, B e C são apresentadas a seguir;

Simulação A: Esta simulação refere-se àquela com emissão de cana-de-açúcar baseada na área de cultivo. A região considerada como fonte de emissão é apresentada na figura 2.8, assim como o domínio do modelo. A escolha desta data foi devido ao fato da circulação de noroeste, observada no estado de São Paulo neste período, promover o transporte das emissões das queimadas para a RMSP.

Simulação B: Nesta simulação já é empregado o método de emissão que considera os focos de queimada. A mudança na data foi devido ao fato de que este novo período coincide com alguns vãos realizados sobre a RMSP (*Projeto Temático FAPESP nº 96/1403-4 - Meteorologia e Poluição Atmosférica em São Paulo*). Utilizando dados coletados nestes vãos, foi possível fazer comparações das concentrações de NO, NO₂ e O₃ observados contra os simulados para várias altitudes.

Simulação C: A diferença principal na simulação C foi a inclusão de uma terceira grade. Com a inclusão desta nova grade buscou-se incluir as queimadas que ocorrem no Sul da Amazônia, assim como no Brasil-Central. Novamente, houve alteração do período simulado, e desta vez optou-se por simular um período mais recente o qual houvesse maior número de

Tabela 2.6: Principais características das simulações numéricas.

Opções do BRAMS			
Simulação	A	B	C
Horas de integração	48	72	96
Número de grades	2	2	3
Resolução espacial (horizontal)	32km (grade 1) 8km (grade 2)	32km (grade 1) 8km (grade 2)	32km (grade 1) 16km (grade 2) 4km (grade 3)
Resolução espacial (vertical) Razão dz	30 m 1.2 até 1000m e constante acima	Idem A	Idem A
Número de pontos (x,y,z)	grade 1 (54,54,35) grade 2 (54,54,35)	grade 1 (54,54,35) grade 2 (54,54,35)	grade 1 (76,96,35) grade 2 (54,54,35) grade 3 (54,54,35)
Número de pontos na região de fronteira lateral utilizadas para nudging	5	5	5
Δt de nudging nas fronteiras laterais	3600	3600	1800
Δt de nudging no topo do domínio	10800	Idem A	Idem A
Condição de fronteira lateral	klempetal1978	Idem A	Idem A
Radiação OL e OC	CARMA - Toon et al. (1988)	Idem A	Idem A
Freq. de atualização na tendência da radiação	1800 s	Idem A	Idem A
Parametrização de cúmulos	Kuo (1974)	Kuo (1974)	Grell (1993)
Parametrização de turbulência	Deformação Anisotrópica (Smagorinsky 1963) baseada nas modificações das formulações de Hill (1974) e Lilly (1962)	Idem A	Idem A

satélites fornecendo os dados de focos de queimadas para que, desta forma, diminuíssem os erros já discutidos anteriormente. A nova configuração do domínio do modelo é mostrada na figura 2.9.

Em todas as simulações, os dados utilizados para gerar as análises isentrópicas que são necessárias para dar condição inicial ao BRAMS foram obtidos das reanálises do NCEP com resolução de $2,5^{\circ}$.

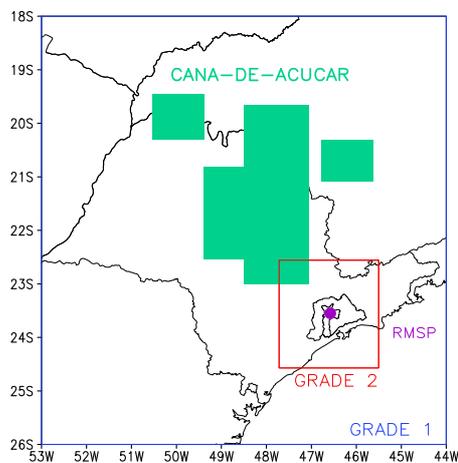


Figura 2.8: Grades utilizadas na simulação A. A área verde representa a região de plantação de cana-de-açúcar onde está inserida a fonte de emissão de queimada.

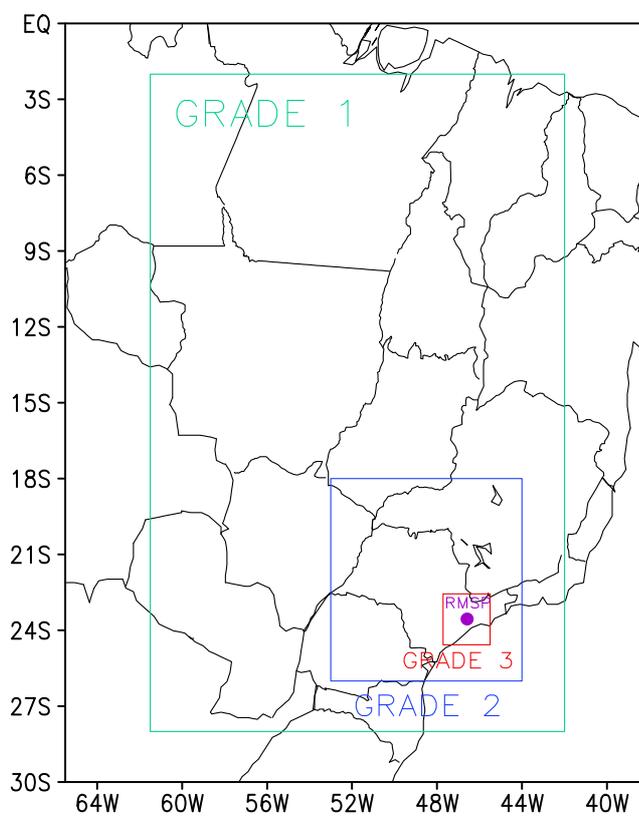


Figura 2.9: Grades utilizadas na simulação C.

Capítulo 3

Dados Observacionais

3.1. Dados da rede automática da CETESB

A CETESB possui uma rede automática de monitoramento da qualidade do ar que funciona na RMSP e Cubatão desde 1981 e nos municípios de Paulínia, São José dos Campos, Sorocaba e Campinas desde de 2000. Neste trabalho foram utilizados os dados das estações da RMSP (23 estações), Cubatão (2 estações) e Paulínia. A rede de estações da CETESB mede partículas inaláveis (PM_{10}), dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, ozônio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais não metano, metano, direção e velocidade do vento, umidade relativa, temperatura, pressão atmosférica e radiação solar (global e ultravioleta) (Cetesb 2004). As variáveis de qualidade do ar, exceto o dióxido de enxofre, foram utilizadas para validar e fornecer as condições iniciais para o modelo, enquanto que as variáveis meteorológicas foram utilizadas somente na validação.

3.2. Dados do avião Bandeirantes

Foram realizados alguns vôos com o avião Bandeirantes do INPE durante o projeto temático *Meteorologia e Poluição Atmosférica em São Paulo* ocorrido em São Paulo no ano de 1999 (Castanho et al. 2001). Os dados de NO, NO_2 e O_3 coletados nos dias 11, 12 e 13 de agosto de 1999 foram utilizados na validação do modelo.

3.3. Dados de SYNOP, METAR e PCD

As variáveis temperatura do ar, temperatura do ponto de orvalho, direção e velocidade do vento e pressão atmosférica provenientes de dados de SYNOP, METAR e PCD (plataforma de coleta de dados do CPTEC/INPE) foram utilizadas na validação dos campos meteorológicos simulados.

3.4. Dados do NCEP

Dados de temperatura do ar, umidade relativa, geopotencial e as componentes meridional, zonal e vertical do vento são necessários para inicializar o BRAMS e aplicar *nudging* durante a simulação. Para tal objetivo utilizou-se as reanálises do *National Center for Environmental Prediction* (NCEP) com resolução de 2,5 graus (Kalnay et al. 1996; Kistler et al. 2001).

3.5. Dados do Laboratório de Micrometeorologia - IAG

O laboratório de micrometeorologia do IAG-USP mantém em funcionamento uma plataforma micrometeorológica onde são realizadas medidas de: (a) radiação solar global (piranômetro e saldo-radiômetro), difusa (piranômetro e anel de sombreamento) e direta (pireliômetro com rastreador solar); (b) radiação de onda longa emitida pela atmosfera (pirgeômetro e saldo-radiômetro); (c) temperatura e umidade relativa do ar, pressão atmosférica e intensidade de precipitação (Oliveira e Machado 2001). Deste conjunto de dados foram utilizados apenas os dados de radiação solar global para validar modelo.

3.6. Dados de profundidade óptica do MODIS

A profundidade óptica no comprimento de onda de $0,55 \mu\text{m}$ com resolução de 10km fornecida pelo sensor MODIS (Tanré et al. 1997; Kaufman et al. 1997b) foi utilizada para avaliar a profundidade óptica simulada pelo BRAMS.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Avaliação das variáveis meteorológicas

Nesta seção são apresentadas as comparações das variáveis meteorológicas simuladas com as observadas. O objetivo é avaliar a acurácia das simulações e também apresentar o cenário meteorológico dos dois casos estudados neste trabalho. As variáveis meteorológicas avaliadas são: 1) temperatura do ar; 2) temperatura do ponto de orvalho; 3) pressão atmosférica; 4) componente zonal e meridional do vento (dados observados em 1999) e 5) direção e magnitude do vento (dados observados em 2005). Para estas variáveis, a comparação foi realizada com dados de SYNOP, METAR, plataformas de coleta de dados (PCD), rede telemétrica da CETESB e os dados de radiação do laboratório de micrometeorologia do IAG-USP.

4.1.1. Caso de 1999

A avaliação aplicada em cada variável meteorológica mostrou que o modelo reproduziu as observações de maneira satisfatória. É importante ressaltar que as comparações realizadas neste trabalho referem-se ao primeiro nível do modelo ($\approx 14\text{m}$ de altura), enquanto que as observações geralmente são realizadas próximas de 2 metros de altura. Portanto, algumas diferenças observadas na comparação podem ser creditadas a este fator.

A temperatura, apesar de apresentar significativa diferença em algumas estações, de maneira geral reproduz bem as observações, principalmente a localização espacial das regiões mais quentes e frias. Esta capacidade do modelo em reproduzir as características gerais

das observações fica bem evidente no dia 13 às 18Z (figura 4.1). De forma quantitativa, a acurácia do modelo é apresentada na figura 4.7, onde pode-se observar a relação quase linear dos valores simulados com os observados, apresentando correlação relativamente alta ($r \approx 0,7$). Contudo, os resíduos do ajuste são muito altos, mostrando que a variação dos dados em torno da reta ajustada é relativamente alta.

A temperatura do ponto de orvalho (td) é utilizada para avaliar a representação da umidade observada pelo modelo. Da mesma forma como foi observado na temperatura, a td simulada apresenta boa concordância espacial com as observações, mostrando decréscimo na região Norte de São Paulo e Sul de Minas Gerais. Porém, os valores simulados tem tendência a serem subestimados. Este resultado fica mais claro na figura 4.8, onde também pode-se observar que o ajuste é pior do que aquele aplicado à temperatura, assim como a correlação é menor. Geralmente variáveis relacionadas à umidade são mais difíceis de serem simuladas, pois sua variabilidade espacial e temporal é muito grande. Além disso, é importante estar ciente de que comparação entre simulação e observação geralmente consiste em estabelecer uma relação entre um ponto (observação) e uma área (resolução do modelo). E, quando o parâmetro avaliado é muito variável no tempo e no espaço, como é o caso da umidade, este fator torna-se muito importante. A reprodução da umidade no modelo é particularmente complexa em função da sensibilidade à umidade do solo que controla a evapotranspiração. A umidade do solo não é uma variável diretamente medida de forma sistemática e tem que ser avaliada por métodos indiretos que apresentam alto nível de imprecisão.

O modelo foi pouco eficaz na simulação das componentes zonal e meridional do vento, sendo relativamente melhor na componente zonal. Além do aspecto visual observado nas figuras 4.10 e 4.11 mostrar que o ajuste linear não representa bem os dados, os gráficos de resíduos apresentam, de forma quantitativa, a grande diferença entre os dados e o ajuste.

A radiação solar global produzida pelo CARMA foi comparada com os dados da estação micrometeorológica do IAG na Cidade Universitária. Pode-se observar na figura 4.6 que o modelo conseguiu representar razoavelmente bem os máximos observados exceto por pequenas diferenças ao se analisar cada hora de simulação individualmente (figura 4.12b). A correlação das séries observada e simulada foi bem alta ($r=0.994$), obtendo bom ajuste linear (figura 4.12a).

A pressão atmosférica, como pode ser visto nas figuras 4.3 e 4.9, foi a variável melhor

representada pelo modelo. O ajuste foi muito bom, apresentando resíduos menores que 1% do valor ajustado e coeficiente de correlação próximo de 1.

De forma geral, apesar das deficiências apresentadas, pode-se considerar que o modelo representa bem as condições observadas.

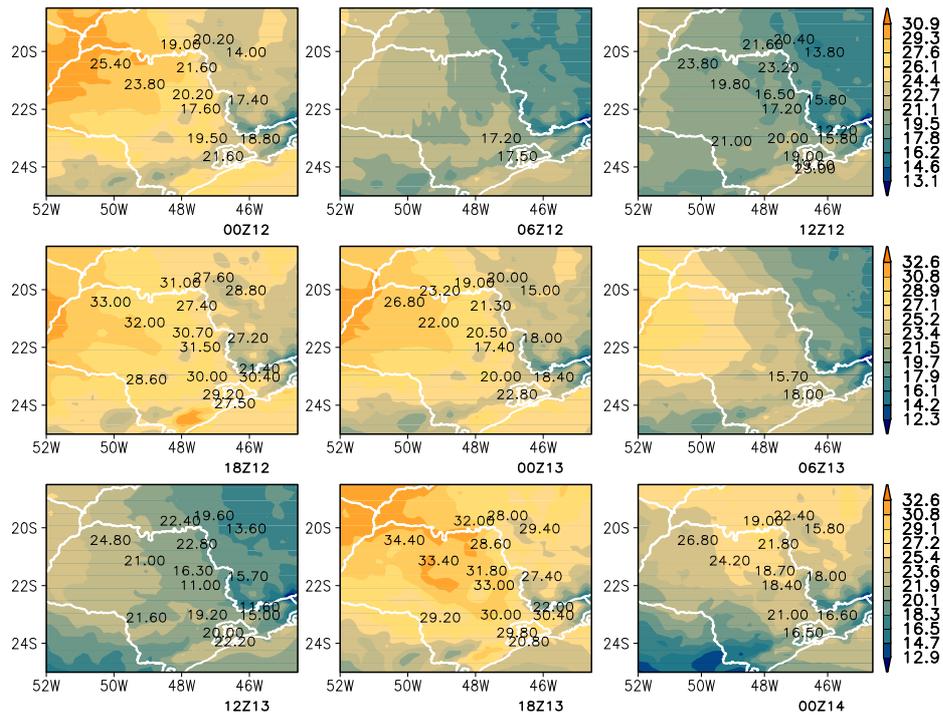


Figura 4.1: Temperatura do ar à superfície [$^{\circ}\text{C}$] simulada (sombreada) e observada em cada estação.

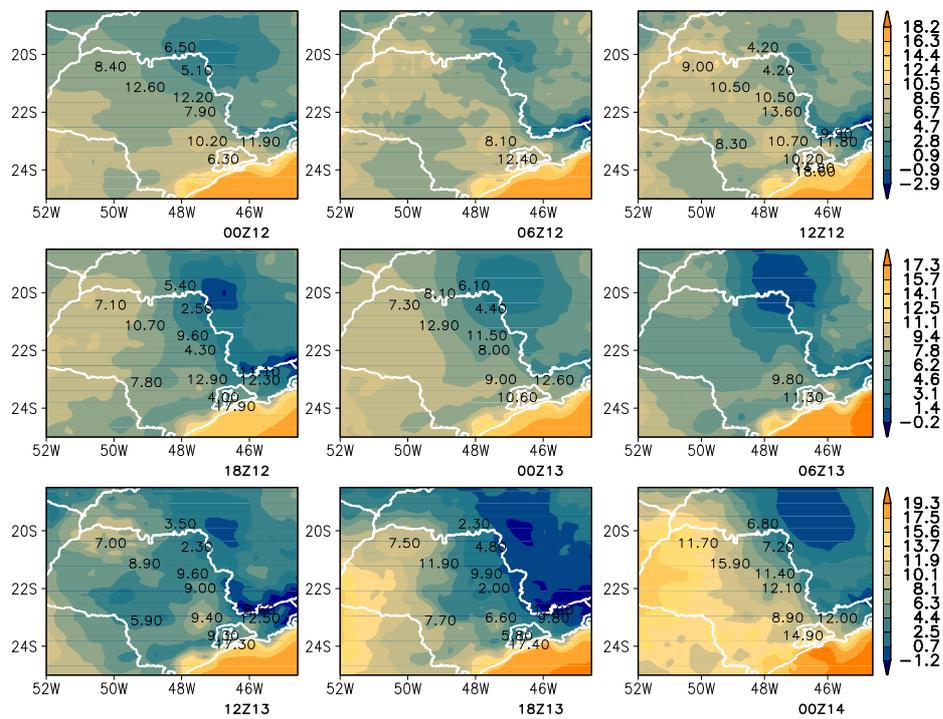


Figura 4.2: Idem à figura 4.1, porém para a temperatura do ponto de orvalho à superfície [°C].

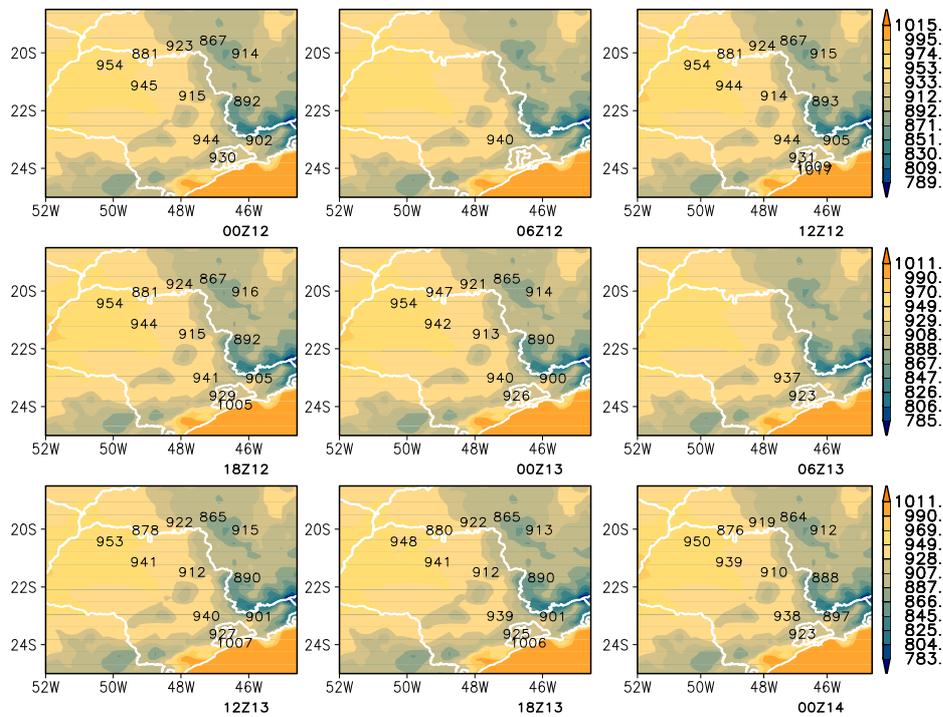


Figura 4.3: Idem à figura 4.1, porém para a pressão atmosférica à superfície [hPa].

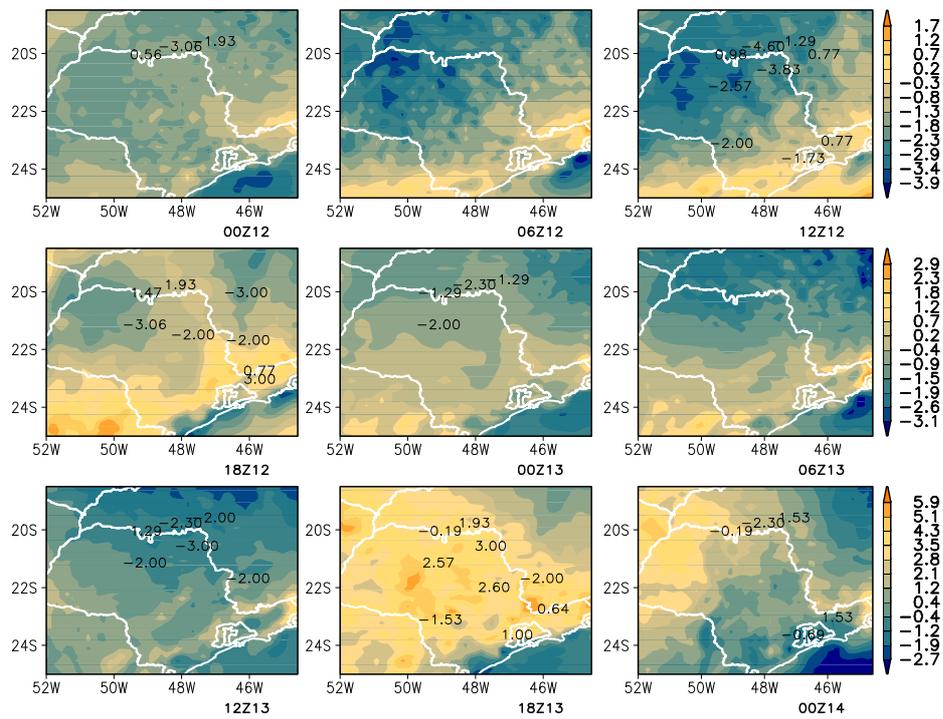


Figura 4.4: Idem à figura 4.1, porém para a componente zonal do vento à superfície [m s^{-1}].

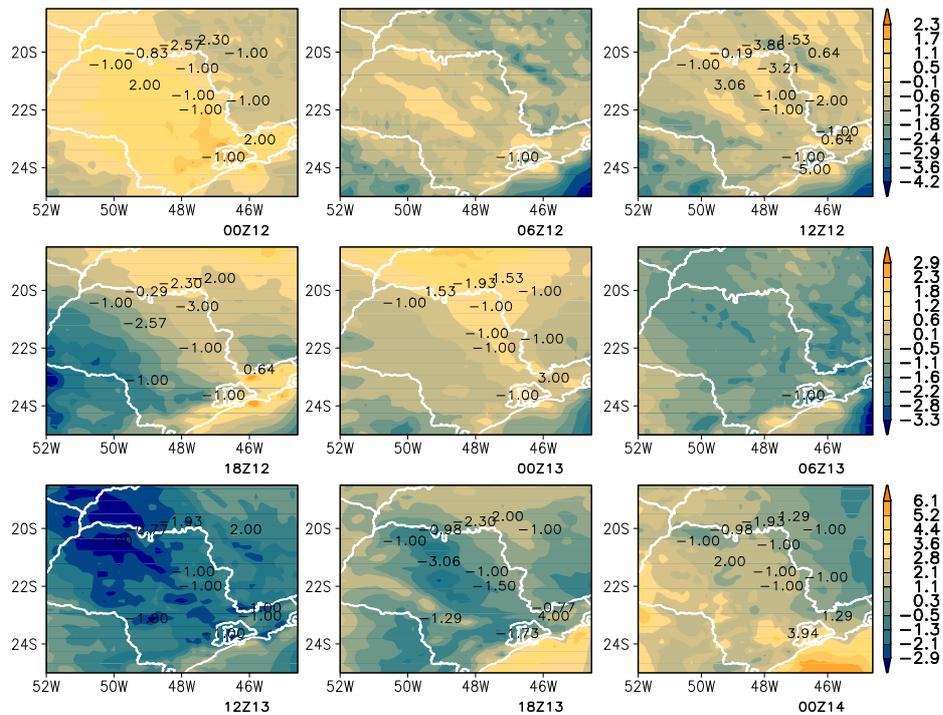


Figura 4.5: Idem à figura 4.1, porém para a componente meridional do vento à superfície [m s^{-1}].

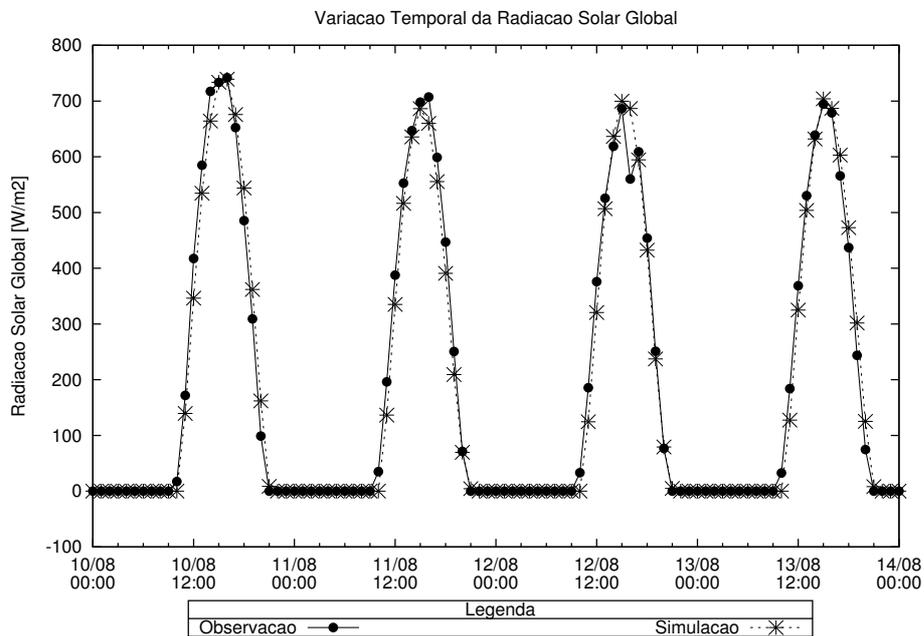


Figura 4.6: Radiação solar global observada e simulada. Latitude=-23.4 e Longitude=-46.7 (Localização geográfica da estação meteorológica no campus da Cidade Universitária da USP).

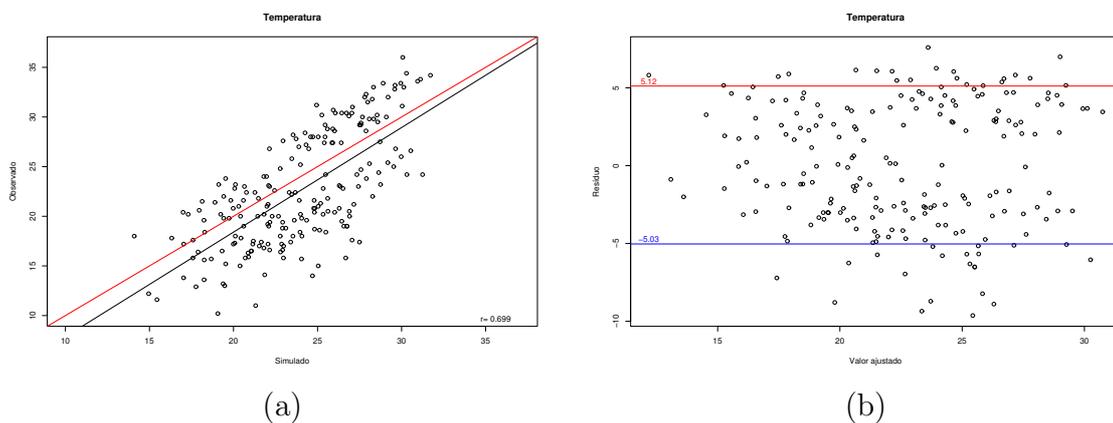


Figura 4.7: Diagrama de dispersão para a temperatura do ar [°C] observada e simulada. A reta vermelha corresponde a uma curva linear com inclinação 1 e coeficiente linear 0 e a reta preta refere-se ao ajuste linear dos pontos, cuja correlação é r (a). Resíduos do ajuste em função do valor ajustado (b). Os pontos entre as retas azul e vermelha correspondem a 80% do número total de pontos.

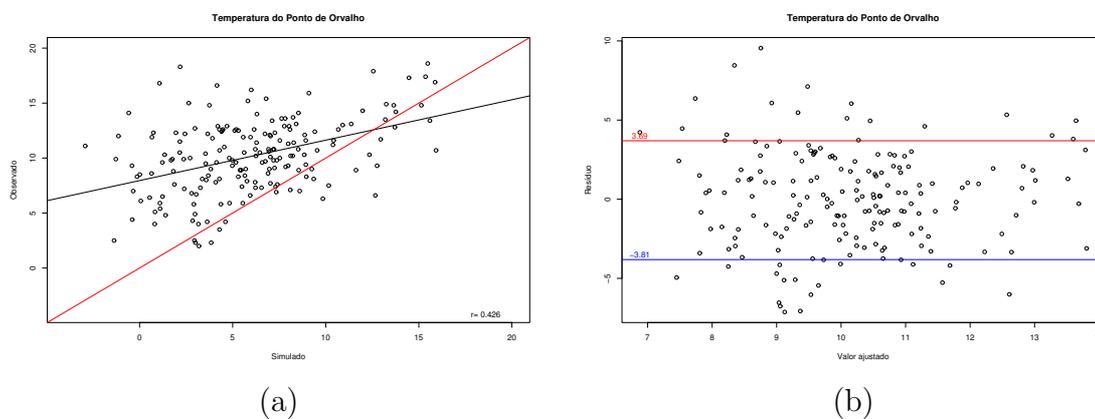


Figura 4.8: Idem à figura 4.7, porém para a temperatura do ponto de orvalho [$^{\circ}\text{C}$].

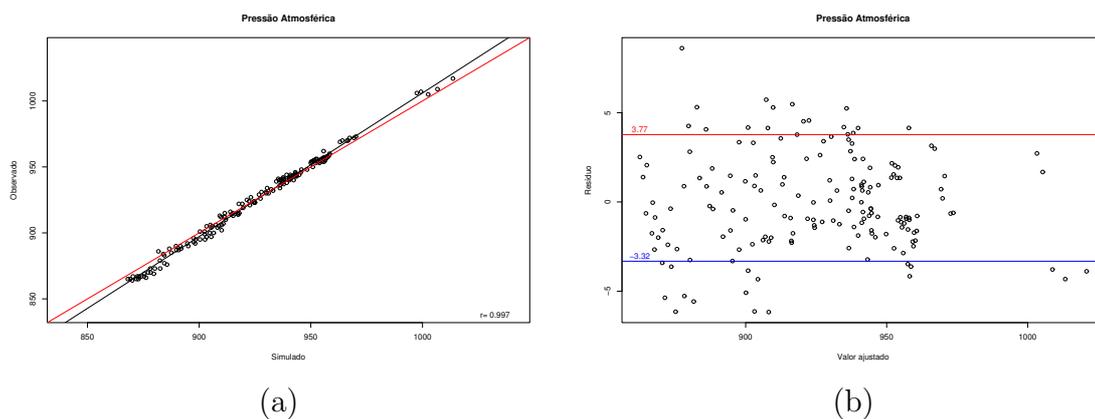


Figura 4.9: Idem à figura 4.7, porém para a pressão atmosférica [hPa].

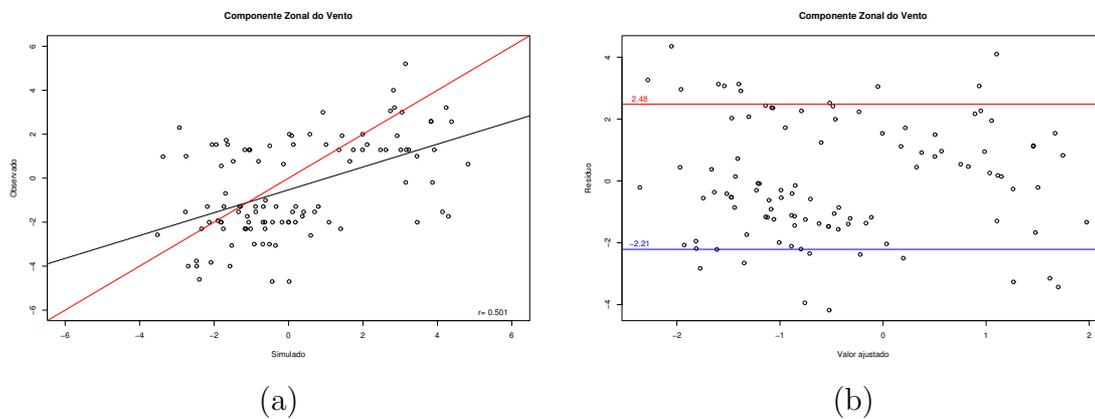


Figura 4.10: Idem à figura 4.7, porém para a componente zonal do vento [m s^{-1}].

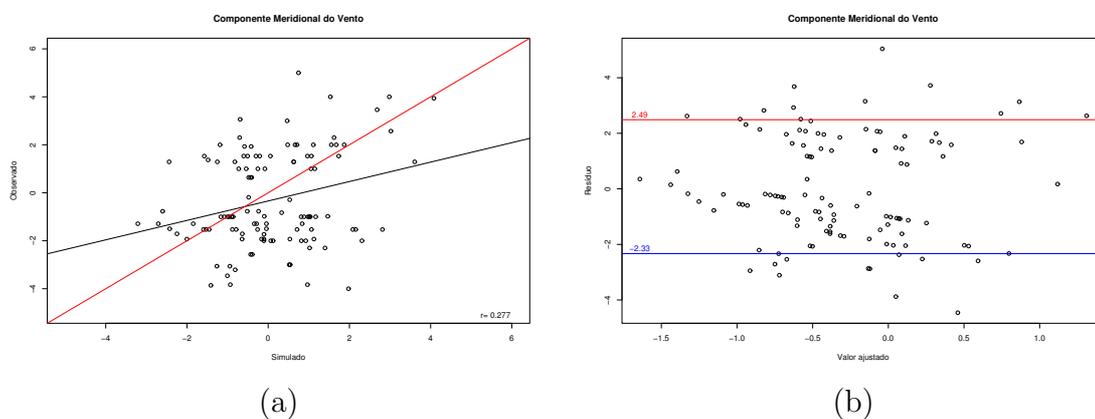


Figura 4.11: Idem à figura 4.7, porém para a componente meridional do vento [m s^{-1}].

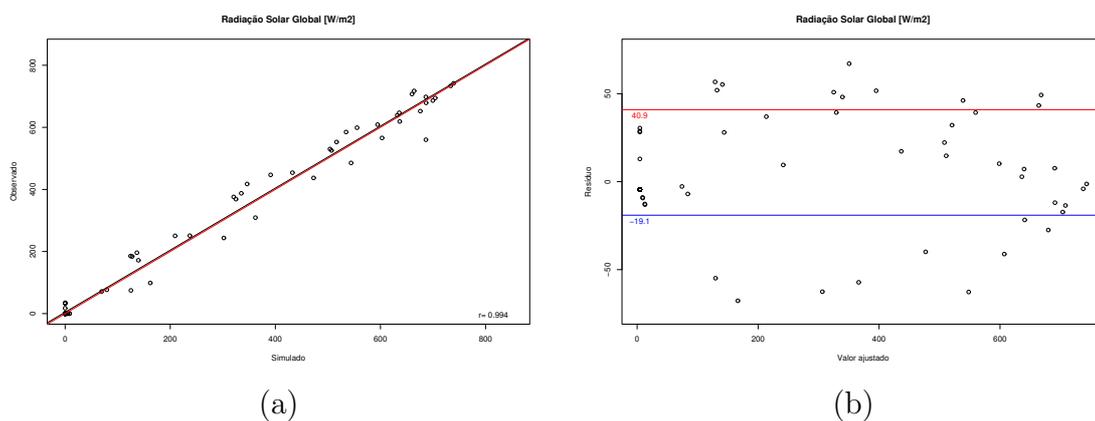


Figura 4.12: Idem à figura 4.7, porém para a radiação solar global [W m^{-2}]. Latitude= -23.4 e Longitude= -46.7 (Localização geográfica da estação meteorológica no campus da cidade universitária da USP).

4.1.2. Caso de 2005

A mesma análise apresentada para o ano de 1999 foi realizada para o caso das observações de 2005. Devido à inclusão da terceira grade, a área analisada em 2005 foi bem maior, aumentando o tamanho da amostra para o ajuste da reta.

A simulação de 2005 representou bem a temperatura observada (figura 4.13) com correlação de aproximadamente 90%, superando a correlação obtida em 1999. Além da alta correlação, a inclinação da reta ajustada é bem próximo de 1. Contudo, existe uma grande variação dos dados em torno da reta ajustada, como pode ser constatado com o gráfico de resíduos.

Assim como em 1999, a simulação de td para 2005 representou bem a variação espacial (figura 4.14), mas continua subestimando a observação (figura 4.20). A correlação é bem maior do que aquela obtida com a simulação de 1999, mas é preciso observar que a maior correlação não necessariamente significa que esta simulação seja melhor do que aquela de 1999, pois a inclusão de novos pontos de comparação pode contribuir positivamente para o coeficiente de correlação e, sendo assim, seria possível aumentar a correlação na primeira simulação apenas abrangendo a área simulada. Portanto, concluir que uma determinada simulação foi melhor do que a outra, seria uma conclusão precipitada e pouco precisa. Se o objetivo fosse identificar a melhor simulação, a métrica correta seria comparar a mesma região.

A simulação das componentes zonal e meridional do vento foi pouco acurada, apresentando correlação com a observação muito baixa. Pode-se observar nas figuras 4.22 e 4.23 que não existe uma relação linear definida entre os pontos, mas nota-se uma tendência do modelo em superestimar o vento zonal e subestimar o vento meridional. É preciso observar que medidas de vento podem representar características muito localizadas e não características da resolução da grade dos modelos.

Para 2005, também foram utilizados os dados de radiação solar global da estação micrometeorológica do IAG na Cidade Universitária para comparar com a simulação. Pode-se observar na figura 4.18 que o modelo conseguiu representar razoavelmente bem os máximos observados, mas a diferença ponto a ponto é grande (figura 4.24b). No terceiro dia de simulação, a observação indica que houve bloqueio da radiação por nuvens, porém o modelo

não representou esta camada de nuvens, resultando em superestimativa da radiação solar global. Contudo, apesar das deficiências apresentadas, a correlação entre as duas séries é alta ($r=0,888$).

A pressão atmosférica novamente foi bem representada pelo modelo com correlação maior que 90% (figura 4.21).

