UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

MELISSA SANTI ITIMURA

Condições atmosféricas associadas a concentrações máximas e mínimas de ozônio observadas na Região Metropolitana de São Paulo

v. 1

São Paulo 2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Melissa Santi Itimura

Condições atmosféricas associadas a concentrações máximas e mínimas de ozônio observadas na Região Metropolitana de São Paulo

> Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo como condição parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Meteorologia.

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Dias de Freitas

v. 1

São Paulo 2010

FOLHA DE APROVAÇÃO

Melissa Santi Itimura

Meteorologia

Dissertação apresentada ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre. Área de concentração: Meteorologia.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr		
Instituição:	Assinatura:	
Prof. Dr		
Instituição:	Assinatura:	
Prof. Dr		
Instituição:	Assinatura:	
Prof. Dr		
Instituição:	Assinatura:	
Prof. Dr		
Instituição:	Assinatura:	

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, aos meus padrinhos e aos meus avós pelo eterno amor que tenho por eles e ao Tiago Catalá Godoy pelo carinho e pela paciência que teve durante a elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edmilson Dias de Freitas pela dedicação e orientação durante todo o meu processo de aprendizado dentro do IAG-USP.

A todos os professores e funcionários do departamento de ciências atmosféricas do IAG-USP, em especial à Prof. Dr. Maria de Fátima Andrade, por sua paciência e tranqüilidade, e ao Prof. Dr. Pedro Leite da Silva Dias, pelo entusiasmo e motivação.

Às pessoas do laboratório MASTER, principalmente ao Éder Vendrasco, ao Marcos Longo e ao Bruno Biazeto por ajudarem no desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos Udo Terciano Skielka, Fausto Martins Fontes Del Guercio, Guilherme Dametto, João Ricardo Neves, Thiago Cotting e Aline Tochio Angelo, pela amizade desde o primeiro ano da graduação até o fim do mestrado.

Ao Marcel Ricardo Rocco pela paciência e compreensão durante a fase final deste projeto.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

Ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

"Todas as coisas têm seu tempo..."

Eclesiastes 3: 1

RESUMO

ITIMURA, M. S. Condições atmosféricas associadas a concentrações máximas e mínimas de ozônio observadas na Região Metropolitana de São Paulo. 155 f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Motivado pelo crescente número de estudos que relacionam altas concentrações de poluentes e saúde humana, este trabalho baseou-se na aplicação do modelo SPM-BRAMS para obtenção da concentração dos poluentes monitorados pela CETESB na RMSP e, desta maneira, possibilitar uma análise diagnóstica de padrões de qualidade do ar e sua associação com condições atmosféricas durante eventos notáveis. Para avaliar os resultados das concentrações de CO, NO, NO₂ e O₃ obtidos pelo modelo, foi realizada uma simulação entre os dias 15 e 19 de maio de 2006. Os melhores resultados obtidos foram observados para as concentrações de O₃, com correlação e índice de concordância superiores a 0,6 e RMSE e MAE menores que o desvio padrão dos valores observados. Em seguida, alguns casos foram selecionados para determinar as condições atmosféricas associadas a maiores ou menores concentrações de ozônio. Um dos fatores de maior importância foi a radiação solar disponível para os processos de formação e consumo do O_3 . Nos casos cuja concentração do poluente ultrapassou o padrão da qualidade do ar, a radiação solar na superfície ultrapassou 1000 W·m ², sendo que, em dias de baixa concentração do ozônio, a radiação solar não passou dos 800 W·m⁻². A temperatura também foi identificada como um fator importante, principalmente nos casos em que as concentrações foram elevadas, variando entre 24 e 28 °C. Associado aos altos valores de temperatura, foi observada uma região de convergência de massa durante esses eventos, o que não aconteceu nos casos de baixas concentrações. Em relação ao desempenho do modelo, de um modo geral, nesses casos de alta concentração, os maiores valores de correlação e índice de concordância foram obtidos pelas simulações iniciadas com dois dias de antecedência dos eventos escolhidos. Com relação aos erros médios quadráticos, os menores valores foram obtidos nas simulações iniciadas um ou dois dias antes. Numa tentativa de melhoria do módulo fotoquímico, foi incorporada uma nova rotina dentro do módulo CARMA para o cálculo de taxas de fotólise. Para o O_3 , os picos das taxas de fotólise variaram entre 0,9.10⁻⁵ e 1,0.10⁻⁵ s⁻¹, estando próximos aos valores encontrados na literatura. Em relação ao NO2, os valores obtidos estiveram um pouco distantes. Conseqüentemente, não houve melhora nas concentrações de O₃ calculadas pelo modelo.

Palavras-Chave: Poluição atmosférica, qualidade do ar, SPM-BRAMS.

ABSTRACT

ITIMURA, M. S. Atmospheric conditions associated to maxima and minima ozone concentrations over the Metropolitan Area of São Paulo. 155 f. Master Dissertation – Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences, University of São Paulo, São Paulo, 2010.

Motivated by the increasing number of studies relating high pollutants concentrations and human health, this work was based on the application of the SPM-BRAMS model in order to get the concentration of CETESB's monitored pollutants over the MASP and, in this way, allow a diagnostic analysis of air quality patterns and its relationship with atmospheric conditions during notable events. To evaluate the results for CO, NO, NO₂ and O₃ simulated concentrations an integration was performed between May 15th and 19th, 2006. Among all the simulated concentrations, only ozone had correlation and index of agreement higher than 0.6 and RMSE and MAE errors smaller than the observed standard deviation. Following this, some case studies were selected to determine meteorological conditions favorable to high or low ozone concentrations. A factor of great importance is the solar radiation available for O₃ formation and consumption processes. In the cases that the concentrations exceeded the air quality standard, solar radiation at the surface exceeded 1000 W. m⁻², and during days of low ozone concentration solar radiation was not higher than 800 W.m⁻². Temperature was also identified as an important factor, especially during the cases of high ozone concentrations, varying between 24 and 28 °C. In association with high temperature values, mass convergence areas were observed, which was not observed during low concentration cases. Regarding the performance of the photochemical module, in general, in the cases of high concentration, the highest correlation and index of agreement values were obtained by the simulation started two days before the day of the study. In the case of Root mean squared errors, the lowest values were obtained during the simulations initiated one or two days before. In an attempt to improve the photochemical module, a new routine that calculates the photolysis rates was incorporated into CARMA module. For O₃, the peaks of photolysis rates vary between 0.9×10^{-5} and 1.0×10^{-5} s⁻¹, being close to values mentioned in the literature. For NO₂, the values of the peaks were a little bit away from those reported in the literature. Consequently, an improvement in the ozone simulated concentrations was not accomplished.

Key words: Atmospheric Pollution, air quality, SPM-BRAMS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Relação entre concentração de poluentes e o índice da qualidade do ar. Adaptado
de CETESB (2008)
Figura 1.2 - Índices de qualidade do ar e suas relações com a saúde humana. Fonte: CETESB
(2008)
Figura 1.3 - Classificação geral dos poluentes
Figura 1.4 - Isopletas de ozônio. Fonte: Seinfeld (1986)
Figura 2.1 - Dados climatológicos entre 1961 a 1990 para temperaturas mínimas e máximas
em São Paulo, Brasil. Fonte: site do INMET (www.inmet.gov.br acessado 23/01/2010.)32
Figura 2.2 - Dados climatológicos entre 1961 a 1990 para umidade relativa em São Paulo,
Brasil. Fonte: site do INMET (www.inmet.gov.br acessado 23/01/2010.)
Figura 2.3 - Emissões relativas de poluentes por tipo de fonte. Fonte: CETESB (2008)33
Figura 2.4 - Evolução da distribuição percentual da qualidade do ar em relação ao MP10,
tomando como base as estações de Cambuci, Ibirapuera, Santo Amaro, Santo André-Capuava
e Mauá. Fonte: CETESB (2008)
Figura 2.5 - Evolução da distribuição percentual da qualidade do ar em relação ao total de
partículas em suspensão, tomando como base as estações de: Cerqueira Cesar, Ibirapuera,
Osasco, Santo André e Santo Amaro. Fonte: CETESB (2008)
Figura 2.6 - Evolução da distribuição percentual do CO, tomando como base as estações de:
Pq. D. Pedro II, Moóca, Ibirapuera, São Caetano do Sul, Congonhas, Cerqueira Cesar, Centro,
Santo André - Centro, Santo Amaro, Osasco, Taboão da Serra, Pinheiros, Parelheiros e IPEN-
USP. Fonte: CETESB (2008)
Figura 2.7 – Evolução da distribuição percentual do ozônio, tomando como base as estações
de: Diadema, Ibirapuera e Santo André-Capuava. Fonte: CETESB (2008)
Figura 2.8 - Estações da CETESB na RMSP. Adaptação do site da CETESB
(www.cetesb.sp.gov.br acessado no dia 23/01/2010)
Figura 3.1 - Distribuição do número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar em
relação ao ozônio entre os anos de 2005 e 200840
Figura 5.1 - Imagens no canal do infravermelho dos dias 02 e 03 de dezembro de 2007 para
São Paulo
Figura 5.2 - Imagens no canal do visível dos dias 02 e 03 de dezembro de 2007 para São
Paulo

Figura 5.3 - Simulação da concentração de ozônio (µg·m ⁻³) e do vento (m s ⁻¹) próximo à
superfície para o dia 03 de dezembro de 2007
Figura 5.4 – Radiação de onda curta ($W \cdot m^{-2}$) na superfície no dia 03 de dezembro de 200760
Figura 5.5 – Simulação da concentração de temperatura (°C) próxima à superfície iniciada no
dia 02 de dezembro
Figura 5.6 - Razão de mistura (g·kg ⁻¹) para o dia 03 de dezembro de 200763
Figura 5.7 – Componente vertical do vento entre as 00Z e as 12Z dos dias 02 e 03 de
dezembro de 2007
Figura 5.8 - Séries temporais das simulações iniciadas nos dias 01, 02 e 03 de dezembro de
2007 e a série temporal dos dados observados para o dia 03 de dezembro para a estação
Diadema68
Figura 5.9 - Séries temporais das simulações iniciadas nos dias 01, 02 e 03 de dezembro de
2007 e a série temporal dos dados observados para o dia 03 de dezembro para a estação Nossa
Senhora do Ó
Figura 5.10 - Séries temporais das simulações iniciadas nos dias 01, 02 e 03 de dezembro de
2007 e a série temporal dos dados observados para o dia 03 de dezembro para a estação
Parque Dom Pedro II
Figura 5.11 - Imagens no infravermelho dos dias 17 e 18 de fevereiro de 2005 para São Paulo
Figura 5.12 - Imagens no canal do visível dos dias 17 e 18 de fevereiro de 2005 para São
Paulo72
Figura 5.13 - Simulação da concentração de ozônio (µg·m ⁻³) e do vento (m s ⁻¹) próximo à
superfície entre os dias 17 e 18 de fevereiro de 200573
Figura 5.14 – Simulação da radiação solar (W·m ⁻²) próximo à superfície entre os dias 17 e 18
de fevereiro de 200575
Figura 5.15 – Temperatura (°C) próxima à superfície durante o dia 18 de fevereiro de 2005. 77
Figura 5.16 - Razão de mistura (g·kg ⁻¹) no decorrer do dia 18 de fevereiro de 2005
Figura $5.17 - Perfil da componente vertical do vento (m·s-1) do dia 18 de fevereiro de 2005.81$
Figura 5.18 - Comparação entre as séries simuladas do dia 18 de fevereiro de 2005 iniciadas
no dia 16, 17 e 18 e a série dos dados observados para a Estação de Mauá
Figura 5.19 - Comparação entre as séries simuladas do dia 18 de fevereiro de 2005 iniciadas
no dia 16, 17 e 18 e a série dos dados observados para a Estação Nossa Senhora do Ó83
Figura 5.20 - Comparação entre as séries simuladas do dia 18 de fevereiro de 2005 iniciadas
no dia 16, 17 e 18 e a série dos dados observados para a Estação São Caetano do Sul

Figura 5.21 - Simulação da concentração de ozônio (μ g·m ⁻³) e do vento (m s ⁻¹) próximo à		
superfície no decorrer do dia 16 de janeiro de 2006		
Figura 5.22 - Imagens de satélite no canal do infravermelho entre os dias 16 e 17 de janeiro de		
2006		
Figura 5.23 - Radiação solar (W·m ⁻²) próximo à superfície durante o dia 16 de janeiro de		
2006		
Figura 5.24 – Temperatura em graus Celsius durante o dia 16 de janeiro de 200690		
Figura 5.25 –Perfil da componente vertical do vento $(m \cdot s^{-1})$ entre os dias 15, 16 e 17 de janeiro		
de 2006		
Figura 5.26 – Razão de mistura (g·kg ⁻¹) no decorrer do dia 16 de janeiro de 200693		
Figura 5.27 - Comparação das séries temporais referentes ao dia 16 de janeiro de 2006 para a		
estação Nossa Senhora do Ó. As simulações foram iniciadas nos dias 14, 15 e 1695		
Figura 5.28 - Comparação das séries temporais referentes ao dia 16 de janeiro de 2006 para a		
estação Mauá. As simulações foram iniciadas nos dias 14, 15 e 1696		
Figura 5.29 - Comparação das séries temporais referentes ao dia 16 de janeiro de 2006 para a		
estação Parque Dom Pedro II. As simulações foram iniciadas nos dias 14, 15 e 1696		
Figura 5.30 - Simulação da concentração de ozônio (μ g·m ⁻³) e do vento (m s ⁻¹) próximo à		
superfície do dia 02 de junho de 2008		
Figura 5.31 - Imagens no canal do infravermelho para o dia 02 de junho de 2008101		
Figura 5.32 - Imagens de satélite no canal do visível do dia 02 de junho de 2008 101		
Figura 5.33 - Simulação da radiação solar (W·m ⁻²) para o dia 02 de junho de 2008102		
Figura 5.34 - Simulação da temperatura (°C) do dia 02 de junho de 2008		
Figura 5.35 - Simulação da razão de mistura (g·kg ⁻¹) no decorrer do dia 02 de junho de 2008.		
Figura 5.36 – Componente vertical do vento (m·s ⁻¹) entre 00 e 12Z do dia 02 de junho de		
2008		
Figura 5.37 - Comparação das séries temporais simuladas nos dias 31 de maio, 01 e 02 de		
junho e a série temporal observada referente ao dia 02 de junho para estação Nossa Senhora		
do Ó108		
Figura 5.38 - Comparação das séries temporais simuladas nos dias 31 de maio, 01 e 02 de		
junho e a série temporal observada referente ao dia 02 de junho para estação São Caetano do		
juino e a sorie temporar observada reference do día o2 de juino para estação São Ededano do		
Sul 109		
Sul. 109 Figura 5.39 - Comparação das séries temporais simuladas nos dias 31 de maio, 01 e 02 de		

Figura 5.40 - Imagens de satélite no canal do infravermelho para a América do Sul referente
aos dias 26 e 27 de fevereiro de 2007111
Figura 5.41 - Imagens de satélite no canal do infravermelho do Estado de São Paulo referente
aos dias 26 e 27 de fevereiro de 2007
Figura 5.42 - Imagens de satélite no canal do visível do Estado de São Paulo referente ao dia
27 de fevereiro de 2007
Figura 5.43 - Simulação da concentração de ozônio (µg·m ⁻³) e do vento (m s ⁻¹) próximo à
superfície no dia 27 de fevereiro de 2007, iniciada no dia 26 de fevereiro de 2007
Figura 5.44 - Radiação solar em superfície (W·m ⁻²) no dia 27 de fevereiro de 2007115
Figura 5.45 - Temperatura em graus Celsius na RMSP durante o dia 27 de fevereiro de 2007.
Figura 5.46 - Razão de mistura (g·kg ⁻¹) durante o dia 27 de fevereiro de 2007117
Figura 5.47 - Perfil da componente vertical do vento (m·s ⁻¹) entre as 00Z e 12Z do dia 27 de
fevereiro de 2007
Figura 5.48 - Comparação das séries temporais simuladas iniciadas nos dias 25, 26 e 27 de
fevereiro de 2007 e a série temporal observada do ozônio para estação Nossa Senhora do Ó.
Figura 5.49 - Comparação das séries temporais simuladas iniciadas nos dias 25, 26 e 27 de
fevereiro de 2007 e a série temporal observada do ozônio para estação Mauá121
Figura 5.50 - Comparação das séries temporais simuladas iniciadas nos dias 25, 26 e 27 de
fevereiro de 2007 e a série temporal observada do ozônio para estação Parque Dom Pedro II.
Figura 5.51 - Imagens de satélite no canal do infravermelho para o Estado de São Paulo
referente ao dia 29 de janeiro de 2008
Figura 5.52 - Imagens de satélite no canal do visível para o Estado de São Paulo referente ao
dia 29 de janeiro de 2008
Figura 5.53 - Simulação da concentração de ozônio (μ g·m ⁻³) e do vento (m s ⁻¹) próximo à
superfície durante o dia 29 de janeiro de 2008
Figura 5.54 - Radiação solar ($W \cdot m^{-2}$) e vento (m s ⁻¹) próximo à superfície durante o dia 29 de
janeiro de 2008
Figura 5.55 - Temperatura (°C) e vento (m s ⁻¹) próximo à superfície durante o dia 29 de
janeiro de 2008
Figura 5.56 - Razão de mistura (g·kg ⁻¹) e vento (m s ⁻¹) próximo à superfície durante o dia 29
de janeiro de 2008

Figura 5.57 - Perfil da componente vertical do vento(m·s ⁻¹) entre as 00Z e 12Z do dia 29 de
janeiro de 2008
Figura 5.58 - Comparação entre as séries temporais simuladas iniciadas nos dias 27, 28 e 29
de janeiro de 2008 e a série temporal observada para estação Nossa Senhora do Ó
Figura 5.59 - Comparação entre as séries temporais simuladas iniciadas nos dias 27, 28 e 29
de janeiro de 2008 e a série temporal observada para estação São Caetano do Sul
Figura 5.60 - Comparação entre as séries temporais simuladas iniciadas nos dias 27, 28 e 29
de janeiro de 2008 e a série temporal observada para estação Parque Dom Pedro II132
Figura 5.61 - Séries temporais das taxas de fotólise do NO_2 (s ⁻¹) para os casos dos dias: (a)
18/02/2005, (b) 16/01/2006 e (c) 03/12/2007
Figura 5.62 - Séries temporais das taxas de fotólise do O_3 (s ⁻¹) para os casos dos dias: (a)
18/02/2005, (b) 16/01/2006 e (c) 03/12/2007
Figura 5.63 - Série temporal da taxa de fotólise do O_3 (s ⁻¹) calculados a partir das medidas de
fluxo actínico para o episódio de 30 de julho a 02 de agosto de 2000. A linha preta representa
os dados medidos em UC-Davis e a linha vermelha representa os dados medidos em Sunol,
CA. Fonte: Stockwell & Goliff (2004)
Figura 5.64 - Série temporal da taxa de fotólise do NO_2 (s ⁻¹) calculados a partir das medidas
de fluxo actínico para o episódio de 30 de julho a 02 de agosto de 2000. A linha preta
representa os dados medidos em UC-Davis e a linha vermelha representa os dados medidos
em Sunol, CA. Fonte: Stockwell & Goliff (2004)
Figura 5.65 - Comparação entre as concentrações (µg.m ⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e
simuladas (linha vermelha) para a estação de Mauá com a nova implementação no CARMA
para o dia 18/02/2005
Figura 5.66 - Comparação entre as concentrações (µg.m ⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e
simuladas (linha vermelha) para a estação de Nossa Senhora do Ó com a nova implementação
no CARMA para o dia 18/02/2005
Figura 5.67 - Comparação entre as concentrações (µg.m ⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e
simuladas (linha vermelha) para a estação de São Caetano do Sul com a nova implementação
no CARMA para o dia 18/02/2005
Figura 5.68 – Comparação entre as concentrações (µg.m ⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e
simuladas (linha vermelha) para a estação de Mauá com a nova implementação no CARMA
para o dia 16/01/2006

Figura 5.69 – Comparação entre as concentrações (µg.m ⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e	Э
simuladas (linha vermelha) para a estação de Nossa Senhora do Ó com a nova implementaçã	ão
no CARMA para o dia 16/01/200614	40
Figura 5.70 – Comparação entre as concentrações (µg.m ⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e	e
simuladas (linha vermelha) para a estação de Parque Dom Pedro II com a nova	
implementação no CARMA para o dia 16/01/200614	41
Figura 5.71 – Comparação entre as concentrações (µg.m ⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e	e
simuladas (linha vermelha) para a estação Diadema com a nova implementação no CARMA	L
para o dia 03/12/200714	41
Figura 5.72 – Comparação entre as concentrações (µg.m ⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e	e
simuladas (linha vermelha) para a estação Nossa Senhora do Ó com a nova implementação r	no
CARMA para o dia 03/12/200714	42
Figura 5.73 – Comparação entre as concentrações (µg.m ⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e	e
simuladas (linha vermelho) para a estação Parque Dom Pedro II com a nova implementação	
no CARMA para o dia 03/12/200714	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera. Adaptado
de CETESB (2008)
Tabela 2.1 - Localizações das estações analisadas. 36
Tabela 2.2 - Classificação das estações em termos de uso do solo e população exposta. Fonte:
CETESB (2003), CETESB (2004) e CETESB (2007)
Tabela 2.3 - Classificação das estações em termos de representatividade das estações. Fontes:
CETESB (2003), CETESB (2004) e CETESB (2007)
Tabela 2.4 - Classificação das estações Ibirapuera, Moóca e São Caetano do Sul de acordo
com CETESB (2003), CETESB (2004) e CETESB (2007)
Tabela 3.1 - Concentração máxima de ozônio (µg·m ⁻³) para cada ano entre 2005 e 200840
Tabela 4.1: Reações utilizadas no SPM-BRAMS
Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados para o obtenção dos rendimentos quânticos para produção
de O(1D) a partir da fotólise do O ₃ . Fonte: DeMore et al. (1997)53
Tabela 5.1 - Análise estatística dos poluentes (a) CO, (b) NO, (c) NO ₂ e (d) O ₃ contendo:
média, desvio padrão, erro médio (ME), erro médio quadrático (MSE), raiz do erro médio
quadrático (RMSE), correlação, índice de concordância (d) e erro médio absoluto (MAE). Os
valores em parênteses ao lado dos nomes das estações são os números de dados observados
para cada poluente em determinada estação. As unidades da média, do desvio padrão e dos
erros para o CO são em ppm. Para o NO, o NO ₂ e o O ₃ são em μ g·m ⁻³ 55
Tabela 5.2 - Valores máximos das concentrações de ozônio para as estações de Diadema,
Nossa Senhora do Ó e Parque Dom Pedro II para as simulações iniciadas nos dias 01/12/2007,
02/12/2007 e 03/12/2007 e para os dados observados
Tabela 5.3 - Análise estatística das simulações iniciadas em 01, 02 e 03 de dezembro de 2007
para as estações da Nossa Senhora do Ó, Diadema, Pq. D. Pedro II. As unidades das médias e
dos desvios padrões estão em $\mu g \cdot m^{-3}$
Tabela 5.4 - Concentrações máximas das simulações iniciadas nos dias 16, 17 e 18 de
fevereiro de 2005 e a concentração máxima observada para as estações Mauá, Nossa Senhora
do Ó e São Caetano do Sul

Tabela 5.5 - Análise estatística das simulações iniciadas no dia 16, 17 e 18 para o dia 18	3 de
fevereiro de 2005 para as estações de Mauá, Nossa Senhora do Ó e São Caetano do Sul	. As
unidades das médias e dos desvios padrões estão em µg·m ⁻³	85
Tabela 5.6 - Concentração máxima das concentrações de ozônio obtidas pelas simulaçõ	es
iniciadas nos dias 14, 15 e 16 de janeiro de 2006 e o valor máximo da concentração de o	ozônio
medida nas estações de Mauá, Nossa Senhora do Ó e Parque Dom Pedro II	97
Tabela 5.7 - Análise estatística das simulações iniciadas nos dias 14, 15 e 16 de janeiro	de
2006. A unidade das médias e dos desvios padrões é de μg·m ⁻³	97
Tabela 5.8 - Análise estatística das simulações iniciadas nos dias 31 de maio, 01 e 02 de	e junho
de 2008.	110
Tabela 5.9 - Análise estatística das séries temporais simuladas e a série temporal observ	'ada.
	122
Tabela 5.10 - Análise estatística das séries temporais simuladas iniciadas nos dias 27, 2	8 e 29
de janeiro de 2008.	133
Tabela 5.11 - Análise estatística das simulações dos dias 18/02/2005, 16/01/2006 e	
03/12/2007 realizadas com a nova sub-rotina no CARMA	143

LISTA DE ABREVIATURAS

ATMET	Atmospheric, Meteorological and Enviromental Technologies
BRAMS	Brazilian Regional Atmospheric Modeling System
CARMA	Community Aerosol & Radiation Model for Atmospheres
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CIT	Caltech Institute of Technology
СО	Monóxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
DIAD	Diadema
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
HO_2	Radical Hidroperoxil
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
	Renováveis
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LEAF	Land Ecosystem and Feedback model
MP	Material Particulado
NASA	National Atmospheric and Space Administration
NSDO	Nossa Senhora do Ó
NO	Óxido de Nitrogênio
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
N_2	Nitrogênio
O_2	Oxigênio
O ₃	Ozônio
ОН	Radical Hidroxila
PINH	Pinheiros
PNQA	Padrão Nacional da Qualidade do Ar
PQDP	Parque Dom Pedro II
RAMS	Regional Atmospheric Modeling System
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SACA	São Caetano do Sul
SAPRC	Statewide Air Pollution Research Center

SO_2	Dióxido de Enxofre
SPM	Simple Photochemical Module
TEB	Town Energy Budget
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul

SUMÁRIO

R	ESUN	10	vii
A	BSTR	ACT	viii
L	ISTA	DE FIGURAS	ix
L	ISTA	DE TABELAS	XV
L	ISTA	DE ABREVIATURAS	xvii
S	UMÁI	RIO	xix
1	Int	rodução	21
	1.1	Padrões de Qualidade do Ar	23
	1.2	Poluentes Monitorados pela CETESB: Caracterização e Fontes	24
	1.3	Ozônio e os Processos de sua Formação	26
	1.4	Taxas de Fotólise	28
	1.5	Modelos de Qualidade do Ar	29
	1.6	Objetivos	30
2	Re	gião de Estudo: RMSP	31
	2.1	Aspectos climáticos da região	31
	2.2	Qualidade do ar na RMSP	33
	2.3	Caracterização das Estações Analisadas da CETESB	35
3	Da	dos e Métodos	
	3.1	Identificação das Ultrapassagens do Padrão de Qualidade do Ar	39
	3.2	Identificação dos casos de mínima concentração diurna de ozônio	42
	3.3	Métodos Estatísticos para Avaliação da Acurácia do Modelo	43
4	De	scrição do modelo	45
	4.1	Esquema Numérico e as Equações Primitivas	45
	4.2	As parametrizações do BRAMS	46
	4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.3	 Convecção	46 47 47 47 47 47 48 50 51
5	Re	sultados	54
	5.1	Avaliação das simulações do módulo fotoquímico do BRAMS	54

5.2 Es	tudos de caso – Concentrações máximas de ozônio	56				
5.2.1	Estudo de caso – 03 de dezembro de 2007					
5.2.2	Estudo de Caso - 18 de fevereiro de 2005	71				
5.2.3	Estudo de Caso – 16 de janeiro de 2006					
5.3 Es	tudos de Caso - Concentrações Mínimas de Ozônio	98				
5.3.1	Estudo de Caso – 02 de junho de 2008					
5.3.2	Estudo de Caso – 27 de fevereiro de 2007					
5.3.3	Estudo de Caso – 29 de janeiro de 2008					
5.4 Ta	axas de fotólise do O ₃ e do NO ₂					
5.4.1	Casos de alta concentração de ozônio					
6 Conclu	Conclusões					
6.1 Su	gestões para trabalhos futuros	146				
7 Referê	èncias Bibliográficas	148				

1 INTRODUÇÃO

A relação entre ocorrência de casos extremos de poluição e danos à população e ao meio ambiente vem chamando a atenção de pesquisadores e estudiosos nos últimos anos. No entanto, o primeiro caso documentado que relaciona a causalidade entre poluentes atmosféricos e danos à saúde humana data de 1930. Este ocorreu em Vale de Meuse, Bélgica, com mais de 60 mortes devido o aumento de doenças respiratórias e complicações cardiovasculares (FIRKET, 1931). Porém, o episódio mais dramático foi o ocorrido em 1952 em Londres, Inglaterra. O número de mortos acima do normal passou de 4000 num período de 6 dias. Há o relato do inverno de 1958-59, quando diversos dias com poluição elevada coincidiram com um aumento no número de mortes. Durante o período foi encontrada uma associação positiva e significativa entre a concentração de partículas em suspensão e o número diário de mortes e uma correlação um pouco menor, porém ainda significativa, entre a quantidade de dióxido de enxofre e mortalidade (MARTIN & BRADLEY, 1960, e DUCHIADE, 1992).