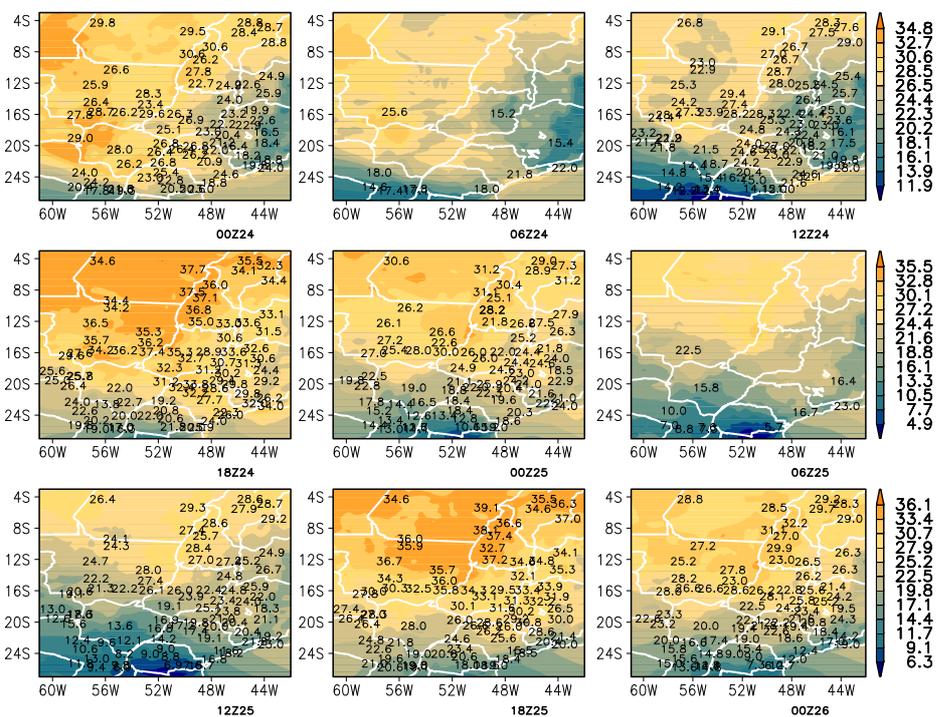


Figura 4.13: Temperatura do ar à superfície [$^{\circ}C$] simulada (sombreada) e observada em cada estação.

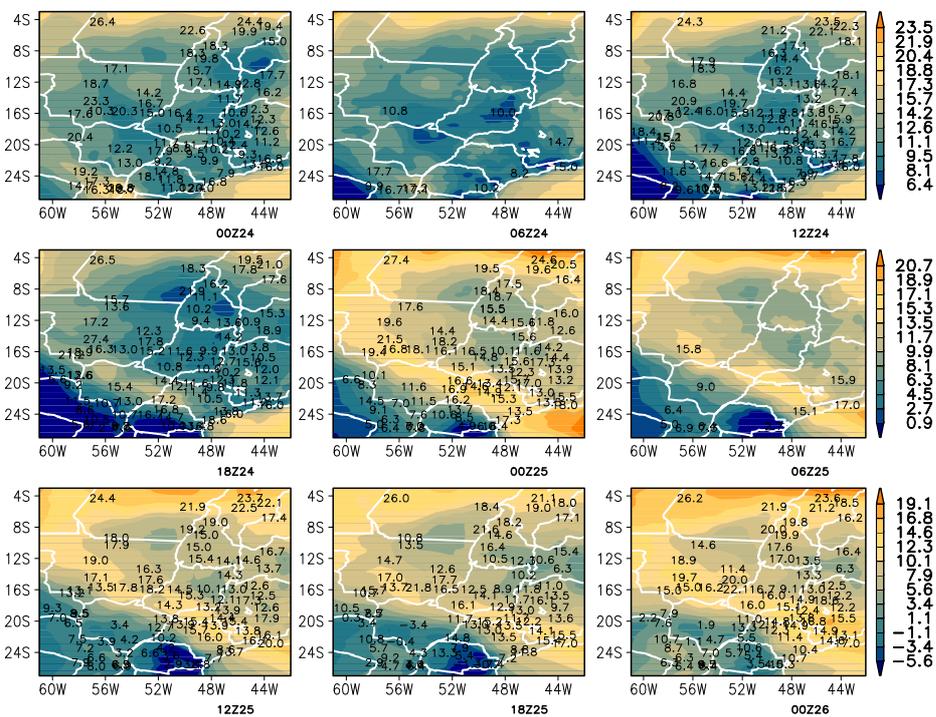


Figura 4.14: Idem à figura 4.13, porém para a temperatura do ponto de orvalho à superfície [°C].

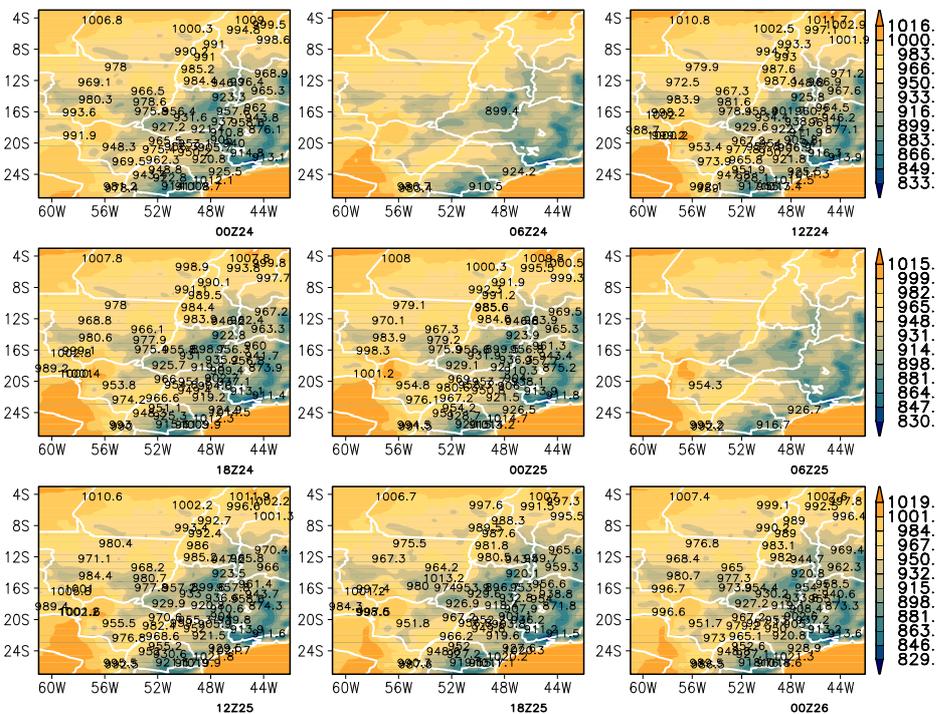


Figura 4.15: Idem à figura 4.13, porém para a pressão atmosférica à superfície [hPa].

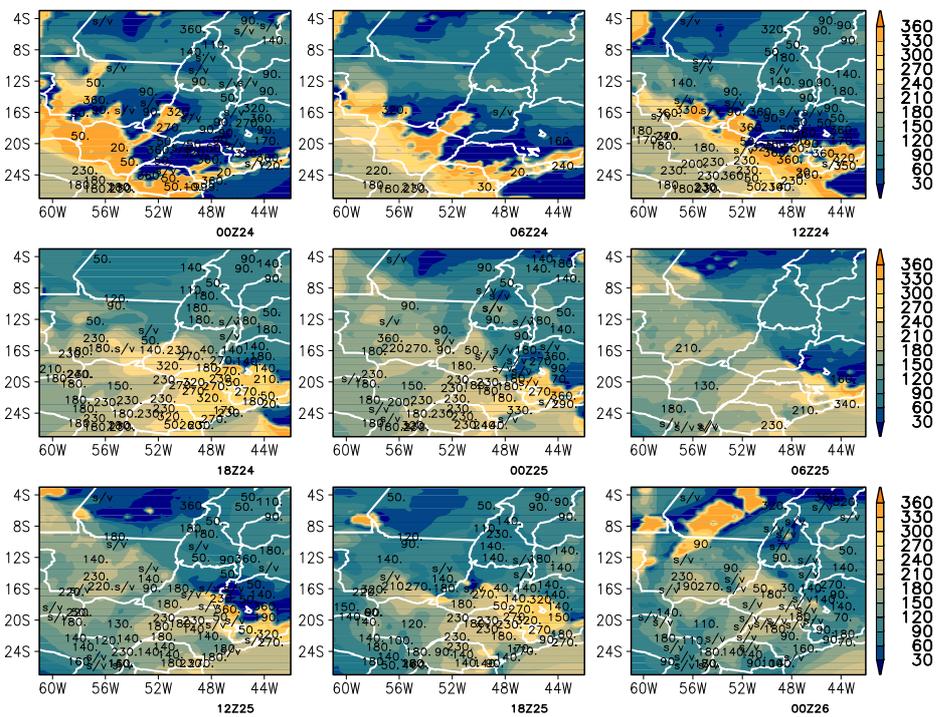


Figura 4.16: Idem à figura 4.13, porém para a direção do vento à superfície [°].

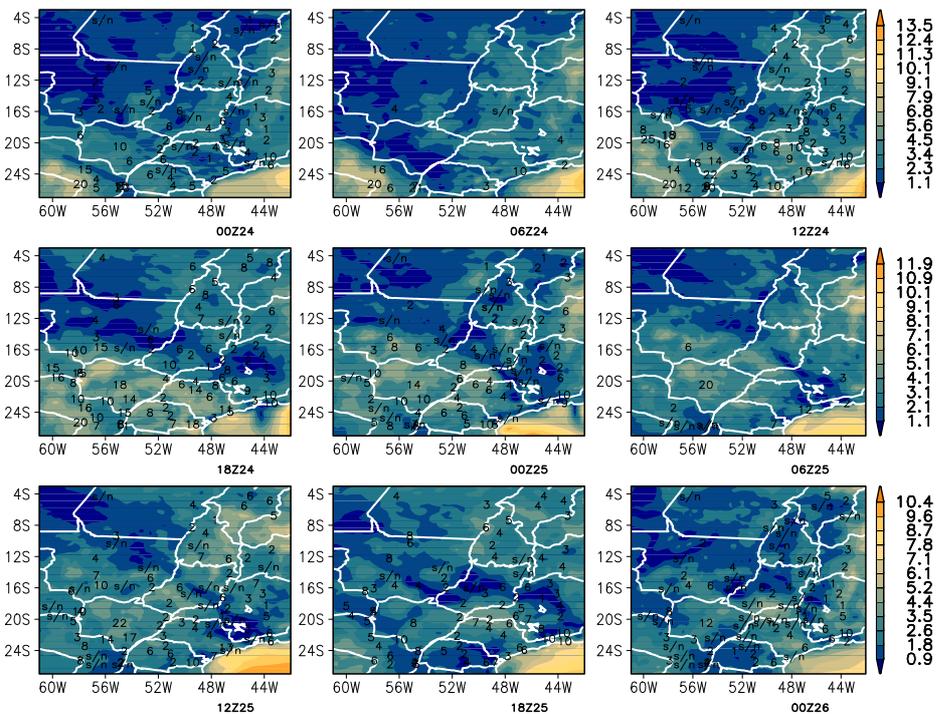


Figura 4.17: Idem à figura 4.13, porém para a velocidade do vento à superfície [m s^{-1}].

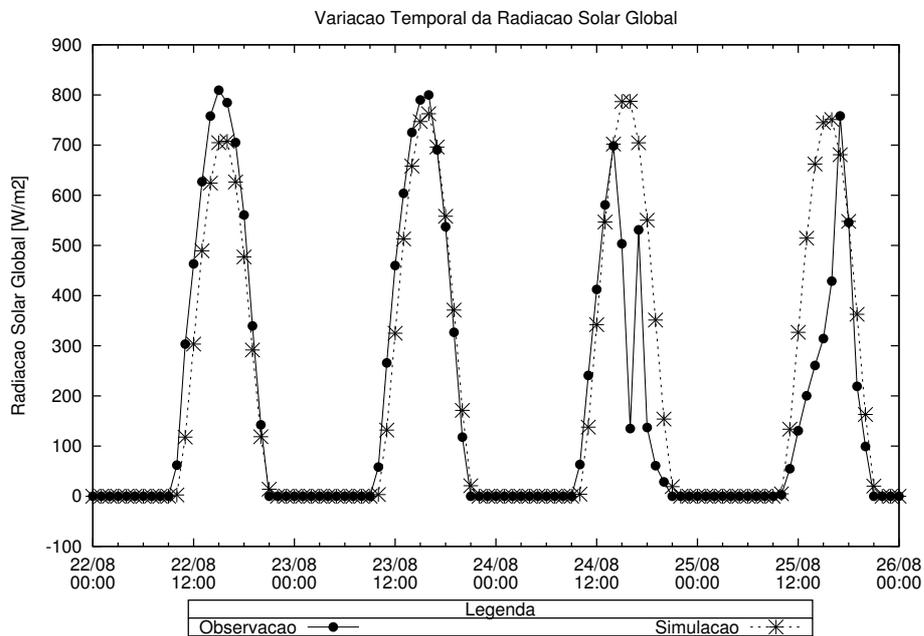


Figura 4.18: Radiação solar global observada e simulada. Latitude=-23.4 e Longitude=-46.7 (Localização geográfica da estação meteorológica no campus da Cidade Universitária da USP).

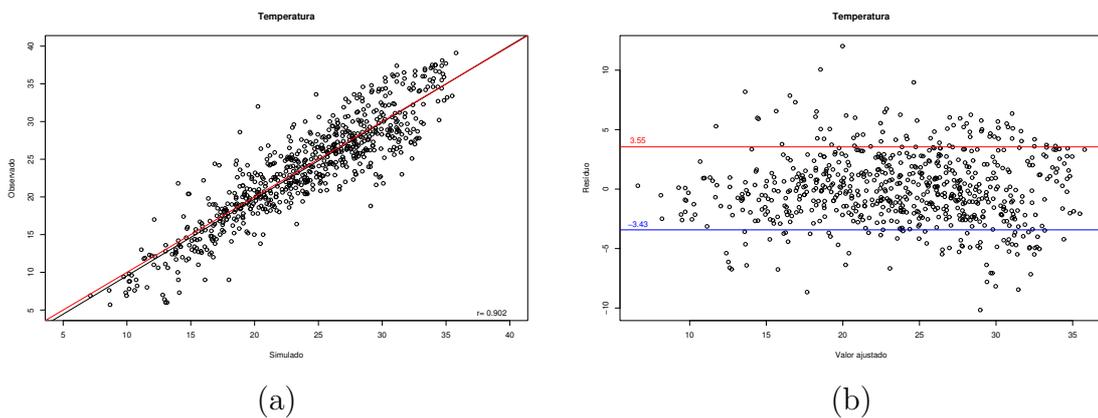


Figura 4.19: Diagrama de dispersão para a temperatura do ar [°C] observada e simulada. A reta vermelha corresponde a uma curva linear com inclinação 1 e coeficiente linear 0 e a reta preta refere-se ao ajuste linear dos pontos, cuja correlação é r (a). Resíduos do ajuste em função do valor ajustado (b). Os pontos entre as retas azul e vermelha correspondem a 80% do número total de pontos.

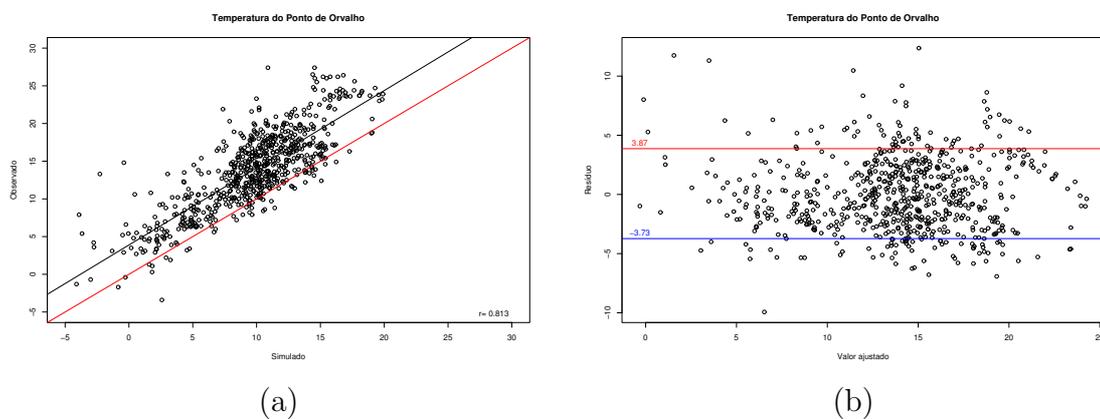


Figura 4.20: Idem à figura 4.19, porém para a temperatura do ponto de orvalho [$^{\circ}C$].

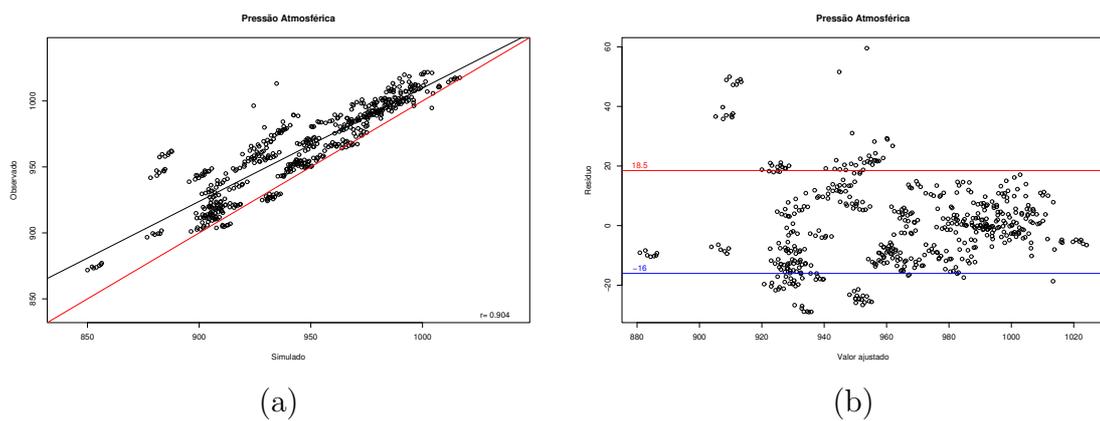


Figura 4.21: Idem à figura 4.19, porém para a pressão atmosférica [hPa].

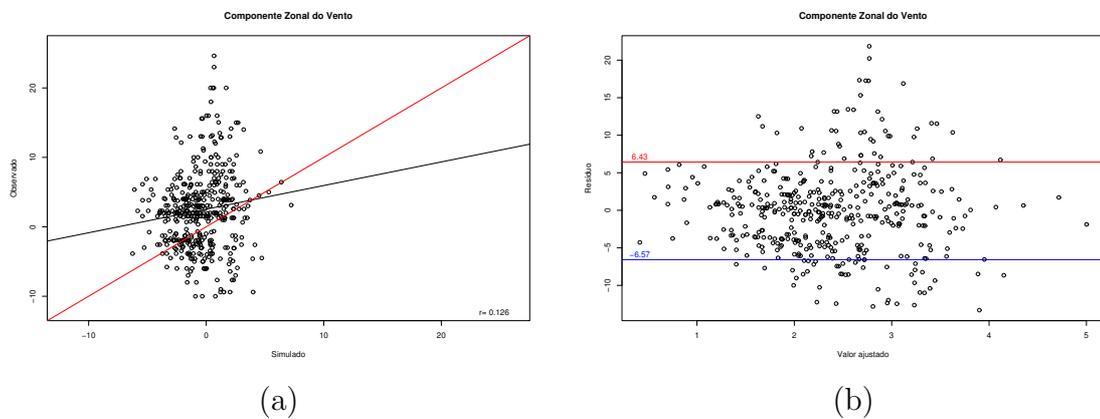


Figura 4.22: Idem à figura 4.19, porém para a componente zonal do vento [$m\ s^{-1}$].

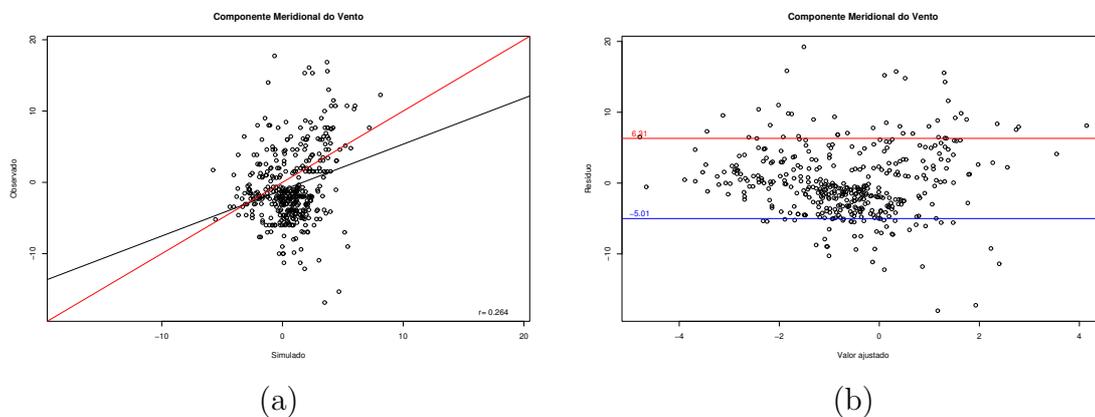


Figura 4.23: Idem à figura 4.19, porém para a componente meridional do vento [m s^{-1}].

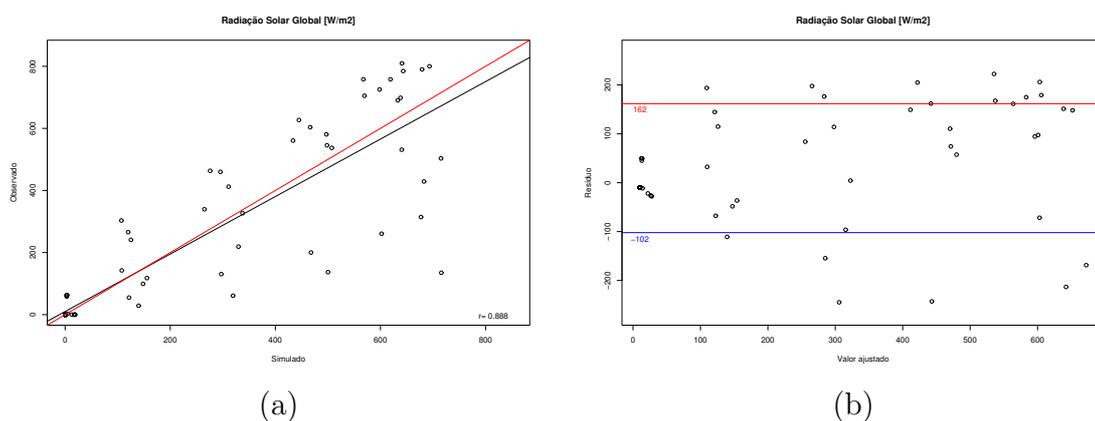


Figura 4.24: Idem à figura 4.19, porém para a radiação solar global [W m^{-2}]. Latitude= -23.4 e Longitude= -46.7 (Localização geográfica da estação meteorológica no campus da cidade universitária da USP).

4.2. Avaliação das variáveis de qualidade do ar

Nesta seção são apresentadas as comparações das variáveis de qualidade do ar simuladas com as observadas. Os poluentes avaliados foram: 1) ozônio; 2) monóxido de carbono; 3) monóxido de nitrogênio; 4) dióxido de nitrogênio; 5) compostos orgânicos voláteis (1999); 6) material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que $10\mu\text{m}$. Os dados utilizados para esta avaliação foram obtidos da rede telemétrica da CETESB e da campanha de coleta de dados realizada durante o projeto temático *Meteorologia e Poluição Atmosférica em São Paulo* com a aeronave instrumentada do INPE (apresentada na seção 4.2.3). Em 2005, devido a problemas com os sensores, não houve coleta de dados de COV pela rede telemétrica da CETESB.

4.2.1. Caso de 1999

Nas figuras 4.25, 4.26 e 4.27 são mostradas as séries temporais das variáveis NO, NO₂, CO, PM₁₀, O₃ e COV observadas (por estação e a média, exceto para o COV) e simuladas (média e por estação para o COV). Ambas as médias (observada e simulada) foram calculadas usando a equação 4.1, onde k indica a estação. Para a simulação, a_k é o valor no ponto de grade mais próximo da estação.

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^N a_k \quad (4.1)$$

Na figura 4.25a pode-se ver que o NO apresenta uma pequena diferença de fase entre a observação e a simulação média, porém a amplitude modelada é bem próxima da observada. É importante notar que a observação apresenta alta variabilidade temporal, o que representa um fator complicador para avaliar a capacidade do modelo em simular a evolução temporal da concentração do NO. Para o NO₂ (figura 4.25b) a simulação ajustou-se melhor à observação, o que é evidente na concentração da fase das duas séries (séries médias), assim como a amplitude. Na figura 4.26a pode-se ver que a amplitude e a média temporal estão em bom acordo entre as séries médias, porém a diferença de fase é bem pronunciada. Como será visto a seguir, esta diferença de fase compromete a correlação entre as duas séries. O PM₁₀ (figura 4.26) foi, juntamente com o O₃, uma das variáveis melhor representada pela

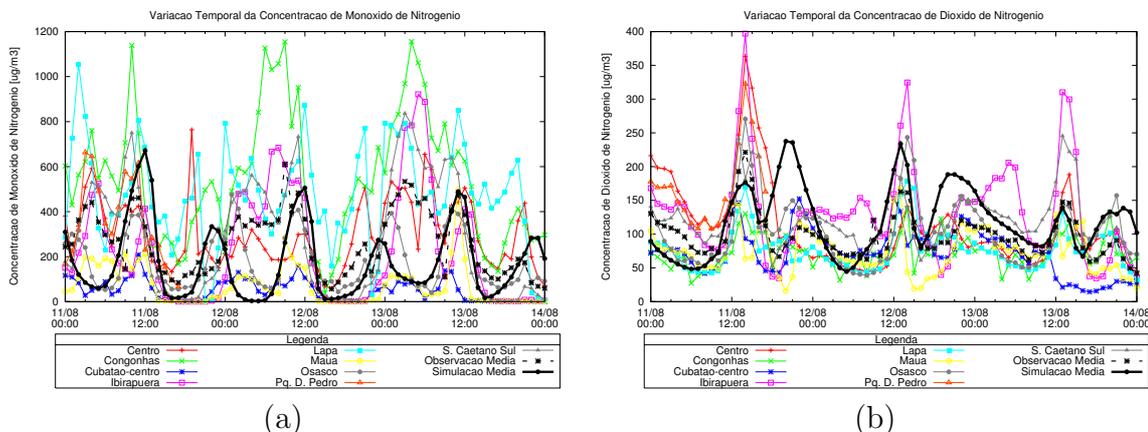


Figura 4.25: Série temporal das concentrações de NO (a) e NO₂ (b) para algumas estações automáticas da Cetesb. Também é mostrada a média destas séries e a média da simulação entre os pontos onde localizam-se as estações.

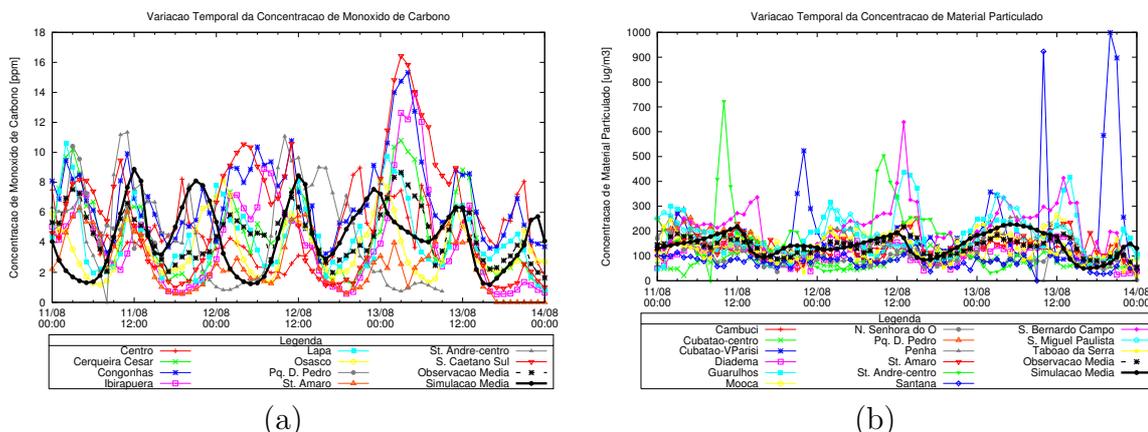


Figura 4.26: Idem à figura 4.25, porém para a concentração de CO (a) e PM₁₀ (b).

simulação. A amplitude e a fase ficaram bem próximas da observação média. As séries observadas em Cubatão-VPari e Santana apresentam picos que podem indicar algum problema no instrumento ou alguma emissão em um curto período de tempo próximo ao sensor. Contudo, devido a grande quantidade de estações utilizadas para o cálculo, estes pontos não afetam muito na média. O O₃ (figura 4.27a) tem uma pequena diferença de fase com relação a observação média, o pico diurno ocorre um pouco antes do pico observado. A amplitude apresenta-se um pouco maior nos dois primeiros dias de simulação e um pouco menor no

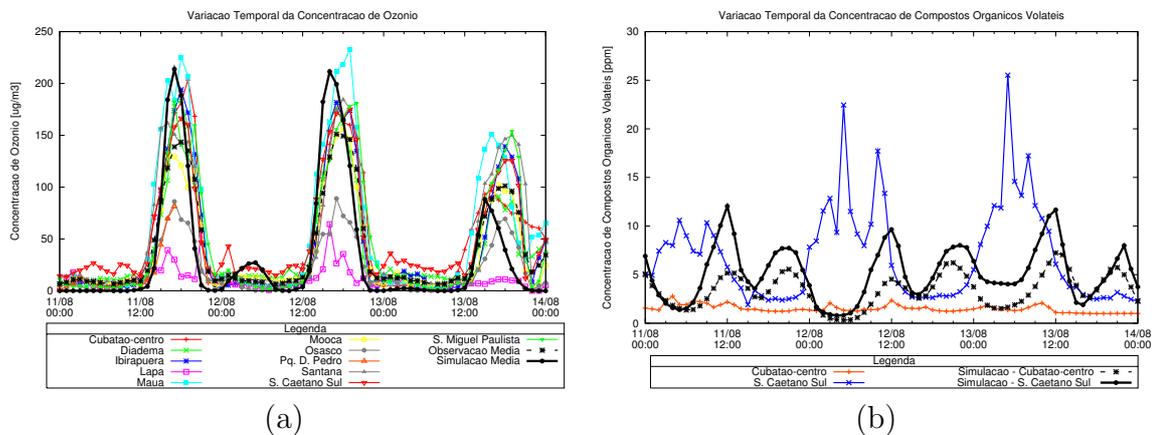


Figura 4.27: Idem à figura 4.25, porém para a concentração de O_3 (a). Em (b) é apresentada a concentração de COV. Neste caso não é apresentada a média pois há dados apenas para duas estações (São Caetano do Sul e Cubatão-centro) e estas diferem muito, assim, optou-se por apresentar o valor pontual simulado.

terceiro dia. As estações de Osasco e da Lapa estão bem abaixo da média, o que contribui para a diferença entre observação e simulação médias nos dois primeiros dias. O COV é uma variável que tem poucas medidas, no período de simulação havia medidas apenas nas estações de São Caetano do Sul e Cubatão-centro, e sua variação espacial é muito alta. Observa-se que as concentrações nas duas estações são bem diferentes (figura 4.27b). Aqui é apresentada esta figura apenas para ilustrar a diferença entre a simulação e as observações, mas não é suficiente para afirmar que, na média, a simulação é deficiente. Aparentemente, o gradiente espacial da concentração de COV é representado pelo modelo já que na simulação e na observação os dados para a estação de São Caetano do Sul têm valores maiores que na estação de Cubatão-centro. É claro que a generalização destas conclusões estão limitadas ao fato de existirem poucos dados para comparação.

Os gráficos apresentados anteriormente fornecem uma análise qualitativa do desempenho do modelo em simular as observações. Contudo, é importante fazer uma análise estatística que forneça uma comparação quantitativa e estabeleça a acurácia e a confiabilidade do modelo.

Foram calculados alguns parâmetros estatísticos: 1) Desvio-padrão, 2) Erro médio quadrático, 3) Erro médio quadrático com a remoção de um desvio médio (Pielke 2002), 4) Coeficiente

de correlação de Pearson, 5) Teste *t-student*, 6) Índice de concordância (Elbir 2003).

Tabela 4.1: Parâmetros estatísticos calculados para comparar as variáveis (médias) simuladas com as observadas.

Variável	N	σ_{obs}	σ_{sim}	RMSE	RMSE _{sdm}	r	t-student	ns	d
O_3	73	46,34	60,30	31,19	30,46	0,87	14,62	< 0,0005	0,59
NO	73	142,06	165,12	204,83	185,59	0,26	2,26	< 0,025	0,56
NO ₂	73	32,77	50,07	51,17	46,69	0,42	3,87	< 0,0005	0,59
CO	73	1,71	2,15	2,55	2,54	0,14	1,15	< 0,25	0,47
PM ₁₀	73	34,54	45,89	39,17	38,27	0,57	5,88	< 0,0005	0,60

O coeficiente de correlação mostra que a variável simulada melhor correlacionada com a observação foi o O_3 (tabela 4.1). Exceto para o CO, que apresentou um coeficiente de correlação muito baixo, todos os outros coeficiente de correlação passaram no teste *t-student* com confiabilidade maior que 97,5%. Quanto ao índice de concordância, somente o CO ficou abaixo de 0,5.

Segundo os critérios estabelecidos por Pielke (2002), o modelo é hábil para simular somente o O_3 . Contudo, as outras variáveis ficam muito próximas do limiar de aprovação no teste estatístico aplicado ao caso. Além disso, este teste assume que a distribuição é normal, fato nem sempre validado nas observações. Desta forma, o teste é usado apenas para estimar grosseiramente a habilidade do modelo.

Na tabela 4.2 são apresentados os parâmetros estatísticos referentes à comparação para cada estação de monitoramento de O_3 .

Pode-se notar que nenhum coeficiente de correlação ficou abaixo de 0,6 e todos passaram no teste *t-student* com confiança maior que 99,95%. Em todas as estações o índice de concordância foi alto ($> 0,78$). Apesar desta boa concordância entre a simulação e a observação, não foram todas as estações que passaram pelo critério de Pielke (2002). As estações Parque D. Pedro, Cubatão-centro, Lapa e Osasco não passaram no critério.

Tabela 4.2: Parâmetros estatísticos calculados para comparar a concentração de O_3 simulada com a observada .

Estação	N	σ_{obs}	σ_{sim}	RMSE	RMSE _{sdm}	r	t-student	ns	d
P.D. Pedro	17	23,85	57,79	34,32	33,49	0,99	23,36	< 0,0005	0,81
Cub-Cen.	70	56,15	76,07	57,04	56,82	0,66	7,46	< 0,0005	0,79
Ibirapuera	70	59,07	60,01	38,62	35,41	0,82	12,10	< 0,0005	0,87
Diadema	70	50,04	74,65	32,14	32,11	0,86	23,44	< 0,0005	0,86
Lapa	70	11,28	67,14	66,22	60,41	0,61	6,56	< 0,0005	0,80
Mauá	70	70,41	57,78	45,84	39,23	0,83	12,43	< 0,0005	0,81
Mooca	70	45,89	50,89	33,55	30,97	0,80	11,12	< 0,0005	0,82
Osasco	70	24,97	66,56	49,19	46,27	0,87	14,65	< 0,0005	0,81
Santana	69	59,52	56,00	46,67	42,45	0,73	8,93	< 0,0005	0,81
S.Caet-Sul	70	50,92	53,24	41,66	32,26	0,81	11,48	< 0,0005	0,82
S.Mig-Pau.	70	58,33	70,98	41,32	41,31	0,81	11,64	< 0,0005	0,83

4.2.2. Caso de 2005

Em 2005 repetiu-se o procedimento de validação realizado para a simulação de 1999. No período analisado a concentração de NO apresentou grande variação, principalmente nas estações de Pinheiros, Taboão e Congonhas (figura 4.28a). Exceto para o pico da concentração de NO próxima das 00Z do dia 24, a simulação representou bem a fase da série observada, com superestimativa no último dia de simulação em relação à observação média, porém não muito acima da concentração do NO observada no Centro. A simulação da variação temporal da concentração do NO_2 foi relativamente menos eficiente que no caso do NO. Contudo, nota-se que para qualquer variação na série simulada, existe o mesmo sinal em alguma estação, indicando que pode estar ocorrendo um pequeno erro de localização dos máximos da concentração de NO_2 . De forma semelhante ao ocorrido com a concentração de NO, a simulação superestima a concentração de NO_2 no último dia (figura 4.28b). A diferença entre o CO observado médio e a simulação média (figura 4.29a) é muito similar à mesma diferença aplicada ao caso da concentração de NO (figura 4.28a). Este compor-

tamento sugere um peso maior a algum efeito associado ao transporte e dispersão destes poluentes do que ao mecanismo químico. Contudo, o modelo representou razoavelmente bem a concentração de CO, principalmente nos máximos observados no dia 24. A concentração de material particulado ficou bem próximo dos valores observados, porém em algumas situações as séries observada e simulada ficaram fora de fase, provocando baixa correlação. Na simulação de 1999, esta diferença de fase não ocorreu, contribuindo para a correlação alta (com relação aos demais poluentes) entre as séries simulada e observada. No caso do material particulado a diferença é menor, mas existe uma nítida superestimativa da si-

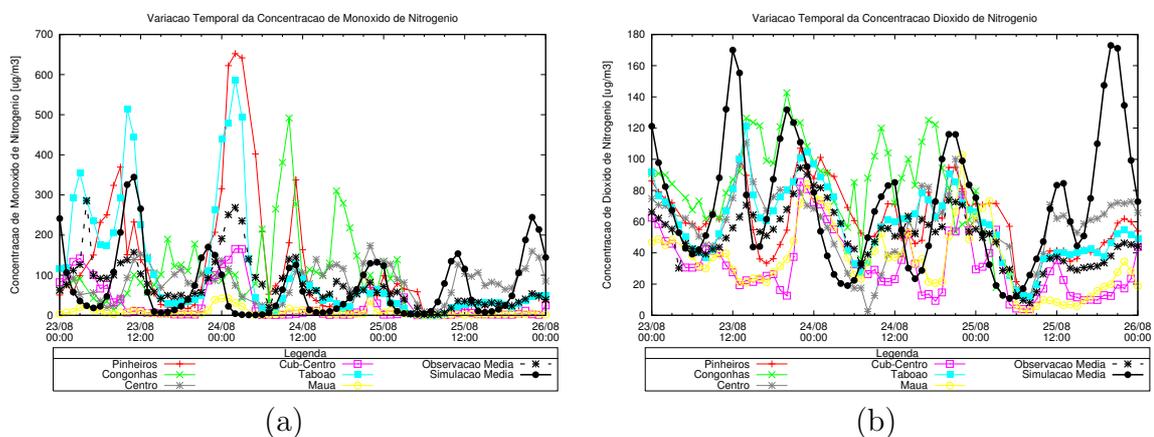


Figura 4.28: Série temporal das concentrações de NO (a) e NO₂ (b) para algumas estações automáticas da Cetesb. Também é mostrada a média destas séries e a média da simulação entre os pontos onde localizam-se as estações.

mulação no último dia, como ocorrido nos outros poluentes. O O₃, como é um poluente de origem fotoquímica, o modelo tem maior facilidade de representar, de maneira satisfatória, os horários de máxima concentração. Contudo, os valores destes máximos não foram muito acurados, exceto no dia 24. Pôde-se observar, após analisar a concentração de todos os poluentes, que o dia 25 foi sistematicamente superestimado pelo modelo. Na figura 4.31a é apresentada a concentração de O₃ no horário de máxima concentração. A circulação de Sudeste transporta a pluma de O₃ para o noroeste do estado de São Paulo, passando pela cidade de Paulínia. Este transporte provoca aumento de ozônio na cidade de Paulínia (figura 4.31b) no dia 25. Aparentemente o modelo representou bem esta circulação e, desta forma, não explica a diferença ocorrida no dia 25 na RMSP. Contudo, observando as figuras

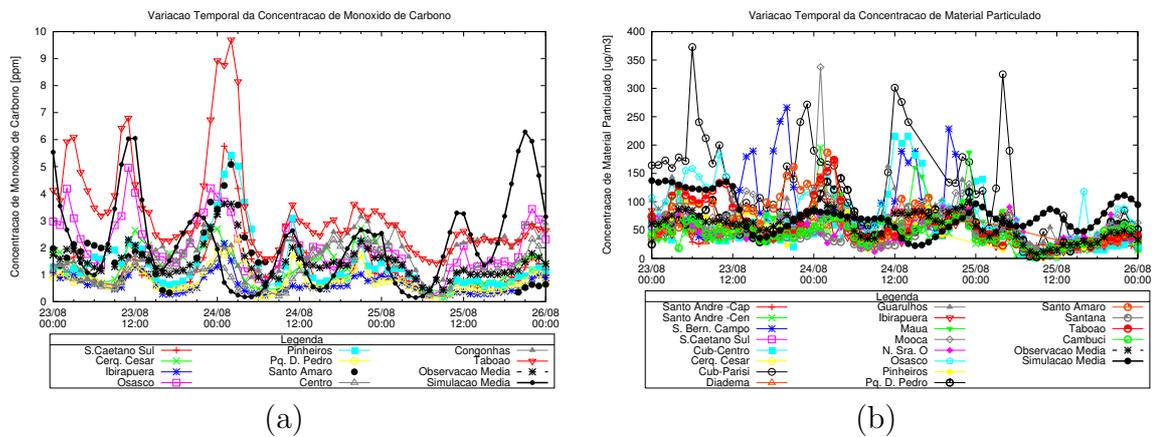


Figura 4.29: Idem à figura 4.28, porém para a concentração de CO (a) e PM_{10} (b).

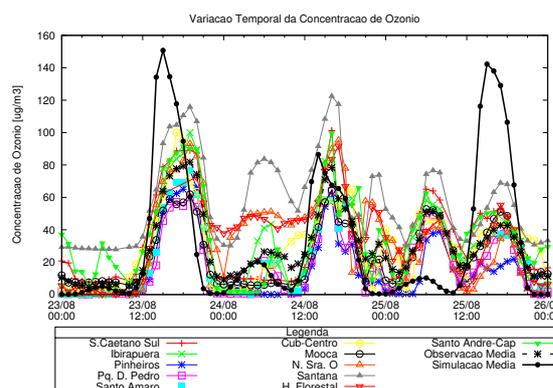


Figura 4.30: Idem à figura 4.28, porém para a concentração de O_3 .

4.32a-b, nota-se que o vento, na estação de Paulínia, muda de direção algumas horas antes que o modelo. O vento em Paulínia era de noroeste até às 18Z do dia 24, quando muda para vento de sudoeste e depois para vento de sudeste, enquanto que no modelo, esta mudança na direção do vento só ocorre por volta das 7Z do dia 25. Este atraso na mudança da direção do vento provocou atraso no deslocamento da pluma observada na figura 4.31a. Desta forma, enquanto as estações da CETESB mediram concentrações características de uma amostra de ar menos poluído, pois a pluma mais intensa já havia se deslocado, o modelo ainda colocava alta concentração dos poluentes na RMSF. Resultados como este mostram a importância de uma boa acurácia na simulação dos campos meteorológicos, principalmente o vento, para melhor reproduzir a concentração dos poluentes.

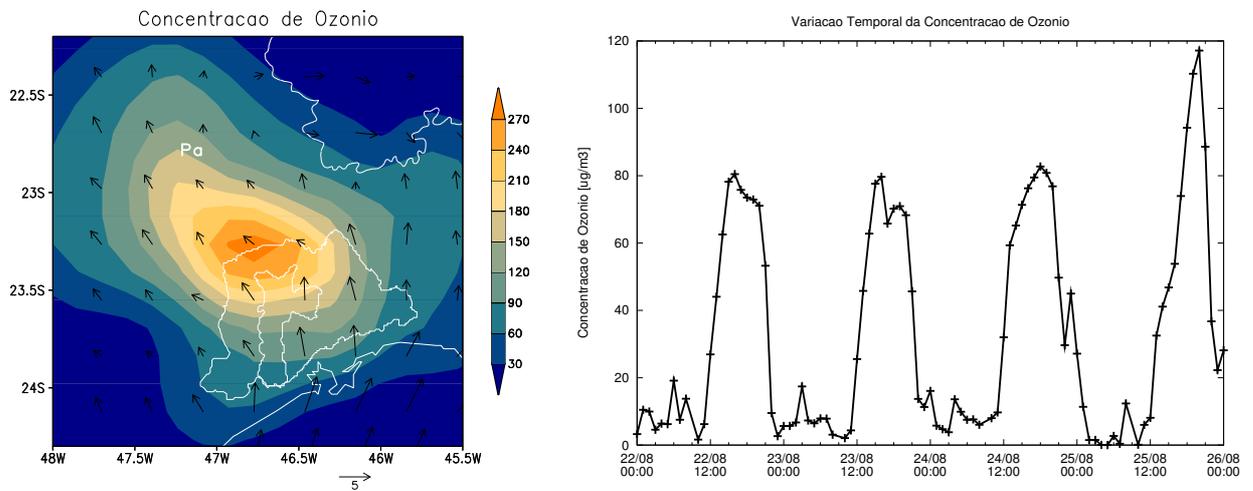


Figura 4.31: Concentração de ozônio [$\mu\text{g m}^{-3}$] às 15Z do dia 25 de agosto de 2005 (a) e variação temporal da concentração de ozônio [$\mu\text{g m}^{-3}$] na cidade de Paulínia (b). (Pa) na figura (a) refere-se à localização geográfica de Paulínia.

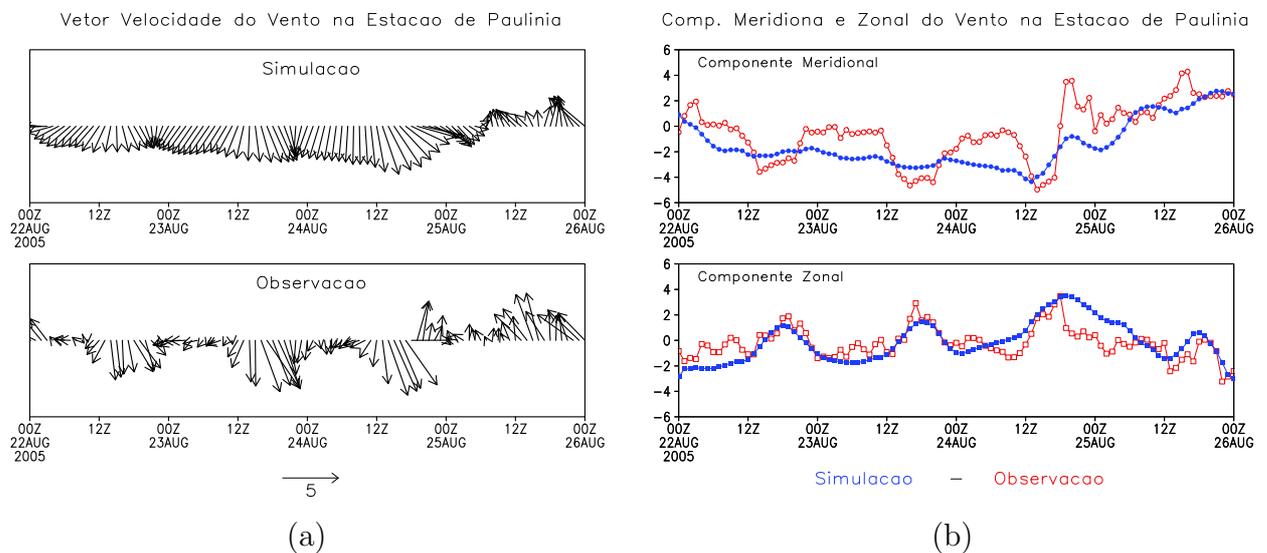


Figura 4.32: Variação temporal do vetor velocidade do vento (a) e das componentes zonal e meridional do vento (b) próximo da superfície simulado e observado na estação da CETESB em Paulínia.

O coeficiente de correlação para o caso de 2005 (tabela 4.3) ficou bem diferente daquele calculado com os dados de 1999. As concentrações modeladas de alguns poluentes ficaram

Tabela 4.3: Parâmetros estatísticos calculados para comparar as variáveis (médias) simuladas com as observadas.

Variável	N	σ_{obs}	σ_{sim}	RMSE	RMSE _{sdm}	r	t-student	ns	d
O_3	73	21,25	44,10	34,23	34,15	0,67	8,86	< 0,0005	0,47
NO	73	60,17	81,51	94,28	94,25	0,16	1,61	< 0,10	0,44
NO_2	73	17,92	41,13	44,56	38,76	0,51	5,84	< 0,0005	0,41
CO	73	0,63	1,60	1,76	1,62	0,27	2,68	< 0,005	0,31
PM_{10}	73	23,52	30,92	41,64	36,76	0,07	0,65	>> 0,10	0,37

Tabela 4.4: Parâmetros estatísticos calculados para comparar a concentração de O_3 simulada com a observada.

Estação	N	σ_{obs}	σ_{sim}	RMSE	RMSE _{sdm}	r	t-student	ns	d
P.D. Pedro	73	19,45	40,79	35,84	35,61	0,48	4,57	< 0,0005	0,60
Cub-Cen.	70	23,60	56,48	44,34	40,10	0,79	11,03	< 0,0005	0,67
Ibirapuera	70	27,24	43,26	38,62	38,53	0,47	4,48	< 0,0005	0,64
Mauá	70	20,97	51,20	39,96	37,74	0,75	9,63	< 0,0005	0,65
Mooca	70	18,68	42,06	34,45	34,44	0,58	6,04	< 0,0005	0,65
Santana	70	27,17	43,42	51,77	41,29	0,38	3,45	< 0,0005	0,38
S.Caet-Sul	70	25,89	43,01	34,25	33,29	0,63	6,78	< 0,0005	0,61
Horto-Fl	66	22,50	46,64	39,01	38,80	0,41	3,84	< 0,0005	0,65
N.Sra-Ó	70	28,32	51,93	52,95	52,86	0,23	1,95	< 0,05	0,61
Pinheiros	70	20,07	46,21	43,00	39,39	0,52	5,13	< 0,0005	0,59
Sto Amaro	49	23,88	44,22	34,16	31,50	0,72	8,65	< 0,0005	0,60
Sto André-Cap	69	25,90	46,06	36,10	35,74	0,63	6,79	< 0,0005	0,62

melhores correlacionadas com a observação no caso de 2005, como ocorre com o NO_2 e com o CO, e outros ficaram piores, como o O_3 , NO e principalmetne o PM_{10} que apresentou correlação praticamente nula. O índice de concordância ficou abaixo de 0,5 para todos os

poluentes, mostrando que as observações diferem bastante da simulação. Por outro lado, o erro médio quadrático foi reduzido no caso do CO, NO_2 e principalmente o NO que reduziu mais de 100%. Na tabela 4.4 são apresentados os mesmos parâmetros da tabela 4.3, porém apenas para a concentração de ozônio em cada estação de observação. Pode-se observar que houve queda significativa nos coeficientes de correlação, assim como no índice de concordância. Contudo, a correlação tem confiabilidade maior que 99% em todas as estações, exceto em Nossa Senhora do Ó. Os dados da CETESB de 2005 (no período estudado) apresentam desvio-padrão bem menor do que no caso de 1999. O modelo não conseguiu reproduzir este baixo desvio-padrão e por este motivo nenhuma estação satisfaz o critério estabelecido por Pielke (2002) para avaliar a habilidade do modelo em reproduzir as observações.

4.2.3. Comparação da simulação com os dados do avião

Além das comparações realizadas com os dados de superfície, também foi possível fazer uma avaliação das concentrações de NO, NO_2 e O_3 em outros níveis da atmosfera através dos dados coletados pela aeronave instrumentada. Nas figuras 4.33, 4.34 e 4.35 são mostrados os trajetos do avião nos dias 11, 12 e 13, respectivamente. Também são mostrados os pontos onde havia dados para a comparação (pontos azuis) e os números (em vermelho) que referem-se aos pontos graficados nas figuras 4.36, 4.37 e 4.38.

Nas figuras 4.36, 4.37 e 4.38 são mostradas as comparações para a concentração de NO, NO_2 e O_3 , respectivamente (observadas com a aeronave instrumentada contra a simulação *B*). Pode-se observar que, no caso do NO, no primeiro dia de simulação as medidas do avião indicaram valores aproximadamente nulos e que foram muito bem representados pela simulação (concentrações inferiores a 0,052 ppb). Contudo, no segundo dia o modelo começou bem, representando o primeiro pico das observações, mas depois a simulação divergiu da observação com concentrações bem acima daquelas registradas pelos sensores a bordo do avião.

O NO_2 , figura 4.37, teve sua variação muito bem representada pela simulação, sendo que em algumas situações o modelo superestimou e outras subestimou a concentração observada.

O O_3 , assim como o NO_2 , teve sua variação bem representada. Contudo, os pontos 17,

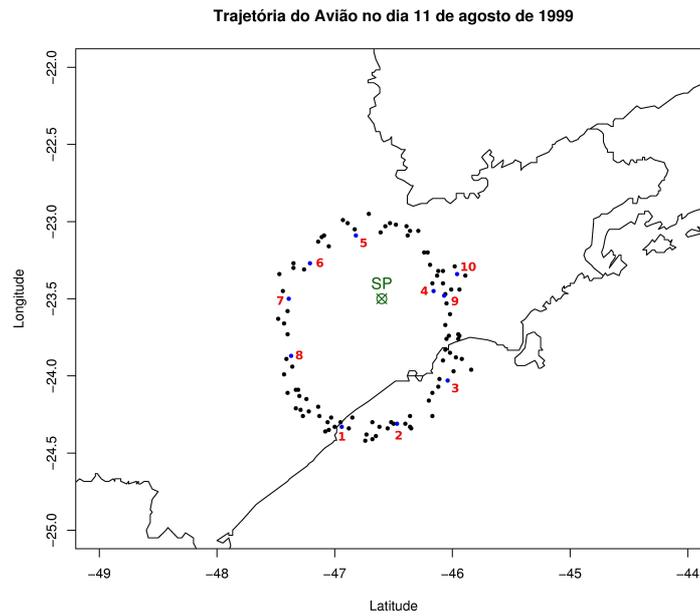


Figura 4.33: Trajetória do avião Bandeirantes na coleta de dados do dia 11. Os pontos em azul são aqueles utilizados para graficar as figuras 4.36, 4.37 e 4.38. Os números em vermelho fazem referência ao eixo x destas mesmas figuras.

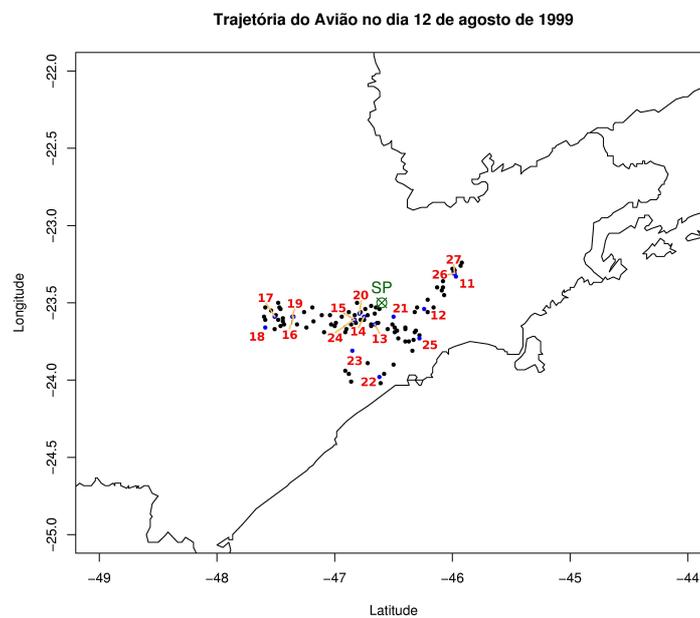


Figura 4.34: Idem à figura 4.33, porém para o dia 12.

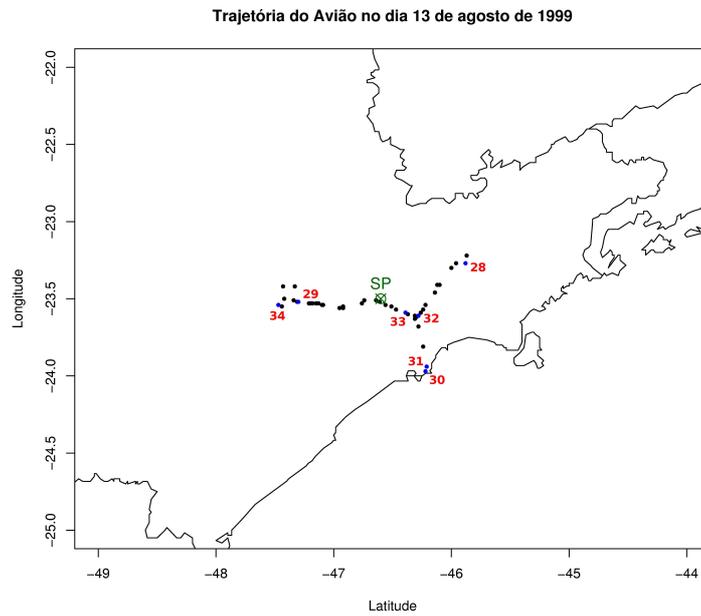


Figura 4.35: Idem à figura 4.33, porém para o dia 13.

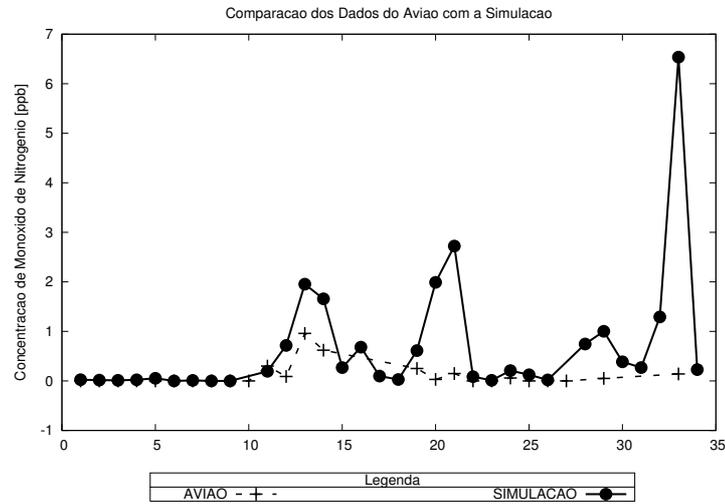


Figura 4.36: Comparação entre os dados simulados e medidos pelos sensores a bordo do avião para a concentração de NO.

30 e 34 (simulação) ficaram bem abaixo daqueles registrados pelos sensores. Estes pontos são medidas realizadas em altitudes de 3329, 4620 e 4373 m, respectivamente, durante três perfis verticais realizados pelo avião e, aparentemente, o modelo não consegue simular a alta concentração de O_3 em níveis muito altos.

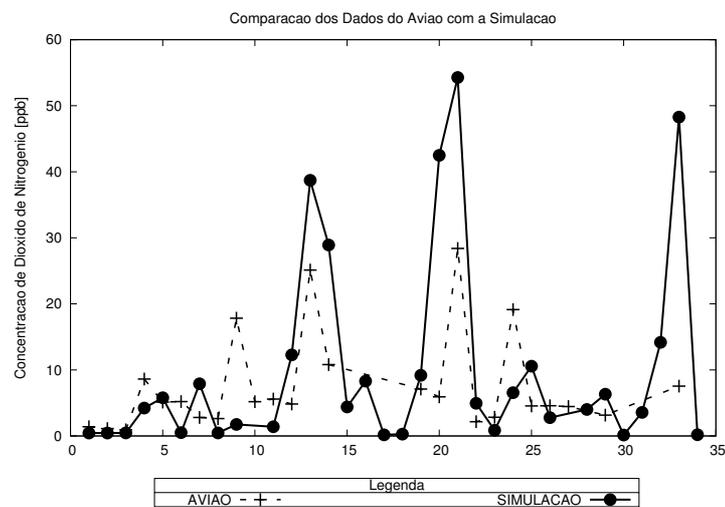


Figura 4.37: Idem à figura 4.36, porém para a concentração de NO₂.

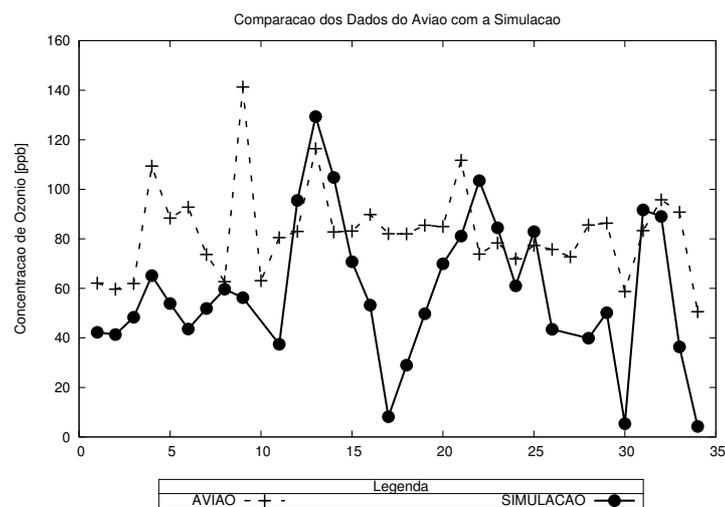


Figura 4.38: Idem à figura 4.36, porém para a concentração de O₃.

Durante as medições ocorreram alguns problemas com os sensores e infelizmente os dados destes perfis, para o dia 13, não existem. Porém, para o dia 12 é possível graficá-los e comparar com a simulação (mostrado na figura 4.39). Nota-se que o modelo, assim como as medidas, apresenta uma camada com a concentração de O₃ praticamente constante com a altura. Porém, no modelo esta camada é bem menos espessa, ou seja, a diminuição da concentração com a altura ocorre em níveis mais baixos. Este fato explica a maior diferença de concentração em níveis mais altos. Investigou-se se havia consistência espacial nesta

camada e verificou-se que este problema ocorre em toda a vizinhança do ponto graficado.

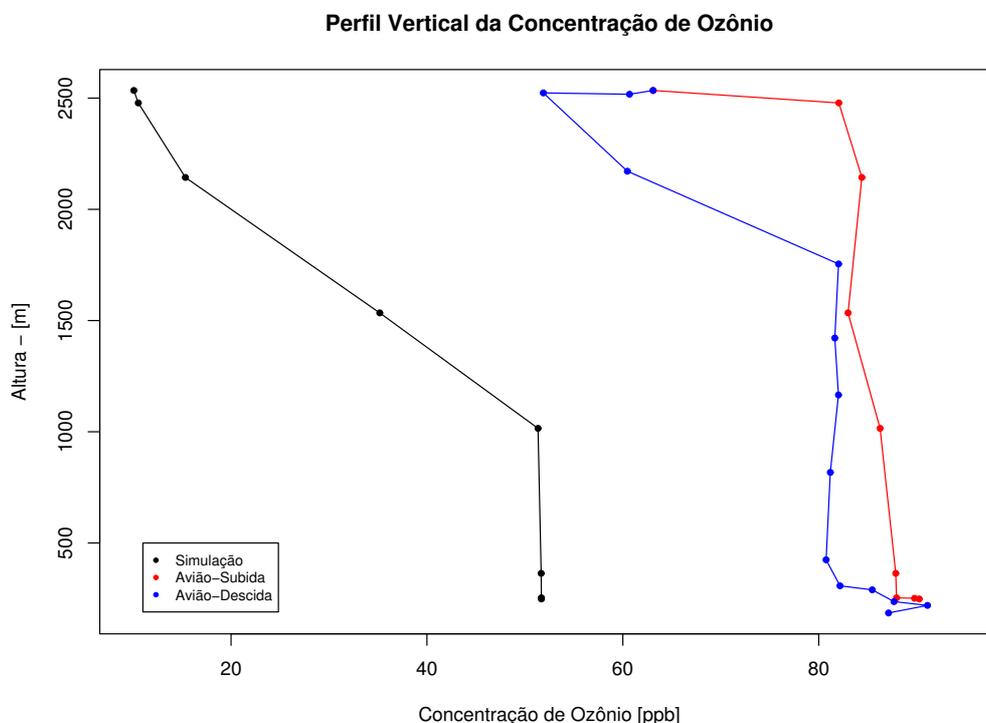


Figura 4.39: Perfil vertical da concentração de O_3 , simulado e medido a bordo do avião.

4.3. Análise química ao longo da trajetória

Aqui são apresentadas algumas análises das reações químicas ao longo da trajetória (usando a simulação *B*). Inicialmente, são mostradas as trajetórias com chegada nos dias 12 e 13 para três horários (5Z, 17Z e 12Z). Estes horários são referentes aos picos noturno e diurno de ozônio e ao ponto de mínimo entre eles. As trajetórias foram calculadas usando o Modelo de Trajetória Cinemática em 3D descrito por Freitas et al. (1996) e que utiliza o esquema de Petterssen (1940), descrito matematicamente em Seibert (1993). A figura 4.46 é apresentada para que se possa ter uma idéia da altura das parcelas, já que nas figuras das trajetórias a variável na coordenada vertical é a altitude.

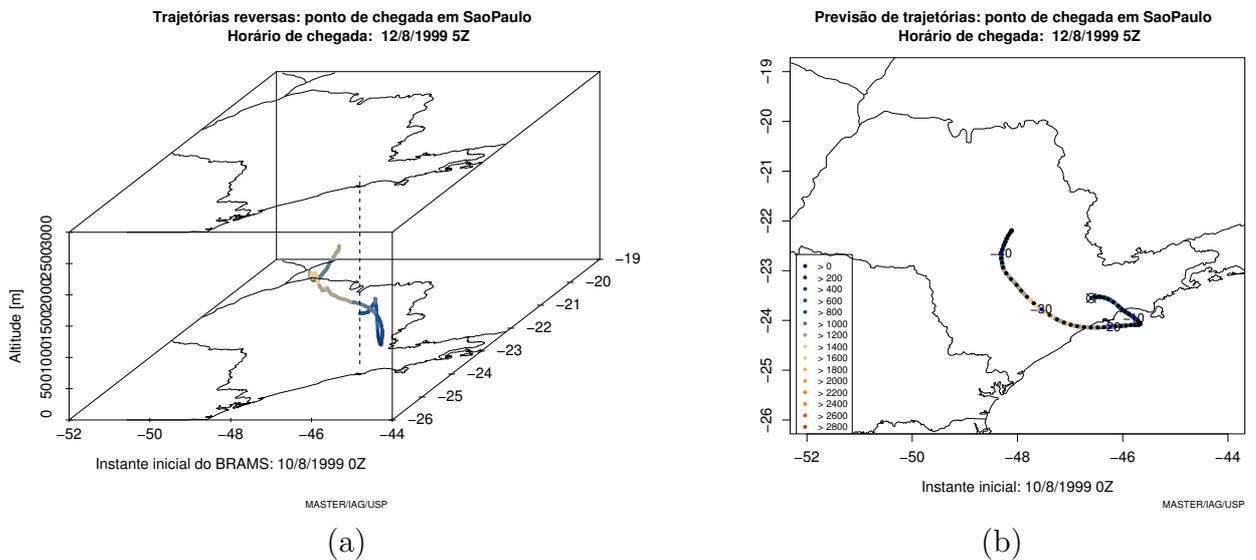


Figura 4.40: Trajetórias com chegada na RMSP (latitude=-23.55 e longitude=-46.6) no dia 12 às 05Z após 48 horas desde sua partida. (a) Tridimensional e (b) Bidimensional.

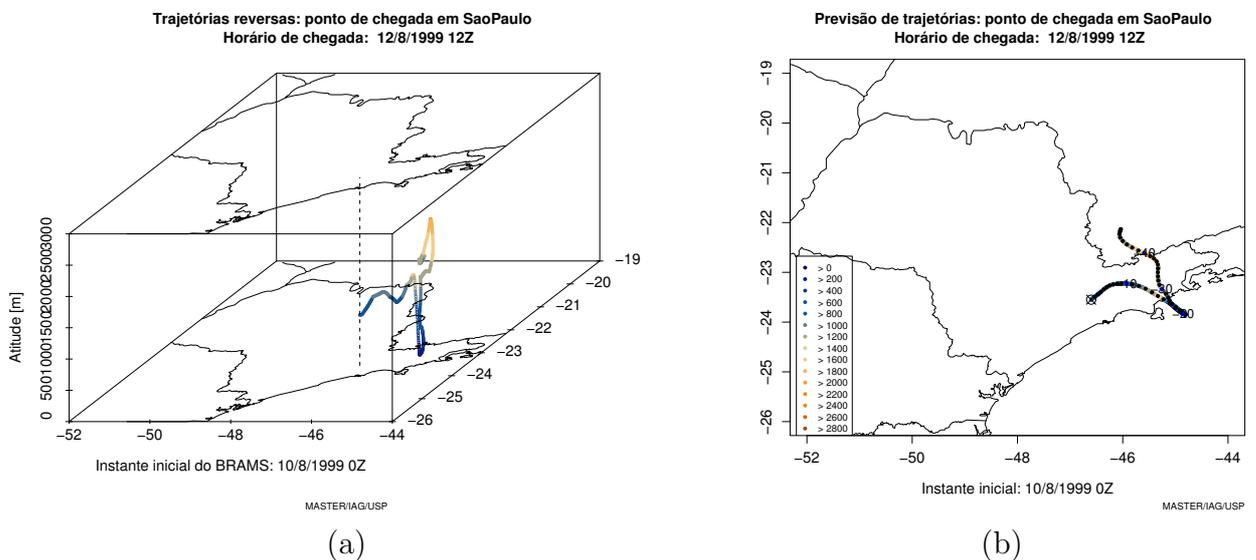


Figura 4.41: Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 12 às 12Z.

As trajetórias mostram que é muito comum parcelas de ar saírem do continente e voltarem para a RMSP. Somente no dia 13 as trajetórias (com chegada às 12 e 17Z) não passam pelo oceano. São nestes casos que a influência de queimada no interior do estado pode ter maior

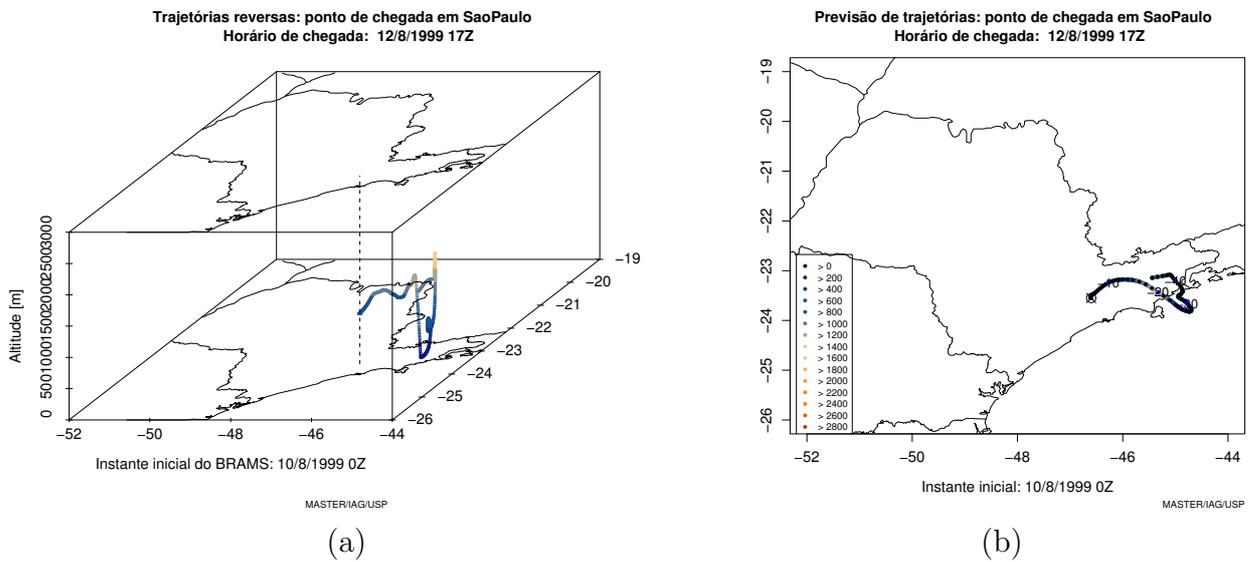


Figura 4.42: Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 12 às 17Z.

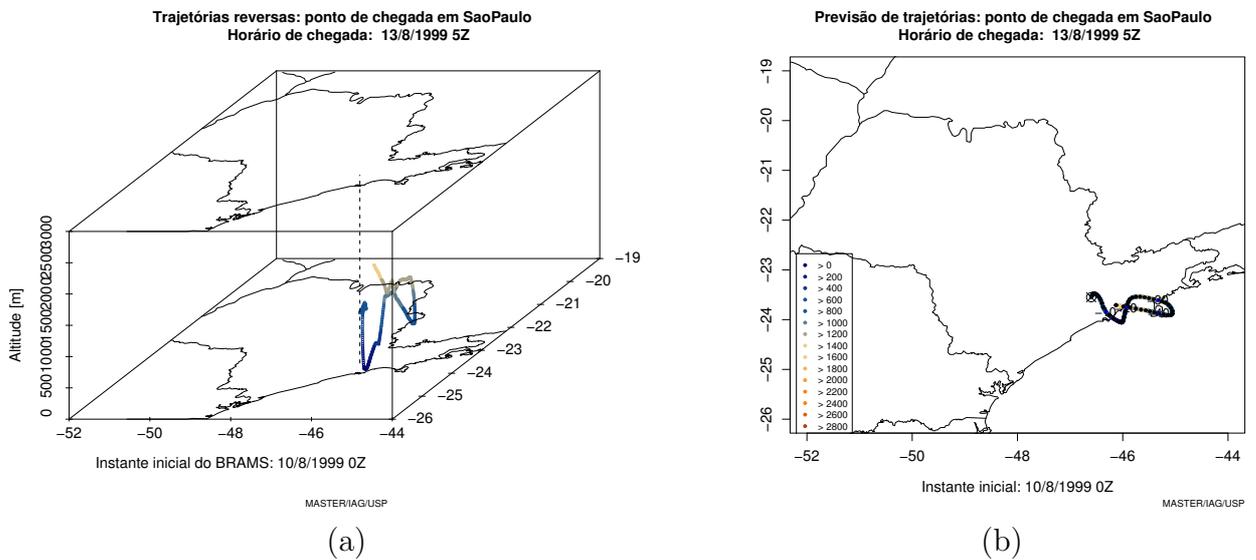


Figura 4.43: Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 13 às 05Z.

relevância na RMSP. Para explorar este efeito, do ponto de vista químico, são mostradas as figuras 4.47, 4.48 e 4.49. Cada ponto nestas figuras refere-se às concentrações ao longo das trajetórias acima referidas.

A maneira como foram construídas as figuras 4.47, 4.48 e 4.49, permite supor que a

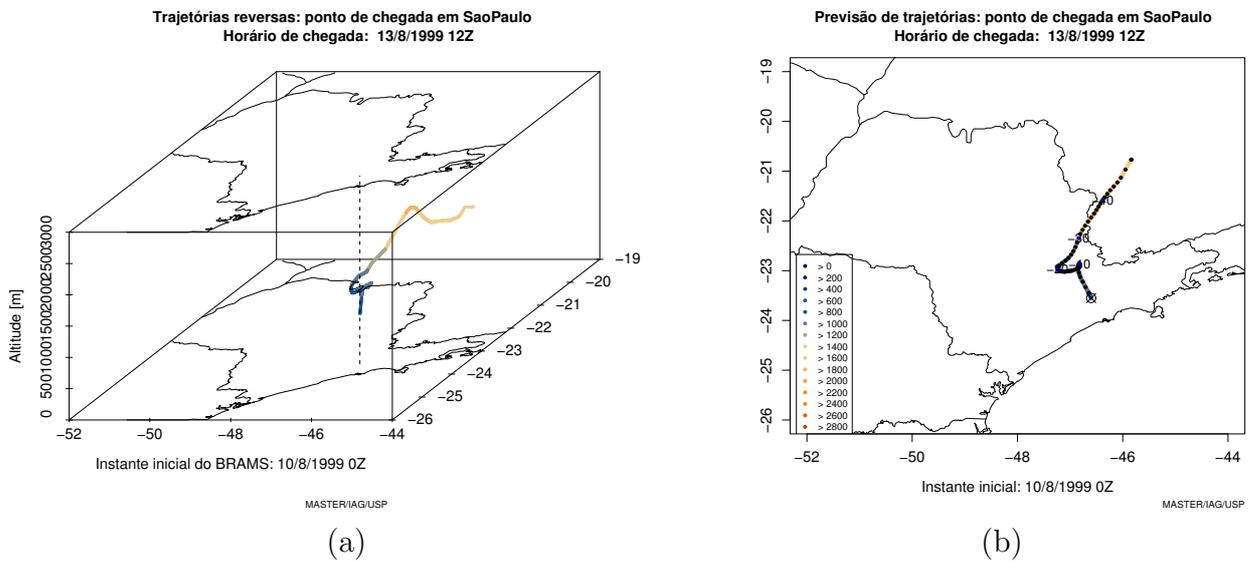


Figura 4.44: Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 13 às 12Z.