Nas últimas três décadas, os estudos relacionados à associação entre poluição e saúde vêm crescendo no Brasil. Merece destaque o trabalho pioneiro do Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da USP (LPAE/FMUSP) que estudou as consequências da introdução do álcool como combustível na época do programa Pró-álcool. Foram analisadas as conseqüências da intoxicação de ratos por evaporação de óleo diesel, gasolina e álcool, sendo que este último foi o menos nocivo (SALDIVA et al., 1985; ANDRADE, 2006).

Outro estudo clássico realizado pelo LPAE/FMUSP foi realizado no começo da década de 90. Neste estudo, um grupo de animais de laboratório foi colocado na Igreja do Largo do Paissandú, região central de São Paulo, e outro grupo numa área limpa, na região de Atibaia. Os animais expostos à poluição na cidade apresentaram bronquite e inflamação numa quantidade e intensidade muito maior que o grupo de Atibaia, apresentando um quadro pior de efeitos colaterais como asma e um maior índice de tumores (BÖHN et al., 1983; SALDIVA et al., 1985; MASSAD et al., 1985; ANDRADE, 2006).

Outros estudos mais recentes também discutem a relação entre poluentes e doenças respiratórias e cardiovasculares. Em Saldiva et al. (1994), foi relatada a associação entre a concentração de NOx e a mortalidade infantil por doenças respiratórias, que é a segunda causa mais freqüente de morte em crianças com menos de 5 anos (superada somente por causas neonatais). A relação entre poluentes e taxa de mortalidade também foi descrita em Saldiva et

al. (1995), porém, com foco na população idosa.

Em relação a doenças cardiovasculares, o estudo realizado por Lin et al. (2003) mostrou que há uma associação positiva da poluição com os aumentos do número total diário de entradas em pronto-socorros devido às doenças cardiovasculares como angina e infarto do miocárdio.

Apesar dos trabalhos citados até o presente momento tratarem dos poluentes de um modo geral, há uma grande preocupação com ozônio, devido aos freqüentes casos de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar em regiões urbanas e em especial para a Região Metropolitana de São Paulo. Um exemplo foi o estudo de Burnett et al. (1994) que relaciona os níveis de ozônio com as entradas em hospitais devido a problemas respiratórios. Foi verificado que essa relação é mais significativa do que a associação entre as entradas em hospitais e os níveis de sulfatos.

Outro estudo relacionando ozônio e problemas respiratórios, como a asma, foi realizado por Weisel et al. (1995). Nesse estudo, foi verificada a relação entre a temperatura e a admissão no setor de emergência de New Jersey devido à asma em ambientes ricos em ozônio entre 10h e 15h no verão entre os anos de 1986 e 1990. A entrada diária no setor de emergência aumentou cerca de 26% para dias em que o nível das concentrações de ozônio ultrapassou 0.06 ppm, quando comparado ao número de entrada em dias com níveis do poluente inferiores a este valor.

Este tipo de estudo com foco na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está crescendo nos últimos anos. Freitas et al. (2004) mostrou que existe uma associação de curto prazo entre a admissão nos prontos atendimentos de crianças e adolescentes menores de 15 anos e a concentração de ozônio, entre outros poluentes. Somente no caso de óbito de idosos, o ozônio não tem grande representatividade, porém, Martins et al. (2002) afirmam que o aumento deste poluente provoca aumento nos casos de pneumonia e gripe nos mesmos.

No entanto, os efeitos do ozônio não são danosos somente à saúde humana. Segundo Ghini (2005), as plantas podem apresentar sintomas resultantes de exposições agudas ou crônicas ao poluente. O estudo realizado por Sanders et al. (1992) mostrou que feijoeiros expostos durante 60 dias ao ozônio apresentaram sintomas típicos de estresse crônico, como pequenas manchas de coloração bronze, acompanhadas de senescência prematura das folhas. Ghini (2005) explica também que a exposição ao ozônio resulta num decréscimo da incidência de doenças causadas por parasitas obrigatórios, mas há o aumento dos problemas ocasionados por parasitas facultativos, que preferem plantas debilitadas.

1.1 Padrões de Qualidade do Ar

Apesar das altas concentrações afetarem inclusive o meio ambiente, os índices criados que descrevem a qualidade do ar tem como objetivo indicar a interação entre a concentração dos poluentes e a saúde humana. Esses índices são calculados a partir dos padrões de qualidade do ar.

Os padrões nacionais de qualidade do ar (PNQA) foram estabelecidos pelo IBAMA através da Portaria Normativa N°348 de 14 de março de 1990, sendo submetidos ao CONAMA em 28 de junho de 1990 e transformados na Resolução CONAMA n°03/90 ampliando o número de parâmetros anteriormente regulamentados através da Portaria GM N°0231 de 24 de abril de 1976.

Os PNQA podem ser divididos em primários ou secundários. O padrão primário é definido como limite máximo tolerável pelos seres humanos. Se as concentrações dos poluentes ultrapassarem este padrão podem causar danos à saúde humana. O padrão secundário estabelece o limite em que as concentrações possam provocar o mínimo dano possível. Pode ser entendido como o nível desejável para as concentrações dos poluentes (CETESB, 2008).

O índice da qualidade do ar foi desenvolvido para simplificar o processo de divulgação da qualidade do mesmo. O índice é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão são os padrões de qualidade do ar (CETESB, 2008). Para cada poluente é calculado um índice como pode ser observado na Figura 1.1.



Figura 1.1 - Relação entre concentração de poluentes e o índice da qualidade do ar. Adaptado de CETESB (2008).



Figura 1.1 - Continuação

A qualidade do ar das estações é determinada pelo índice mais elevado dos poluentes medidos. Sendo assim, se um dos poluentes de uma determinada estação possui índice acima de 300 (Figura 1.1), mesmo que os demais poluentes apresentem índices mais baixos, a qualidade do ar dessa estação é considerada "Péssima". A relação entre os índices e a sua relação com a saúde está representada na Figura 1.2, retirada do relatório da CETESB para o ano de 2007 (CESTESB, 2008). Cores foram atribuídas para representarem esses índices.

Qualidade	Índice	MP ₁₀ (μg/m³)	Ο ₃ (µg/m³)	CO (ppm)	NO ₂ (µg/m³)	SO ₂ (μg/m³)	Significado
Boa	0-50	0-50	0-80	0 - 4,5	0-100	0-80	Praticamente não há riscos à saúde.
Regular	51-100	>50-150	>80-160 >4,5 - 9 >100 - 320 >80- 365 respiratórias e cardíacas), podem apresentar sintomas como tosse se cansaço. A população, em geral, não é afetada.		Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas), podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população, em geral, não é afetada.		
Inadequada	101-199	>150 e <250	>160 e <200	>9 e <15	>320 e <1130	>365 e <800	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas), podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
Má	200-299	≥250 e <420	≥200 e <800	200 e <800 ≥15 e <30 ≥1130 e <800 ≥2060 ×1000 e <1000 ×1000 e <1000 ×1000 e <1000 ×1000 e <1000 e <10		Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda apresentar falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com problemas cardiovasculares)	
Péssima	≥300	≥420	≥800	≥30	≥2260	≥1600	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

Figura 1.2 - Índices de qualidade do ar e suas relações com a saúde humana. Fonte: CETESB (2008).

1.2 Poluentes Monitorados pela CETESB: Caracterização e Fontes

Os índices e os padrões de qualidade do ar variam para cada poluente e a CETESB

monitora cinco: MP_{10} , O_3 , CO, NO_2 e SO_2 . Antes de descrever os poluentes monitorados pela CETESB, é importante ressaltar algumas definições.

Poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e que torne ou possa tomar o ar:

- Impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
- Inconveniente ao bem estar público;
- Danoso aos materiais, à fauna e à flora;
- Prejudicial à segurança, ao uso e ao gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

A classificação dos poluentes é feita de acordo com: a origem, o estado físico e a composição química (Figura 1.3). Em relação à origem, os poluentes podem ser primários ou secundários. Os poluentes primários são aqueles emitidos diretamente para a atmosfera. Os secundários são formados a partir da reação de dois ou mais poluentes primários ou constituintes normais da atmosfera. Um exemplo de poluentes secundário é o ozônio, cuja formação será discutida adiante.



Figura 1.3 - Classificação geral dos poluentes

Cada poluente possui características distintas afetando o meio ambiente de maneiras diferentes. Dos poluentes aqui citados, somente o material particulado pode ser encontrado no estado sólido ou líquido, já que os demais (CO, SO₂, NOx e O₃) são gases. Outra característica é que somente o ozônio é um poluente secundário, produzido a partir dos óxidos de nitrogênios e dos compostos orgânicos voláteis. A Tabela 1.1 mostra o resumo dos principais poluentes monitorados pela CETESB.

POLUENTE	CARACTERÍSTICA	FONTES PRINCIPAIS	EFEITOS GERAIS AO MEIO AMBIENTE
Partículas Inaláveis (MP ₁₀) e Fumaça	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensos no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 10 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos automotores), aerossol secundário (formados na atmosfera).	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Gás incolor, com forte odor, semelhando ao gás produzido na queima de fósforos. Pode ser transformado a SO ₃ , que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H_2SO_4 . É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.	Processos que utilizam a queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa e papel, fertilizantes.	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheita.
Monóxido de Carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e	Combustão incompleta em veículos automotores	
Ozônio (O ₃)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Não é emitido diretamente para a atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas e plantas ornamentais.
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos (o qual contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.

Tabela 1.1 - Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera. Adaptado de CETESB (2008).

1.3 Ozônio e os Processos de sua Formação

Dentre os poluentes discutidos, o ozônio tem foco especial nesta dissertação, como citado anteriormente, devido às constantes ultrapassagens do seu padrão de qualidade do ar. Na troposfera, o ozônio é considerado um poluente e pode induzir a irritação do trato respiratório e dos olhos sob concentrações acima de 200 ppb (COLBEK & MACKENZIE, 1994). A sua produção deve-se às reações que envolvem compostos químicos presentes na atmosfera. O transporte de ozônio da estratosfera também pode ser considerado uma "fonte"

deste poluente em baixos níveis.

Dentro da troposfera, uma série de reações ocorre a partir da fotólise do ozônio, resultando na formação do radical¹ hidroxila (OH.):

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$$
 Reação 1.1

$$O(^{1}D) + M \rightarrow O + M$$
 Reação 1.2

$$O(^{1}D) + H_{2}O \rightarrow 2OH$$
 Reação 1.3

A reação 1.2, entretanto, forma um ciclo em que o produto é nulo, pois o átomo de oxigênio formado, na presença de um terceiro corpo M (predominantemente N_2), rapidamente combina-se com uma molécula de O_2 , recuperando o O_3 . O radical OH, por sua vez, sofre reação com o CO ou com os compostos orgânicos voláteis (RH). As reações de Reação 1.4 a Reação 1.7 representam o ciclo iniciado pela reação do radical OH com o CO.

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$$
 Reação 1.4

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$
 Reação 1.5

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$
 Reação 1.6

$$NO_2 + hv(\lambda < 424nm) \rightarrow NO + O$$
 Reação 1.7*

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$
 Reação 1.7**

As reações 1.7* e 1.7** podem ser compactadas, tal que:

$$NO_2 + hv + O_2 \rightarrow NO + O_3$$
 Reação 1.8

Uma vez formado, além da fotólise descrita pela reação 1.1, comum na estratosfera, o O_3 pode reagir com o NO para regenerar o N O_2 , tal que

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
 Reação 1.9

A reação dos compostos orgânicos voláteis com o radical OH formado na reação 1.4 produz radicais peróxi orgânicos (RO₂) e radicais hidroperoxila (HO₂). O RO₂ reagirá com o NO, produzindo RO e NO₂, que por sua vez, sofre fotólise e produz o O₃ e o NO, completando dessa maneira o ciclo do ozônio. O radical RO tem vários destinos podendo reagir com o O₂, ser decomposto termicamente, entre outros (JACOB, 1999).

O radical hidroxila é uma espécie chave para o entendimento da química da formação do ozônio troposférico. Existe uma competição entre os compostos orgânicos voláteis (também representado por COV) e o NOx pelo radical hidroxila. Para altas razões de COV / NOx o radical hidroxila reagirá principalmente com os COV (regime limitado por

¹ Segundo Halliwell & Gutteridge (1999), radical é uma espécie com um elétron desemparelhado na camada de valência. Sendo assim, é energeticamente instável e altamente reativo.

NOx), para baixas razões a reação com o NOx pode ser predominante (regime limitado por COV) (SEINFELD, 1986; JACOB, 1999).

Os radicais livres são responsáveis por uma grande parcela da oxidação do NO a NO₂ e, por consequência, pelo aumento da eficiência do processo de formação do ozônio. Dessa forma, uma redução nas emissões de NOx nem sempre resulta em uma significativa diminuição das concentrações de ozônio (PONT & FONTAN, 2001; CARVALHO 2006), mas a diminuição das emissões de COV produz efetivamente uma menor formação deste poluente (BRÖNNIMANN & NEU, 1997).

A Figura 1.4 ilustra as isopletas de ozônio, ou seja, apresenta as concentrações de ozônio em função das concentrações de NOx e dos COV. A linha mais forte separa os regimes limitados pelos COV (acima) e NOx (abaixo).



Figura 1.4 - Isopletas de ozônio. Fonte: Seinfeld (1986).

1.4 Taxas de Fotólise

As Reação 1.1 e Reação 1.7 descrevem a fotólise, ou fotodissociação, do O_3 e do NO_2 , respectivamente. A fotólise é um processo fotoquímico no qual, a partir da interação com a luz solar, há uma quebra na molécula excitada produzindo outro elemento químico.

A taxa de fotólise descreve a conversão de energia radiativa solar em energia química para começar a decomposição (HASS & RUGGABER, 1995) e é descrita da seguinte maneira:

$$J = \int F(\tau, \lambda) \sigma(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda$$
 Equação 1.1

Em que J é a taxa de fotólise que é obtida através da integral do produto do fluxo actínico (F), seção de absorção (σ) e do rendimento quântico (Φ) sobre um domínio de

comprimentos de onda.

O fluxo actínico é definido como o fluxo radiativo incidente numa unidade de área esférica, caracterizando, dessa maneira, a energia radiativa disponível na atmosfera num certo ponto de interesse (COTTE et al., 1997), onde está a molécula que sofrerá fotólise. Esta quantidade depende de muitos fatores, incluindo localização geográfica, tempo, estação do ano, presença ou ausência de nuvens e quantidade de elementos, como partículas, presentes que possuem a capacidade de espalhar a luz que atravessa a atmosfera (FINLAYSON-PITTS & PITTS Jr., 1999). No entanto, a definição aqui apresentada pode gerar confusão com relação à definição de irradiância. Enquanto a irradiância descreve o fluxo de energia radiativa através da atmosfera, o fluxo actínico está relacionado com a probabilidade de encontro entre um fóton e uma molécula (MADRONICH, 1987b).

A seção de absorção (cm²moléculas⁻¹) é a habilidade que uma molécula possui de absorver a energia luminosa que incide sobre a mesma. É uma propriedade fundamental da molécula, sendo obtida através de experimentos de laboratório.

Quando uma molécula absorve um fóton, esta fica num estado excitado e, a partir desse estado, alguns processos fotoquímicos podem ocorrer. A probabilidade de ocorrência de qualquer um desses processos é chamada de rendimento quântico (BRASSEUR et al., 1999). No caso da fotólise, o rendimento quântico é a probabilidade que uma molécula tem de ser destruída fotoquimicamente pela absorção de radiação incidente, dada pela razão entre a quantidade de reagente consumido, ou produto formado, pela quantidade de fótons absorvidos. Por definição, a soma dos rendimentos quânticos para todas as possibilidades de ocorrência dos processos é igual a 1.

Assim como a seção de absorção, o rendimento quântico também é obtido através de experimentos em laboratório.

1.5 Modelos de Qualidade do Ar

Os modelos numéricos atmosféricos, de um modo geral, podem ser entendidos como descrições matemáticas dos processos físicos que ocorrem na atmosfera. Como ferramenta diagnóstica, um modelo numérico auxilia na interpretação dos campos meteorológicos observados e na identificação de variáveis e processos chaves. No caso de uma ferramenta prognóstica, o modelo fornece o estado futuro do sistema terrestre (BRAUSSER et al., 1999).

Historicamente, os modelos meteorológicos têm sido usados para simular o tempo, clima e mudanças climáticas, e os modelos fotoquímicos para estudar os processos de emissão, transformação química e remoção de poluentes atmosféricos. Só recentemente esses dois tipos de modelos têm sido acoplados para abordagens conjuntas (tratamento "online") (ANDRADE, 2006). Um modelo de qualidade do ar é dito "online" (ou "inline") quando os processos químicos e meteorológicos são resolvidos "simultaneamente", enquanto que os modelos "offline" têm seus processos químicos resolvidos separadamente dos processos meteorológicos, sendo que estes são resolvidos previamente por outros modelos ou utilizam dados meteorológicos observados para o transporte de espécies químicas (MAZZOLI et al., 2008).

1.6 Objetivos

De acordo com o exposto, o objetivo geral deste trabalho foi investigar como se apresentam as concentrações de ozônio simuladas pelo modelo de mesoescala SPM-BRAMS, sob diferentes condições atmosféricas em ambiente urbano. Como objetivos secundários buscou-se:

- Comparar e avaliar simulações realizadas pelo modelo SPM-BRAMS através da utilização de medidas realizadas durante experimentos de campo do Projeto de Políticas Públicas "Modelos de Qualidade do Ar Fotoquímicos: Implementação para Simulação e Avaliação das Concentrações de Ozônio Troposférico em Regiões Urbanas" (Processo 03/06414-0);
- Realizar estudos de caso que permitissem examinar a importância de distintas condições atmosféricas sobre os processos de formação e consumo do ozônio;
- Avaliar o impacto da condição inicial utilizada no modelo sobre a simulação das concentrações de ozônio troposférico;
- Aprimorar os cálculos das taxas de fotólise utilizadas pelo módulo simplificado nos processos de produção e consumo do ozônio troposférico.

2 REGIÃO DE ESTUDO: RMSP

Este estudo teve como alvo a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Centrada em 23°33'S e 46°39'W, a RMSP é constituída de 38 municípios mais a Capital do Estado, distribuídos numa área de 8051 km². Em seu aspecto demográfico, a Região encontra-se sobre a Bacia Sedimentar de São Paulo, tendo como vale principal o do Rio Tietê, orientado no sentido leste-oeste. A RMSP está a uma altitude média de 720 metros, a 45 km do Oceano Atlântico e é circundada pela Serra da Cantareira ao norte e pela Serra do Mar ao leste e ao sul. É uma das maiores regiões urbanizadas do mundo com mais de 19 milhões de habitantes e uma das mais industrializadas, sendo a primeira da América do Sul (SÁNCHEZ-CCOYLLO & ANDRADE, 2002; FREITAS et. al, 2005; CETESB, 2006). No entanto, a distribuição da atividade econômica não é uniforme, abrigando desde municípios cuja atividade é bastante complexa, como o grande ABC, Osasco e a própria capital, até áreas de reserva ambientais. Isto resulta em localidades dentro da Região com altas concentrações de poluentes e outras que podem apresentar baixas concentrações.

Outra característica da RMSP é que esta é ponto de convergência de 10 grandes rodovias (Raposo Tavares, Presidente Castello Branco, Anhanguera, Bandeirantes, Fernão Dias, Presidente Dutra, Airton Sena, Anchieta, Imigrantes e Régis Bittencourt). Sendo assim, além do tráfego local que contribui com os casos de poluição, também existe a contribuição do tráfego de passagem, agravando ainda mais as condições da qualidade do ar na região.

2.1 Aspectos climáticos da região

Assim como todo o Estado de São Paulo, a RMSP possui duas estações distintas: chuvosa, que compreende o período de outubro a abril, e a seca, entre maio a setembro. Essas duas estações podem ser visualizadas nas figuras 2.1 e 2.2, onde os menores valores de umidade relativa e temperaturas mais baixas correspondem à estação seca. A estação chuvosa é fortemente influenciada pelo aquecimento continental que, associado à convecção tropical, sistemas frontais e áreas de instabilidade favorecem a ocorrência de chuvas abundantes. Portanto, a dispersão dos poluentes durante este período é bastante favorável na Região. A situação oposta para a dispersão dos poluentes ocorre na estação seca, já que esta é caracterizada pela passagem dos anticiclones (sistemas de alta pressão). Os sistemas frontais atuam de maneira rápida, provocando, assim, pouca precipitação. Existem dois tipos de anticiclones que atuam neste período: os polares, que podem ser continentais ou marítimos, e os subtropicais marítimos. Quando estes últimos estão atuando sobre a região e uma frente fria se encontra no sul do estado, há uma diminuição da velocidade do vento (normalmente inferior a 1,5 m·s⁻¹), muitas horas de calmaria (intensidade do vento em superfície inferior a 0,5 m·s⁻¹), céu claro, grande estabilidade atmosférica e a formação de inversão térmica próxima à superfície. Essas condições meteorológicas são desfavoráveis à dispersão dos poluentes emitidos para a atmosfera na RMSP. A dispersão ocorre somente quando há a entrada de uma nova massa de ar associada a um sistema frontal, provocando instabilidade na região (CETESB, 2006).



Figura 2.1 - Dados climatológicos entre 1961 a 1990 para temperaturas mínimas e máximas em São Paulo, Brasil. Fonte: site do INMET (www.inmet.gov.br acessado 23/01/2010.)



Figura 2.2 - Dados climatológicos entre 1961 a 1990 para umidade relativa em São Paulo, Brasil. Fonte: site do INMET (www.inmet.gov.br acessado 23/01/2010.)

2.2 Qualidade do ar na RMSP

Atualmente, a RMSP possui cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e uma frota registrada de aproximadamente 8,4 milhões de veículos, sendo esta composta por 7 milhões de veículos do ciclo Otto, 460 mil veículos a diesel e 1020 mil motos. A Figura 2.3 representa as emissões relativas dos poluentes de acordo com as principais fontes urbanas. Segundo o relatório da CETESB (CETESB, 2008), essas fontes de poluição são responsáveis pelas emissões dos seguintes poluentes: 1,5 milhões de t/ano de monóxido de carbono, 365 mil t/ano de hidrocarbonetos, 339 mil t/ano de óxidos de nitrogênio, 29,5 mil t/ano de material particulado total e 8,2 mil t/ano de óxidos de enxofre. Em relação a essas emissões, os veículos são responsáveis por 97% das emissões de CO, 97% de hidrocarbonetos, 96% de NOx (NO + NO₂), 40% de material particulado e 32% de SO₂, valores que podem ser visualizados na Figura 2.3. Dois pontos importantes a serem destacados são: o Brasil possui uma frota veicular que utiliza o etanol em larga escala e a frota da RMSP é antiga, sendo que 49,5% desta são anterior a 1997 (CETESB, 2008).



Figura 2.3 - Emissões relativas de poluentes por tipo de fonte. Fonte: CETESB (2008).

Dos poluentes citados acima, a qualidade do ar na RMSP ultrapassou o padrão (PQA – Padrão da Qualidade do Ar) nos últimos anos devido às altas concentrações de material particulado (figuras 2.4 e 2.5) e de monóxido de carbono (Figura 2.6), sendo que as maiores porcentagens de ultrapassagem estão relacionadas ao primeiro poluente.

Nos anos de 2006 e 2007, a qualidade do ar chegou ao índice referente à inadequada para o material particulado, com um percentual anual de 0,05%. O percentual de "Regular" subiu desde 2004, chegando a 23% em 2007. No caso do monóxido de carbono, o percentual da qualidade "Boa" é superior a 94%, no entanto, o percentual da qualidade "Regular" vem crescendo, aumentando de 4,31% em 2003 para 5,17% em 2007.

Apesar de não haver ultrapassagens do padrão da qualidade do ar em relação às

concentrações de NOx, as concentrações de ozônio são elevadas na região, como podemos ver na Figura 2.7. Isso ocorre, pois o ozônio está relacionado com a razão entre as concentrações de compostos orgânicos voláteis e as concentrações de NOx. Mesmo com o aumento da qualidade "Boa" de 50,1% em 2006 para 50,3% em 2007, podemos verificar que o percentual diminui 10,5% desde 2004. Os percentuais de qualidade "Inadequada" e "Má" cresceram em 2007, chegando a 6,4% e 1,6%, respectivamente. Somente a qualidade "Regular" teve seu percentual reduzido em 2007, sendo de 41,6%. No entanto, analisando os anos anteriores, esse percentual também sofreu um aumento.



Figura 2.4 - Evolução da distribuição percentual da qualidade do ar em relação ao MP10, tomando como base as estações de Cambuci, Ibirapuera, Santo Amaro, Santo André-Capuava e Mauá. Fonte: CETESB (2008).



Figura 2.5 - Evolução da distribuição percentual da qualidade do ar em relação ao total de partículas em suspensão, tomando como base as estações de: Cerqueira Cesar, Ibirapuera, Osasco, Santo André e Santo Amaro. Fonte: CETESB (2008).



Figura 2.6 - Evolução da distribuição percentual do CO, tomando como base as estações de: Pq. D. Pedro II, Moóca, Ibirapuera, São Caetano do Sul, Congonhas, Cerqueira Cesar, Centro, Santo André - Centro, Santo Amaro, Osasco, Taboão da Serra, Pinheiros, Parelheiros e IPEN-USP. Fonte: CETESB (2008)



Figura 2.7 – Evolução da distribuição percentual do ozônio, tomando como base as estações de: Diadema, Ibirapuera e Santo André-Capuava. Fonte: CETESB (2008).

2.3 Caracterização das Estações Analisadas da CETESB

Devido à falta de informações para todas as localidades da RMSP, foram escolhidas algumas estações da CETESB para o estudo dessa dissertação. que são: Diadema, Ibirapuera, IPEN-USP, Mauá, Mooca, Nossa Senhora do Ó, Parelheiros, Parque Dom Pedro II, Pinheiros, Santo André², Santana, Santo Amaro e São Caetano. A escolha dessas estações está relacionada ao fato da disponibilidade de dados da CETESB para os anos entre 2005 e 2008. A Figura 2.8 representa o mapa da Região Metropolitana de São Paulo. As estações analisadas estão representadas pela cor verde.