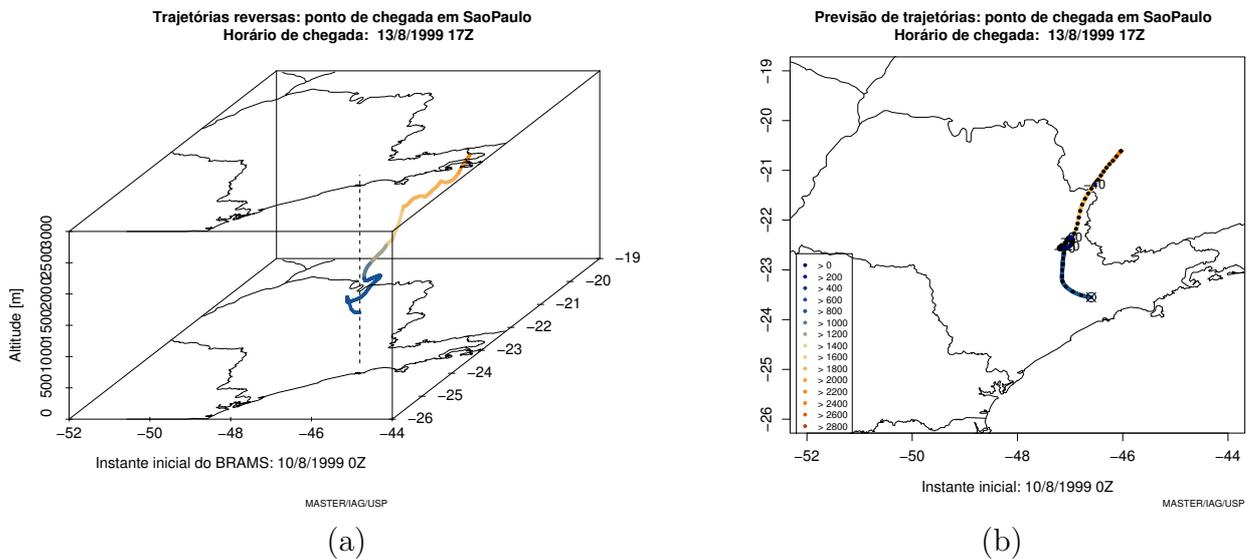


Figura 4.45: Idem à figura 4.40, porém com chegada no dia 13 às 17Z.

variação nas concentrações dos poluentes são geradas somente por mistura ou por reações químicas, pois considera-se que cada ponto do gráfico refere-se à mesma parcela. Na figura 4.47a pode-se identificar os dois processos citados acima, mas é evidente que não é simples separá-los. Nota-se dois picos de O_3 devido, principalmente, às reações químicas durante

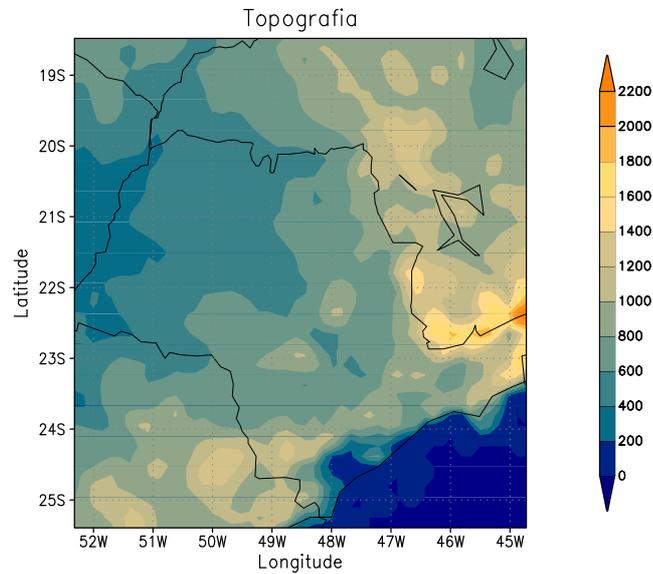


Figura 4.46: Mapa de topografia para o estado de São Paulo [m].

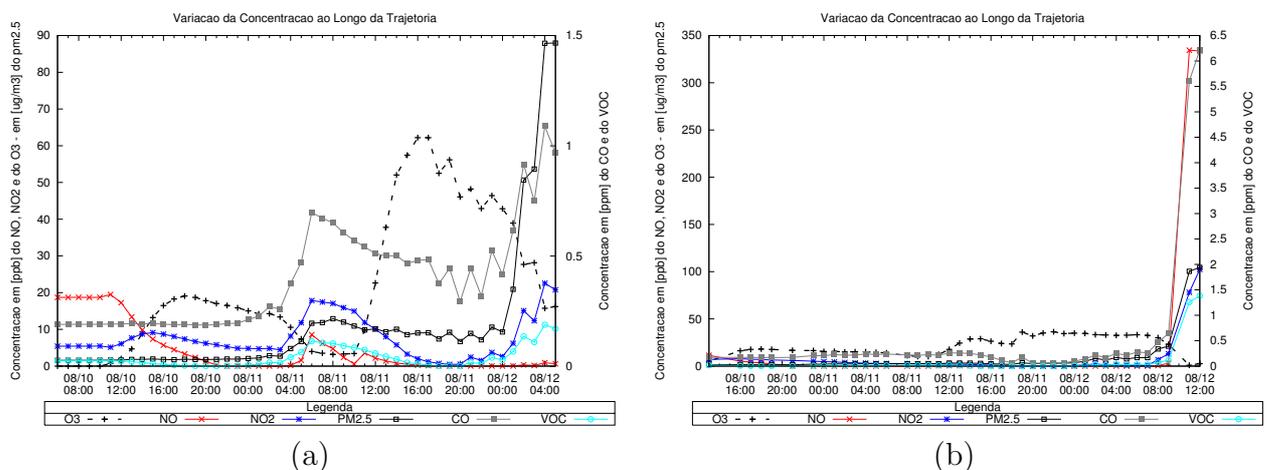


Figura 4.47: Concentração dos poluentes ao longo da trajetória com chegada em São Paulo (latitude=-23.55 e longitude=-46.60) a 70 m de altura no dia 12 de agosto às 5Z (a) e às 12Z (b).

o horário com radiação solar. Ambos picos são precedidos por alta concentração dos gases precursores de formação do O_3 . Também pode-se identificar o acréscimo da concentração de CO, NO, NO_2 , $PM_{2.5}$ e COV por volta das 6Z do dia 11 com grande contribuição da mistura com massas de ar que a parcela tem contato durante seu trajeto. Observa-se que

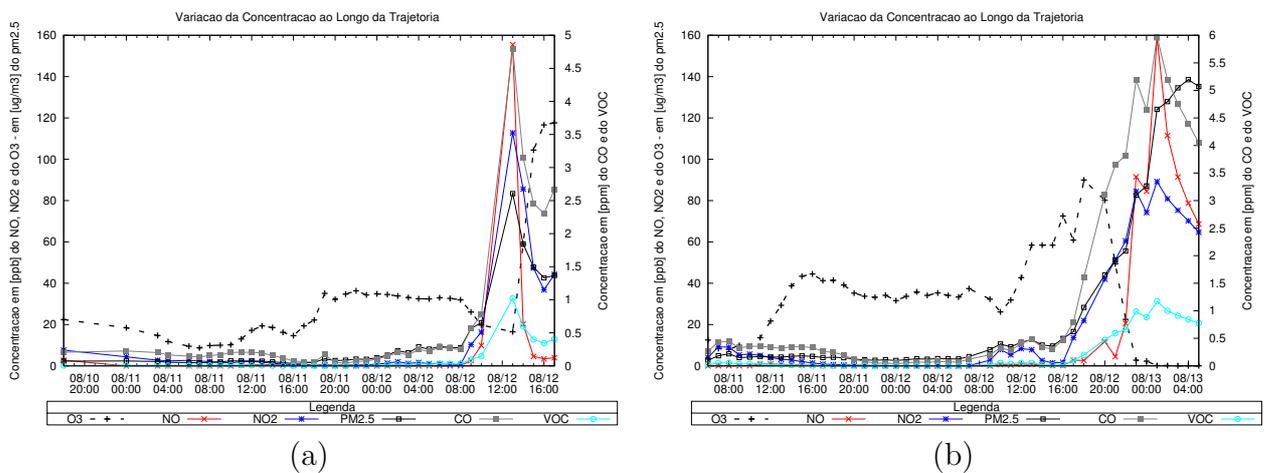


Figura 4.48: Idem à figura 4.47, porém com chegada nos dias 12 às 17Z (a) e 13 às 5Z (b).

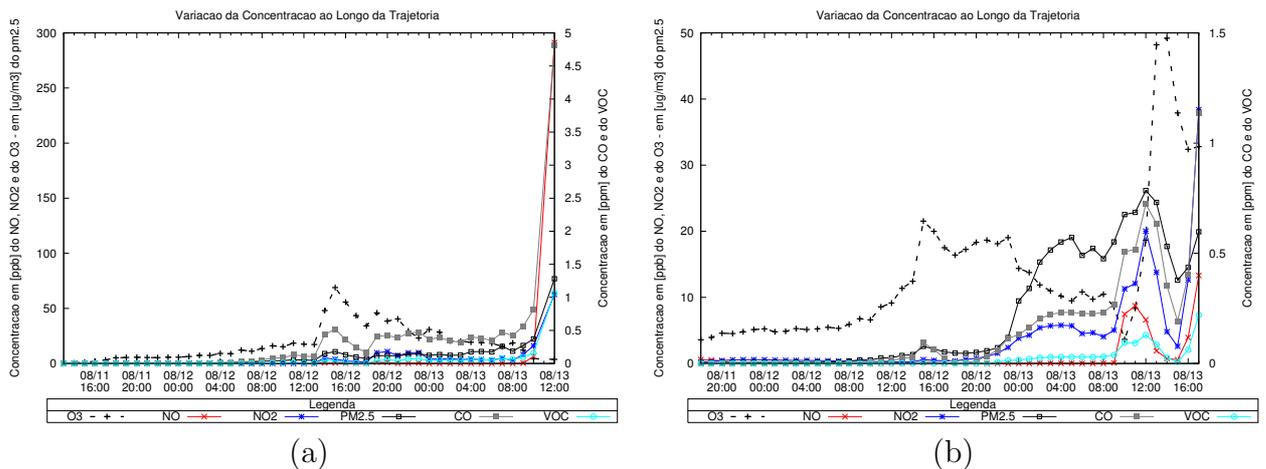


Figura 4.49: Idem à figura 4.47, porém com chegada no dia 13 às 12Z (a) e às 17Z (b).

este horário coincide com o instante em que a parcela aumenta sua altura (figura 4.50). Na figura 4.51 pode-se confirmar que o aumento nas concentrações deve-se à mistura com o ar superior mais poluído.

Verificou-se que esta massa de ar mais poluída, em alturas mais elevadas, passou por regiões de emissão de produtos de queima de cana-de-açúcar e também pela RMSP (figura 4.52).

É importante notar que o pico da concentração de O_3 que ocorre por volta das 16Z do dia 11, provavelmente é devido ao transporte dos seus precursores misturados à parcela (08Z). Portanto, pode-se perceber que mesmo não havendo fonte local, podem haver picos

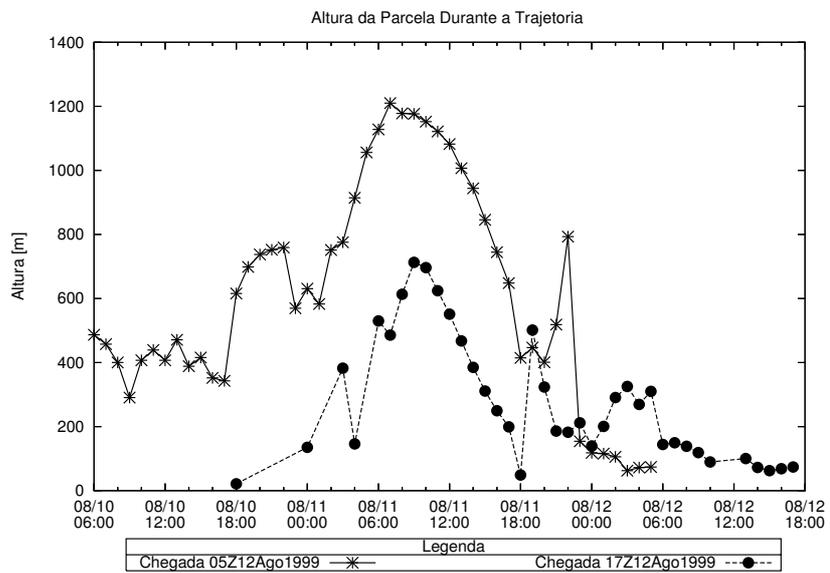


Figura 4.50: Altura da parcela ao longo da trajetória com chegada às 5 e 17Z.

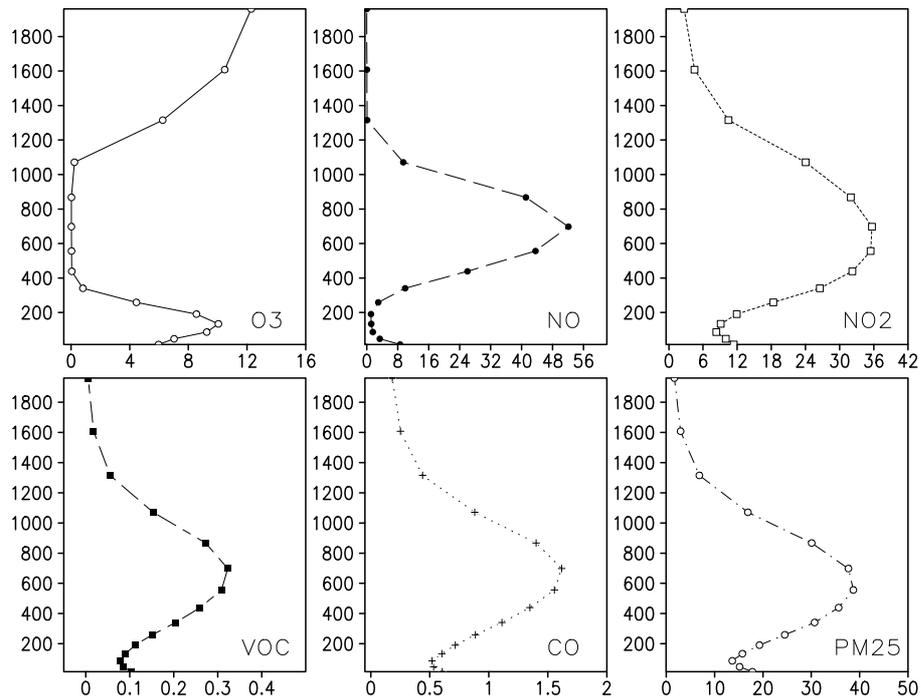


Figura 4.51: Perfis verticais das concentrações de O_3 , NO, NO_2 , COV, CO e $PM_{2,5}$ (08Z do dia 11, latitude= -24.126 e longitude= -46.242).

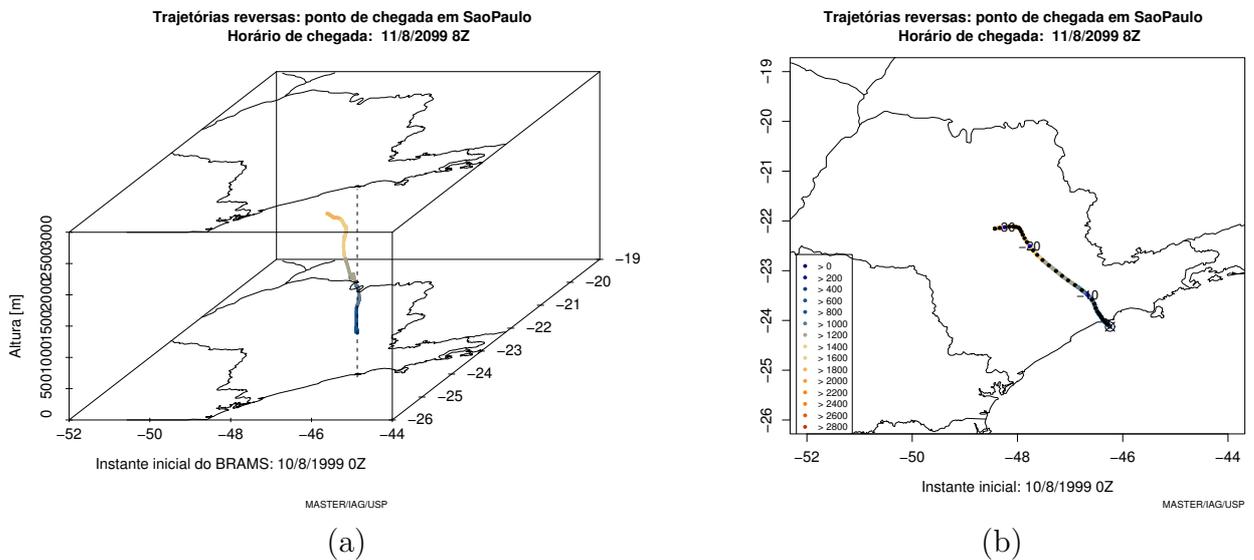


Figura 4.52: Trajetórias com chegada na latitude= -24.126 e longitude= -46.242 a 700m da superfície no dia 11 de agosto às 8Z após 32 horas desde sua partida. (a) Tridimensional e (b) Bidimensional.

de poluentes (ex: O_3) devido a fontes remotas, neste caso, a queima da cana-de-açúcar e emissão urbana na RMSP.

Quando a parcela aproxima-se da RMSP, encontra um ambiente com concentrações de NO e NO_2 relativamente altas e como não existe radiação solar, ocorre um forte decréscimo da concentração de O_3 . Na figura 4.47b todos os poluentes têm concentrações baixas. Isto deve-se ao fato de que esta parcela teve trajetória por regiões de baixa concentração de poluentes (figura 4.41). Contudo, ao aproximar-se da RMSP a concentração de poluentes aumenta, exceto o O_3 que deve ter reagido com o NO_x . No dia 12 às 14Z (figura 4.48a), a altitude da parcela aumenta e penetra numa camada com concentração de O_3 relativamente mais alta. Neste ponto a concentração de poluentes na parcela aumenta, por mistura. Estes mesmos processos podem ser observados nas parcelas com chegada no dia 13.

4.4. Impacto da queimada na radiação de onda curta

O modelo CARMA considera somente o $PM_{2,5}$ como parâmetro variável para alterar o balanço de radiação, além do ângulo solar zenital. A atenuação pelo ozônio, por exemplo, não é obtida a partir da concentração de ozônio calculada no BRAMS e sim por uma média global fixa que está no código do CARMA. Desta forma, a diferença na radiação de onda curta que atinge o solo devido às queimadas (figuras 4.53, 4.54 e 4.55) deve-se somente à mudança na concentração de $PM_{2,5}$. Certamente, para situações com altas concentrações de O_3 , a aproximação feita no CARMA implica em erros no cálculo da radiação solar, pois o ozônio é um forte absorvedor de radiação de onda curta em alguns comprimentos de onda específicos. Contudo, é importante lembrar que a maior parte da atenuação da radiação solar causada pela absorção pelo ozônio ocorre na estratosfera (*Hartley band* e *Huggins bands*) (Liou 2002).

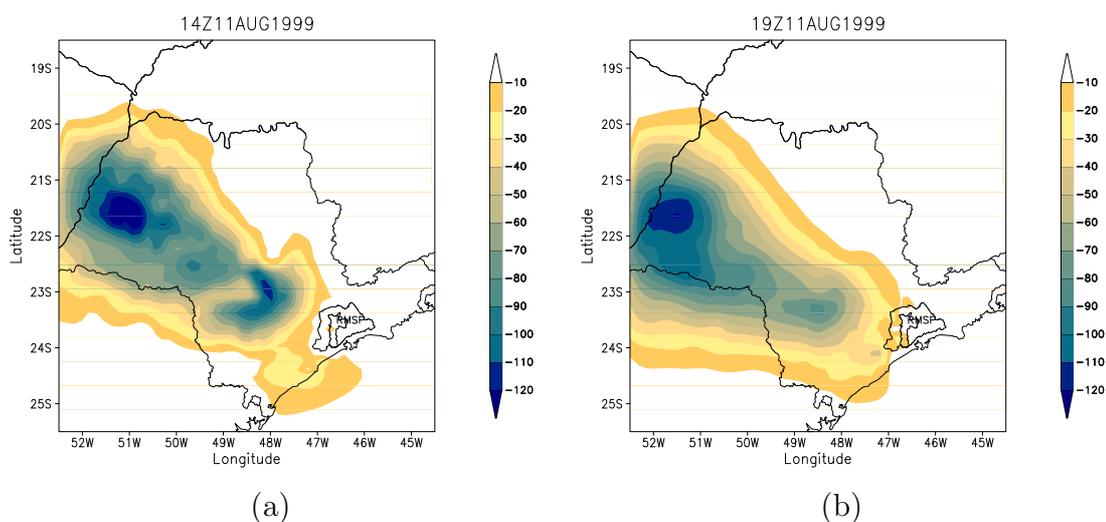


Figura 4.53: Diferença entre as simulações com e sem queimada da radiação solar [$W m^{-2}$] incidente à superfície para o dia 11 às 14Z (a) e às 19Z (b).

O modelo mostra redução, em alguns horários, da radiação de onda curta maior que $130 W m^{-2}$. Segundo Oliveira et al. (2002), a radiação solar global média na cidade de São Paulo é de $456 W m^{-2}$ e $366 W m^{-2}$ no verão e no inverno, respectivamente. E para os picos (meio dia solar) é de $700 W m^{-2}$ e $550 W m^{-2}$. Também foram verificados alguns dados de radiação na estação do Ibirapuera (CETESB) para o período da simulação e os máximos estão em

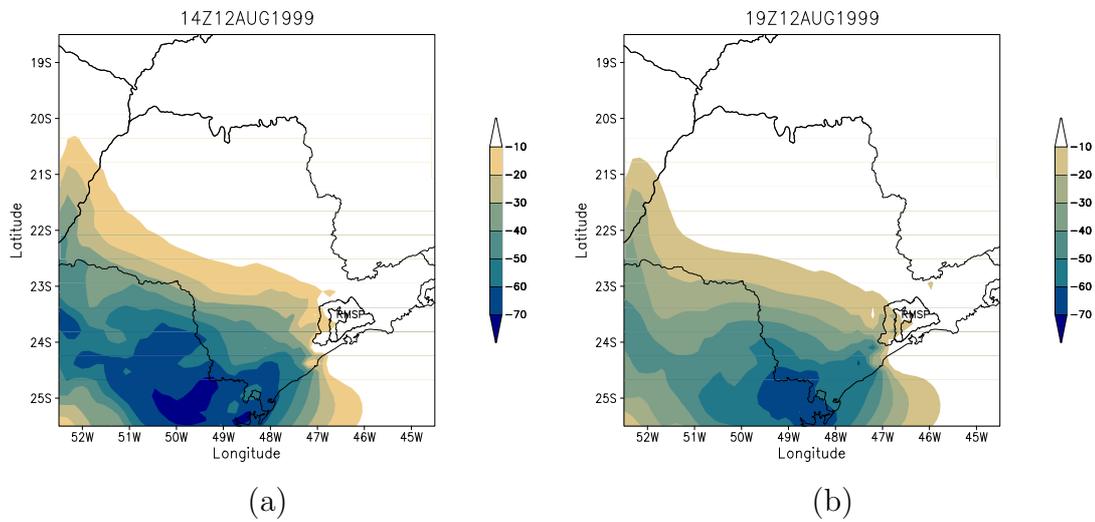


Figura 4.54: Idem à figura 4.53, porém para o dia 12.

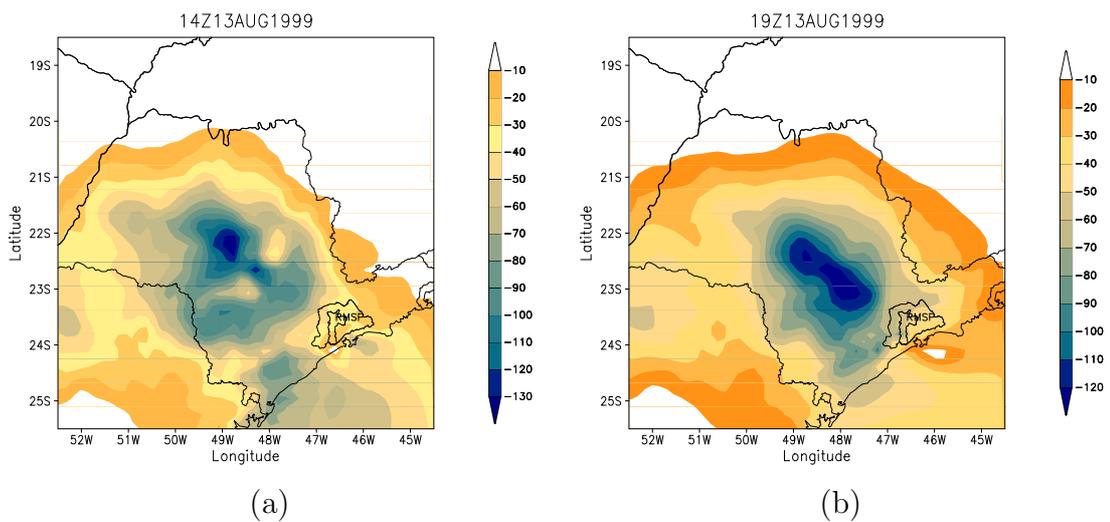


Figura 4.55: Idem à figura 4.53, porém para o dia 13.

torno de $590-600 W m^{-2}$. Desta forma, pode-se concluir que a redução apresentada devido a emissão de $PM_{2.5}$ pelas queimadas é extremamente significativa. Oliveira et al. (2002) mostra que eventos de poluição do ar na cidade de São Paulo podem causar significativa redução (10-12%) na radiação solar global que chega na superfície.

A alteração da radiação solar que atinge à superfície é muito importante para a formação e degradação dos poluentes de origem fotoquímica (ex: ozônio). Nas reações 2 e 6 (2 das

15 reações existentes no BRAMS) a radiação solar é crucial para a fotólise do NO_2 e do O_3 . Portanto, a mudança na quantidade de radiação disponível implica na alteração da concentração de $\text{O}(^3P)$ (via reação 2) que, se diminuída, a produção de O_3 é reduzida. E com a diminuição da fotólise do NO_2 , maior será a importância da reação 5 (já que haverá mais NO_2) que consome o O_3 . A intensificação da reação 5 irá produzir mais O_2 que por sua vez irá produzir mais NO_2 (via reação 1). Por outro lado irá diminuir o consumo de O_3 pela reação 6, mas também não irá produzir o $\text{O}(^1D)$, que após várias reações (inorgânica e orgânica através dos COV) produz NO_2 que entra novamente no ciclo de formação e degradação do O_3 .

Além dos aspectos químicos abordados acima, existe o impacto nos processos termodinâmicos que irão alterar os fluxos turbulentos na superfície, que por sua vez alteram a circulação na camada limite planetária (CLP). Na figura 4.56 pode-se observar a diferença nos fluxos de calor sensível e latente devido à emissão de queimada, atingindo redução superior a 100 W m^{-2} . Esta redução, certamente, tem implicações no desenvolvimento da altura da CLP. Com o perfil de temperatura potencial (figura 4.57) tem-se uma estimativa desta altura. Observa-se que a emissão por queimada reduz significativamente a altura da CLP. Desta forma, o volume para a diluição dos poluentes torna-se menor, causando aumento na concentração dos mesmos dentro da CLP. Outra informação importante que pode-se obter com a figura 4.57 é o impacto da concentração de material particulado no resfriamento da atmosfera próximo da superfície e aquecimento em níveis mais altos. O aquecimento ocorre porque existe uma camada de aerossol que absorve e espalha radiação, a absorção de radiação pelo aerossol implica num aquecimento da camada, enquanto que o espalhamento implica no bloqueio de radiação que atingiria a superfície.

Variou-se a quantidade de material particulado emitido pela queima da cana-de-açúcar para avaliar qual seria o impacto na radiação solar (figura 4.57b). A menor variação é observada na RMSF. Tanto a menor variação quanto o maior valor de radiação solar, na simulação sem emissão de queimada, podem ser explicados pela grande emissão veicular e industrial de material particulado na RMSF. Enquanto que no interior, este efeito urbano é menos intenso, tornando a influência da queimada mais evidente.

Somado a estas alterações, o impacto no transporte dos poluentes também desempenha um papel importante na concentração destes. Sabe-se que a velocidade de reação depende

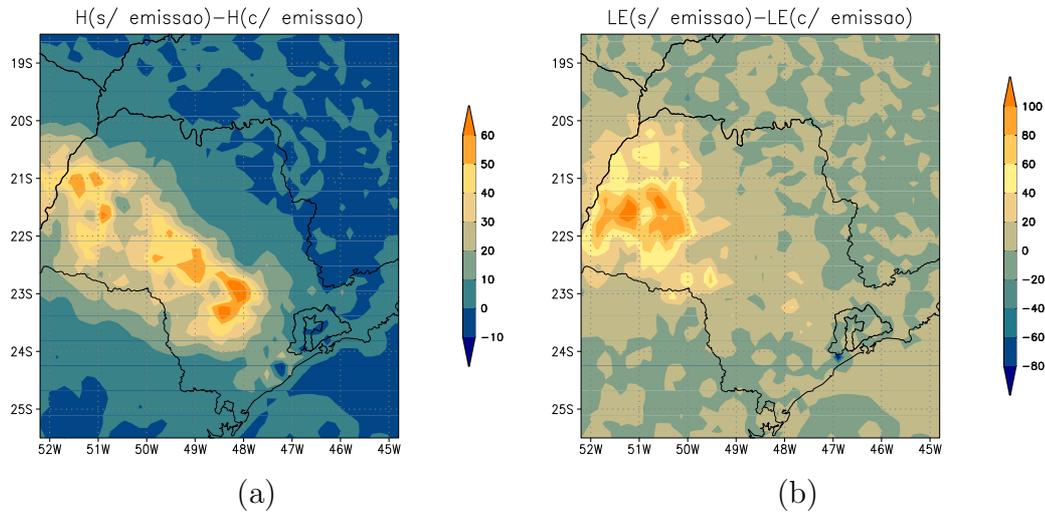


Figura 4.56: Idem à figura 4.53, porém para o dia 13.

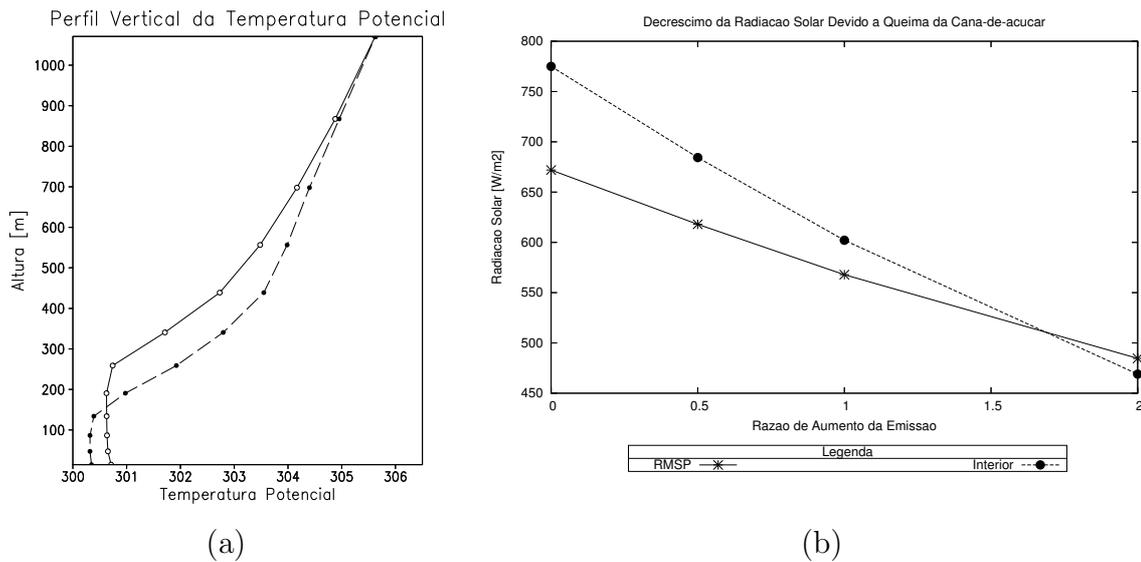


Figura 4.57: Perfil vertical da temperatura potencial no dia 11 (14Z) na latitude= -21.65 e longitude= -51.21 (a). Variação da radiação solar devido a alteração na emissão de $PM_{2,5}$ para dois locais (RMSP e Interior[Lat=-22.4 e Lon=-48.9]) no dia 13 (16Z) (b). Os valores da abscissa referem-se às simulações sem emissão (0), com metade da emissão típica (0,5), com a emissão típica (1) e com o dobro da emissão típica (2).

da concentração de cada poluente envolvido na reação (como mostrado nas velocidades de reação V_1, V_2, \dots, V_{15}), portanto, a mudança na concentração também causa alteração nesta

mesma concentração, caracterizando assim o aspecto não linear das reações. Finalmente, é fácil concluir que mesmo com a deficiência do modelo em não contemplar a variação das constantes de fotólises (j_1 e j_2), devido às mudanças na radiação pela emissão das queimadas, as concentrações dos poluentes não ficam indiferentes a estas modificações.

4.5. Impacto da queima de cana-de-açúcar nas concentrações de O_3 na RMSP

Nesta seção é apresentada a diferença na concentração de O_3 devida a queimada de cana-de-açúcar. Nas figuras 4.58a e 4.58b pode-se observar que a emissão de NO_x pelas queimadas consomem O_3 (reações 4 e 5). Como a emissão ocorre entre 21 e 22Z, não há formação de O_3 , pois não existe radiação para a fotólise do NO_2 e formação do $O(^3P)$. Um aspecto interessante é a relação entre os gases que chegam em regiões remotas e o horário que estes são emitidos. Se a emissão for noturna o NO_x é transportado para regiões onde é intensificada a formação de O_3 no início da manhã quando existir disponibilidade de radiação. Por outro lado, se a emissão ocorrer durante o dia, o O_3 é formado localmente e transportado para outras regiões.

Nos horários em que existe radiação solar a simulação com emissão apresenta maior concentração de O_3 (figuras 4.59a e 4.59b). Este aumento é devido ao acúmulo de NO_x , COV e CO durante a noite que contribui para a formação do O_3 na manhã seguinte, quando há disponibilidade de radiação. Nota-se que existe uma circulação predominante de Nordeste (no período simulado) no estado de São Paulo, o que explica o fato de o núcleo de O_3 no dia seguinte ocorrer a Sudoeste do local da emissão.

Na emissão do dia 11 (figuras 4.60a, 4.60b e 4.60c) ocorre o mesmo processo de consumo de O_3 . Porém, em algumas horas o núcleo negativo gerado pela emissão de NO_x é substituído por O_3 transportado de outras regiões. Contudo, na RMSP existe um núcleo negativo, pois não houve transporte de O_3 formado devido a emissão de queimada.

O transporte para Sul-Sudoeste deixa o interior do estado de São Paulo praticamente sem diferença entre as duas simulações (figuras 4.61a, 4.61b e 4.61c).

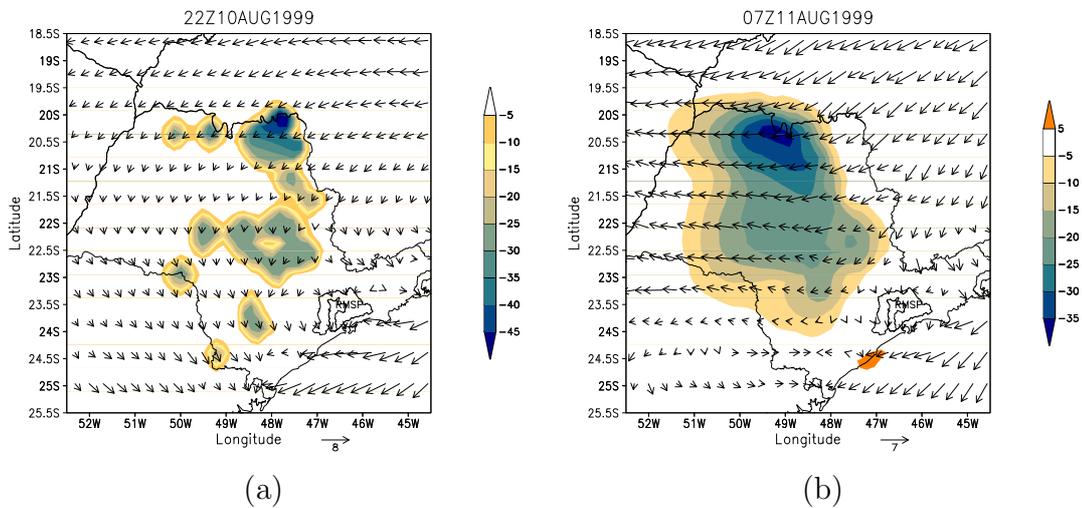


Figura 4.58: Vento à 70 m da superfície [m s^{-1}] e a diferença entre as simulações com e sem queimada da concentração de O_3 [$\mu\text{g m}^{-3}$] para os dias 10 às 22Z (a) e 11 às 07Z (b).

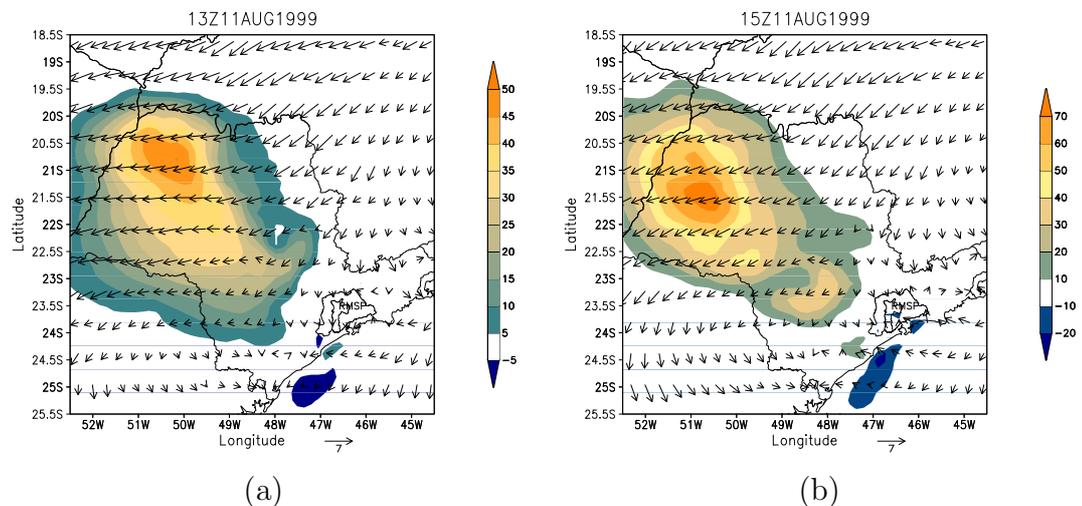


Figura 4.59: Idem à figura 4.58, porém para o dia 11 às 13Z (a) e 15Z (b).

Nas figuras 4.63a e 4.63b praticamente todo o estado tem acréscimo de O_3 devido a queimada, mas quando ocorre a emissão do dia 13 este O_3 excedente começa a ser consumido.