² A estação de São André referida em todo o documento é a estação de Capuava. Não há dados disponível na estação do Centro.


Figura 2.8 - Estações da CETESB na RMSP. Adaptação do site da CETESB (<u>www.cetesb.sp.gov.br</u> acessado no dia 23/01/2010).

As características gerais de cada estação analisada, como endereço e coordenadas em UTM (adotadas pela CETESB), estão na Tabela 2.1.

ESTAÇÃO	ENDEREÇO	COORDENADAS (UTM)
Diadema	Rua Benjamin Constant, 3 – Diadema	23K 0335700 - 7379661
Ibirapuera	Avenida Manoel da Nóbrega, 1985 – Parque do Ibirapuera – São Paulo	23K 0330592 - 7390026
IPEN-USP	Avenida Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo	23K 0323466 - 7392581
Mauá	Rua Vitorino Del'Antonia, 150 – Mauá	23K 0350568 - 7381698
Mooca	Rua Bresser, 2341 - Moóca - São Paulo	23K 0336882 - 7394758
N. Sra. do Ó	Rua Capitão José Amaral, 80 – Freguesia do Ó	23K 0327241 - 7402366
Parelheiros	Avenida Paulo Guilguer Reimberg, 2448 – Jd. Novo Horizonte	23K 0327029 - 7369010
Pq. D. Pedro	Parque D. Pedro II - Palácio das Indústrias – Centro - São Paulo	23K 0333681 - 7395258
Pinheiros	Av. Prof ^o Frederico Hermann Jr, 345 – Alto de Pinheiros – São Paulo	23K 0326324 - 7393337
S. André	Rua Managua, 02 – Santo André	23K 0347898 - 7384904
Santana	Avenida Santos Dumont, 1019 - Santana – São Paulo	23K 0333718 – 7399568
Santo Amaro	Rua Padre José Maria, 355 – Santo Amaro – São Paulo	23K 0325639 - 7382974
S. Caetano	Avenida Kennedy, 700	23K 0341228 - 7387148

Tabela 2.1 - Localizações das estações analisadas.

A CETESB realizou estudos de caracterização somente para as estações Ibirapuera (CETESB, 2004), Moóca (CETESB, 2007) e São Caetano do Sul (CETESB, 2003), dentre as apresentadas neste trabalho. Segundo estes estudos, para a classificação de uma estação de monitoramento leva-se em consideração um conjunto de informações que permite caracterizar a qualidade do ar em termos:

• Das fontes que a estão influenciando;

- Da população que está exposta àquelas concentrações;
- Da área de abrangência da estação.

Em relação à população exposta, a

Tabela 2.2 apresenta a descrição de cada classificação das estações, que podem ser comercial, residencial, industrial, urbana, próxima de vias de tráfego, rural ou em ambiente fechado.

Tabela 2.2 - Classificação das estações em termos de uso do solo e população exposta. Fonte: CETESB (2003), CETESB (2004) e CETESB (2007).

CARACTERÍSTICA	DESCRIÇÃO			
Comercial	Mede a exposição da população em áreas urbanas centrais, áreas de comércio, com grande movimentação de pedestres e veículos;			
Residencial	Mede a exposição da população em bairros residenciais e áreas suburbanas das cidades;			
Industrial	Em áreas onde as fontes industriais têm grande influência nas concentrações observadas, tanto em longo prazo quanto para avaliação de picos de concentração;			
Urbana/concentração de fundo (background)	Em áreas urbanas, localizada não próximo de fontes específicas, representa as concentrações de fundo da área urbana como um todo;			
Próxima de vias de tráfego (veicular)	Localizada próxima de uma via de tráfego, mede a influência da emissão dos veículos que circulam na via (rua, estrada, etc);			
Rural	Mede as concentrações em áreas rurais, deve estar situada o mais distante possível de fontes veiculares, industriais e urbanas.			
Ambientefechado("indoor")	Mede as concentrações em ambientes domésticos e de trabalho (exceto ambientes ocupacionais).			

Em relação à área de abrangência da estação, a escala especial pode ser: micro, média, bairro, urbana, regional, nacional ou global. A classificação depende dos objetivos de monitoramento da rede e de cada estação individualmente. A descrição de cada tipo de escala está representada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Classificação das estações em termos de representatividade das estações. Fontes: CETESB (2003), CETESB (2004) e CETESB (2007).

ESCALA DE REPRESENTATIVIDADE	ÁREA DE ABRANGÊNCIA
Microescala	Concentrações abrangendo áreas de dimensão de poucos metros até 100 metros;
Média escala	Concentrações para blocos de áreas urbanas (poucos quarteirões com características semelhantes), com dimensões entre 100 e 500 metros;
Escala de bairro	Concentrações para áreas da cidade (bairros), com atividade uniforme, com dimensões de 500 a 4000 metros;
Escala urbana	Concentrações de cidades ou regiões metropolitanas, da ordem de 4 a 50 km;
Escala regional	Concentrações geralmente de uma área rural, de geografia razoavelmente uniforme de dimensões de dezenas a centenas de quilômetros;
Escalas nacionais e globais	Concentrações de um país e do planeta como um todo, respectivamente.

De acordo com as tabelas 2.2 e 2.3, as estações Ibirapuera, Moóca e São Caetano do Sul podem ser classificadas conforme Tabela 2.4:

Tabela 2.4 - Classificação das estações Ibirapuera, Moóca e São Caetano do Sul de acordo com CETESB (2003), CETESB (2004) e CETESB (2007).

ESTAÇÃO	OBJETIVO DO MONITORAMENTO	FONTES	ÁREA DE ABRANGÊNCIA ³	USO DO SOLO
Ibirapuera	Avaliação da exposição da população	Veicular	Escala urbana	Residencial
Moóca	Avaliação da exposição da população	Veicular	Escala bairro	Residencial e comercial
S. Caetano do Sul	Avaliação da exposição da população	Veicular	Escala média	Residencial, comercial e industrial

³ Em relação ao ozônio.

3 DADOS E MÉTODOS

Foram utilizados os dados horários de concentração de ozônio da rede telemétrica da CETESB para o período de 2005 a 2008 para as estações: Diadema, Ibirapuera, Mauá, Mooca, Nossa Senhora do Ó, Parque Dom Pedro II, Pinheiros, Santo André, Santana, Santo Amaro e São Caetano. No caso das estações IPEN-USP e Parelheiros, não existem medições nos anos de 2005 e 2006, pois estas estações iniciaram suas operações a partir do ano de 2007.

Para cada estação, foram selecionados os dias nos quais a concentração do ozônio ultrapassou o padrão de qualidade do ar. Um dos objetivos em identificar os casos de grande concentração do poluente é definir as condições meteorológicas típicas durante a ocorrência desses eventos.

Dentre os dias selecionados, foram escolhidos três casos de grande concentração de ozônio. Os dois primeiros casos correspondem à concentração máxima registrada em dois anos distintos. O terceiro caso corresponde ao período com mais dias consecutivos que houve ultrapassagem do padrão de qualidade do poluente.

Em seguida, foram selecionados os dias em que as concentrações máximas foram menores que 50% do padrão de qualidade dor ar ($80 \ \mu g \cdot m^{-3}$), ou seja, os dias que a qualidade do ar foi "Boa". A partir dessa seleção foi possível identificar a menor concentração medida durante o dia para cada ano estudado. Foram escolhidos 3 tipos de casos: sem chuva, pouca chuva e muita chuva.

Para cada caso dos seis escolhidos, foram realizadas três tipo de simulação, sendo que a diferença entre elas é o início da própria e o tempo simulado. A primeira se inicia no dia estabelecido, a segunda se inicia um dia antes e a terceira se inicia dois dias antes. O objetivo dessa comparação é mostrar a diferença na concentração do ozônio devido ao início da simulação.

3.1 Identificação das Ultrapassagens do Padrão de Qualidade do Ar

Para cada estação e para cada ano, foi identificada a concentração máxima de ozônio medida, representadas na Tabela 3.1. Esses valores só foram considerados válidos se duas ou mais estações obtiveram valores elevados de concentração do poluente.

Estação	2005	2006	2007	2008
Santo Amaro	390	237	271	218
Diadema	310	274	278	239
Ibirapuera	326	225	293	231
N. Sra. Do Ó	274	213	279	245
Mauá	263	223	244	267
Mooca	263	234	264	223
São Caetano do Sul	265	280	213	186
Pq. Dom Pedro II	266	196	232	220
Santo André – Capuava	257	186	260	169
Pinheiros	197	188	238	203
Santana	-	229	310	263
Ipen-USP	-	-	361	279
Parelheiros	-	-	246	229

Tabela 3.1 Concentração	mávima de	ozônio	(110^{-3}) r	nara cada ano	entre 2005 e 2008
Tabela 5.1 - Concentração	maxima de	ozomo	(µg m) p	Jara caua ano	entre 2003 e 2008.

Como podemos observar na Tabela 3.1, as concentrações máximas medidas entre os anos de 2005 e 2008 ocorreram em 2007 para 7 estações (IPEN-USP, Moóca, Nossa Senhora do Ó, Parelheiros, Pinheiros, Santo André e Santana). Em seguida vem o ano de 2005, no qual 4 estações (Diadema, Ibirapuera, Parque Dom Pedro II e Santo Amaro) registraram as maiores concentrações. As concentrações máximas em 2007 referem-se ao dia 03 de dezembro e em 2005 ao dia 18 de fevereiro, sendo os dois primeiros estudos de caso apresentados nesta dissertação.

Também foi identificada a quantidade de casos que a qualidade do ar variou entre "Regular" e "Péssima" por mês para cada estação. Os gráficos abaixo mostram essas ocorrências para cada estação.



Figura 3.1 - Distribuição do número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar em relação ao ozônio entre os anos de 2005 e 2008.



















(f)



(h)



(j)





Apesar de terem sido registradas ultrapassagens para todos os meses, podemos notar que as maiores ocorrências são observadas nos meses correspondentes às estações de Outono e Primavera. Isso ocorre devido às condições meteorológicas que permitem que o ozônio permaneça na atmosfera por mais tempo, pois há um equilíbrio entre a radiação disponível para a sua formação e as chuvas não tão intensas (comparadas com as que geralmente ocorrem durante o período de verão), fatores que poderiam influenciar os processos de geração e remoção do poluente.

No entanto, durante o mês de janeiro de 2006 observa-se uma situação não muito comum, pois este foi o mês de maior ocorrência de ultrapassagens do ano em questão. Foram mais de 20 dias com índice de qualidade do ar variando entre regular a péssimo. Um dos casos selecionados para estudo foi o dia 16 de janeiro de 2006, pois foi neste dia que grande parte das estações registrou as concentrações máximas do mês e do ano em questão. Além disso, tanto o dia anterior quanto o dia posterior foram dias com concentrações acima do padrão de qualidade do ar.

3.2 Identificação dos casos de mínima concentração diurna de ozônio

A partir dos dados de concentração máxima diária, foram identificados os dias nos quais não houve ultrapassagens do padrão de qualidade do ar. Dentre esses dias foram selecionados as concentrações mais baixas para cada estação e verificado se houve ocorrência de chuva.

Como já foi dito anteriormente, a partir dessa seleção foram escolhidos três casos, dois com e um sem a ocorrência de chuva. O caso que não houve ocorrência de chuva foi o do dia 02 de junho de 2008. Os outros casos foram do dia 29 de janeiro de 2008 (quando choveu 64,3 mm) e do dia 27 de fevereiro de 2007 (quando choveu 1,1 mm). Os dados de precipitação foram obtidos da Estação do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, situada no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (antigo Parque do Estado), bairro da Água Funda, na Capital Paulista.

3.3 Métodos Estatísticos para Avaliação da Acurácia do Modelo

Para a avaliação da acurácia do modelo utilizado, foram necessários alguns parâmetros meteorológicos: desvio padrão, erro médio, erro médio absoluto, raiz do erro quadrático médio, raiz do erro quadrático médio com a remoção de um desvio médio, índice de correlação e índice de concordância.

• Desvio padrão;

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x})^2}$$
Equação 3.1

Erro Médio: diferença entre a média dos dados simulados e a média dos dados observados;

$$ME = \overline{s} - \overline{o}$$
 Equação 3.2

Erro Médio Absoluto: diferença média dos pares de simulação e de observação;

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |s_i - o_i|$$
 Equação 3.3

• Raiz do erro quadrático médio ;

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (s_i - o_i)^2}$$
Equação 3.4

• Raiz do erro quadrático médio com a remoção de um desvio médio;

$$RMSE_{smd} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left((s_i - \overline{s}) - (o_i - \overline{o}) \right)^2}$$
Equação 3.5

• Coeficiente de correlação: varia entre -1 e 1, sendo que o valor 1 corresponde ao máximo de correlação positiva. No caso de valores negativos, pode-se se:

afirmar que a variação dos dados simulados é inversa à variação dos dados observados, ou seja, quando os valores simulados aumentam, os valores observados diminuem;

$$r = \frac{\operatorname{cov}(s, o)}{\sigma_s \sigma_o}$$
 Equação 3.6

 Índice de concordância: varia entre 0 e 1, sendo que quanto mais próximo de 1, mais os dados serão concordantes entre si.

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N} (s_i - o_i)^2}{\sum_{i=1}^{N} (s_i - \overline{o}| - |o_i - \overline{o}|)^2}$$
Equação 3.7

De acordo com Pielke (2002), uma simulação representa bem os dados observados

- Os desvios das séries temporais (simulada e observada) são aproximadamente iguais;
- A raiz do erro quadrático médio for menor que o desvio padrão da série temporal observada;
- A raiz do erro quadrático médio com remoção do desvio médio for menor que o desvio padrão da série temporal observada.