A concentração de $PM_{2.5}$ mostrada na figura 4.65a indica a posição dos focos de queimada do dia 10. Nota-se que neste horário (22Z) existe uma camada com concentração maior de O_3 em um nível mais alto e também sobre o litoral do estado de São Paulo (devido ao transporte das emissões na RMSP). Como visto antes, a circulação de Nordeste resulta no

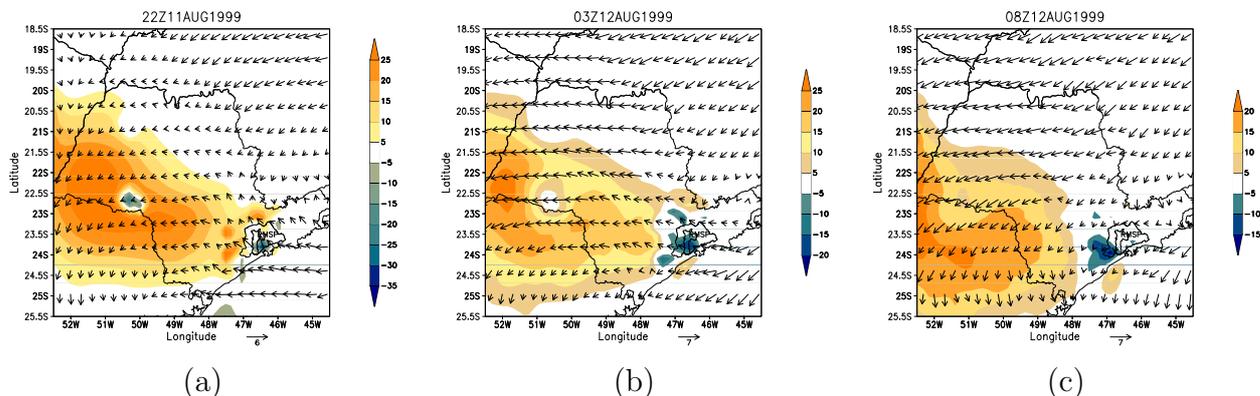


Figura 4.60: Idem à figura 4.58, porém para o dia 11 às 22Z (a) e o dia 12 às 15Z (b) e 8Z (c).

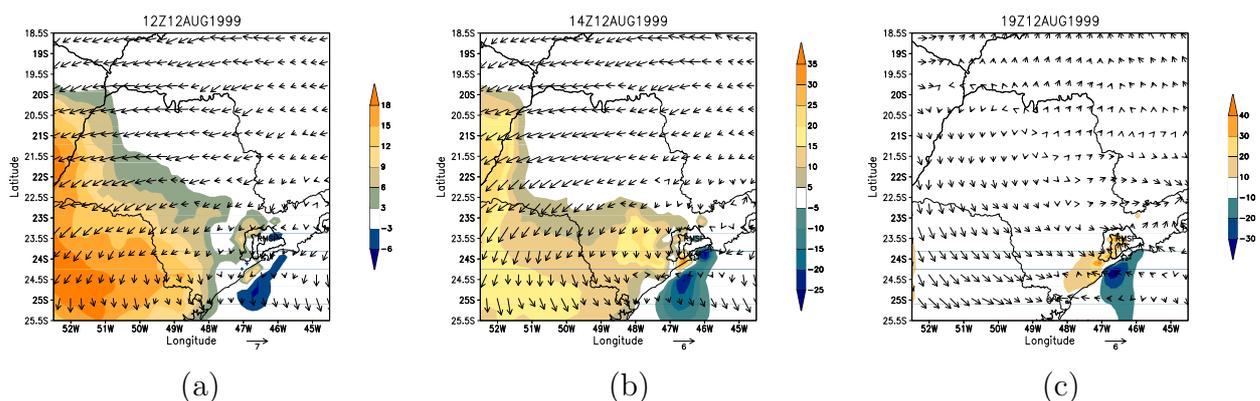


Figura 4.61: Idem à figura 4.58, porém para o dia 12 às 12Z (a), 14Z (b) e 19Z (c).

transporte desse $PM_{2,5}$, emitido no dia 10, para Sudoeste do estado. Na figura 4.65b pode-se ver o resultado desse transporte, pois houve redução da radiação solar na superfície sob a pluma de $PM_{2,5}$. Nesta região também aumenta a concentração de O_3 devido ao transporte noturno de NO_x , COV e CO provenientes das queimadas do dia 10. Na figura 4.65c pode-se observar o mesmo padrão, porém para o dia 13 às 18Z.

Na figura 4.66 evidencia-se a variação da concentração de O_3 nas três dimensões espaciais (x, y e z). Os maiores valores encontram-se próximo do litoral do estado sendo que há um núcleo mais intenso (mais próximo do oceano) onde há valores altos da concentração de O_3 até 1500 m com uma região de máximo por volta de 800 m e também outro núcleo que tem

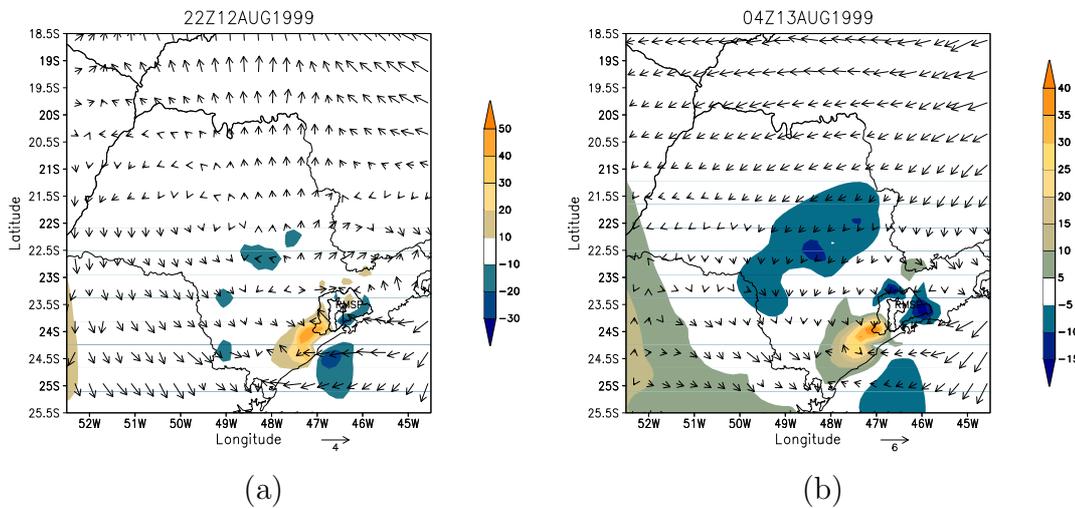


Figura 4.62: Idem à figura 4.58, porém para os dias 12 às 22Z (a) e 13 às 4Z (b).

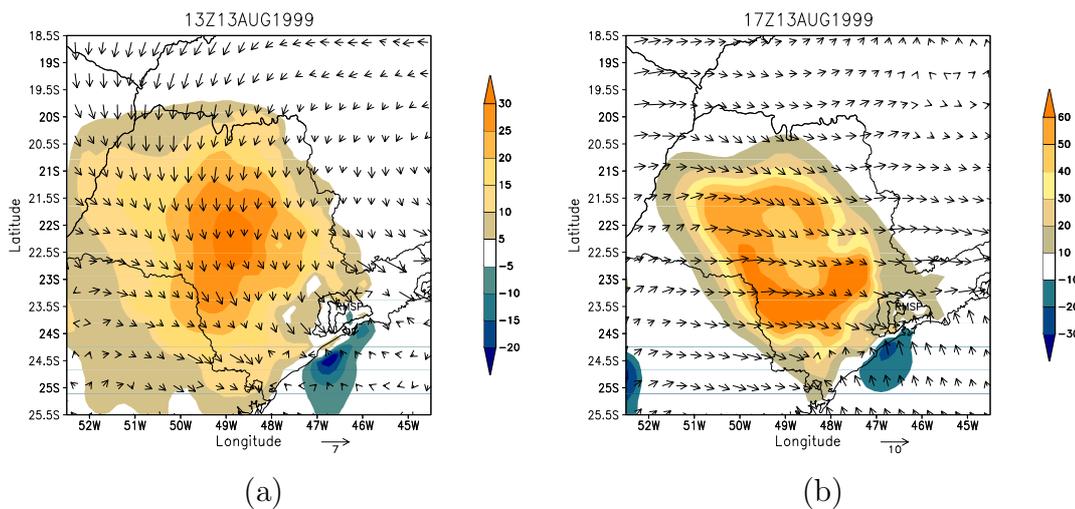


Figura 4.63: Idem à figura 4.58, porém para o dia 13 às 13Z (a) e às 17Z (b).

valores mais elevados desde a superfície até 2500 m. A pluma que está no interior do estado também atinge alturas próximas de 2000 m. Nota-se outra pluma na altura de aproximadamente 6000 m com valores mais elevados que regiões abaixo deste nível, principalmente nas regiões mais a Sudoeste do estado.

Realizaram-se algumas simulações considerando apenas emissão de $PM_{2.5}$ com o objetivo de estimar o impacto na concentração de O_3 , referente aos gases e ao material particulado. Na figura 4.67a, como apresentado antes, pode-se observar significativa alteração na con-

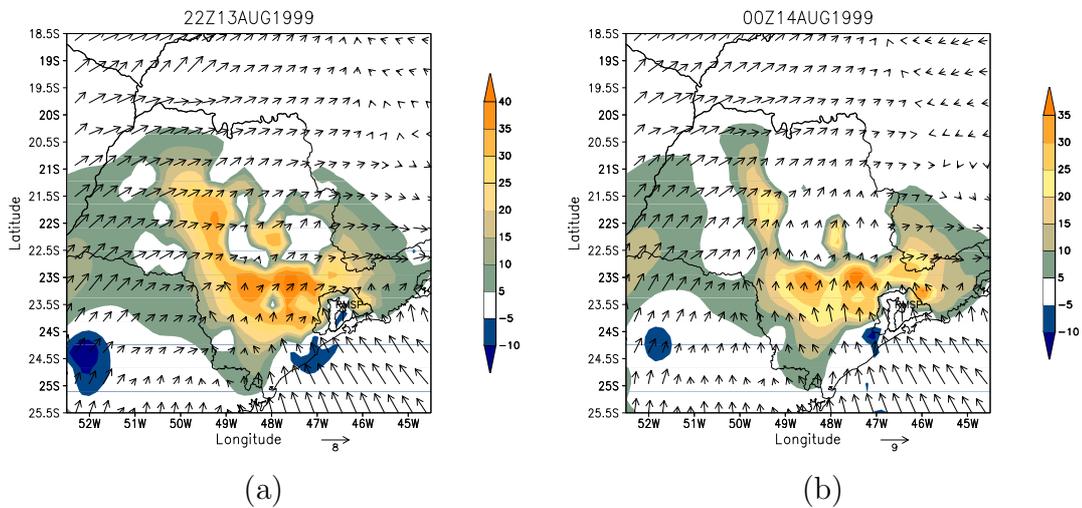
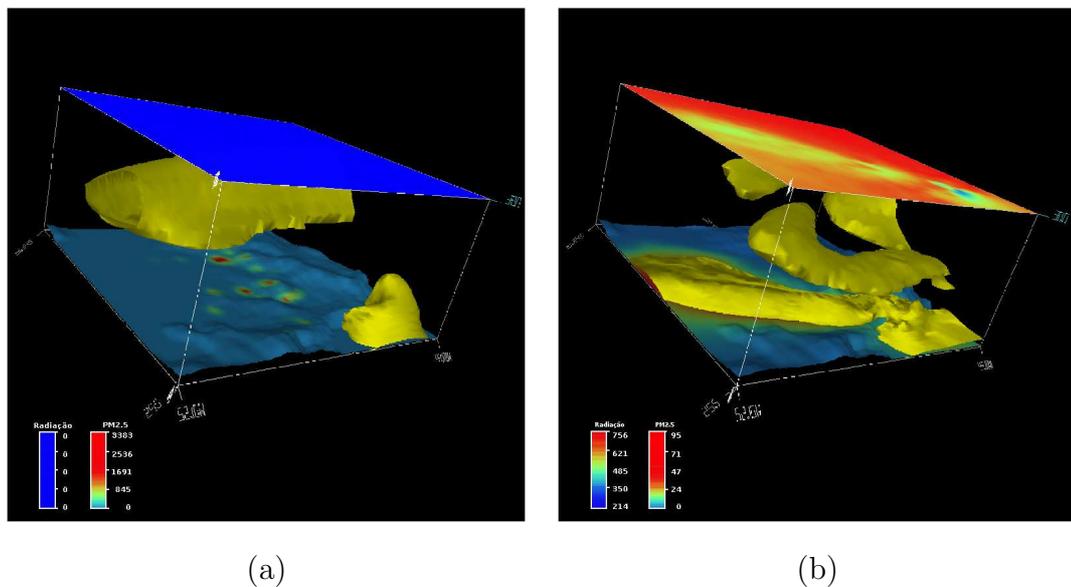
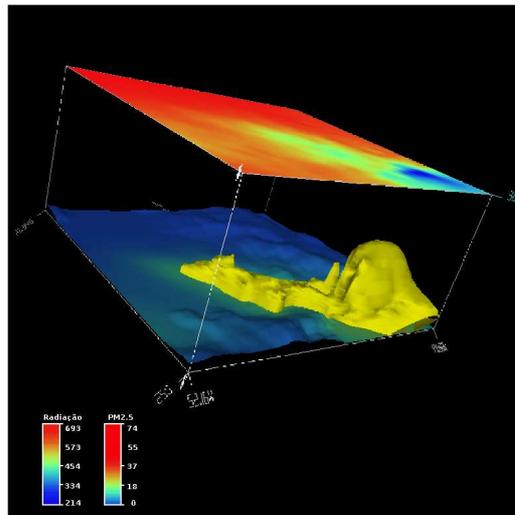


Figura 4.64: Idem à figura 4.58, porém para os dias 13 às 22Z (a) e 14 às 0Z (b).



centração de O_3 devido às queimadas. Na ausência de queima, o interior do estado de São Paulo tem baixas concentrações de precursores do O_3 ; este fato explica a maior influência no interior. Na figura 4.67b pode-se observar o impacto da radiação solar na formação de ozônio, considerando apenas os processos termodinâmicos, já que só há emissão de $PM_{2,5}$ e o modelo não leva em consideração a variação da radiação no cálculo das constantes de fotólise. Deve ser observado que o impacto é menos acentuado no interior do estado devido à ausência de emissão dos gases precursores do O_3 . Na figura 4.67c é apresentada a diferença



(c)

Figura 4.65: Representação tridimensional contendo a radiação solar incidente na superfície (plano superior), concentração de $PM_{2,5}$ colorida sobre a topografia (plano inferior) e a superfície com concentração de ozônio constante e igual a 30 ppb (superfície amarela). Na legenda, a variável *rshort* do BRAMS que representa a radiação solar que atinge a superfície. (a) 22Z do dia 10, (b) 14Z do dia 11 e (c) 18Z do dia 13.

entre a simulação com a emissão total e com emissão apenas de $PM_{2,5}$. A partir desta figura pode-se estimar a contribuição apenas da emissão dos gases na concentração de O_3 . Devido a intensa emissão urbana na RMSF, o impacto das queimadas de cana-de-açúcar nesta região é bem pequeno quando leva-se em conta apenas a contribuição dos gases.

Na ausência de queima de cana-de-açúcar, o interior do estado de São Paulo tem baixa concentração de $PM_{2,5}$, enquanto que o material particulado emitido pela região urbana é transportado para o litoral (figura 4.68b), devido ao vento predominante de Noroeste/Oeste. Contudo, na presença de queimada, existe um transporte de material particulado com origem no interior do estado que alimenta a pluma da emissão urbana (figura 4.68a). Por outro lado, pode-se observar também a entrada da brisa, gerando uma região de convergência na litoral do estado de São Paulo. A convergência destas massas de ar provoca um máximo de concentração de $PM_{2,5}$ e O_3 por volta de 600m de altura (figura 4.69).

Pode-se observar que na camada abaixo do pico de maior concentração de $PM_{2,5}$, a simulação com queimada tem concentração maior do que aquela sem queimada, acima desta

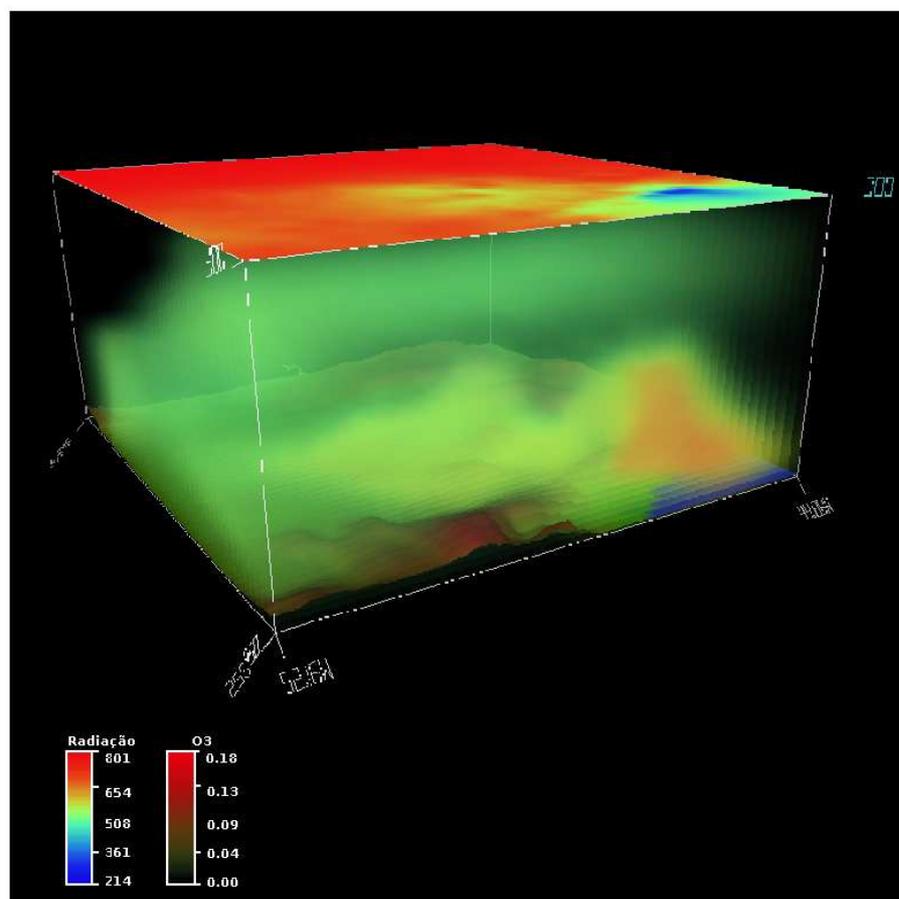


Figura 4.66: Representação tridimensional contendo a radiação solar incidente na superfície (plano superior) e a concentração de ozônio para o dia 13 às 17Z.

camada a diferença é praticamente nula. Contudo, a diferença entre as duas simulações volta a aparecer por volta de 2000m. Este acréscimo indica que existe transporte horizontal de material particulado para esta região devido às queimadas. Na figura 4.70 pode-se comprovar que realmente existe transporte de $PM_{2,5}$ contribuindo para aumento de concentração observado na figura 4.69.

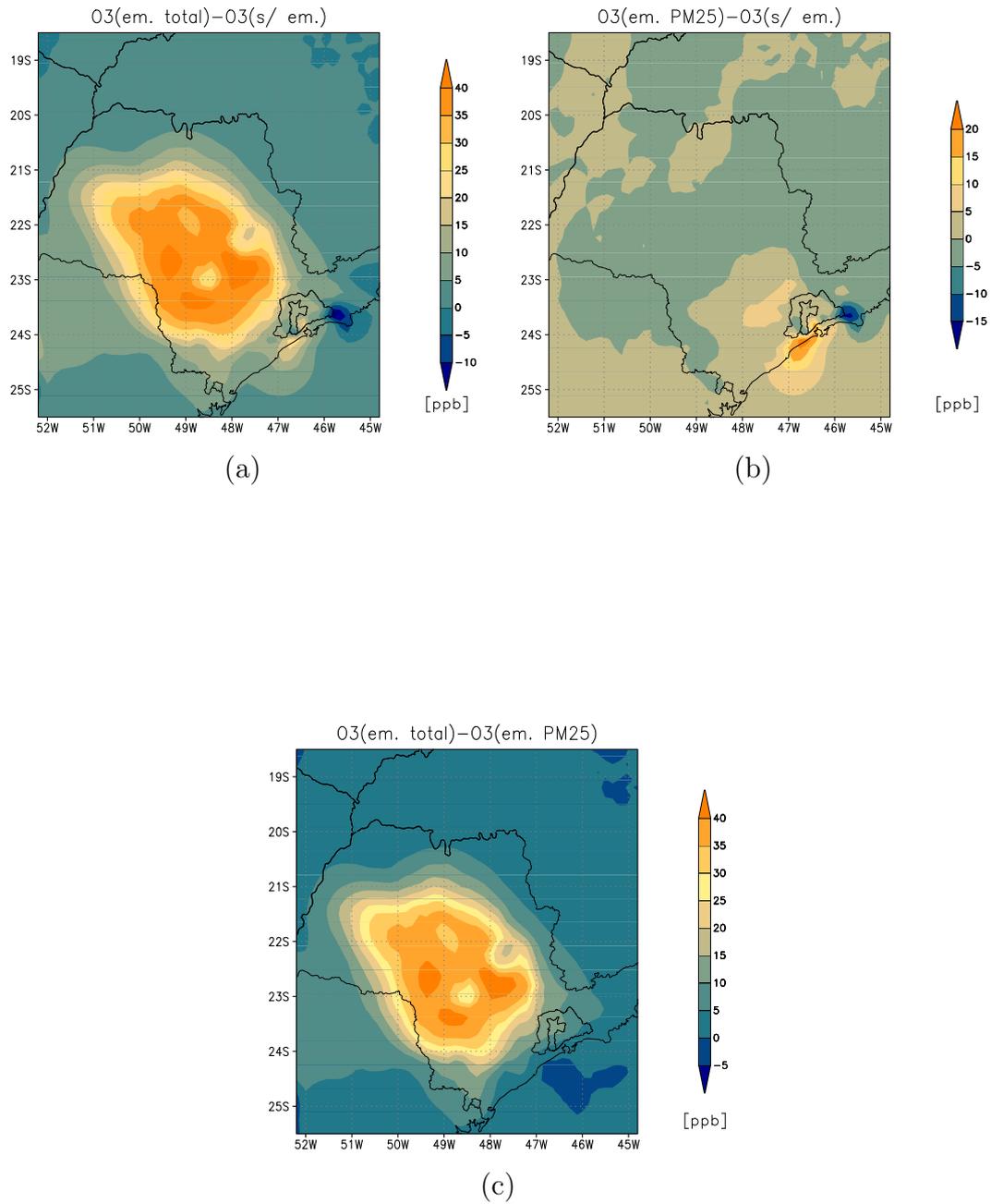


Figura 4.67: Diferença da concentração de ozônio [ppb] entre as simulações com emissão de NO, NO_2 , CO, COV e $PM_{2,5}$ (devido a queimada) e sem a emissão (a), com emissão apenas de $PM_{2,5}$ e sem emissão (b) e com a emissão total (como em “a”) e com apenas emissão de $PM_{2,5}$ (c).

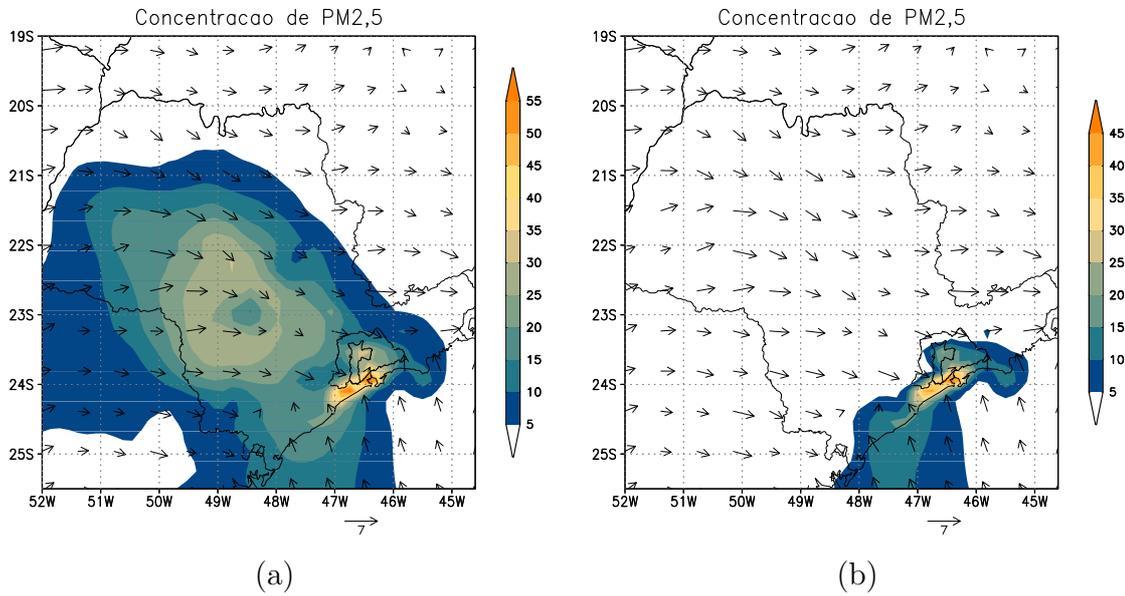


Figura 4.68: Vento à 70 m da superfície [$m s^{-1}$] e a concentração de $PM_{2,5}$ [$\mu g m^{-3}$] para o dia 13 às 17Z. (a) com emissão de queimada, (b) sem emissão de queimada.

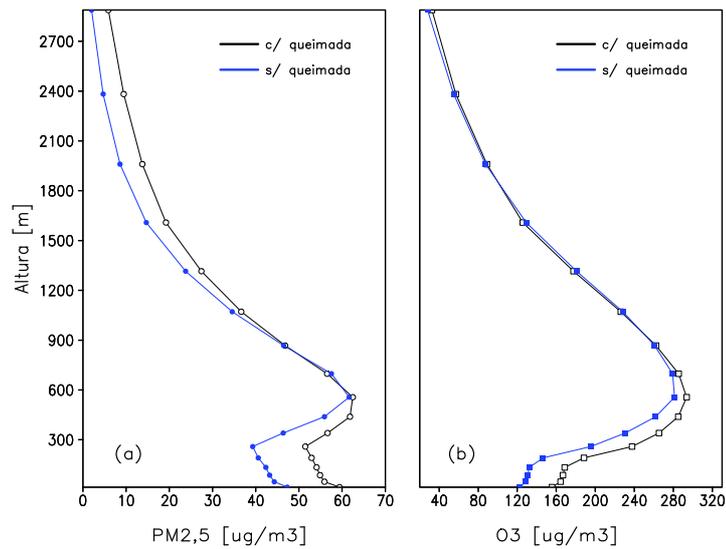


Figura 4.69: Perfil vertical das concentrações de $PM_{2,5}$ (a) e O_3 (b). Latitude= -24.0 e Longitude= -46.5 - dia 13 às 17Z.

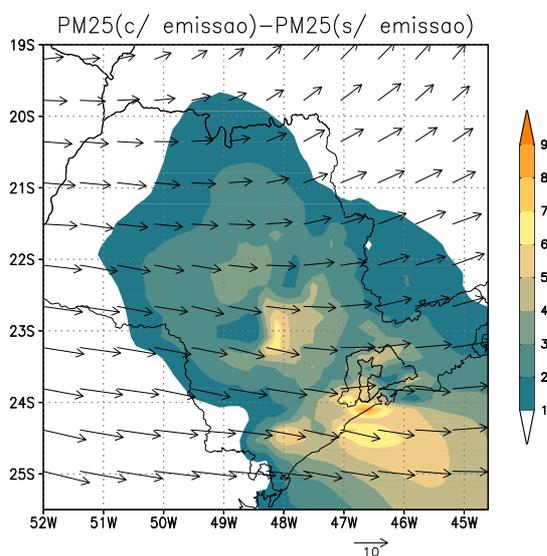


Figura 4.70: Vento à 2382 m da superfície [m s^{-1}] e a diferença entre as simulações com e sem queimada da concentração de $PM_{2,5}$ [$\mu\text{g m}^{-3}$] para o dia 13 às 17Z no mesmo nível do campo do vento.

4.6. Estudo da influência, na RMSP, do horário de queima da cana-de-açúcar

O ozônio é um poluente secundário muito dependente, não somente de seus precursores, mas também da radiação solar. Por esta razão, é plausível imaginar que a mudança no horário da emissão implica em alterações significativas nas concentrações dos gases envolvidos no mecanismo de formação do ozônio. Portanto, realizaram-se três simulações variando o horário de emissão: 1) emissão entre 8 e 14Z; 2) emissão entre 14 e 20Z e 3) emissão entre 17 e 20Z. Todas as simulações referem-se à simulação *A*, variando apenas os horários de emissão.

Nas figuras 4.72 e 4.73 é apresentada a variação temporal, em intervalos de 2 horas, da concentração de ozônio para as três simulações com diferentes horários de emissão. É apresentado apenas o terceiro dia das simulação devido ao grande número de figuras.

A concentração de O_3 às 0Z apresenta significativa diferença entre as simulações. A emissão da queima de cana-de-açúcar do dia anterior provoca aumento da concentração na RMSP apenas nas simulações 2 e 3. Na simulação 1 grande parte da emissão ocorre num horário de pouca ou nenhuma radiação solar. Portanto, durante a emissão não se espera que seja produzido ozônio. Desta forma, as concentrações de NO_x atingem picos elevados e são transportados para outras regiões gerando picos de ozônio em locais diferentes daqueles de emissão. Na figura 4.71 pode-se observar que o vento é predominante de Noroeste, explicando a pluma de ozônio deslocada para o Sul do estado com relação à área de emissão. Provavelmente devido à maior concentração de NO_x (próximo da fonte), a região mais a Norte tem baixa concentração de O_3 (regime limitado por COV). De maneira geral, a redução da razão $\frac{COV}{NO_x}$ por redução de COV reduz a formação de ozônio, provocando baixas concentrações (USEPA 1996).

Pode-se observar que a diferença de O_3 é bem acentuada na região da fonte (entre as simulações 2 e 3). Esta diferença pode ser explicada pelo seguinte fato: A emissão na segunda simulação ocorre sempre durante o dia (radiação solar disponível), portanto ocorre geração e consumo de O_3 . Por outro lado, na terceira simulação a emissão ocorre durante o dia e início da noite. Desta forma, no final do período de emissão o processo predominante é o consumo de ozônio pelo NO_x , devido à alta concentração destes poluentes (figuras 4.74 e

4.76). Por esta razão a concentração de O_3 na região da fonte é muito baixa.

Foi realizada a análise dos processos fotoquímicos que contribuem para a variação da concentração de O_3 às 00Z. A evolução no tempo desse padrão mostra que pluma atinge a RMSP e altera a concentração de maneira diferente para cada simulação. Nota-se que a emissão no período da tarde e começo da noite tem maior impacto na RMSP. Certamente, a circulação atmosférica desempenha um papel muito importante no efeito sentido na RMSP. Deve ser lembrado que o horário de queima de cana-de-açúcar usualmente praticado no estado de São Paulo é justamente no período da tarde até o começo da noite.

Os dados de ozônio coletados pela rede automática da Cetesb muitas vezes atingem altos picos noturnos relativo à média para este horário. Alguns estudos sugerem que a ocorrência destes picos estão associados ao jato noturno de baixos níveis (300-1200m) que trazem o ozônio para a superfície (Pretto et al. 2001). Os precursores deste ozônio, em alguns casos, tem origem na própria RMSP e são transportados para o oceano devido à brisa terrestre, gerando picos de ozônio sobre o oceano. Posteriormente, a brisa marítima transporta o ozônio da região costeira para a RMSP. Este experimento mostra que alguns picos noturnos de ozônio também podem ser explicados pela queima de cana-de-açúcar no interior do estado. E até mesmo, uma combinação destes dois fatores.

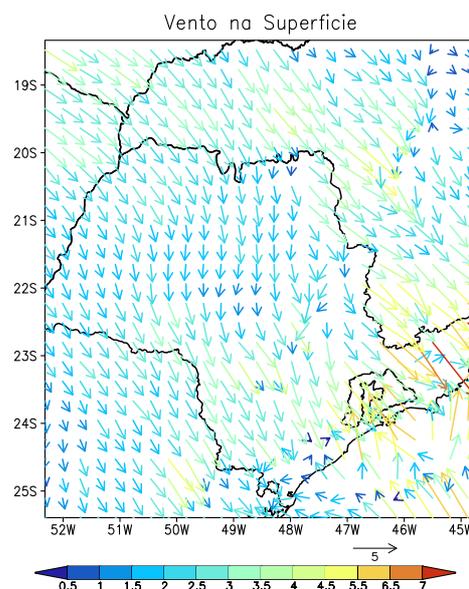


Figura 4.71: Vetor vento à 14m da superfície para o dia 9 às 14Z. A escala de cores indica a magnitude do vento em $[m s^{-1}]$.

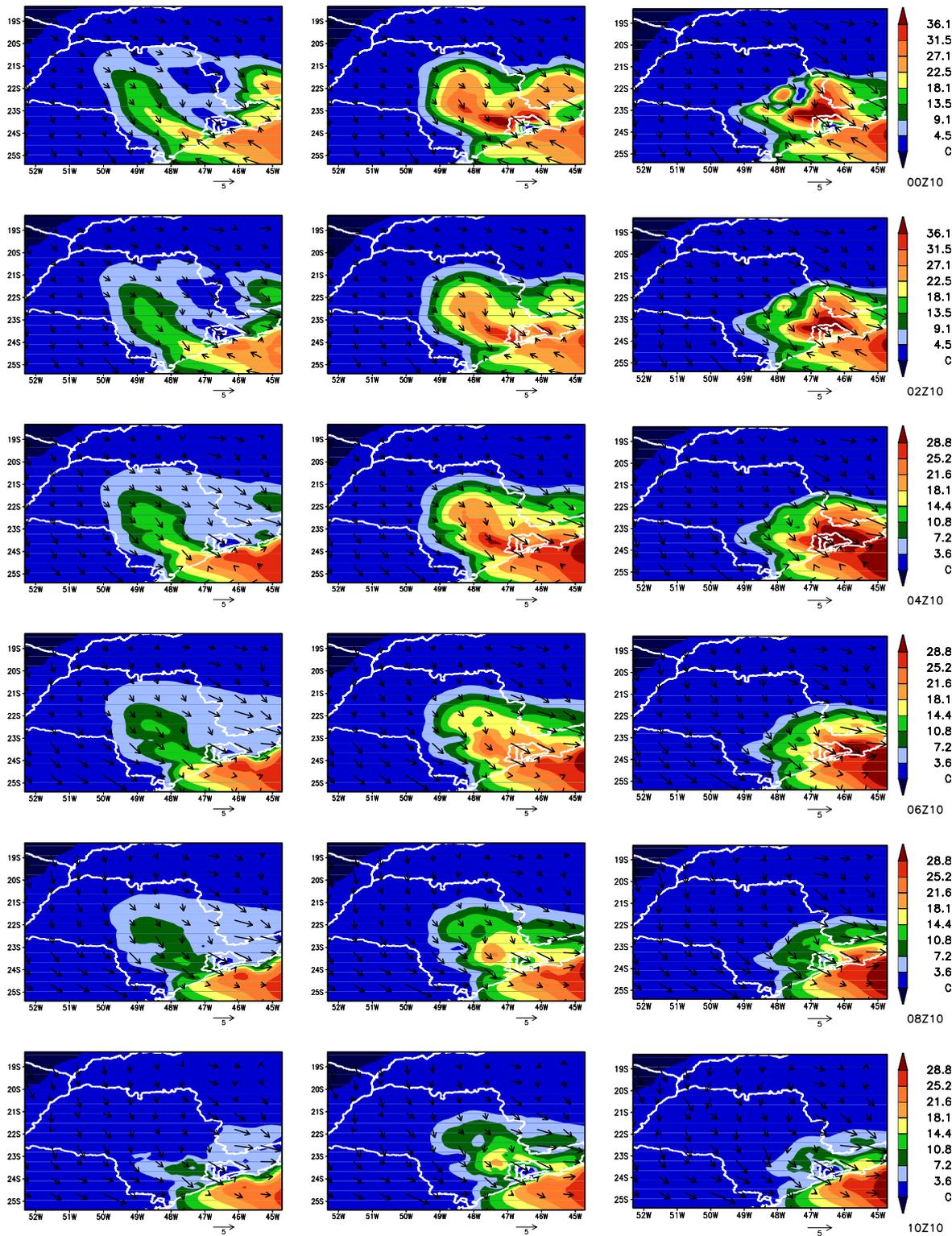


Figura 4.72: Concentração de O_3 para simulação com diferentes horários de emissão. Emissão entre 8 e 14Z (coluna da esquerda); Emissão entre 14 e 20Z (coluna central); Emissão entre 17 e 23Z (coluna da direita). Concentração em [ppb].

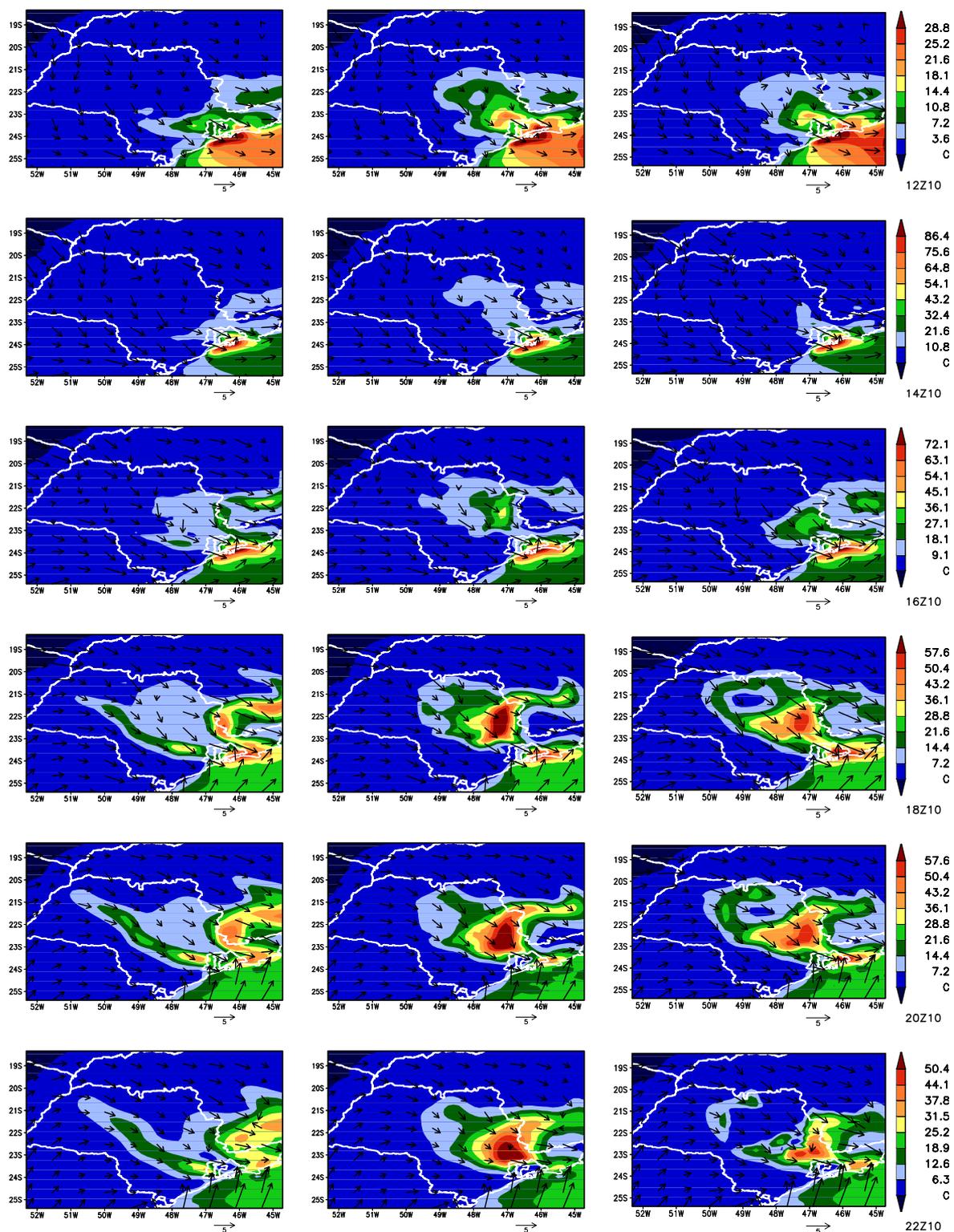


Figura 4.73: Similar à figura 4.72, porém, para diferentes horários.

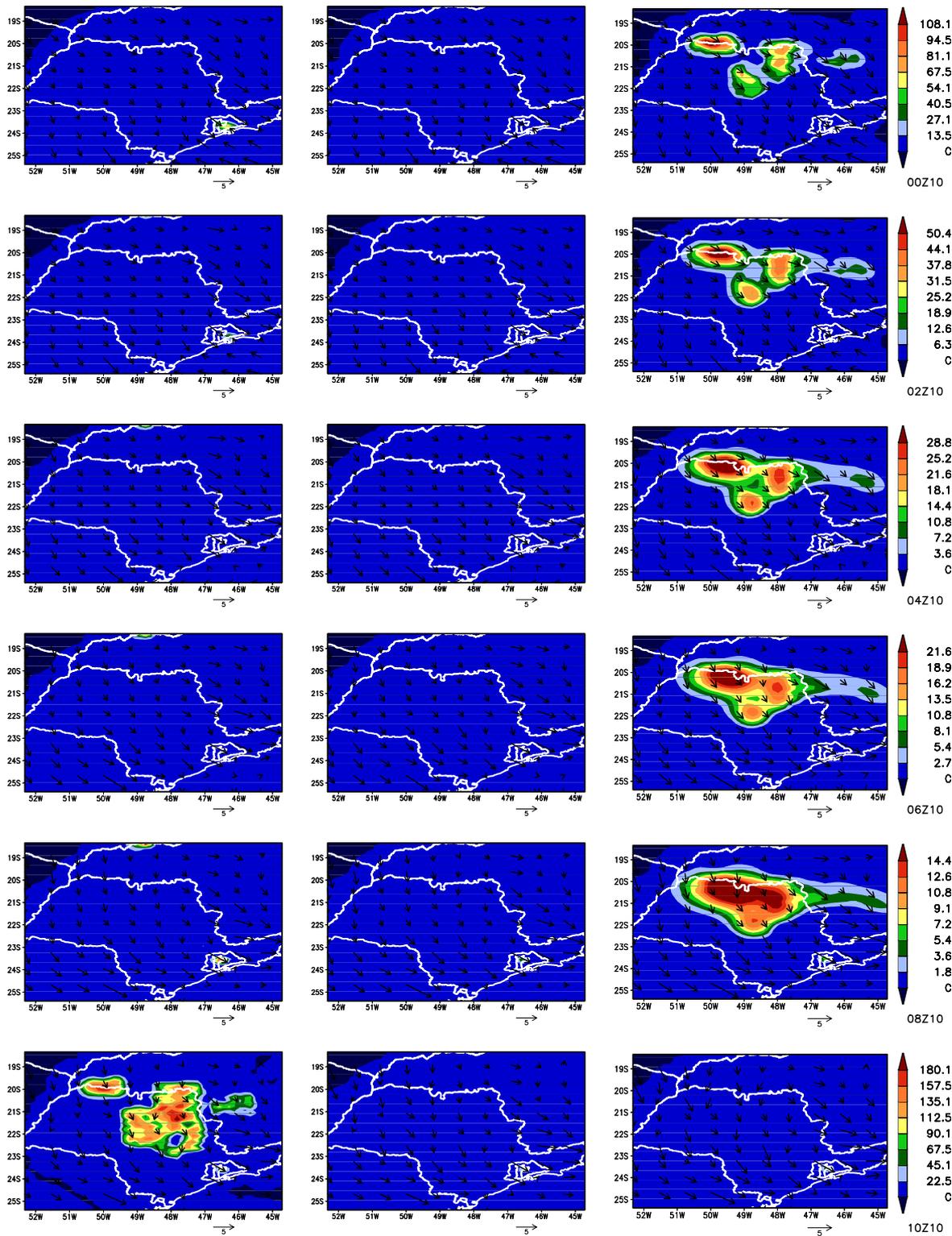


Figura 4.74: Concentração de *NO* para simulação com diferentes horários de emissão. Emissão entre 8 e 14Z (coluna da esquerda); Emissão entre 14 e 20Z (coluna central); Emissão entre 17 e 23Z (coluna da direita). Concentração em [ppb].

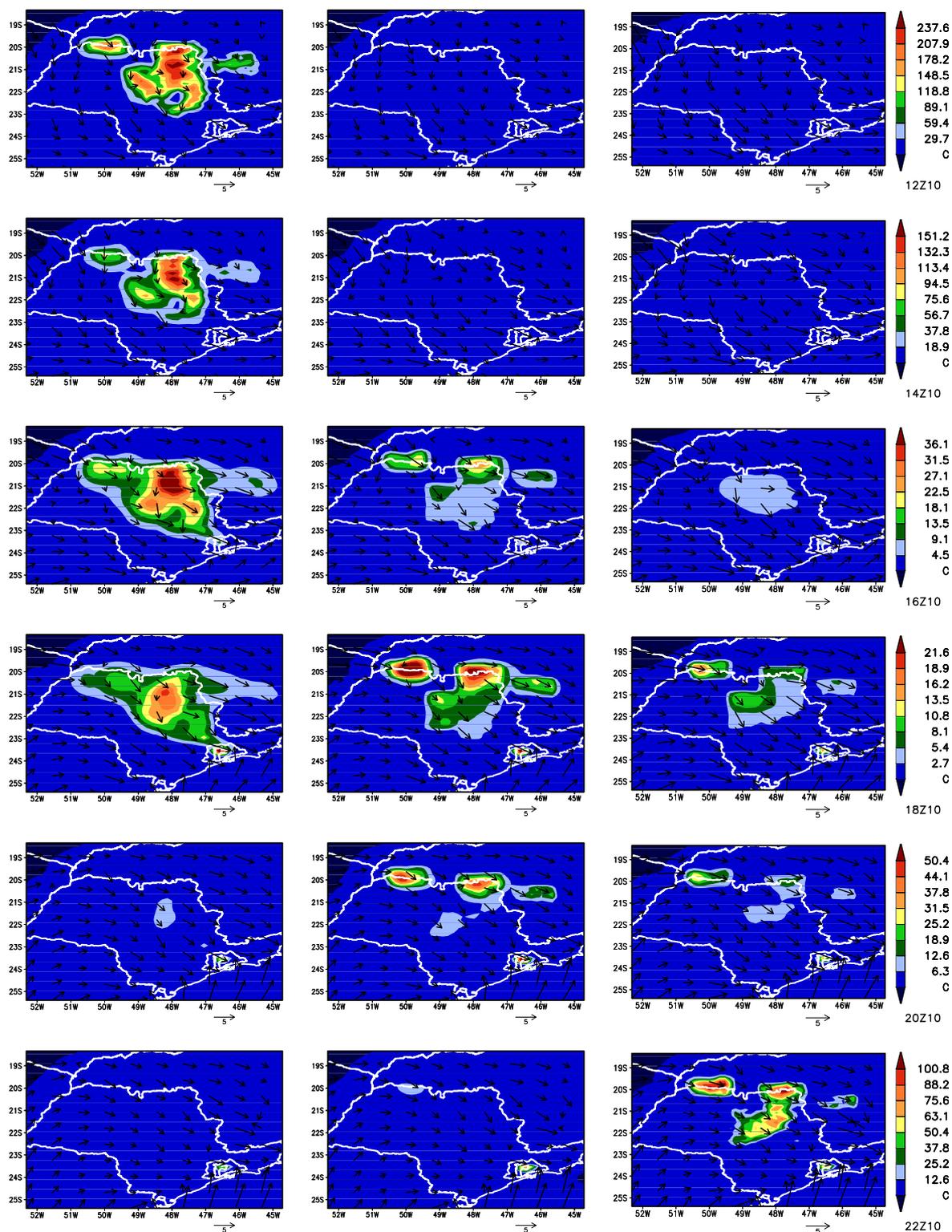


Figura 4.75: Similar à figura 4.74, porém, para diferentes horários.

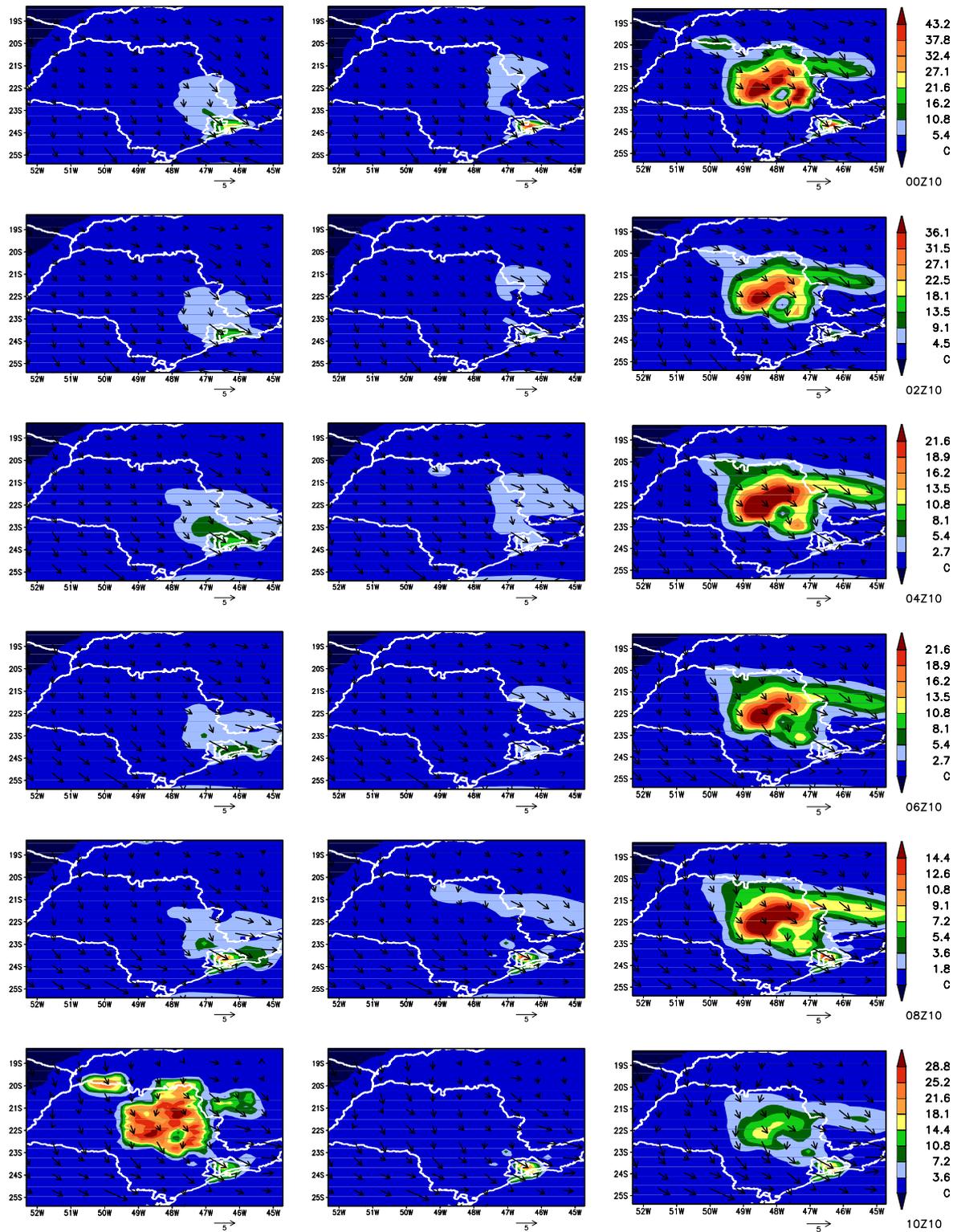


Figura 4.76: Concentração de NO₂ para simulação com diferentes horários de emissão. Emissão entre 8 e 14Z (coluna da esquerda); Emissão entre 14 e 20Z (coluna central); Emissão entre 17 e 23Z (coluna da direita). Concentração em [ppb].

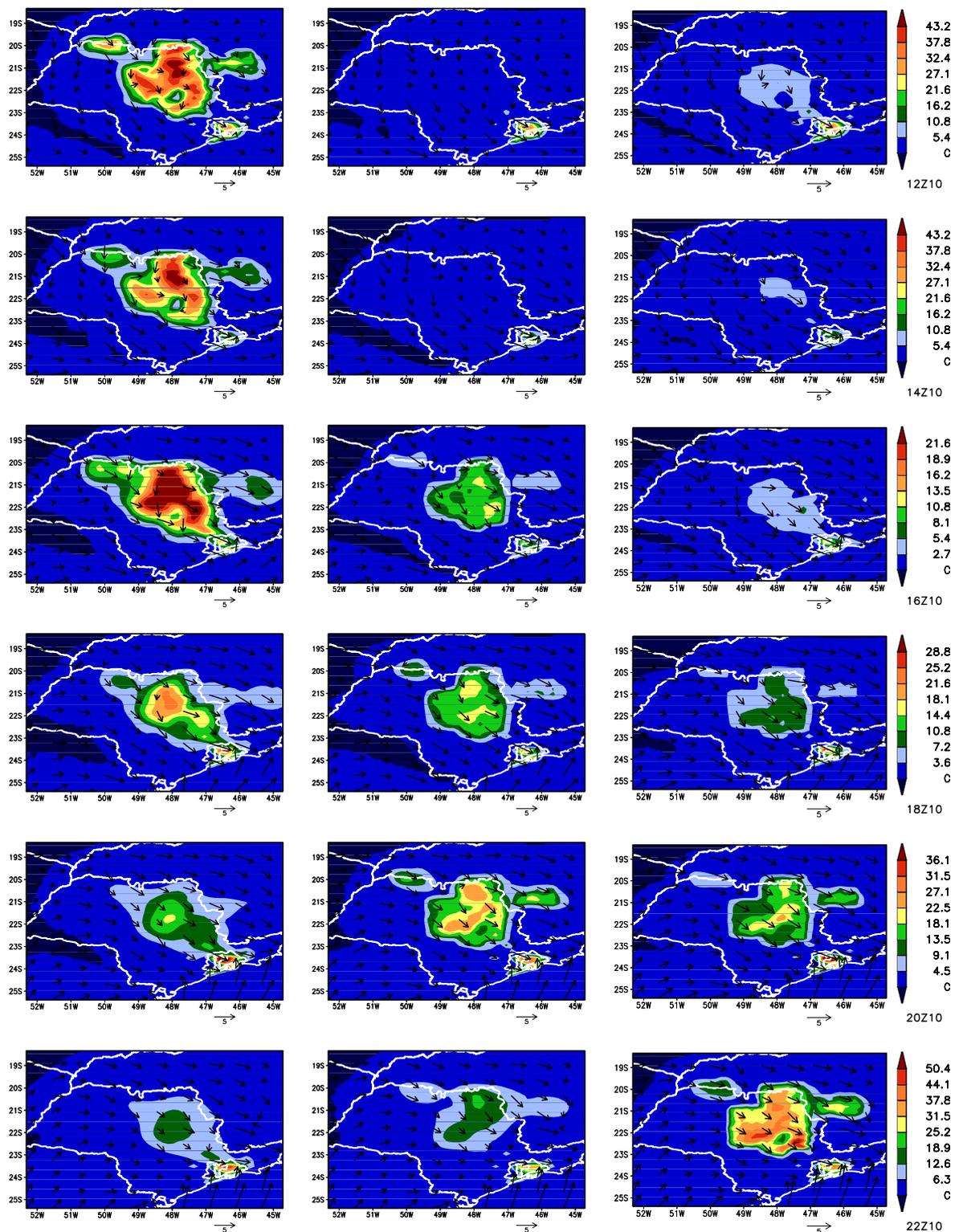


Figura 4.77: Similar à figura 4.76, porém, para diferentes horários.

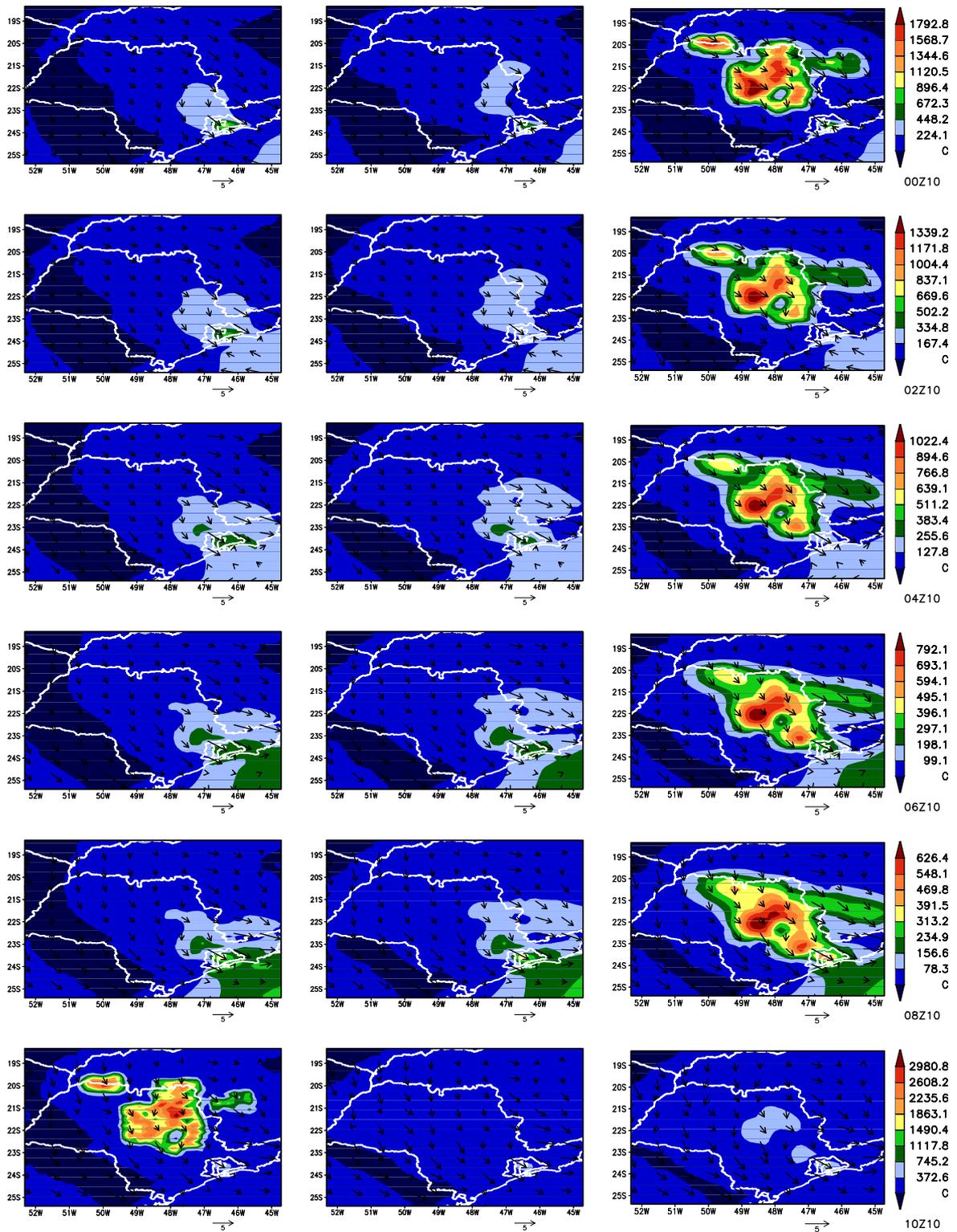


Figura 4.78: Concentração de CO para simulação com diferentes horários de emissão. Emissão entre 8 e 14Z (coluna da esquerda); Emissão entre 14 e 20Z (coluna central); Emissão entre 17 e 23Z (coluna da direita). Concentração em [ppb].

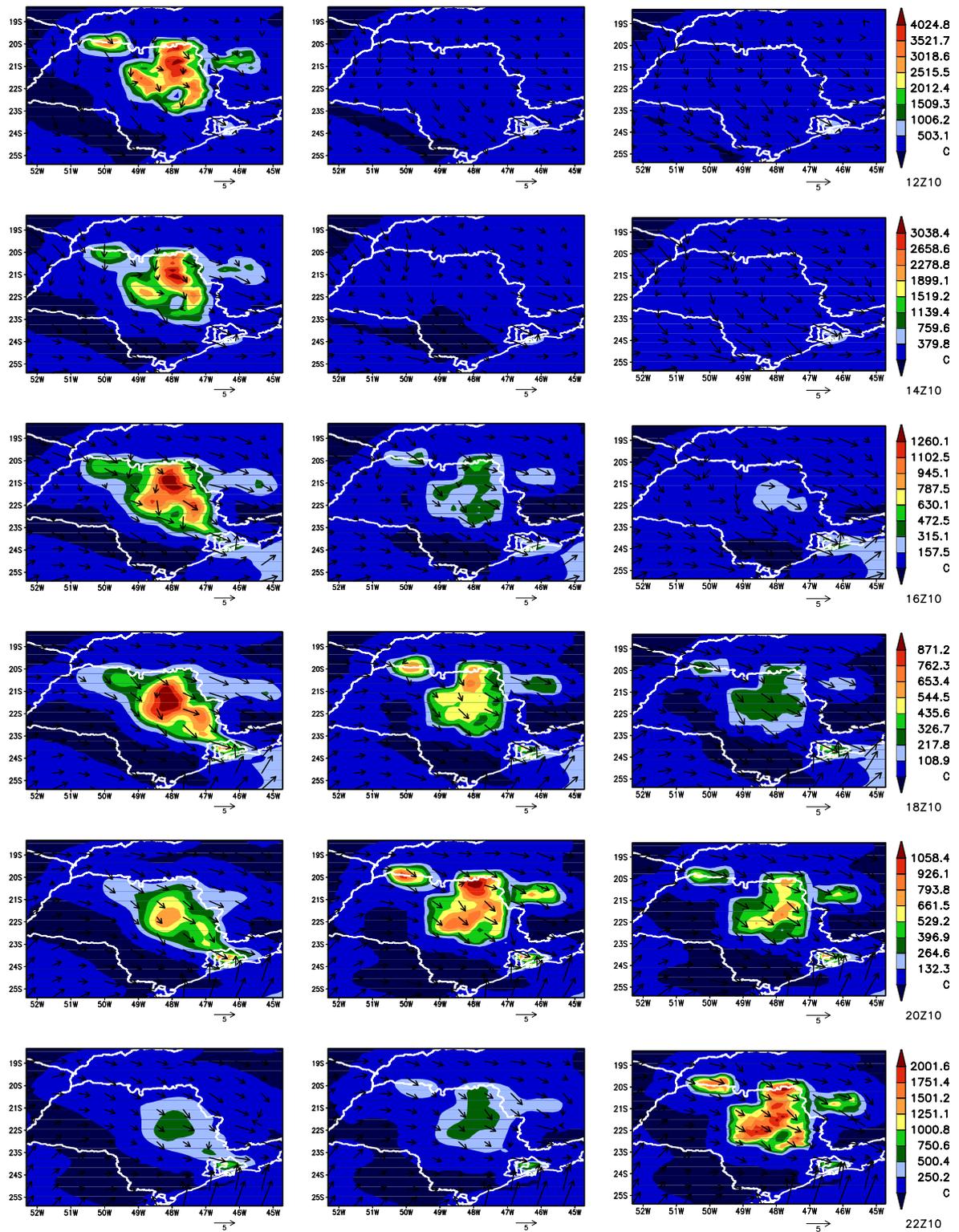


Figura 4.79: Similar à figura 4.78, porém, para diferentes horários.

4.7. Inclusão dos focos de queimada no Brasil-Central

Nesta seção são apresentados os resultados da inclusão da terceira grade no modelo. A terceira grade permitiu considerar os focos de queimadas proveniente de outras atividades e regiões, e não só devido à queima da cana-de-açúcar no estado de São Paulo.

Os valores de emissão é uma grande fonte de incerteza no módulo de emissão de gases e partículas provenientes de queimadas. Como mencionado antes, foram utilizados os dados de profundidade óptica do aerossol (AOT) obtidos via satélite (sensor MODIS) para aferir o módulo de emissão. Pode-se observar na figura 4.80 que o modelo reproduz bem a AOT observada pelo satélite. Contudo, existe um pequeno deslocamento dos núcleos de máximo em ambas as figuras 4.80- B_a e 4.80- B_b e a magnitude está subestimada pelo modelo na pluma sobre o estado de São Paulo. No núcleo mais intenso da pluma (figura 4.80- M_b) a AOT é aproximadamente três vezes a AOT do modelo. Pode-se observar que não há dado de AOT sobre a RMSP, pois havia uma camada de nuvens (figura 4.81a) impedindo o cálculo da AOT pelo algoritmo do MODIS.

Na região com maior número de focos de queimada, norte do Mato Grosso, os valores de AOT observados são bem próximos da simulação, enquanto que em regiões mais distantes da fonte ocorre subestimativa pelo modelo, como pode ser visto tanto sobre o estado de São Paulo como sobre o Mato Grosso do Sul. Isto indica que o transporte realizado pelo modelo não é tão eficiente como na realidade. Convecção úmida é um fator muito importante no transporte a longas distâncias, contudo a versão 2.0 do BRAMS não considera o transporte realizado por este tipo de sistema. Desta forma, é provável que esta limitação do modelo tenha causado a subestimativa da AOT distante da fonte, pois no período simulado ocorreu convecção na região estudada, como pode ser observado nas figuras 4.81b e 4.81c. O potencial impacto deste tranposte poderia ser explorado utilizando a versão CATT/BRAMS (Freitas et al. 2005b), que considera o transporte vertical exercido pela convecção úmida.

Pode-se observar nas figuras 4.82a-c o transporte dos produtos da queima no Norte do Mato Grosso. No dia 23 às 13Z (figura 4.82a) a circulação sobre o Paraguai apresenta características de um jato de baixo nível que direciona a pluma para o Sul/Sudeste do Brasil contribuindo para o aumento da AOT em regiões remotas. O núcleo localizado no Centro-oeste do estado de São Paulo tem influência majoritária da emissão da queima da

cana-de-açúcar, como pode ser avaliado na figura 4.82d, mas existe conexão com a pluma proveniente da região central do Brasil, ou seja, no Norte do Paraná os valores relativamente mais altos de AOT são resultados das emissões no Mato Grosso e São Paulo.

A circulação de Noroeste sobre o Paraguai perde intensidade e inverte sua direção no dia 24, surgindo uma circulação ciclônica sobre a região Sul do Brasil. Esta circulação contribui para deslocar a pluma para norte, atingindo São Paulo e Sul de Minas Gerais (figura 4.82c).

Na figura 4.83 é apresentada a trajetória e a altura da parcela com chegada na RMSP no dia 25 às 00Z, confirmando que a RMSP está sendo influenciada pelas queimadas no Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e São Paulo.

A região do estado de São Paulo afetada pela pluma proveniente do Mato Grosso apresenta significativo decréscimo de radiação solar na superfície (figuras 4.84a-b). Observa-se que a influência é maior às 21Z do que no meio dia solar em São Paulo (15Z), pois quando o sol está a pino o caminho óptico que a radiação solar deve atravessar para atingir o solo é muito menor do que no final da tarde. Desta forma, com o Sol a pino, um fóton emitido pelo Sol tem menor probabilidade de interagir com os aerossóis presentes na atmosfera.

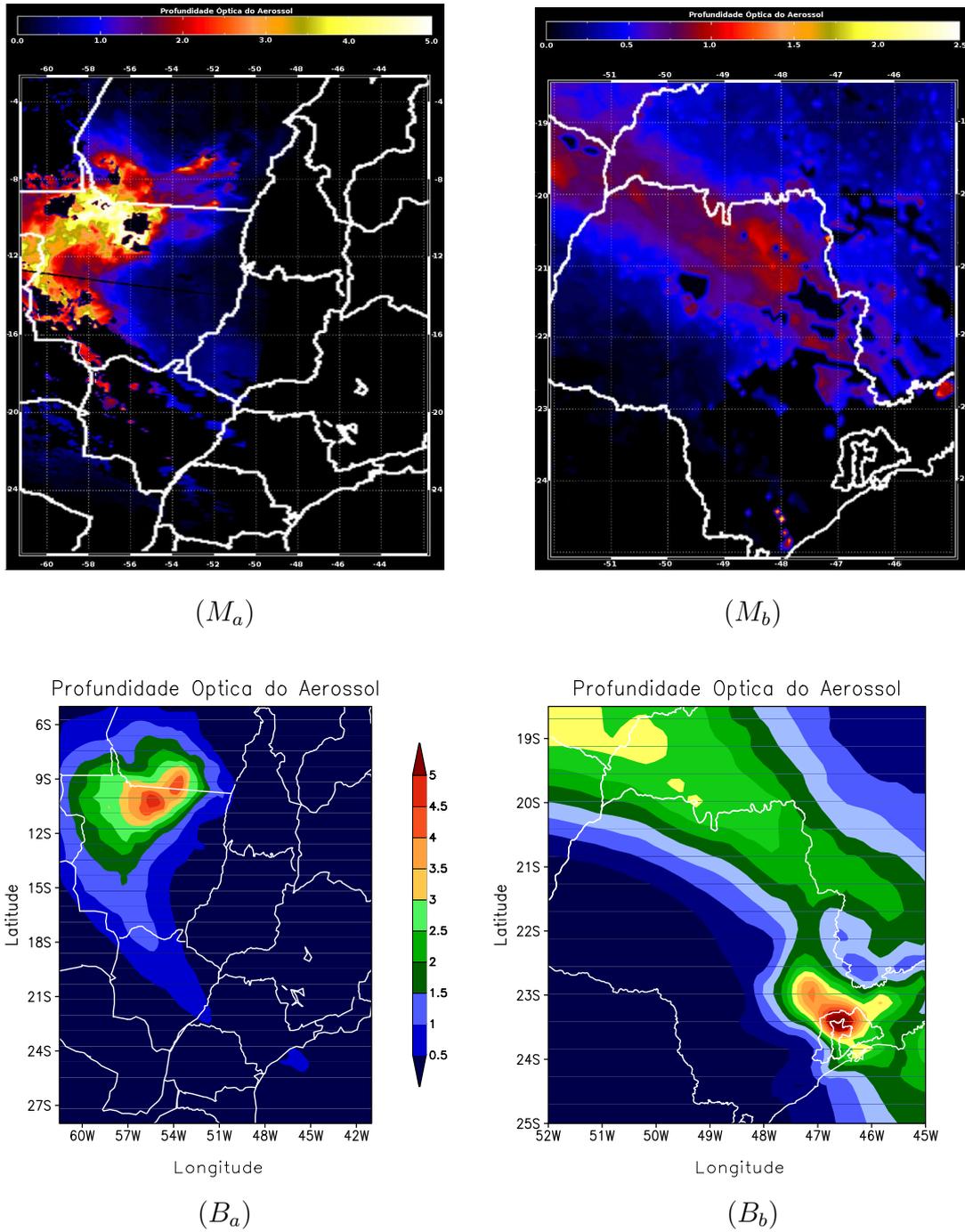
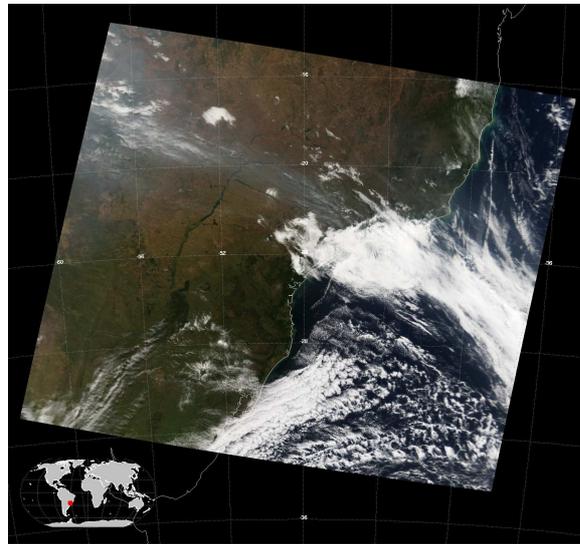
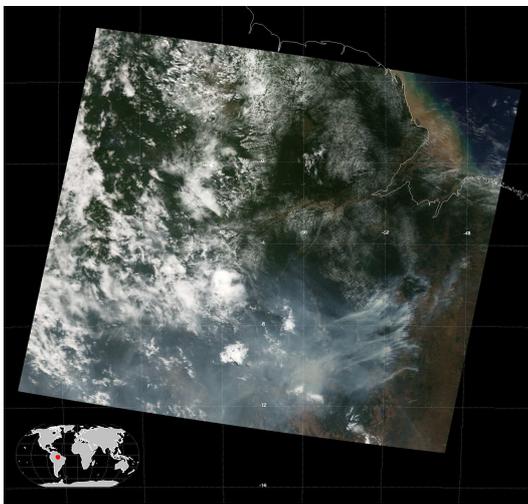


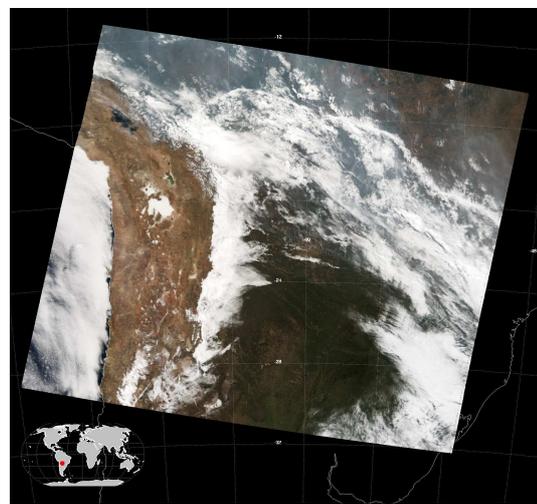
Figura 4.80: Profundidade óptica do aerossol obtida via satélite com o sensor MODIS no comprimento de onda $0.55 \mu\text{m}$ para o dia 24 às 14Z (M_a) e para o dia 25 às 13Z (M_b). (B_a) e (B_b) referem-se à profundidade óptica no comprimento de onda $0.55 \mu\text{m}$ simulada com o BRAMS. A AOT em $0,55 \mu\text{m}$ (do modelo) foi calculada através de interpolação entre AOT em $0,482$ e $0,598 \mu\text{m}$ usando o coeficiente de Ångström.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.81: Imagem do MODIS com resolução de 1km no dia 25 de agosto de 2005 às 13:25Z (a) e dia 24 de agosto de 2005 às 14:15Z (b) e 14:20Z (c).

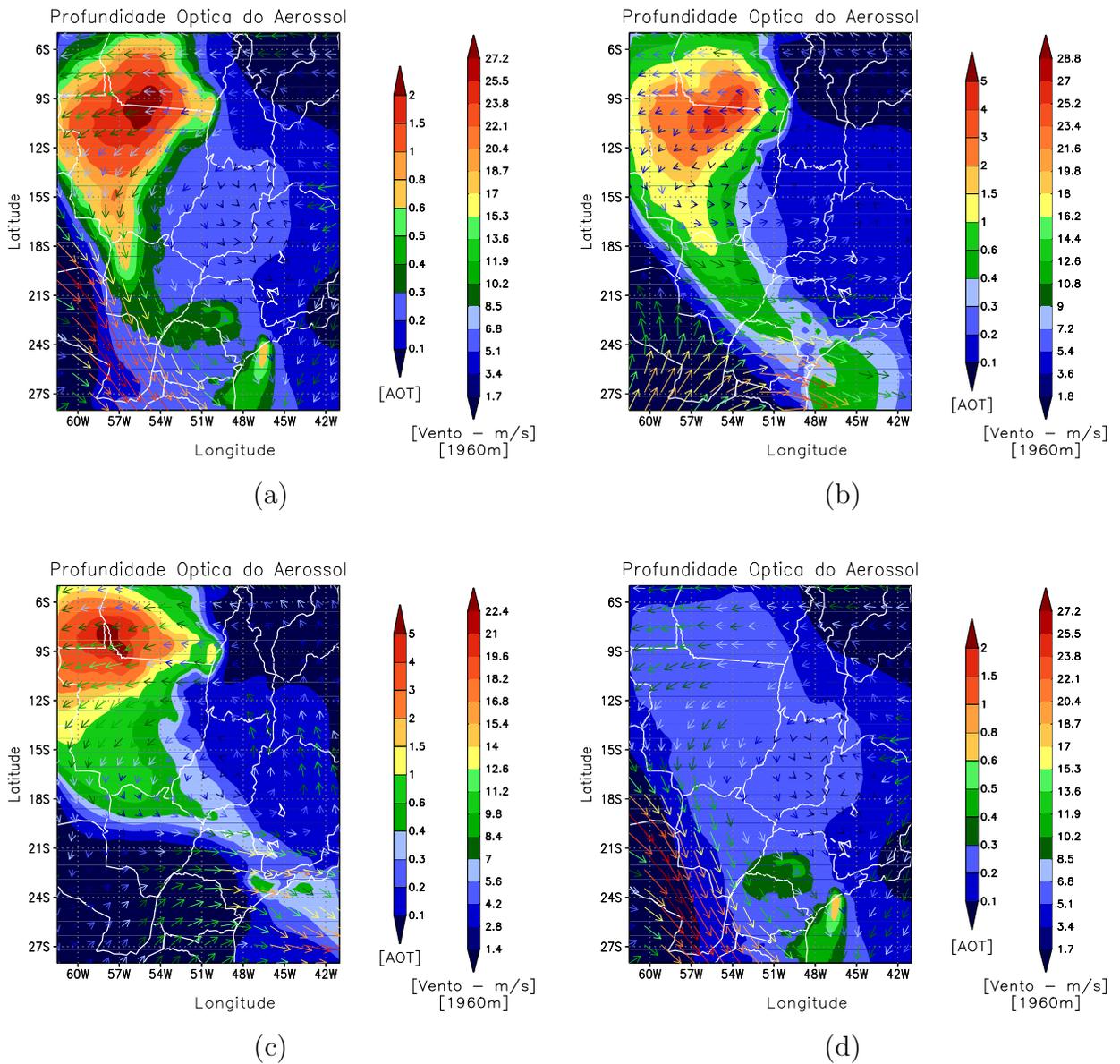


Figura 4.82: Profundidade óptica do aerossol na superfície no comprimento de onda de $0,55 \mu\text{m}$, direção e intensidade do vento na altura de 1960m às 13Z. (a) dia 23, (b) dia 24, (c) dia 25. (d) Similar à figura 4.82a, porém usando uma simulação com emissão apenas de cana-de-açúcar e urbana/industrial.