4 DESCRIÇÃO DO MODELO

O modelo utilizado neste trabalho foi o BRAMS (*Brazilian Reginal Atmospheric Modeling System*, FREITAS et al., 2005), que é a versão brasileira do *Regional Atmospheric Modeling System* (RAMS) (COTTON et al., 2003), desenvolvido na década de 80 na Universidade do Estado do Colorado – EUA. O BRAMS é um modelo numérico de múltiplos propósitos que simula circulações atmosféricas que variam desde a micro até a grande escala, tendo sua aplicação mais freqüente na descrição de fenômenos de mesoescala. O desenvolvimento deste modelo teve como objetivo o fornecimento de previsões de tempo e suporte à pesquisa. Além dessas aplicações, atualmente é utilizado para estudos e prognósticos da poluição do ar.

A primeira versão do BRAMS foi iniciada em 1999 através de uma cooperação entre 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), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e do CPTEC/INPE (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), sendo financiado pela FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos). A motivação inicial para o desenvolvimento do modelo foi criar uma versão totalmente ajustada aos trópicos. Atualmente, o BRAMS está na versão 4.2 e pode ser adquirido no endereço eletrônico <u>http://brams.cptec.inpe.br</u>.

Um aspecto de destaque do modelo é que o mesmo possui um esquema de aninhamento múltiplo de grades, o qual permite a resolução simultânea de suas equações em múltiplas grades computacionais com diferentes resoluções espaciais. As grades de maior resolução são utilizadas para a descrição dos fenômenos de menor escala, tais como escoamento sobre terrenos complexos e circulações termicamente induzidas pela superfície. Já as grades de menor resolução são utilizadas para descrever fenômenos de maior escala, fornecendo, desta maneira, as condições de fronteira para as grades de maior resolução.

4.1 Esquema Numérico e as Equações Primitivas

O BRAMS utiliza a formulação de diferenças finitas de segunda ordem no tempo e no espaço. Os termos de advecção são colocados na forma de fluxo de maneira tal que massa, momento e energia sejam conservados. Outra característica do modelo é que este possui um esquema de divisão dos passos de tempo (time-split) para resolver os problemas de instabilidade numérica 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 outros termos, como advecção, por exemplo (TRIPOLI & COTTON, 1982; WALKO & TREMBACK, 2005).

O conjunto de equações que o BRAMS utiliza é baseado nas equações nãohidrostáticas, quasi-Boussinesq, descritas por Tripoli & Cotton (1982) e Walko & Tremback (2005), sendo aplicada a estas equações a média de Reynolds (\overline{E}). Sendo E qualquer variável do conjunto de equações do BRAMS, \overline{E} pode ser decomposta na seguinte forma: $\overline{E} = E_0 + \langle E \rangle$ Equação 4.1

sendo E_0 é o estado básico da variável e $\langle E \rangle$ é o desvio associado.

4.2 As parametrizações do BRAMS

A seguir, são apresentadas opções de parametrização de alguns processos físicos disponíveis no modelo BRAMS. Maiores detalhes podem ser encontrados, por exemplo, em Freitas (1999) e Freitas (2003).

4.2.1 Convecção

A parametrização original de cumulus do BRAMS é baseada em Kuo (1974), que afirma que a convecção atua no sentido de consumir instabilidade convectiva de escalas maiores (VENDRASCO, 2006).

Outra parametrização de cumulus, ou de convecção, foi desenvolvida por Grell (1993) a fim de evitar fontes primárias de erros. Neste esquema, as nuvens são representadas por duas circulações estacionárias (correntes ascendentes e descendentes), não havendo entranhamento de ar do ambiente, com exceção do topo e da base dessas circulações.

4.2.2 Microfísica

A parametrização de microfísica é descrita por Walko et al. (1995) e trata o vapor d'água, chuva, pristine, gelo, neve, agregados, graupel e granizo como uma distribuição gama generalizada. Este esquema considera a nucleação homogênea e heterogênea de pristine de gelo e a conversão de gelo entre as categorias de pristine grande e pequeno, resultante da deposição de vapor ou sublimação (FREITAS, 2003).

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 nuvens. Este esquema representa o tamanho do hidrometeoro através de funções de distribuição, como exponencial ou gama, dependendo do parâmetro de forma, acarretando em um número reduzido de variáveis prognósticas (VENDRASCO, 2006).

4.2.3 Turbulência

O BRAMS oferece quatro opções de parametrizações para a difusão turbulenta horizontal e vertical: o esquema Smagorinsky (1963) para coeficientes de difusão horizontal, o esquema de Mellor & Yamada (1982) para a difusão vertical, uma terceira em que 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, e por último o esquema Deardorff (1980) o qual faz uso da energia cinética turbulenta para o cálculo dos coeficientes de difusão, tanto horizontal quanto vertical.

4.2.4 Modelo de solo e vegetação

Para a condição de fronteira inferior, representando os processos de interação entre a atmosfera e a superfície sobre o continente, o BRAMS utiliza o LEAF-3 (Land Ecosystem-Atmosphere Feedback model, WALKO et al., 2000), para áreas cobertas por vegetação, água ou solo nu, e o módulo TEB (Town Energy Budget, MASSON, 2000; FREITAS, 2003; FREITAS et al., 2007) para as áreas urbanizadas. Estes dois módulos são acionados em conjunto, baseados no tipo de uso do solo relativos a cada ponto de grade do domínio de estudo.

4.2.5 O modelo de fontes emissoras

O modelo de fontes emissoras utilizado nesse trabalho foi baseado no modelo desenvolvido por Freitas (1999) para as emissões de queimadas na Amazônia. Este modelo utiliza o método Euleriano baseado na integração da equação de conservação de massa, existente no modelo BRAMS. A advecção na escala resolvida e a turbulência na escala subgrade são resolvidas utilizando as parametrizações próprias do modelo.

A equação que determina o transporte de uma determinada espécie química *C* pode ser escrita como (FREITAS, 1999):

$$\frac{\partial \overline{C}}{\partial t} = \left(\frac{\partial \overline{C}}{\partial t}\right)_{adv} + \left(\frac{\partial \overline{C}}{\partial t}\right)_{turb} + \overline{Q}_{[\overline{C}]}$$
(Equação 4.2)

sendo:

 $-\left(\frac{\partial \overline{C}}{\partial t}\right)_{adv}$ o termo associado à advecção na escala da grade, dado por:

$$\left(\frac{\partial \overline{C}}{\partial t}\right)_{adv} = -\overline{u}_i \frac{\partial \overline{C}}{\partial x_i}$$
(Equação 4.3)

sendo \overline{C} o valor médio do escalar C e $\overline{u_i}$ o componente *i* da velocidade média do vento. Na expressão acima é utilizada a notação da soma, em que o índice *i* indica a ocorrência de uma soma no domínio [1,3], de tal forma que $u_1 = u$, $u_2 = ve u_3 = we x_1 = x, x_2 = ye x_3 = z$.

 $-\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{turb}$ o termo associado ao transporte turbulento na camada limite planetária, dado por:

$$\left(\frac{\partial \overline{C}}{\partial t}\right)_{turb} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \left(\rho_0 \overline{u_i'C'}\right)}{\partial x_i}$$
(Equação 4.4)

sendo ρ_0 a densidade do ar do estado básico, $\overline{u'_iC'}$ o fluxo turbulento transportando o escalar *C* através do momento u_i , e *i*, *j* os índices que designam as três dimensões espaciais (1,2,3) utilizando a notação da soma.

- $\overline{Q}_{[C]}$ o termo fonte, com unidades kg[C]/kg[ar]s, uma vez que a concentração é calculada como a razão de mistura do gás ou particulado para o ar.

O termo fonte, $\overline{Q}_{[C]}$, será ajustado utilizando o ciclo de dupla Gaussiana para representar as duas modas observadas no ciclo diurno de vários poluentes na RMSP, (FREITAS, 2003), e teve como base os inventários de emissões fornecidos pela CETESB para os poluentes de interesse e o estudo realizado por Castanho & Artaxo (2001).

4.2.6 O Módulo Fotoquímico Simplificado

Para a representação dos processos relacionados à formação e ao consumo do ozônio o modelo BRAMS utiliza o SPM (*Simple Photochemical Module*, baseado no trabalho de FREITAS et al., 2005). A associação deste módulo com o modelo meteorológico tem sido tratada como SPM-BRAMS, sendo um modelo fotoquímico on-line⁴ utilizado para a previsão operacional da concentração de alguns poluentes na RMSP. O SPM-BRAMS considera as principais reações de formação e degradação do ozônio na troposfera. Estas reações foram selecionadas com base no mecanismo químico SAPRC-99 (*Statewide Air Pollution Research Center*), desenvolvido por CARTER (2000) e utilizado atualmente no modelo fotoquímico

⁴ As integrações das reações químicas são calculadas quase que simultaneamente às equações do modelo atmosférico

CIT (Caltech Institute of Technology). A Tabela 4.1 apresenta as reações utilizadas no módulo. Nesta tabela, o símbolo RH representa todos os compostos orgânicos voláteis, menos CO e CO₂. *R1 - R15* são as velocidades de reação para cada reação química, $[O_2]_0$ e $[M]_0$ indicam as concentrações de oxigênio e do ar, consideradas constantes e/ou igual à concentração inicial, *k1 - k15* são as constantes de velocidade e *j2 e j6* são as taxas de fotólise para o NO₂ e O₃, respectivamente.

A) Reações Inorgânicas		
$NO + \frac{1}{2}O_2 = NO_2$	$R1 = k1 [NO][O_2]_0^{1/2}$	(1)
$NO_2 + hv = NO + O(^3P)$	$R2 = j2 [NO_2]$	(2)
$O(^{3}P) + O_{2} + M = O_{3} + M$ M= ar	$R3 = k3[O_2]_0[M]_0[O(^{3}P)]$	(3)
$O_3 + NO = NO_2 + O_2$	$R4 = k4 [NO][O_3]$	(4)
$O_3 + NO_2 = O_2 + NO_3$	$R5 = k5 [NO_2][O_3]$	(5)
$O_3 + hv = O(^1D) + O_2$	$R6 = j6 [O_3]$	(6)
$O(^{1}D) + H_{2}O = 2HO$	$R7 = k7 [H_2O][O(^1D)]$	(7)
$HO_{1} + CO = HO_{2} + CO_{2}$	R8 = k8 [CO][HO]	(8)
$HO_2 + NO = HO_1 + NO_2$	$R9 = k9 [NO][HO_2]$	(9)
$HO_{2} + O_{3} = HO_{1} + 2O_{2}$	$R10 = k10 [HO_2][O_3]$	(10)
B) Reações Orgânicas		
$RH + HO_{2} = H_{2}O + RO_{2}$	R11 = k11 [RH][HO]	(11)
$RO_{2} + NO = NO_2 + RCHO + HO_2$	$R12 = k12 [RO_{2.}][NO]$	(12)
$RCHO + HO = RCO - O_2 + H_2O$	R13 = k13 [RCHO][HO]	(13)
$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$R14 = k14 [HO_2][HO_2]$	(14)
$HO_2 + RO_2 = ROOH$	$R15 = k15 [HO_2][RO_2]$	(15)

Tabela 4.1: Reações utilizadas no SPM-BRAMS

As constantes de velocidade k e as taxas de fotólise j são obtidas com base nos valores utilizados pelo modelo fotoquímico CIT e em dados de literatura (MCRAE, et. al., 1992; JACOBSON, 1999). As constantes de velocidade k são calculadas e corrigidas em função da temperatura, utilizando a equação de Arrhenius expressa como:

$$k(T) = A. (T/300)^{B}. E^{-Ea/RT}$$
 Equação 4.5

sendo k a constante de velocidade, A a taxa com que as colisões ocorrem e que podem levar a reação, T a temperatura, B um fator de correção, Ea a energia de ativação e R a constante universal dos gases.

As taxas de fotólise nas reações 2 e 6 da Tabela 4.1 são obtidas com base em JACOBSON (1999). Os valores máximos utilizados são: $j2=42,92x10^{-2}$ min⁻¹ e $j6=2,03x10^{-3}$ min⁻¹, para as reações 2 e 6, respectivamente, multiplicadas pelo cosseno do ângulo zenital solar. Neste caso, o efeito de aerossóis ou nuvens não é considerado.

A formação do ozônio está diretamente ligada à radiação solar. Portanto, é preciso considerar a variação da irradiância solar, e a consequente variação das taxas de fotólise, em

cada ponto de grade e na vertical. Um procedimento alternativo para o cálculo das taxas de fotólise será apresentado na seção 4.3.

A integração no tempo é feita através de um método numérico semi-implícito, para garantir concentrações positivas e estabilidade numérica, e, assim como para ondas sonoras, realiza um *time-splitting* para os cálculos das equações de transformação química.

4.2.7 Parametrizações de Radiação

Existem quatro esquemas radiativos de onda longa e onda curta dentro do RAMS: Mahrer & Pielke (1977), Chen & Cotton (1983), Harrington (1997) e o CARMA (TOON et al., 1988; WESTPHAL et al., 1988; WESTPHAL & TOON, 1991). Dentre esses quatro, o esquema de Mahrer & Pielke (1977) é o mais simples e possui o menor custo computacional. No entanto, o esquema não inclui o efeito de nuvens.

No esquema Chen & Cotton (1983), a radiação de onda curta é uma solução completa da equação de transferência radiativa e a radiação de onda longa é um esquema de três bandas. A característica que difere este esquema do proposto por Mahrer & Pielke (1977) é a parametrização dos efeitos das nuvens.

O esquema de Harrington (1997) é mais completo que os dois esquemas anteriores, pois leva em consideração as diferentes fases das nuvens e um perfil de ozônio que influencia na absorção da radiação solar. A maior desvantagem deste esquema é o seu alto custo computacional.

Uma desvantagem geral desses três esquemas é que estes não consideram os efeitos dos aerossóis no balanço radiativo. Tal consideração é feita no esquema CARMA, o que o torna mais apropriado para a inclusão do cálculo das taxas de fotólise.

O esquema CARMA (*Community Aerosol & Radiation Model for Atmospheres* – TOON et al., 1988; WESTPHAL et al., 1988; WESTPHAL & 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 estão 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 (Bins).