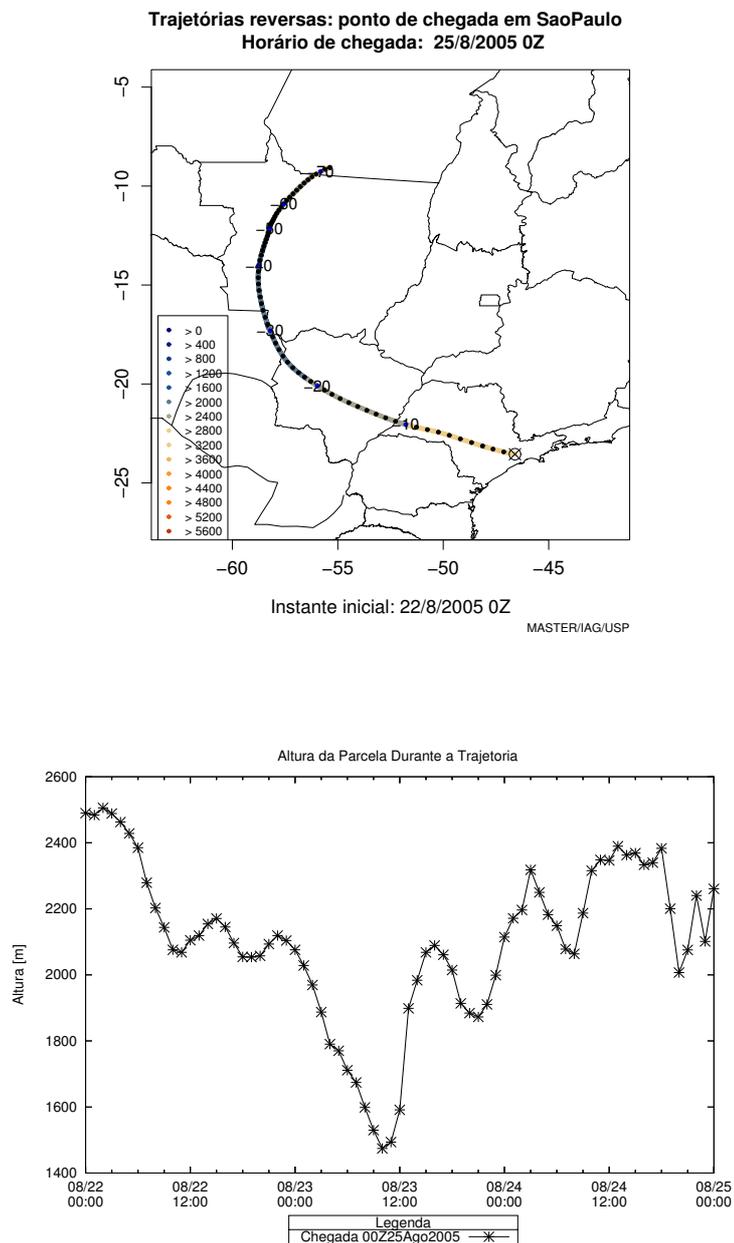
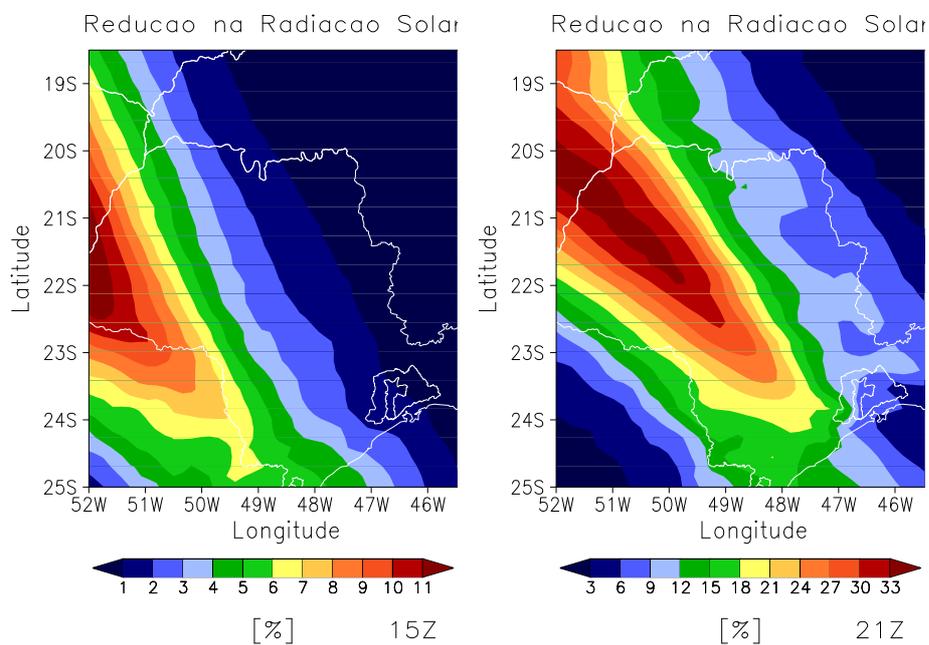
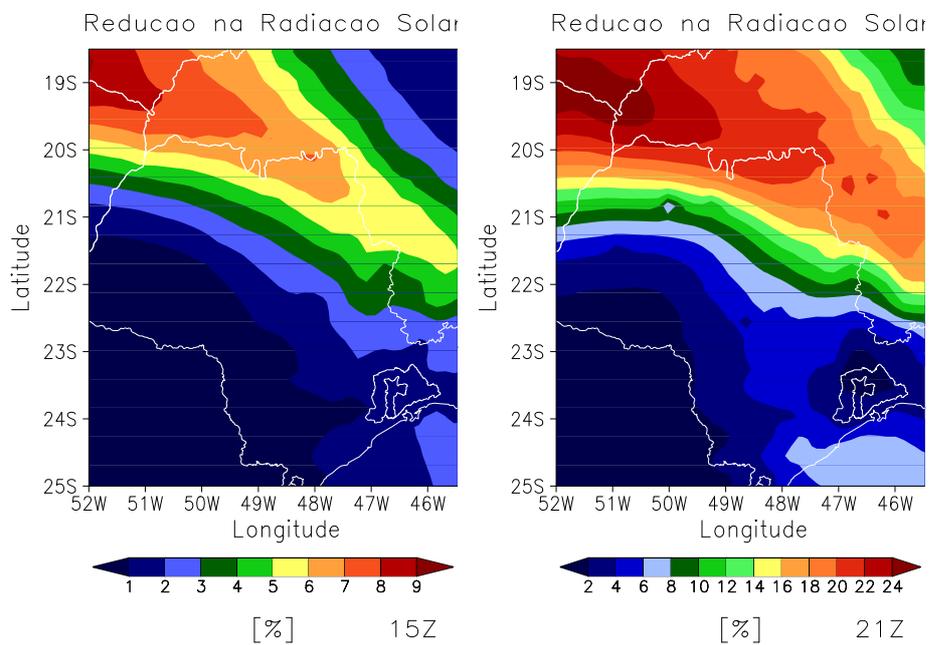


Figura 4.83: Trajetória da parcela de ar com chegada na RMSP no dia 25 às 0Z e altura da parcela durante a trajetória.



(a)



(b)

Figura 4.84: Redução na radiação solar que atinge a superfície devido à queimada inserida na terceira grade. (a) dia 24, (b) dia 25.

4.8. Planejamento Fatorial

Nesta seção são apresentados os resultados do planejamento fatorial empregado conforme descrito na seção 2.6, utilizando as simulações do tipo C (seção 2.8).

As três componentes principais do planejamento fatorial, ou seja, as componentes que representam a contribuição de cada fator na concentração total de ozônio (\hat{F}_1 , \hat{F}_2 e \hat{F}_3) podem ser avaliadas nas figuras 4.85-4.90.

A influência da emissão pela queima da cana-de-açúcar na concentração de ozônio é observada em grande parte do estado de São Paulo e, também, nos estados do Paraná e Santa Catarina. No período noturno, são verificadas regiões sobre o Paraná com concentrações modeladas de até 9 ppb devido, somente, à emissão por queimada de cana-de-açúcar (figura 4.85). Por outro lado, no estado de São Paulo, devido à maior proximidade da fonte (emissão de NO_x), o fator 1 contribui para redução na concentração de ozônio durante a noite e intenso acréscimo durante o dia (chegando a 40 ppb).

O fator 2 (emissão na Amazônia e Brasil Central) produz um núcleo de ozônio no Pará e norte do Mato Grosso que persiste durante toda a simulação, apresentando concentrações baixas durante a noite e muito intensas durante o dia, devido à disponibilidade de radiação solar e à presença dos gases precursores do ozônio. No período noturno, na região que compreende o Mato Grosso do Sul e Oeste do Mato Grosso o fator 2 age no sentido de consumir o ozônio gerado, seja localmente durante o dia, seja por transporte de outras regiões.

A emissão urbana (fator 3) produz alta concentração de ozônio. Contudo, os maiores núcleos não aparecem sobre a RMSP, pois os produtos emitidos são transportados gerando grande impacto em regiões vizinhas. O litoral Sul, em condições favoráveis ao transporte, é muito afetado com as emissões realizadas pela imensa frota de veículos e o grande número de indústrias na RMSP (como ocorre nos primeiros dias da simulação, figuras 4.85-4.87). Por outro lado, em condições de vento de Sul/Sudeste o litoral do Rio de Janeiro também é afetado pela emissão na RMSP, assim como o interior do estado de São Paulo (figuras 4.88-4.90).

Na figura 4.91 é apresentado, para um instante, os quatro fatores de interação (\hat{F}_{12} , \hat{F}_{23} , \hat{F}_{13} e \hat{F}_{123}) apenas para exemplificar o cenário que ocorreu em toda a simulação. A concentração de ozônio produzida somente pela interação entre os fatores é praticamente nula.

A baixa produção de ozônio devido às interações é justificável, pois, como foi observado na análise dos fatores individuais, foram poucas as situações em que esses fatores abrangiam a mesma região. Desta forma, a interação entre as massas de ar com os produtos das diferentes fontes de emissão foi baixa, resultando em pouca produção de ozônio devido somente à interação dos fatores. Pode-se observar na figura 4.91 que alguns núcleos de ozônio, apesar dos baixos valores, ficam sempre à jusante do escoamento, ou seja, ao Sul das fontes. Os núcleos no Sul do Pará e Norte do Mato Grosso do Sul são ruídos causados pela inicialização do modelo. No primeiro instante de simulação o modelo é inicializado com uma determinada concentração em cada ponto de grade (para o NO, NO_2 , CO, COV e $PM_{2,5}$). Desta forma, mesmo não ocorrendo emissão na Amazônia/Brasil Central, existe uma pequena concentração devido à condição inicial. Pode-se observar que os pequenos núcleos no Norte do Mato Grosso e Sul do Pará (figura 4.91) aparecem nas interações \hat{F}_{12} , \hat{F}_{23} , e \hat{F}_{123} (os quais são calculados com as simulações com emissão nesta região) e não aparecem na interação \hat{F}_{13} , cujas simulações não consideram a emissão na região onde aparecem os núcleos.

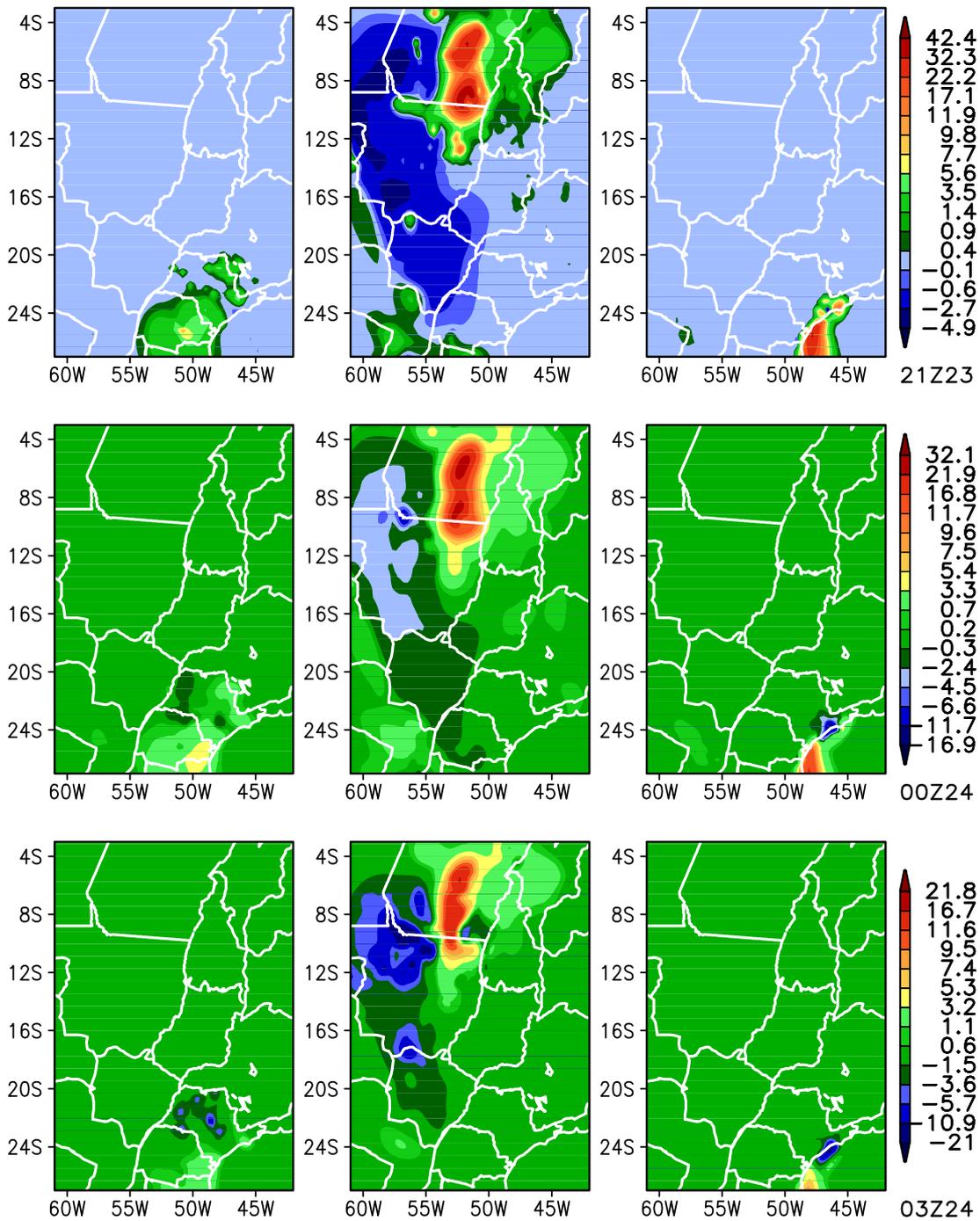


Figura 4.85: Concentração de ozônio em [ppb] devido à três fatores distintos. A coluna da esquerda refere-se ao fator \hat{F}_1 (emissão pela cana-de-açúcar), a coluna central refere-se ao fator \hat{F}_2 (emissão na Amazônia/Brasil Central) e a coluna da direita ao fator \hat{F}_3 (emissão urbana).

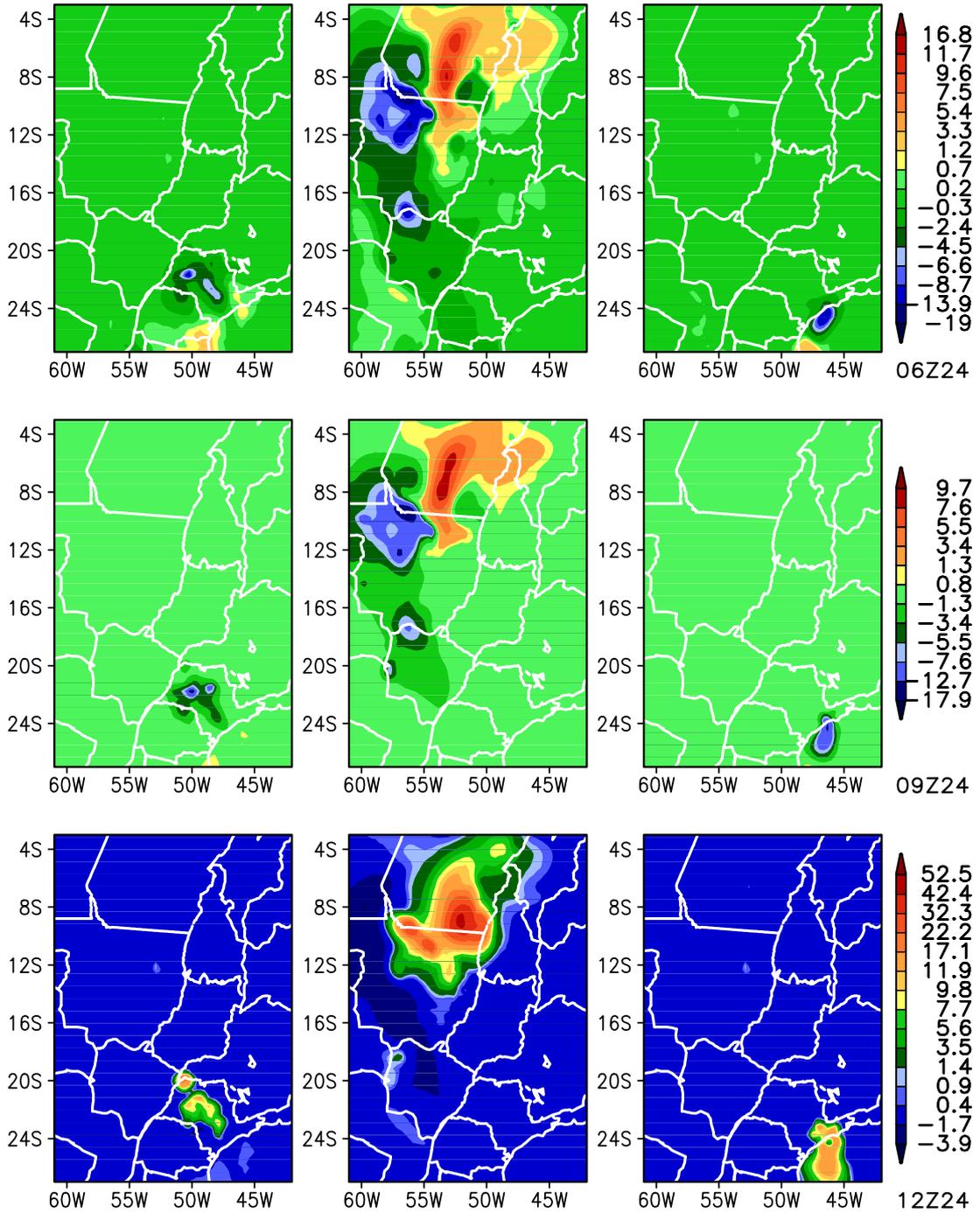


Figura 4.86: Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.

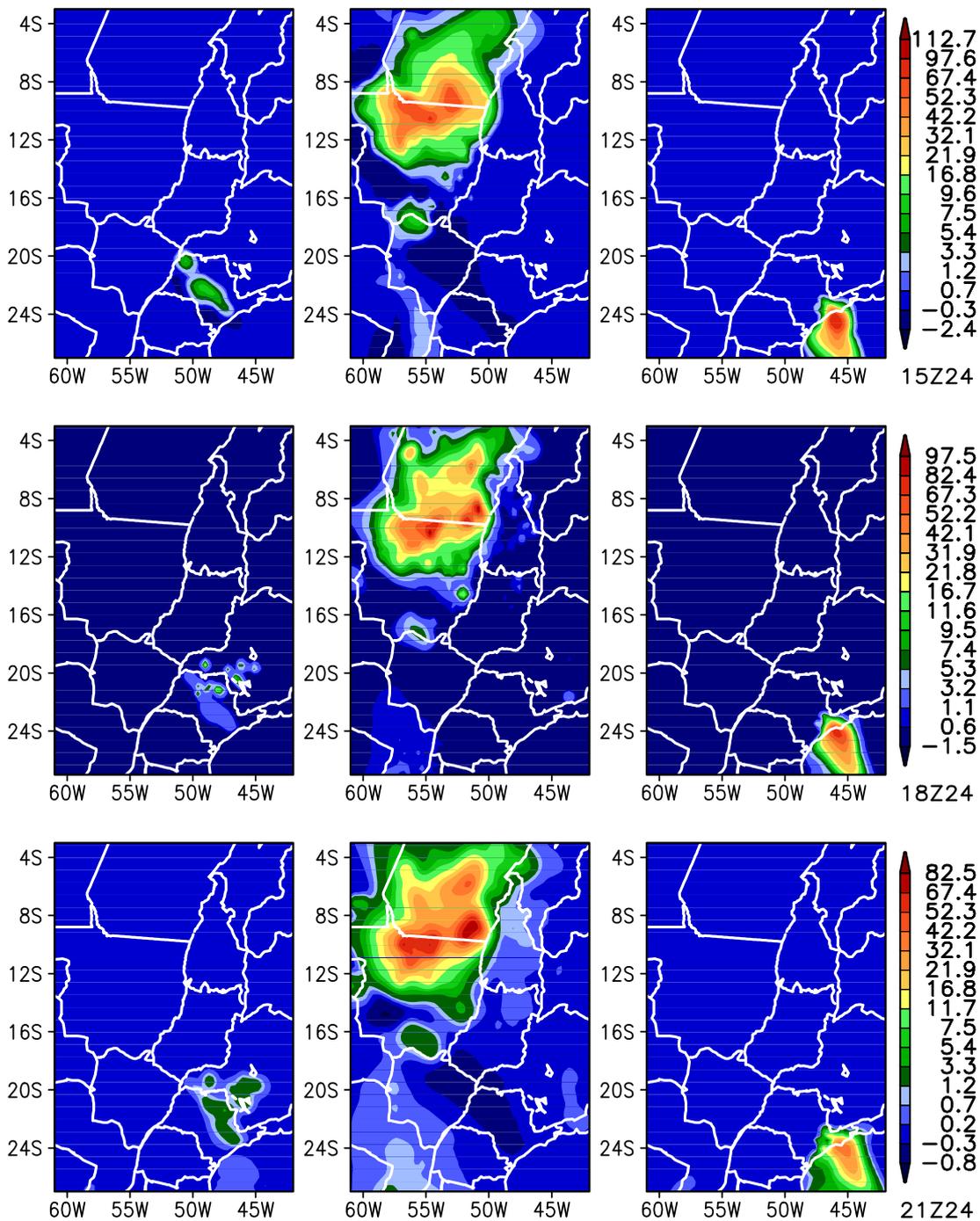


Figura 4.87: Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.

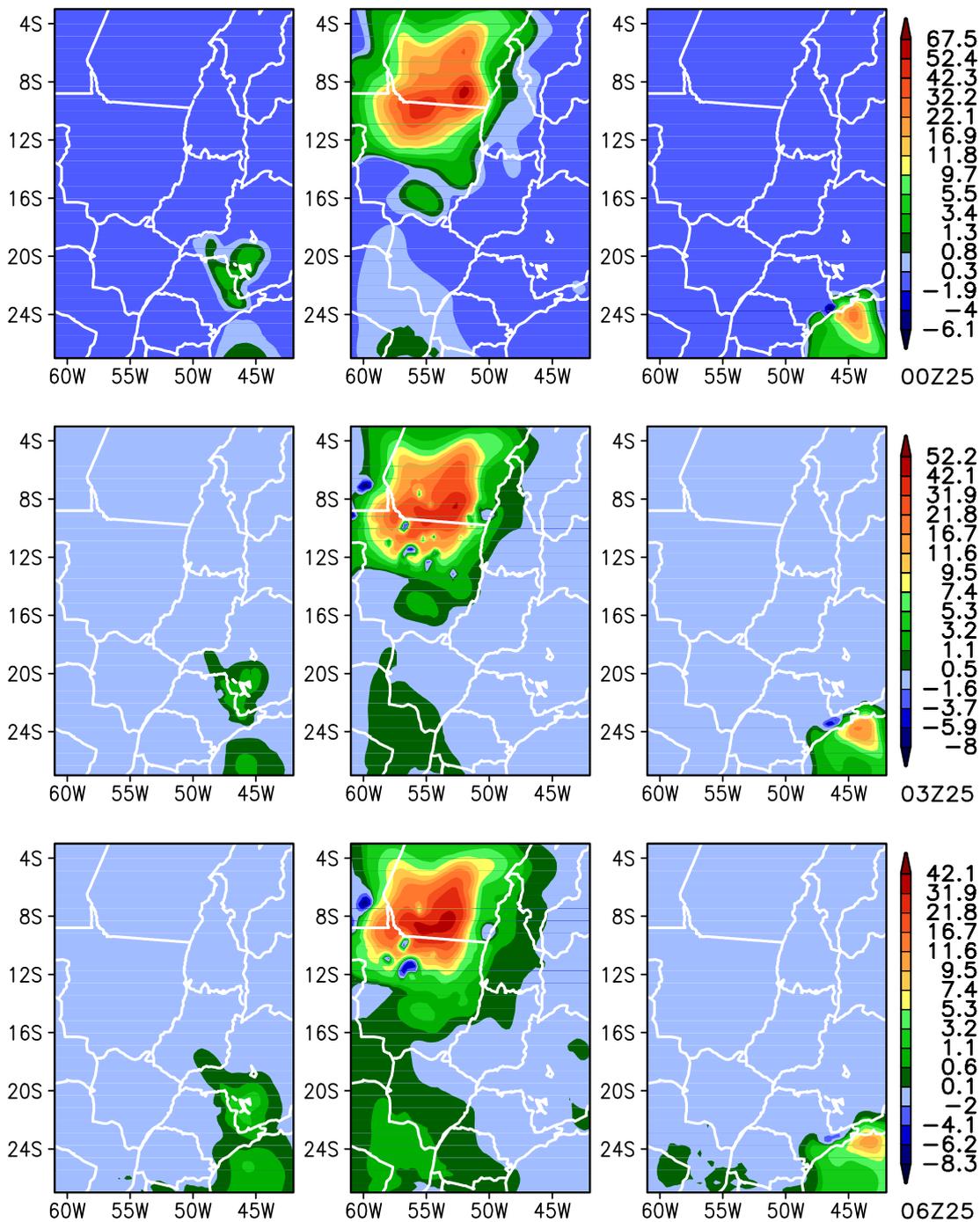


Figura 4.88: Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.

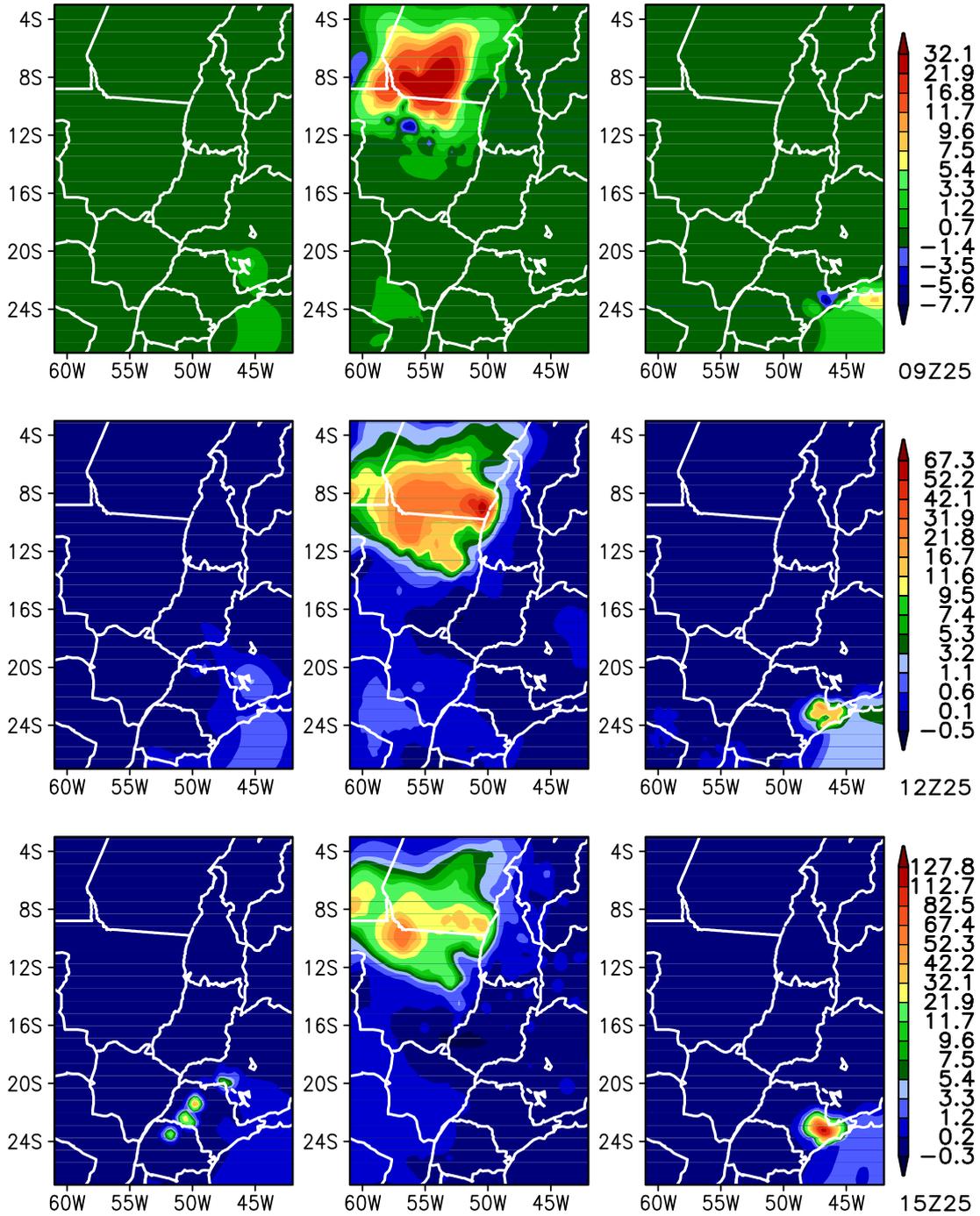


Figura 4.89: Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.

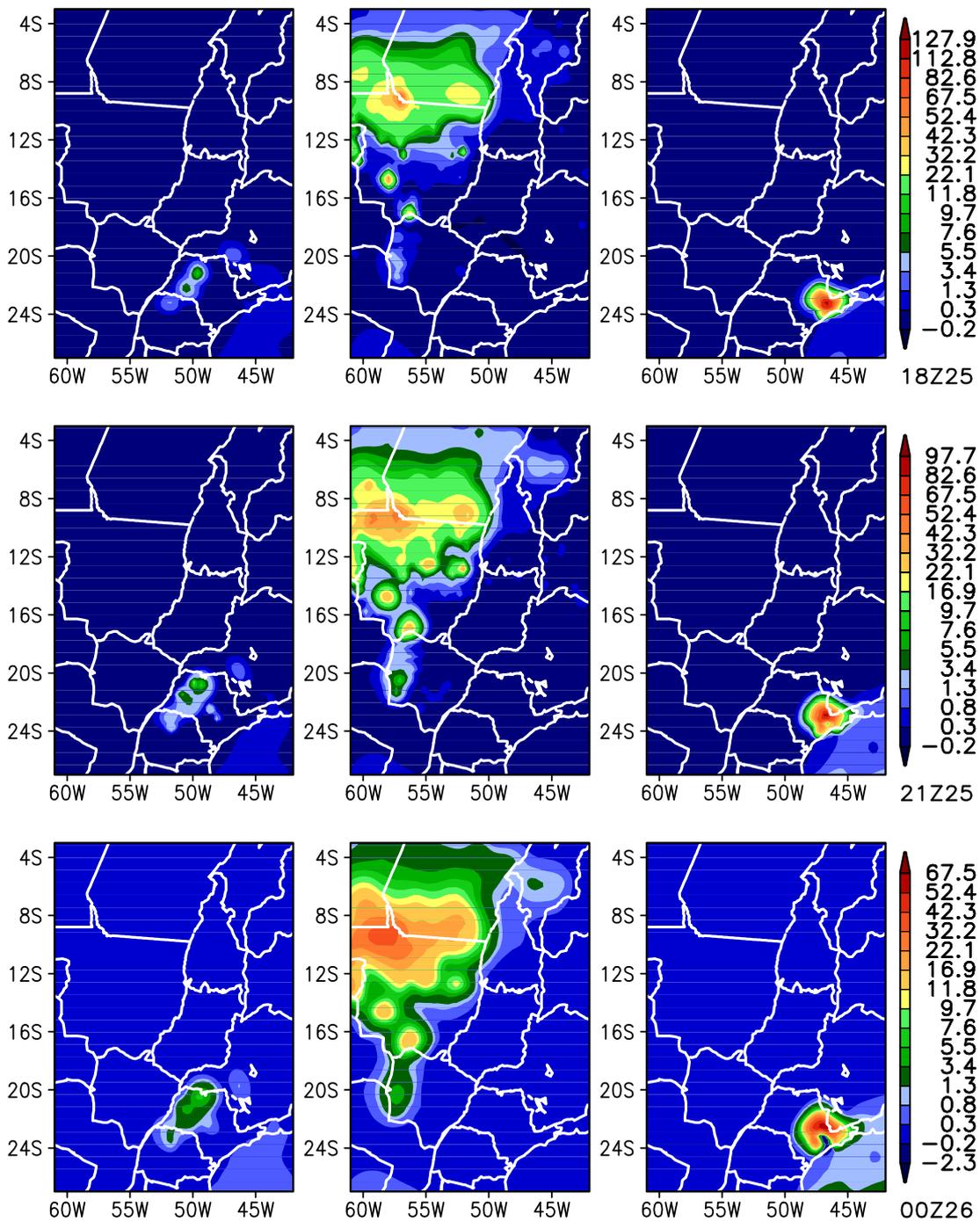


Figura 4.90: Idem à figura 4.85, porém para diferentes horários.

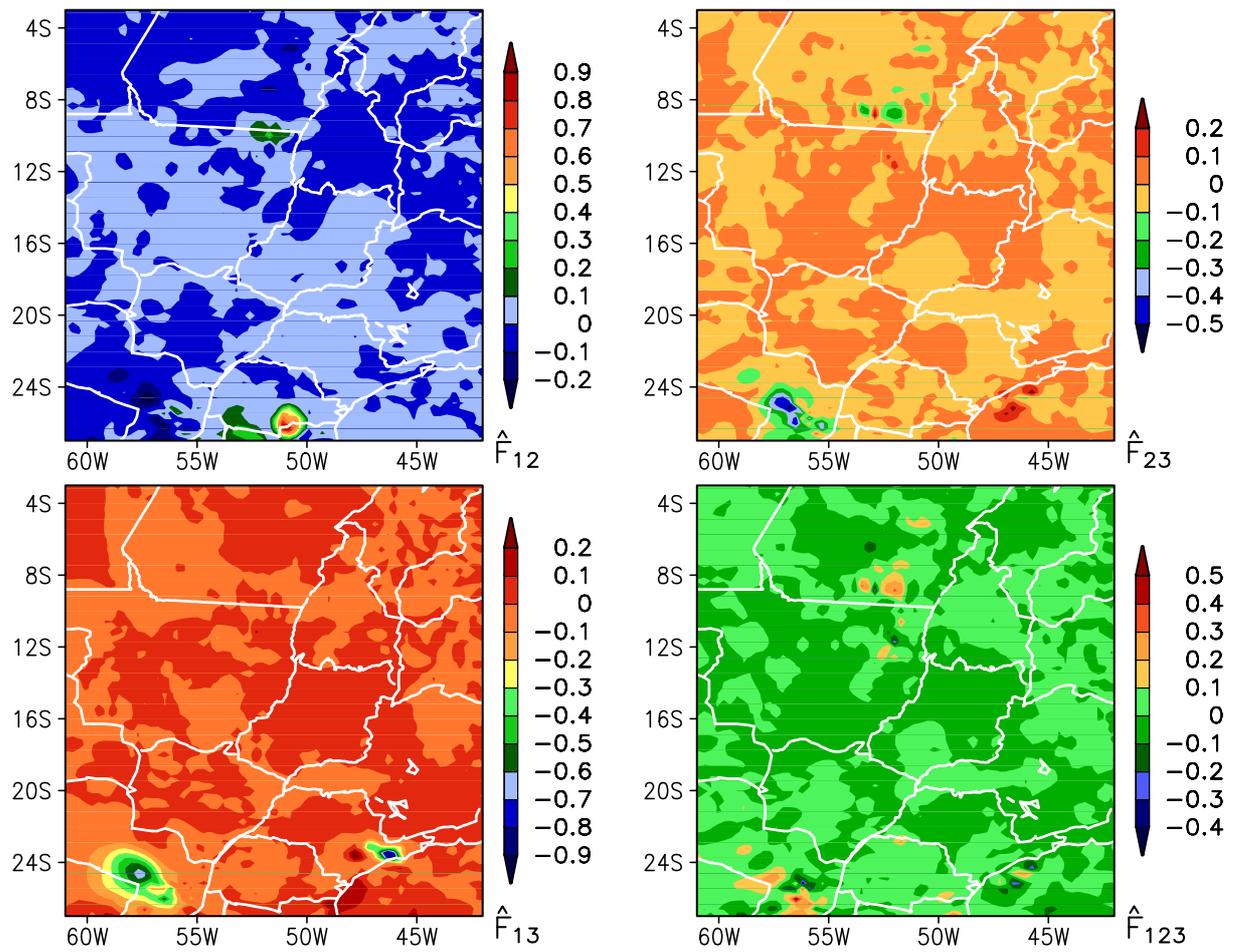


Figura 4.91: Concentração de ozônio em [ppb] devido, puramente, às interações entre os fatores 1, 2 e 3 (\hat{F}_{12} , \hat{F}_{23} , \hat{F}_{13} e \hat{F}_{123}) para às 0Z do dia 24.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal explorar, através de modelagem numérica, o impacto da emissão dos produtos de queimadas nas concentrações dos poluentes na RMSP, principalmente aqueles relacionados à formação de ozônio. Foi desenvolvido um modelo representativo das emissões de queimadas baseado em Freitas et al. (2005b) abrangendo praticamente todo o território brasileiro, dando ênfase às emissões devido à queima de cana-de-açúcar na pré-colheita realizada no estado de São Paulo e às emissões na Amazônia e Brasil Central, onde ocorrem muitas queimadas devido, principalmente, à desocupação do solo e manejo agrícola.