O CARMA resolve, entre outras, as equações de continuidade da concentração do número e volume de partículas de aerossóis, as equações de continuidade da concentração de água 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 & ACKERMAN, 1981). A utilização do modelo CARMA pode ser de extrema importância, pois permite o cálculo das taxas de fotólise considerando diferentes comprimentos de onda e a interação de aerossóis com a radiação, conforme descrito nas próximas seções.

4.3 Cálculo das Taxas de fotólise no CARMA – Fluxo Actínico e Irradiância

Com o objetivo de melhorar a representação dos processos relacionados à formação e consumo do ozônio no modelo SPM-BRAMS, foi feita no esquema CARMA a inclusão de um esquema numérico para o cálculo das taxas de fotólise do NO_2 e do O_3 . Apesar de já mencionada a diferença entre o fluxo actínico e a irradiância (seção 1.4), é importante um melhor detalhamento sobre as relações entre as duas grandezas e como estas são calculadas no CARMA.

Em relação ao fluxo actínico, a sua medida direta é extremamente complexa porque só pode ser obtida com um receptor óptico específico caracterizado por uma sensibilidade angular uniforme (COTTE et al., 1997). Entretanto, outras maneiras foram desenvolvidas para obter valores de fluxo actínico, dentro das quais existe o método da evolução teórica através de um modelo de transferência radiativa.

Como a irradiância é uma quantidade radiativa de fácil e precisa medição, uma das soluções para a obtenção do fluxo actínico é através da sua relação com a irradiância (MADRONICH, 1987b). No entanto, como Madronich (1987a) e Cotte et al. (1997) explicam, esta relação é bastante complexa, pois, apesar das duas quantidades radiativas serem similares, são afetadas por uma diferença geométrica significativa (LENOBLE, 1993).

$$F = \int_{0}^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} L(\varphi, \theta) \sin \theta d\theta d\varphi + F_b$$

$$E = \int_{0}^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} L(\varphi, \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi + E_b(\cos \theta_b)$$

Equação 4.6
Equação 4.6

Onde $E(\lambda)$ é a irradiância global específica para um dado comprimento de onda, E_b é a componente direta da irradiância, F_b é a componente direta do fluxo actínico, L é a radiância e θ e ϕ são os ângulos zenital e azimutal respectivamente.

Considerando que a radiância é isotrópica, as soluções das integrais acima são:

$$E=2\pi L$$
 $F=4\pi L$

em que as unidades de π são esteradianos (sr), E em W m⁻² µm, L em W m⁻² µm sr⁻¹ e F em W m⁻² µm . Desta forma F=4 π (E/2 π), ou ainda F=2E. De acordo com Webb, et. al., 2002 a relação entre o fluxo actínico e a irradiância é dada por:

$$\frac{F}{E} = \alpha + \left(\frac{1}{\mu} - \alpha\right) \frac{E_0}{E}$$

Onde α é a razão entre o fluxo e irradiância para componente da radiação difusa e μ é o cosseno do ângulo zenital.

Segundo Cotte et al. (1997), a irradiância pode ser divida nas componentes direta e espalhada, e cada componente pode ser convertida separadamente na componente correspondente do fluxo actínico. A componente difusa do fluxo actínico (F_{dif}) é obtida através do produto entre a irradiância difusa (E_{dif}) e cosseno do ângulo médio de espalhamento da luz isotrópica, que corresponde ao ângulo de 60° (ISAKEN et al., 1977; MADRONICH, 1987b). A parte direta é obtida pela divisão da componente direta da irradiância pelo ângulo zenital solar (Equação 4.8). Estas aproximações podem gerar incertezas acima de 20% para condições particulares, como demonstradas por Ruggaber et al. (1993).

$$F_{b} = E_{b} \cos(\theta)^{-1}$$
Equação 4.8
$$F_{dif} = 2E_{dif}$$
Equação 4.9

Baseado nessas relações, algumas alterações foram realizadas no módulo CARMA. Primeiramente, são lidos os dados de seções de absorção e rendimentos quânticos para o O_3 e o NO_2 , disponíveis em tabelas.

A seção de absorção do ozônio (σ) foi obtida por Molina & Molina (1986), que realizaram medidas destas seções para a banda de comprimento de onda entre 185 a 350 nm, num intervalo de temperatura entre 225 a 298 K.

O rendimento quântico para a fotólise do ozônio ($\Phi(\lambda,T)$) foi obtido por DeMore et al. (1997) através da resolução da Equação 4.10, cujos parâmetros necessários são apresentados na Tabela 4.2.

 $\Phi(\lambda, T) = A \exp\left[-\frac{B}{T}\right]$ sendo T a temperatura.

Equação 4.10

$\lambda(nm)$	Α	В
305	0.96	5.659
306	0.96	16.56
307	1.00	47.61
308	1.09	114.2
309	1.32	230.1
310	1.80	392.1
311	2.78	586.9
312	4.63	793.3
313	7.80	981.7
314	12.6	1139
315	16.7	1225
316	19.4	1300
317	17.1	1295
318	20.7	1365
319	17.2	1282
320	16.3	1534
321	7.59	1395
322	10.9	1728
323	13.6	1701
324	10.2	1657
325	11.2	2065

Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados para o obtenção dos rendimentos quânticos para produção de O(¹D) a partir da fotólise do O₃. Fonte: DeMore et al. (1997)

Para T entre 185 e 320K. Na banda espectral entre 290 e 305 nm, o rendimento quântico é igual a 0,95 e acima de 395 nm, o rendimento é considerado 0.

No caso do NO₂, os dados de seção de absorção e rendimento quântico foram obtidos por Harder et al. (1997) e Gardner et al. (1987), respectivamente.

Após a leitura desses dados, as componentes do fluxo actínico foram calculadas a partir das respectivas componentes da irradiância (equações 4.8 e 4.9).

Para cada nível vertical, foi realizada a somatória do produto do fluxo actínico (componente direta mais a componente difusa) pela seção de absorção e pelo rendimento quântico em todos os comprimentos de onda dentro da faixa em que o ozônio absorve (0,295 a 0,330 µm).

5 RESULTADOS

Este capítulo destina-se a apresentação dos resultados obtidos durante a execução do projeto de mestrado. Primeiramente, serão discutidos os resultados da simulação realizada para o período da primeira campanha de sondagem do ozônio de 2006 para avaliar o desempenho do modelo.

Após essa etapa, serão apresentados os estudos sobre os casos de concentrações máximas e mínimas de ozônio citadas no subitem 3.1. Esses estudos apresentados serviram para definir as condições meteorológicas necessárias para a ocorrência ou inexistência de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar. Para cada um dos seis casos selecionados, foi realizada uma breve análise do comportamento das três simulações realizadas.

Outra etapa que será apresentada neste capítulo é sobre os resultados obtidos com a inclusão do novo esquema numérico para o cálculo da taxa de fotólise dentro do módulo CARMA.

5.1 Avaliação das simulações do módulo fotoquímico do BRAMS

O período entre os dias 15 e 19 de maio de 2006, que correspondente à primeira campanha de sondagens de ozônio do ano de 2006^5 , foi simulado, através do modelo SPM-BRAMS para avaliação dos resultados de concentração dos poluentes CO, NO, NO₂ e O₃. Os resultados obtidos pelo modelo foram comparados aos dados obtidos pela rede de monitoramento da CETESB. Na Tabela 5.1 estão representadas as análises estatísticas de cada poluente para cada estação, porém nem todas estão presentes nesta tabela devido à ausência de dados em determinadas estações durante o período da campanha.

Os resultados encontrados a partir destes erros não foram satisfatórios para o CO e para os óxidos de nitrogênio, porém estão dentro do esperado para modelos de qualidade do ar atualmente disponíveis. Somente para o O_3 as correlações e os índices de concordância são superiores a 0,6.

Observando a Tabela 5.1(a), verifica-se que a correlação e o índice de concordância entre os dados simulados e os observados para o CO são baixos. O menor valor de correlação é 0,26 para as estações de Cerqueira César e de Congonhas. No caso do índice de concordância, todos os valores são menores que 0,6 sendo que as estações de Campinas, Parque Dom Pedro e Taboão da Serra chegam a ter índices menores que 0,5. Em relação aos

⁵ As sondagens foram lançadas durante os experimentos de campo do Projeto de Políticas Públicas "Modelos de Qualidade do Ar Fotoquímicos: Implementação para Simulação e Avaliação das Concentrações de Ozônio Troposférico em Regiões Urbanas" (Processo 03/06414-0), coordenado pela Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade (IAG-USP).

erros calculados, estes chegam a ser superiores que 100% em relação à média observada, com exceção das estações Centro, Cerqueira César e São Caetano.

Tabela 5.1 - Análise estatística dos poluentes (a) CO, (b) NO, (c) NO₂ e (d) O₃ contendo: média, desvio padrão, erro médio (ME), erro médio quadrático (MSE), raiz do erro médio quadrático (RMSE), correlação, índice de concordância (d) e erro médio absoluto (MAE). Os valores em parênteses ao lado dos nomes das estações são os números de dados observados para cada poluente em determinada estação. As unidades da média, do desvio padrão e dos erros para o CO são em ppm. Para o NO, o NO₂ e o O₃ são em μ g·m⁻³.

(a)			Monóxido d	de Carb	ono					Observa	ção - CO
	Estação	Média	Desvio Padrão	ME	MSE	RMSE	Correlação	d	MAE	Média	Desvio Padrão
	Campinas (115)	0,29	0,19	-1,00	1,54	1,24	0,50	0,44	1,00	1,29	0,81
	Centro (115)	1,35	0,87	-0,08	1,57	1,25	0,27	0,52	0,85	1,43	1,17
	Cerqueira César (114)	1,26	0,83	0,02	1,00	1,00	0,26	0,52	0,78	1,24	0,83
	Congonhas (115)	1,20	0,85	-0,48	1,56	1,25	0,26	0,51	1,02	1,67	1,04
	Osasco (116)	0,79	0,52	-1,17	2,36	1,54	0,46	0,53	1,18	1,96	1,13
	Pq. D. Pedro (116)	0,76	0,87	0,59	1,10	1,05	0,28	0,40	0,81	1,35	0,49
	S. Caetano (115)	1,20	0,85	0,21	0,93	0,96	0,34	0,55	0,70	0,99	0,80
	Taboão do Serra (115)	0,79	0,58	-0,86	3,88	1,97	0,33	0,43	1,05	1,65	1,89
(b)			Monóxido d	e Nitrog	lênio					Observa	ção - NO
	Estação	Média	Desvio Padrão	ME	MSE	RMSE	Correlação	d	MAE	Média	Desvio Padrão
	Centro (115)	59,39	50,92	-23,08	10053,06	100,26	0,03	0,34	66,58	82,47	85,25
	Cerqueira César (114)	55,18	48,41	-26,28	8844,21	94,04	0,19	0,46	65,85	81,45	86,68
	São Caetano (115)	50,77	48,64	3,40	3875,03	62,25	0,27	0,49	39,30	47,37	54,24
(c)			Dióxido de	Nitrogê	nio					Observa	;ão - NO₂
	Estação	Média	Desvio Padrão	ME	MSE	RMSE	Correlação	d	MAE	Média	Desvio Padrão
	Centro (115)	41,36	22,08	-40,38	2864,58	53,52	0,48	0,56	40,83	81,74	40,14
	Cerqueira César (114)	39,52	21,38	-20,23	1381,00	37,16	0,41	0,59	25,11	59,75	33,15
	São Caetano (115)	36,96	20,58	-24,07	1326,71	36,42	0,50	0,59	26,68	61,03	31,26
(d)			Ozč	bnio						Obser	vação
	Estaçao	Media	Desvio Padrao	ME	MSE	RMSE	Correlação	d	MAE	Media	Desvio Padrao
	Diadema (116)	15,77	23,13	-19,54	521,42	22,83	0,86	0,76	20,32	35,31	19,42
	Mauá (116)	18,40	21,09	-8,64	320,95	17,92	0,79	0,85	12,84	27,04	25,83
	N. Sra. do O (116)	17,67	23,83	-5,58	536,02	23,15	0,63	0,76	14,88	23,25	27,86
	Pq. D. Pedro (116)	13,67	21,16	-25,42	892,83	29,88	0,74	0,66	26,21	39,09	29,54
	Santo André (77)	18,48	27,08	-12,99	660,03	25,69	0,69	0,78	18,60	31,47	29,54

O monóxido de carbono é um poluente pouco reativo, sendo assim, a sua concentração na atmosfera é dada basicamente pela sua emissão. A simplificada representação das fontes de emissão na RMSP pelo modelo é um dos principais fatores que contribuíram para erros grandes e valores de correlação e de índice de concordância pequenos contidos na tabela 5.1 (d) (ITIMURA et. al, 2007).

No caso do NO e do NO₂, os resultados também não foram satisfatórios. As correlações encontradas para cada estação são menores que 0,5, com exceção da estação São Caetano do Sul cuja correlação é 0,5. O menor valor de correlação encontrado é 0,03 para a estação do Centro em relação ao NO.

Além de possuir o menor índice de correlação comparado com as demais estações e os demais poluentes, a estação Centro em relação ao NO também possui o menor índice de concordância que chega a 0,34. Nas demais estações, foram encontrados índices menores que

0,6 para o NO₂ e menores que 0,5 para o NO. Assim como o CO, os erros encontrados também são maiores que 100% para o NO e para a estação do centro em relação ao NO₂.

Os óxidos de nitrogênio também têm uma difícil representação das fontes, o que contribuiu para obtenção de erros superiores a 100% em relação à média. Outro fator que favoreceu o surgimento desses erros é o fato de que nem todas as reações que envolvem o NOx estão representadas no modelo (MARTINS, 2006; CARVALHO et. al, 2007).

Dentre os poluentes analisados, o ozônio é o que possui maiores valores de correlação e índice de concordância e os menores erros. Isto se deve a grande dependência do ozônio às condições meteorológicas, principalmente a incidência de radiação solar. Essas condições são bem representadas pelo modelo (ITIMURA et. al, 2006) e, dessa forma, espera-se que a representação do ozônio seja realmente melhor do que a dos demais poluentes.