As simulações numéricas realizadas foram submetidas a comparações qualitativas com dados observacionais, assim como testes estatísticos. A temperatura do ar foi bem representada pelo modelo, resultando em alta correlação entre a temperatura simulada e observada. O bom desempenho do modelo relativo à temperatura do ar foi observado tanto para 1999 como para 2005. A temperatura do ponto de orvalho, nos aspectos gerais, também foi bem representada pelo modelo. Contudo, os valores simulados tenderam a subestimar a observação em alguns casos. O vento simulado, seja a componente zonal, seja a componente meridional, não representam de maneira satisfatória as observações. Para 2005, a componente zonal simulada tende a subestimar a observação, enquanto que a componente meridional tende a superestimar. A radiação solar global simulada ficou muito próxima dos valores observados, principalmente quando observa-se o ciclo diurno, assim como o seu máximo. Contudo, foi observado na simulação de 2005 que o modelo não conseguiu representar a redução da radiação solar na superfície, provavelmente causado por nuvens, que foram verificadas nas

observações, porém não reproduzidas pelo modelo. O modelo simulou muito bem a evolução da pressão atmosférica, propiciando coeficientes de correlação bem próximos de 1.

As concentrações dos poluentes atmosféricos, NO, NO_2 , CO, COV, PM_{10} e O_3 , simulados pelo modelo foram avaliados com os dados da rede automática da CETESB. As observações na RMSP apresentam alta variação espacial, assim como algumas variações abruptas na série temporal, enquanto que a simulação produz séries mais suaves representativas de uma área de $16km^2$. (4km de resolução na grade mais fina). Por esta razão, a comparação foi aplicada nas séries médias (médias entre as estações). O modelo reproduziu satisfatoriamente o comportamento médio das series de cada poluente. Contudo, em alguns casos, ocorreu grande diferença de fase entre as séries observada e simulada, como é o caso da concentração de CO em 1999 e de PM_{10} em 2005. A diferença de fase provocou resultados pobres na análise estatística para estes poluentes. A evolução temporal da concentração de O_3 foi muito bem reproduzida pelo modelo na análise dos dados coletados em 1999, mas houve grandes diferenças em 2005. A diferença na qualidade das simulações apareceu na análise estatística de forma bem pronunciada, mostrando que a simulação de 1999 conseguiu reproduzir as observações das concentrações dos poluentes com maior acurácia.

A comparação com os dados coletados à bordo da aeronave instrumentada em 1999 mostrou-se importante, pois identificou-se que o modelo é consistente com as concentrações observadas de NO, NO_2 e O_3 em vários níveis acima da superfície. Contudo, para alturas muito elevadas, o modelo reduz significativamente os valores das concentrações, indicando que a camada limite do modelo não foi suficientemente alta ou que haveriam fontes remotas não contabilizadas no módulo de emissão do modelo.

Foram analisados os mecanismos que alteram as concentrações dos poluentes durante a trajetória das parcelas de ar com chegada na RMSP. Foi observado que ocorre grande variação nos valores de concentração que estão associados à mistura com massas de ar mais limpas ou mais poluídas durante o trajeto, ou, por reações químicas, produzindo ozônio durante o dia (presença de radiação solar) e consumindo-o durante a noite. Foi observada uma camada, por volta de 700 metros de altura, com concentrações de NO, NO_2 , COV, CO e $PM_{2,5}$ relativamente mais altas, onde a concentração de O_3 é bem baixa devido ao consumo pelo NO_x . Mostrou-se que as parcelas de ar que atravessaram esta camada misturam-se com este ar mais poluído transportando parte destes poluentes para outras regiões, produzindo

ozônio em diferentes locais.

O estudo do impacto da emissão de material particulado para a atmosfera devido à emissão por queimada mostrou redução significativa da radiação solar e, apesar da maior redução no local da emissão, o impacto abrange uma grande área, inclusive o estado do Paraná e sobre o oceano Atlântico. Também ficou evidente como a redução da radiação tem efeito direto nos fluxos turbulentos na superfície, assim como na disponibilidade de energia para as reações fotoquímicas. Mostrou-se que, devido à queda na radiação disponível e redução dos fluxos turbulentos, a altura da CLP diminui, provocando o aumento das concentrações e das velocidades de reação, já que a velocidade com que uma reação ocorre depende da sua própria concentração.

Na presença de circulação favorável ao transporte dos produtos da queima para a RMSP, o impacto na concentração de ozônio é evidenciado. Contudo, devido à intensa emissão pela frota veicular e pelas indústrias, o efeito na região central de São Paulo é pequeno durante o dia, quando ocorrem altas concentrações de ozônio. Todavia, no período noturno as queimadas podem agir no sentido de elevar as concentrações de ozônio, explicando alguns casos de picos noturnos na RMSP. Os resultados também sugerem que a convergência do vento de Noroeste sobre o continente com a entrada da brisa (vento de Sudeste) transporta os poluentes para alturas mais elevadas onde a dispersão é favorecida, devido à maior intensidade do vento.

Mostrou-se que o horário das queimadas de cana-de-açúcar desempenha um fator controlador na intensidade do impacto que estas queimadas podem ter sobre as concentrações dos poluentes em São Paulo. As emissões no período da tarde e começo da noite mostraram-se mais eficientes na alteração da concentração de ozônio na RMSP. Certamente, são necessários estudos mais aprofundados neste sentido, mas resultados como este podem vir a contribuir para tomada de decisões em campanhas de redução da concentração de ozônio. Provavelmente, medidas para a redução do ozônio na RMSP seriam mais eficientes se aplicadas às emissões veiculares. Entretanto, a aplicação de tais políticas em cidades vizinhas às plantações de cana-de-açúcar, cuja emissão urbana é equiparada à emissão da queima, todos os fatores apontados aqui sobre as emissões pelas queimadas devem ser abordados.

A inclusão da terceira grade no modelo possibilitou avaliar o transporte dos produtos de queimadas que ocorrem no Sudeste da Amazônia e no Brasil Central e, assim, avaliar seu

papel na concentração dos poluentes na RMSP. Inicialmente, foi empregado um critério de comparação entre os valores de profundidade óptica do aerossol simulados e observados (sensor MODIS). Embora o modelo tenha subestimado os valores de AOT sobre o estado de São Paulo, na região com maior número de focos de queimada, os resultados foram consistentes com o observado. A análise de trajetória mostrou que as parcelas de ar que estavam chegando à RMSP no final da simulação, tinham origem no Norte do Mato Grosso, onde havia grande número de focos de queimada. Desta forma, a circulação favoreceu o transporte, para o Sul/Sudeste, dos produtos das queimadas nesta região.

Os experimentos finais, visando a análise dos fatores que controlam a evolução da concentração dos gases associados à poluição fotoquímica produzida por queimadas de cana-de-açúcar, queimadas no interior do país e os efeitos urbanos, permitiram chegar a conclusões mais sólidas com relação ao papel relativo de cada tipo de fonte. A metodologia empregada, baseada na separação de fatores, inclusive os efeitos não lineares associadas à interação entre as varias fontes, também mostrou-se sólida e eficiente no que se refere à interpretação dos processos físicos atuantes. Mostrou-se a queima da cana-de-açúcar tem impacto significativo na concentração de ozônio na RMSP, podendo favorecer o consumo de ozônio durante a noite e a produção durante o dia. Os resultados também sugerem que, em condições favoráveis de vento (para Sul), a queima da cana-de-açúcar pode alterar a concentração de ozônio na região Sul do país, porém, em menor magnitude com relação ao impacto no estado de São Paulo. Por outro lado, o fator referente às queimadas nas demais regiões mostrou-se ter pouca influência na concentração de ozônio na RMSP. Finalmente, foi mostrado que a emissão urbana tem maior contribuição na formação de ozônio na RMSP e no litoral Sul/Sudeste, causando altas concentrações sobre o oceano Atlântico.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

No decorrer deste trabalho foram apontadas algumas limitações e deficiências do modelo que, no planejamento de trabalhos futuros, dever-se-ia considerar tais problemas e tentar reduzi-los. A maior limitação no modelo, quando o interesse é estudar as reações fotoquímicas, é considerar a variação da constante de fotólise apenas devido ao ângulo solar zenital, quando, na verdade, esta variação deveria levar em conta as oscilações no fluxo de radiação, como é

apresentada na equação 5.1

$$j = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda \quad (5.1)$$

onde: I é o fluxo actínico; σ é a seção de absorção da espécie que está sofrendo a fotólise e ϕ é o rendimento quântico.

Deste modo, matematicamente e intuitivamente, conclui-se que o coeficiente de fotólise é superestimado (no modelo) quando existe redução na radiação causada pela emissão de material particulado. E, a não linearidade das reações químicas não permite, à princípio, dizer quais as consequências deste erro, mas é certo que o erro existe.

Outro aspecto que tornaria o modelo fotoquímico mais robusto, seria a inclusão de outras reações químicas para que os processos químicos sejam resolvidos com mais detalhes. Neste ponto de vista, talvez um tratamento mais preciso das reações orgânicas poderia trazer contribuições significativas para os resultados obtidos em trabalhos futuros.

Existem, no Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG-USP, alguns trabalhos em andamento que visam suprir estas deficiências do modelo. Seria interessante realizar experimentos comparativos para avaliar os erros causados pelas limitações em questão.

Foi mostrado que o modelo atmosférico não produziu bons resultados para as componentes do vento, causando erros nas concentrações dos poluentes. Uma metodologia já usual no laboratório MASTER, que geralmente melhora os resultados das previsões com o modelo BRAMS, é a assimilação de dados no campo inicial do modelo. No caso de trabalhos os quais estudam períodos no passado, a assimilação também pode ocorrer durante a simulação. Provavelmente, o emprego desta metodologia proveria contribuição positiva em trabalhos futuros. Outro procedimento que poderá ter um impacto positivo na avaliação do vento do modelo refere-se ao ajuste ao nível de observação.

O módulo desenvolvido neste trabalho para representar a emissão de queimada tem como maior fonte de incerteza os valores de emissão, assim como o valor da área associado a cada foco de queimada. Portanto, para a seqüência de trabalhos nesta linha de pesquisa, ou seja, representar a emissão por queimadas, é extremamente importante a realização de medidas *in situ* para que se possa, assim, reduzir as incertezas nos valores de emissão. Está sendo desenvolvido no CPTEC uma nova técnica para extrair, a partir de dados de satélite, o valor da área referente a um foco de queimada, proporcionando maior precisão nesta informação.

A RMSP, certamente, é a maior fonte de emissão urbana de poluentes para a atmosfera no estado de São Paulo. Seria interessante analisar, com detalhes, o impacto das queimadas em diferentes cidades do estado, onde o efeito da queima de cana-de-açúcar é evidente, para avaliar como é a variação do papel desempenhado pelas queimadas em diferentes ambientes, do ponto de vista da concentração dos poluentes.

Referências Bibliográficas

- Ackerman, P. e O. B. Toon, 1981: Absorption of visible radiation in the atmospheric containing mixtures of absorbing and nonabsorbing particles. *Appl. Opt.*, **20**, 3661–3668.
- Aires, C. B., 2001: *Avaliação de contaminantes produzidos em locais de queimadas e transportados para regiões onde não se queima*. Tese de doutorado, Geofísica Espacial - INPE, São José dos Campos.
- Aires, C. B. e V. W. J. H. Kirchhoff, 2001: Transporte de monóxido de carbono gerado em queimadas para regiões onde não se queima. *Rev. Bras. Geof.*, **19** (1), 61–74.
- Allen, A. G. e A. H. Miguel, 1995: Biomass burning in the amazon: characterization of the ionic component of aerosols generated from flaming and smouldering rain forest and savannah. *Environ. Sci Tech.*, **29**, 486–493.
- Allen, D. e A. Dennis, 2000: *Inventory of air pollutant emissions associated with forest, grassland, and agricultural burning in Texas*. Center for Energy and Environmental Resources, University of Texas at Austin.
- Andreae, M. O., 1991: Biomass burning: Its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global climate. *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climate and Biospheric Implications*, J. S. Levine, ed., MIT Press, Cambridge, Mass, 3–21.
- Andreae, M. O., P. Artaxo, H. Fischer, S. R. Freitas, J. M. Gregoire, A. H. A. P. Hoor, R. Kormann, R. Krejci, L. Lange, J. Lelieveld, W. Lindinger, K. M. Longo, W. Peters, M. Reus, B. Scheeren, M. A. F. Silva Dias, J. S. J. P. F. J. van Velthoven, e J. Williams, 2001: Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 951–954.

- Andreani-Aksoyoglu, S., C. Lu, J. Keller, A. S. H. Prévot, e J. S. Chang, 2001: Variability of indicator values for ozone production sensitivity: a model study in switzerland and san joaquin valley (california). *Atmos. Environ.*, **35**, 5593–5604.
- Artaxo, P. E., 1992: Case study of atmospheric measurements in Brazil: Aerossol emissions from Amazon Basin fires. *Fire in the Environmental. The ecological, atmosphere, and climate importance of vegetation fires*, Report of the Dahlen Workshop, Berlin.
- Atkinson, R., 2000: Atmospheric chemistry of vocs and nox. *Atmos. Environ.*, **34**, 2063–2101.
- Barnes, S. L., 1964: A technique for maximizing details in numerical weather map analisys. *J. Appl. Meteor.*, **3**, 396–409.
- Beven, K. J., M. J. Kirkby, N. Schofield, e A. F. Tagg, 1984: Testing a physically-based flood forecasting-model (TOPMODEL) for three UK catchments. *J. Hydrometeor.*, **69**, 119–143.
- Branco, E., T. Rao, , e P. S. Porter, 1998: A trajectory-cluster-correlation metethodology for examinig the long-range transport of air pollutants. *Atmos. Environ.*, **32**, 1525–1534.
- Cachier, H. e J. Ducret, 1991: Influence of biomass burning on equatorial african rains. *Nature*, **352**, 228–230.
- Cachier, H., C. Liousse, P. Buat-Menard, e A. Gaudichet, 1995: Particulate content of savanna fire emissions. *J. Atmos. Chem.*, **22**, 123–148.
- Carter, W. P. L., 1994: Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *J. Air & Waste Manage*, **44**, 881–899.
- 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).
- URL <http://helium.ucr.edu/carter/reactdat.htm/>

- Castanho, A. D. A., P. E. Artaxo, L. Gatti, P. L. Silva Dias, e M. A. F. Silva Dias, 2001: An air pollution study in São Paulo city from surface to vertical profiles results. *8th European Symposium on the Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*, Torino, Italy.
- Cetesb, 1999: *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Relatórios.
- 2002: *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Relatórios.
- 2004: *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Relatórios.
- Chalita, S., D. A. Hauglustaine, H. L. Treut, e J. F. Müller, 1996: Radiative forcing due to increased tropospheric ozone concentrations. *Atmos. Environ.*, **30**, 1641–1646.
- Chatfield, R. B. e P. J. Crutzen, 1984: Sulfur dioxide in remote oceanic air: Cloud transport of reactive precursors. *J. Geophys. Res.*, **89 (D5)**, 7111–7132.
- Chatfield, R. B. e A. C. Delany, 1990: Convection links biomass burning to increased tropical ozone: However, models will tends to over predicts O_3 . *J. Geophys. Res.*, **95 (D12)**, 18473–18488.
- Chen, C. e W. R. Cotton, 1983: A one-dimensional simulation of the stratocumulus-capped mixed layer. *Boundary-Layer Meteorol.*, **25**, 289–321.
- Clark, T. L., 1977: A small-scale dynamic model using a terrain-following coordinate transformation. *J. Comp. Phys.*, **24**, 186–215.
- Clark, T. L. e R. D. Faley, 1984: Severe downslope windstorm calculations in two and three spatial dimentions using anelastic interactive grid nesting: A possible mechanism for gustiness. *J. Atmos. Sci.*, **41**, 329–350.
- Clark, T. L. e W. D. Hall, 1991: Multi-domain simulations of the time dependent Navier-Stokes equations: Benchmark error analysis of some nesting procedures. *J. Comp. Phys.*, **92**, 456–481.

- Cotton, W. R., R. A. Pielke, R. L. Walko, G. E. Liston, C. J. Tremback, H. Jiang, R. L. McAnelly, J. Y. Harrington, M. E. Nicholls, G. G. Carrio, e J. P. McFadden, 2002: RAMS 2001: Current status and future directions. *Meteorol. Atmos. Phys.*, **82**, 5–29.
- Crutzen, P. J. e M. O. Andreae, 1990: Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science*, **250**, 1669–1678.
- Deardorff, J. W., 1980: Stratocumulus-capped mixed layers derived from a three-dimensional model. *Boundary-Layer Meteorol.*, **18**, 495–527.
- Dickerson, R. R., S. Kondragunta, G. Stenchikov, K. L. Civerolo, B. G. Doddridge, e B. N. Holben, 1997: The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog. *Science*, **278**, 827–830.
- Diederer, H. S. M. A., R. Guicherit, e J. C. T. Hollander, 1985: Visibility reduction by air pollution in the netherlands. *Atmos. Environ.*, **19**, 377–383.
- Duan, F., X. Liu, T. Yu, e H. Cachier, 2004: Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. *Atmos. Environ.*, **38**, 1275–1282.
- Dufour, L. e J. Van Mieghem, 1975: *Thermodynamique de l'Atmosphère*. Institut Royal Météorologique de Belgique, Gembloux, 278pp.
- Elbir, T., 2003: Comparison of model predictions with the data of an urban air quality monitoring network in Izmar, Turkey. *Atmos. Environ.*, **37**, 2149–2157.
- Elsom, D., 1987: *Atmospheric Pollution*. T. J. Press Ltd., Padstow, 35pp.
- Fast, C. M., J. D. e Berkowitz, 1997: Evaluation of back trajectories associated with ozone transport during the 1993 north atlantic regional experiment. *Atmos. Environ.*, **31**, 825–837.
- Freitas, E. D., 2003: *Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes*. Tese de doutorado, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, São Paulo.

- Freitas, E. D., P. L. Martins, L. D. Silva Dias, e M. F. Andrade, 2005a: A simple photochemical module implemented in RAMS for tropospheric ozone concentration forecast in the Metropolitan Area of São Paulo - Brazil: Coupling and validation. *Atmos. Environ.*, **39**, 317–330.
- Freitas, S. R., 1999: *Modelagem numérica do transporte e das emissões de gases e aerossóis de queimadas no cerrado e floresta tropical na América do Sul*. Tese de doutorado, Instituto Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Freitas, S. R., K. M. Longo, M. A. F. Silva Dias, e P. E. Artaxo, 1996: Numerical modelling of air mass trajectories from the biomass burning areas of the Amazon Basin. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, **68**, 193–206.
- Freitas, S. R., K. M. Longo, M. A. F. Silva Dias, P. L. Silva Dias, R. Chatfield, E. Prins, P. E. Artaxo, G. Grell, e F. S. Recuero, 2005b: Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. *Environ. Fluid Mech.*, **5**, 135–167.
- Freitas, S. R., M. A. F. Silva Dias, e P. L. Silva Dias, 2000a: Modeling the convective transport of trace gases by deep and moist convection. *Hybrid Methods in Engineering*, **3**, 317–330.
- Freitas, S. R., M. A. F. Silva Dias, P. L. Silva Dias, K. M. Longo, P. Artaxo, M. O. Andreae, e H. Fischer, 2000b: A convective kinematic trajectory technique for low-resolution atmospheric models. *J. Geophys. Res.*, **105 (D19)**, 24375–24386.
- Gal-Chen, T. e R. C. J. Somerville, 1975: On the use of a coordinate transformation for the solution of the Navier-Stokes equations. *J. Geophys. Res.*, **105 (D5)**, 6633–6653.
- Galanter, M., H. Levy II, e G. R. Carmichael, 2000: Impacts of biomass burning on tropospheric CO , NO_x and O_3 . *J. Geophys. Res.*, **105 (D5)**, 6633–6653.
- Gerbig, C., J. C. Lin, S. C. Wofsy, B. C. Daube, A. E. Andrews, B. B. Stephens, P. S. Bakwin, e C. A. Grainger, 2003: Toward constraining regional-scale fluxes of CO_2 with atmospheric observations over a continent: 2. analysis of COBRA data using a receptor-oriented framework. *J. Geophys. Res.*, **108 (D24)**, doi:10.1029/2003JD003770.

- Gerbig, C., J. C. Lin, S. C. Wofsy, S. R. Freitas, M. Longo, M. A. F. Silva Dias, e P. L. Silva Dias, 2004: A consistent implementation of convective fluxes into a Lagrangian particle model, texto em preparação.
- Grell, G. A., 1993: Prognostic evaluation of assumptions used by cumulus parametrization. *Mon. Wea. Rev.*, **121**, 764–787.
- Grennfelt, P. e J. Schjoldager, 1984: Photochemical oxidants in the troposphere: A mounting menace. *Ambio*, **13**, 61–67.
- Griffith, J. G., W. G. Mankin, M. T. Coffey, D. E. Ward, e A. Riebau, 1991: FTIR remote sensing of biomass emissions of CO_2 , CO, CH_4 , CH_2O , NO, NO_2 , NH_3 , and N_2O . *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climate and Biospheric Implications*, J. S. Levine, ed., MIT Press, Cambridge, Mass, 230–239.
- Harrington, J. Y., 1997: *The effects of radiative and microphysical processes on simulated warm and transition season arctic stratus*. Tese de doutorado, Colorado State University, Fort Collins, 239pp.
- Hill, G. E., 1974: Factor controlling the size and spacing of cumulus clouds as revealed by numerical experiments. *J. Atmos. Sci.*, **31**, 646–673.
- Hoke, J. E. e R. A. Anthes, 1976: The initialization of numerical models by a dynamic initialization technique. *Mon. Wea. Rev.*, **104**, 1551–1556.
- IPCC, 1995: *IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories*. Bracknell: IPCC., 3 v.
- IPCC, 2001: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Working Group I, http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/.
- Jacobson, M. Z., 1999: *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. University Press, Cambridge, 656pp.
- Jenkin, M. E. e K. Clemitshaw, 2000: Ozone and other secondary photochemical pollutants: Chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmos. Environ.*, **34**, 2499–2527.

- Jáuregui, E. e E. Luyando, 1999: Global radiation attenuation by air pollution and its effect on the thermal climate in Mexico city. *Int. J. Climatol.*, **19** (n6), 683–694.
- Kalnay, E., M. Kanamitsu, R. Kistler, W. Collins, D. Deaven, L. Gandin, M. Iredell, S. Saha, G. White, J. Woollen, Y. Zhu, M. Chelliah, W. Ebisuzaki, W. Higgins, J. Janowiak, K. C. Mo, C. Ropelewski, J. Wang, A. Leetmaa, R. Reynolds, R. Jenne, e D. Joseph, 1996: The NCEP-NCAR 40-Year Reanalysis Project. *Bull. Am. Meteor. Soc.*, **77** (3), 437–471.
- Kaufman, Y. J., 1995: Remote sensing of direct and indirect aerosol forcing. *Aerosol Forcing on Climate*, R. J. C. e J. Heintzenberg, ed., Wiley & Sons, 297–332.
- Kaufman, Y. J., R. S. Fraser, e R. L. Mahoney, 1997a: Fossil fuel and biomass burning effect on climate - heating or cooling? *J. Climate*, **4**, 578–588.
- Kaufman, Y. J. e T. Nakajima, 1993: Effect of amazon smoke on cloudmicrophysics and albedo-analysis from satellite imagery. *J. Appl. Meteor.*, **32**, 729–744.
- Kaufman, Y. J., D. Tanré, L. Remer, E. F. Vermote, A. Chu, e B. N. Holben, 1997b: Operational remote sensing of tropospheric aerosol over the land from eos-modis. *J. Geophys. Res.*, **102** (D14), 17051–17068.
- Kirchhoff, V. W., Y. Nakamura, E. V. Marinho, e M. M. Mariano, 1992: Excess ozone production in amazonia from large scale burning. *J. Atm. Terr. Phys.*, **54**, 583–588.
- Kirchhoff, V. W. J. H., J. R. Alves, F. R. da Silva, e J. Fishman, 1996: Observations of ozone concentrations in the Brazilian cerrado during the trace a field expedition. *J. Geophys. Res.*, **101** (D19), 24029–24042.
- Kirchhoff, V. W. J. H., E. V. A. Marinho, P. L. Silva Dias, E. B. Pereira, R. Calheiros, R. André, e C. Volpe, 1991: Enhancements of CO and O₃ from burnings in sugar cane fields. *J. Atmos. Chem.*, **12**, 87–102.
- Kistler, R., E. Kalnay, W. Collins, S. Saha, G. White, J. Woollen, M. Chelliah, W. Ebisuzaki, M. Kanamitsu, V. Kousky, H. van der Dool, R. Jenne, e M. Fiorino, 2001: The NCEP-NCAR 50-Year Reanalysis: Monthly Means CD-ROM and Documentation. *Bull. Am. Meteor. Soc.*, **82** (2), 247–267.

- Kley, D., M. Kleinmann, H. Sanderman, e S. Krupa, 1999: Photochemical oxidants: State of the science. *Environ. Pollution*, **100**, 19–42.
- Krishnamurti, T. N., H. E. Fuelberg, M. C. Sinha, D. Oosterhof, E. L. Bensen, e V. B. Kumar, 1993: The meteorological environment of the tropospheric ozone maximum over the tropical South Atlantic ocean. *J. Geophys. Res.*, **98 (D6)**, 10621–10641.
- Kuo, H. L., 1974: Further studies of the parametrization of the influence of cumulus convection on large scale flow. *J. Atmos. Sci.*, **31**, 1232–1240.
- Lacaux, J. P., H. Cachier, e R. Delmas, 1993: Biomass burning in Africa: an overview of its impact on atmospheric chemistry. *Dahlen Workshop Report on Environment Science Research*, **ES (13)**, 159–191.
- Liepert, B. G., 2002: Observed reductions of surface solar radiation at sites in the United States and worldwide from 1961 to 1990. *Geophys. Res. Lett.*, **29 (n10)**, 61/1–61/4.
- Lilly, D. K., 1962: On the numerical simulation of buoyant convection. *Tellus*, **2**, 148–172.
- Lima, A. L., M. A. V. Ligo, O. M. R. Cabral, R. C. Boeira, M. C. P. Y. Pessoa, e M. C. Neves, 1999: *Emissões de gases de efeito estufa provenientes da queima de resíduos agrícolas no Brasil*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Jaguariúna, Relatório revisado.
- Lin, J. C., C. Gerbig, S. C. Wofsy, A. E. Andrews, B. C. Daube, K. J. Davis, e C. A. Grainger, 2003: A near-field tool for simulating the upstream influence of atmospheric observations: The Stochastic Time-Inverted Lagrangian Transport (STILT) model. *J. Geophys. Res.*, **108 (D16)**, doi:10.1029/2002JD003161.
- Liou, K. N., 2002: *An Introduction to Atmospheric Radiation*. Academic Press, International Geophysics Series, v84, San Diego, California, 583pp.
- Longo, K. M., A. M. Thompson, V. W. J. H. Kirchhoff, L. A. Remer, S. R. Freitas, M. A. F. Silva Dias, P. Artaxo, W. Hart, J. D. Spinhirne, e M. A. Yamasoe, 1999: Correlation between smoke and tropospheric ozone concentration in Cuiaba during Smoke, Clouds, and Radiation-Brazil (SCAR-B). *J. Geophys. Res.*, **104 (D10)**, 12113–12129.

- Longo, M., 2003: *Balanço de vorticidade horizontal associado a um sistema convectivo de meso-escala na Amazônia*. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 133pp.
- Longo, M., C. Gerbig, J. Lin, M. A. F. Silva Dias, P. L. Silva Dias, S. R. Freitas, R. Gevaerd, S. Wofsy, P. E. Artaxo, e M. S. Itimura, 2004: Detecção em tempo real de influência nos fluxos e concentração como suporte a medidas de avião na campanha FIRE. *Anais do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia*, Sociedade Brasileira de Meteorologia, Fortaleza.
- Lowry, W. P., 1967: The climate of cities. *Scientific American*, **217**, 15–23.
- Mahrer, Y. e R. A. Pielke, 1977: A numerical study of airflow over irregular terrain. *Beiträge zur Physik der Atmosphäre*, **50**, 98–113.
- Man, C. K. e M. Y. Shih, 2001: Identification of sources of pm10 aerosols in hong kong by wind trajectory analysis. *J. Aerosol Sci.*, **32**, 1213–1223.
- Marinho, C. V. A. e V. W. J. H. Kirchhoff, 1991: Projeto fogo: Um experimento para avaliar efeitos das queimadas de cana-de-açúcar na baixa troposfera. *Rev. Bras. Geof.*, **9** (2), 107–119.
- Marshall, E., 1978: Epa smog standard attacked by industry, science advisers. *Science*, **202**, 949–950.
- Martins, L. D., E. D. Freitas, M. F. Andrade, e P. L. Silva Dias, 2004: Avaliação do uso de esquema numérico explícito e semi-implícito na solução de um sistema stiff. *Anais do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia*, Sociedade Brasileira de Meteorologia, Fortaleza.
- Masson, V., 2000: A physically-based scheme for the urban energy budget in atmospheric models. *Boundary-Layer Meteorol.*, **94**, 357–397.
- Mcrae, G. J., A. G. Russel, e R. Harley, 1992: *Installation and Operation Manual CIT Photochemical Airshed Model*. California Institute of Technology Pasadena, California.
- Mellor, G. L. e T. Yamada, 1982: Development of a turbulence closure-model for geophysical fluid problems. *Rev. Geophys.*, **20**, 851–875.

- Mesinger, F. e A. Arakawa, 1976: Numerical methods used in atmospheric models. *GARP publication series — WMO/ICSU Joint Organizing Committee*, **14**, 64pp.
- Miranda, R. M., 2002: *Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo*. Tese de doutorado, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Molinari, J., 1985: A general form of kuo's cumulus parametrization. *Mon. Wea. Rev.*, **113**, 1411–1416.
- Oliveira, A. P. e A. J. Machado, 2001: *Relatório do Projeto Estudo Observacional da Radiação Solar na Cidade de São Paulo*. Laboratório de Micrometeorologia - Departamento de Ciências Atmosféricas IAG/USP, São Paulo, <http://www.iag.usp.br/meteo/labmicro/>.
- Oliveira, A. P., A. J. Machado, J. F. Escobedo, e J. Soares, 2002: Diurnal evolution of solar radiation at the surface in the city of São Paulo: seasonal variation and modeling. *Theoretical and Applied Climatology*, **71**, 231–249.
- Olson, J. S., J. A. Watts, e L. J. Allison, 1983: *Carbon in live vegetation of major world ecosystems*. Report ORNL-5862, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- Petterssen, S., 1940: *Weather Analysis and Forecasting*. McGraw-Hill, New York, 221-223pp.
- Pickering, K. E., R. R. Dickerson, G. R. Huffman, e J. F. Boatman, 1988: Trace gas transport in the vicinity of frontal convective clouds. *J. Geophys. Res.*, **93 (D1)**, 759–773.
- Pielke, R. A., 2002: *Mesoscale meteorological modeling*. Academic Press - International Geophysics Series, Vol. 78, San Diego - California, second edition, 676pp.
- Pretto, A., L. Gatti, J. R. Rogero, A. Yamazaki, E. D. Freitas, e P. L. Silva Dias, 2001: Nocturnal maximum ozone concentration in São Paulo. *European Symposium on the Physical-Chemical behavior of atmospheric pollutants*, 8, disponível em <http://ies.jrc.cec.eu.int/Units/cc/events/torino2001/>, Torino, Italy.
- Radke, L. F., D. A. Hegg, P. V. Hobbs, J. D. Nance, J. H. Lyons, K. K. Lauren, R. E. Weiss, P. J. Riggan, e D. E. Ward, 1991: Particulate and trace gas emissions from large biomass

- fires in North America. *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climate and Biospheric Implications*, J. S. Levine, ed., MIT Press, Cambridge, Mass, 209–224.
- Recuero, F. S., 2003: *Estudo do transporte de partículas de aerossol de queimadas via sensoriamento remoto*. Dissertação de mestrado, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Roberts, G. C. e M. O. Andreae, 2001: Cloud condensation nuclei in the Amazon Basin: 'Marine' conditions over a continent? *Geophys. Res. Lett.*, **28** (n14), 2807–2810.
- Rocha, H. R., 1998: *Modelagem e Observações das Relações Biosfera-Atmosfera na Região Sudeste*. Tese de doutorado, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Seibert, P. C., 1993: Convergence and accuracy of numerical methods for trajectory calculations. *J. Appl. Meteor.*, **32**, 558–566.
- Seinfeld, J. H. e S. N. Pandis, 1986: *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. Wiley-Interscience, New York, 738pp.
- 1998: *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. Wiley-Interscience, New York, 1326pp.
- Sivapalan, M., K. J. Beven, e E. F. Wood, 1987: On hydrological similarity .2. a scaled model of storm runoff production. *Water Resour. Res.*, **23**, 2266–2278.
- Smagorinsky, J., 1963: General circulation experiments with the primitive equations: 1. the basic experiment. *Mon. Wea. Rev.*, **91**, 99–164.
- Stein, U. e P. Alpert, 1993: Factor separation in numerical simulations. *J. Atmos. Sci.*, **50**, 2107–2115.
- Tang, I. N., W. T. Wong, e H. R. Munkelwitz, 1981: Relative importance of atmospheric sulfates and nitrates in visibility reduction. *Atmos. Environ.*, **15**, 2463–2471.

- Tanré, D., Y. J. Kaufman, M. Herman, e S. Mattoo, 1997: Remote sensing of aerosol properties over oceans using the MODIS-EOS spectral radiances. *J. Geophys. Res.*, **102** (D14), 16971–16988.
- Taylor Jr., G., 2001: Risk assessment of tropospheric ozone human health, natural resources, and ecology. *Hum. and Ecol. Risk Assess.*, **7**, 1188–1198.
- Toon, O. B. e J. Pollack, 1976: A global average model of atmospheric aerosol for radiative transfer calculations. *J. Appl. Meteor.*, **15**, 225–246.
- Toon, O. B., R. P. Turco, D. Westphal, R. Malone, e M. S. Liu, 1988: A multidimensional model for aerosols: Description of computational analogs. *J. Atmos. Sci.*, **45**, 2123–2143.
- Tremback, C. J., 1990: *Numerical simulation of a mesoscale convective complex: Model development and numerical results*. PhD Diss., Colorado State University, Department of Atmospheric Science, Fort Collins, CO.
- Tripoli, G. J. e W. R. Cotton, 1981: The use of ice-liquid water potential temperature as a thermodynamic variable in deep atmospheric models. *Mon. Wea. Rev.*, **109**, 1094–1102.
- 1982: The Colorado State University three-dimensional cloud/mesoscale model - 1982. Part I: General theoretical framework and sensitivity experiments. *J. Rech. Atmos.*, **16**, 185–220.
- USEPA, 1992: *Supplement E to Compilation of air pollutant emission factors*. United States Environmental Protection Agency, volume I, section 2.4: Stationary Point and Area Sources - Open Burning.
- 1996: *Air Quality criteria for ozone and related photochemical oxidants*. United States Environmental Protection Agency, volume I, section 3.1: Tropospheric ozone and its precursors.
- Vendrasco, E. P., E. D. Freitas, P. L. Silva Dias, M. K. Longo, e L. D. Martins, 2005: Efeito da poluição por queimada de cana-de-açúcar na radiação solar e nos fluxos turbulentos na superfície. *Ciência e Natura*, **edição especial - Dezembro/2005**, 143–146.

- Walko, R., L. Band, J. Baron, F. Kittel, R. Lammers, T. Lee, D. Ojima, R. Pielke, C. Taylor, C. Tague, C. Tremback, e P. Vidale, 2000: Coupled atmosphere-biophysics-hydrology models for environmental modelling. *J. Appl. Meteor.*, **39**, 931–944.
- Walko, R. e C. Tremback, 2002: *Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) version 5.0*. Model input namelist parameters - Document Edition 1.1, <http://www.atmet.com>.
- 2005a: *Modifications for the Transition From LEAF-2 to LEAF-3*. ATMET, <http://www.atmet.com/html/docs/rams/>.
- 2005b: *Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) version 6.0*. User's Guide - Introduction, <http://www.atmet.com/html/docs/rams/>.
- Ward, D. E., R. A. Susott, J. B. Kauffman, R. E. Babbitt, D. L. Cummings, B. Dias, B. N. Holben, Y. J. Kaufman, R. A. Rasmussen, e A. W. Setzer, 1992: Smoke and fire characteristics for Cerrado and deforestation burns in Brazil: BASE-B Experiment. *J. Geophys. Res.*, **97 (D13)**, 14601–14619.
- Welch, R. M. e W. G. Zdunkowski, 1976: A radiation model of the polluted atmospheric boundary layer. *J. Atmos. Sci.*, **33**, 2170–2184.
- Westphal, D. L. e O. B. Toon, 1991: Simulations of microphysical, radiative, and dynamical processes in a continental-scale forest fire smoke plume. *J. Geophys. Res.*, **96 (D12)**, 22379–22400.
- Westphal, D. L., O. B. Toon, e T. N. Carlson, 1988: A case study of mobilization and transport of Saharan Dust. *J. Atmos. Sci.*, **45**, 2145–2175.
- Wilks, D. S., 1995: *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences*. Academic Press - International Geophysics Series, Vol. 59, San Diego - California, 467pp.
- Ye, B., X. Ji, H. Yang, X. Yao, C. K. Chan, S. H. Cadle, T. Chan, e P. A. Mulawa, 2003: Concentration and chemical composition of PM_{2,5} in Shanghai for a 1-layer period. *Atmos. Environ.*, **37**, 499–510.
- Yokelson, R. J., D. W. T. Griffith, e D. E. Ward, 1996: Open-path fourier-transform infrared studies of large-scale laboratory biomass fires. *J. Geophys. Res.*, **101 (D21)**, 21067–21080.

Zdunkowski, W. G., R. M. Welch, e J. Paegle, 1976: One-dimensional numerical simulation of the effects of air pollution on the planetary boundary layer. *J. Atmos. Sci.*, **33** (n12), 2399–2414.

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](#)