Mesmo assim, as estações Nossa Senhora do Ó e Santo André possuem índices de correlação menores que 0,7. O menor índice de concordância é da estação Parque Dom Pedro, cujo valor é de 0,66. Os maiores erros encontrados também se referem a esta estação. O RMSE e o MAE são, respectivamente, de 29,88 e 26,21 µg·m⁻³.

5.2 Estudos de caso – Concentrações máximas de ozônio.

Em relação aos casos das concentrações máximas de ozônio, primeiramente foi realizada uma análise meteorológica de cada um dos casos. Esta análise teve como objetivo identificar as condições necessárias para que ocorram ultrapassagens da qualidade do ar.

Em seguida, foi verificado o comportamento do modelo em relação às ultrapassagens, identificando se este consegue simular as concentrações máximas e a maneira que estas são simuladas.

5.2.1 Estudo de caso – 03 de dezembro de 2007

Como foi dito anteriormente, muitas estações analisadas entre os anos de 2005 a 2008 mediram a maior concentração de ozônio no dia 03 de dezembro de 2007. Nesta seção serão apresentadas as três simulações realizadas iniciadas em dias distintos: 01, 02 e 03 de dezembro. Primeiramente será apresentada a análise sobre a simulação iniciada no dia 02, para determinar alguns parâmetros meteorológicos que proporcionaram a ocorrência de altas concentrações de ozônio. Em seguida, é realizada uma análise entre as simulações, verificando a questão da definição das condições iniciais impostas ao modelo com relação à concentração dos poluentes.

Observando as imagens de satélite (visível e infravermelho), pode-se verificar que

não houve nenhum sistema meteorológico significativo sobre a RMSP, pois o primeiro sistema frontal que passou pelo Brasil em dezembro de 2007 ingressou no sul do país somente no dia 05. Sendo assim, não houve nenhum sistema de escala sinótica que dispersaria o ozônio ou dificultaria a sua formação.



Figura 5.1 - Imagens no canal do infravermelho dos dias 02 e 03 de dezembro de 2007 para São Paulo



Figura 5.2 - Imagens no canal do visível dos dias 02 e 03 de dezembro de 2007 para São Paulo

Somente no final do dia há formação de convecção sobre da RMSP. Nas demais horas não há presença de áreas de instabilidade sobre São Paulo.



Figura 5.3 - Simulação da concentração de ozônio (μ g·m⁻³) e do vento (m s⁻¹) próximo à superfície para o dia 03 de dezembro de 2007.



Figura 5.3– Continuação.

Em relação ao vento, há uma convergência em superfície, o que favorece a alta concentração do ozônio na RMSP. Somente no final do dia, essa convergência perde força e leva a pluma de poluentes próximos à superfície para o interior.

Outro fator que contribui com o acúmulo do ozônio é a radiação solar (Figura 5.4), pois esta é responsável pela fotólise do NO_2 que, por sua vez, é precursor do O_3 .



Figura 5.4 – Radiação de onda curta (W m⁻²) na superfície no dia 03 de dezembro de 2007.



Figura 5.4 - Continuação

Houve uma grande disponibilidade de radiação solar no dia 03 de dezembro de 2007, ultrapassando os 700 $W \cdot m^{-2}$ às 10 HL (Hora Local) e os 1000 $W \cdot m^{-2}$ às 13 HL, o que contribuiu para uma maior formação do ozônio.

Conforme mencionado na literatura, os dias propícios para altas concentrações de O₃ são dias quentes, exatamente pela grande incidência de radiação solar. A Figura 5.5 mostra a temperatura ocorrida no dia 03. Durante o pico de ozônio a temperatura variou entre 24 e 28 graus Celsius.



Figura 5.5 – Simulação da concentração de temperatura (°C) próxima à superfície iniciada no dia 02 de dezembro.



Figura 5.5 – Continuação.



Figura 5.5 – Conclusão.

No entanto, é necessário atenção ao tratar da temperatura nos casos de grande concentração de ozônio, pois a temperatura pode atingir valores entre 24 e 28 graus Celsius mesmo em dias nublados, não havendo formação intensiva do poluente.

Outro parâmetro atmosférico analisado é a razão de mistura, pois indica a quantidade de água na atmosfera, importante para os processos de interação com a radiação. Os valores durante o dia 03 de dezembro, como mostra a Figura 5.6, variaram entre 4 e 10 $g k g^{-1}$ durante o dia e entre 8 e 12 $g k g^{-1}$ durante a madrugada e o começo da noite, o que indica que foi um dia relativamente seco, situação desfavorável à remoção do ozônio.



Figura 5.6 - Razão de mistura $(g kg^{-1})$ para o dia 03 de dezembro de 2007.







Figura 5.6 – Continuação.

Em alguns casos de eventos de concentração extrema, há contribuição pelo transporte vertical que traz o ozônio dos níveis mais altos para a superfície. O ozônio formado durante o dia fica na camada residual à noite e, caso haja movimento vertical descendente, o poluente pode ser trazido para a superfície. Esse processo favorece mais a ocorrência de concentrações noturnas de ozônio, mas pode contribuir também para um aumento das concentrações diurnas. A Figura 5.7 representa a componente vertical do vento.



Figura 5.7 – Componente vertical do vento entre as 00Z e as 12Z dos dias 02 e 03 de dezembro de 2007.







Figura 5.7 - Conclusão.

Até as 09Z, que correspondem às 07 HL, o movimento vertical é descende, trazendo resíduos para a camada limite que se expande no decorrer do dia. Essa expansão da camada limite pode ser vista na Figura 5.7d, com o movimento vertical ascendente. No dia 03, entre as 00Z e 09Z, novamente há uma subsidência, podendo trazer para a superfície o ozônio que foi formado no dia anterior e estava na camada residual.

Para analisar qual tipo de simulação melhor representa as concentrações medidas, foram escolhidas três estações da CETESB para fazer a análise das séries temporais da concentração do ozônio: Diadema, Nossa Senhora do Ó e Parque Dom Pedro II. As figuras 5.8, 5.9 e 5.10 representam as três simulações realizadas e a série temporal das concentrações medidas para cada estação.

A primeira característica que se pode notar nas três estações é a diferença do horário do pico da simulação iniciada no próprio dia 03 de dezembro de 2007 e do horário do pico observado. Enquanto que o pico da série temporal observada ocorre entre as 16Z e as 18Z, o pico da simulação ocorre por volta das 19Z e 20Z.



Figura 5.8 - Séries temporais das simulações iniciadas nos dias 01, 02 e 03 de dezembro de 2007 e a série temporal dos dados observados para o dia 03 de dezembro para a estação Diadema.



Figura 5.9 - Séries temporais das simulações iniciadas nos dias 01, 02 e 03 de dezembro de 2007 e a série temporal dos dados observados para o dia 03 de dezembro para a estação Nossa Senhora do Ó.



Figura 5.10 - Séries temporais das simulações iniciadas nos dias 01, 02 e 03 de dezembro de 2007 e a série temporal dos dados observados para o dia 03 de dezembro para a estação Parque Dom Pedro II.

Este pico tardio está relacionado ao fato do modelo iniciar a simulação com concentrações nulas dos poluentes, incluindo as concentrações de O₃, COVs e NOx. Primeiramente há simulação das emissões dos NOx e COVs para depois, com a presença da luz, ocorrer a produção de ozônio.

A diferença entre os picos máximos das concentrações simuladas chegam a 29,73%, que é o caso da estação Nossa Senhora do Ó. No entanto, todas as simulações detectaram ultrapassagem do padrão de qualidade do ar.

Tabela 5.2 - Valores máximos das concentrações de ozônio para as estações de Diadema, Nossa Senhora do Ó e Parque Dom Pedro II para as simulações iniciadas nos dias 01/12/2007, 02/12/2007 e 03/12/2007 e para os dados observados.

Estação	Observado	01/12/2007	02/12/2007	03/12/2007
Diadema	165,00	101,66	119,00	126,69
N. Sra. Do Ó	279,00	105,59	129,32	136,99
Pq. Dom Pedro II	232,00	107,07	127,12	134,18

Outro ponto que pode ser observado em todas as estações é a concentração noturna da madrugada do dia 03. Os dados observados mostram que não houve concentrações significativas de ozônio, no entanto, a simulação iniciada no dia 02 mostra grandes quantidades do poluente. Isto ocorre, pois o modelo se inicializa sem informações sobre a concentração do ozônio e dos seus precursores. Por este motivo, e pelo fato da formação do O_3 só começar se houver radiação solar disponível, independente da existência dos seus

precursores, o pico máximo do poluente do dia 02 foi às 20Z e o não ocorreu seu consumo, que em geral acontece durante a noite.

As análises estatísticas das três simulações estão representadas na Tabela 5.3. Para todas as estações, somente a simulação que se inicia no dia 01 apresentou correlação superior a 0,89 e índice de concordância (d) superior a 0,78. Apesar da simulação iniciada no dia 02/12/2007 apresentar correlação de 0,85 e índice de concordância de 0,87 (estação Diadema), a mesma simulação apresentou correlação de apenas 0,69 e índice de concordância de 0,58 para a estação Parque Dom Pedro II.

Analisando o RMSE e o $RMSE_{smd}$, a simulação do dia 01 também apresentou maiores diferença entre esses erros e o desvio padrão observado.

Tabela 5.3 - Análise estatística das simulações iniciadas em 01, 02 e 03 de dezembro de 2007 para as estações da Nossa Senhora do Ó, Diadema, Pq. D. Pedro II. As unidades das médias e dos desvios padrões estão em μ g·m⁻³.

	01/12/2007					
	N. Sra. Do Ó	Diadema	Pq. D. Pedro II			
Média Observada	60,04	46,39	49,30			
σ observado	89,11	54,88	69,88			
Média simulada	36,10	29,66	30,83			
σ simulado	39,14	34,98	40,42			
ME	-23,94	-16,73	-18,47			
MAE	33,06	16,66	20,66			
MSE	3440,44	738,45	1597,17			
RMSE	58,66	27,17	39,96			
RMSE _{smd}	58,93	27,52	40,20			
Correlação	0,89	0,96	0,90			
d	0,78	0,91	0,86			
	· · · ·					
	02/12/2007					
		02/12/2007	7			
]	N. Sra. Do Ó	02/12/2007 Diadema	7 Pq. D. Pedro II			
Média Observada	N. Sra. Do Ó 60,04	02/12/2007 Diadema 46,39	Pq. D. Pedro II 49,30			
Média Observada σ observado	N. Sra. Do Ó 60,04 89,11	02/12/2007 Diadema 46,39 54,88	Pq. D. Pedro II 49,30 69,88			
Média Observada σ observado Média simulada	N. Sra. Do Ó 60,04 89,11 57,45	02/12/2007 Diadema 46,39 54,88 52,69	Pq. D. Pedro II 49,30 69,88 56,61			
Média Observada σ observado Média simulada σ simulado	N. Sra. Do Ó 60,04 89,11 57,45 39,89	02/12/2007 Diadema 46,39 54,88 52,69 35,41	Pq. D. Pedro II 49,30 69,88 56,61 21,55			
Média Observada σ observado Média simulada σ simulado ME	N. Sra. Do Ó 60,04 89,11 57,45 39,89 -2,60	02/12/2007 Diadema 46,39 54,88 52,69 35,41 6,30	Pq. D. Pedro II 49,30 69,88 56,61 21,55 7,30			
Média Observada σ observado Média simulada σ simulado ME MAE	N. Sra. Do Ó 60,04 89,11 57,45 39,89 -2,60 47,57	02/12/2007 Diadema 46,39 54,88 52,69 35,41 6,30 25,94	Pq. D. Pedro II 49,30 69,88 56,61 21,55 7,30 46,06			
Média Observada σ observado Média simulada σ simulado ME MAE MSE	N. Sra. Do Ó 60,04 89,11 57,45 39,89 -2,60 47,57 3762,53	02/12/2007 Diadema 46,39 54,88 52,69 35,41 6,30 25,94 957,98	Pq. D. Pedro II 49,30 69,88 56,61 21,55 7,30 46,06 3125,62			
Média Observada σ observado Média simulada σ simulado ME MAE MSE RMSE	N. Sra. Do Ó 60,04 89,11 57,45 39,89 -2,60 47,57 3762,53 61,34	02/12/2007 Diadema 46,39 54,88 52,69 35,41 6,30 25,94 957,98 30,95	Pq. D. Pedro II 49,30 69,88 56,61 21,55 7,30 46,06 3125,62 55,91			
Média Observada σ observado Média simulada σ simulado ME MAE MAE MSE RMSE RMSE RMSE	N. Sra. Do Ó 60,04 89,11 57,45 39,89 -2,60 47,57 3762,53 61,34 61,42	02/12/2007 Diadema 46,39 54,88 52,69 35,41 6,30 25,94 957,98 30,95 30,57	Pq. D. Pedro II 49,30 69,88 56,61 21,55 7,30 46,06 3125,62 55,91 55,63			
Média Observada σ observado Média simulada σ simulado ME MAE MSE RMSE RMSE RMSE RMSE _{smd} Correlação	N. Sra. Do Ó 60,04 89,11 57,45 39,89 -2,60 47,57 3762,53 61,34 61,42 0,77	02/12/2007 Diadema 46,39 54,88 52,69 35,41 6,30 25,94 957,98 30,95 30,57 0,85	Pq. D. Pedro II 49,30 69,88 56,61 21,55 7,30 46,06 3125,62 55,91 55,63 0,69			

	03/12/2007					
	N. Sra. Do Ó	Diadema	Pq. D. Pedro II			
Média Observada	60,04	46,39	49,30			
σ observado	89,11	54,88	69,88			
Média simulada	37,86	35,58	36,69			
σ simulado	45,93	42,00	44,54			
ME	-22,19	-10,81	-12,62			
MAE	34,62	28,31	27,82			
MSE	3749,29	1746,06	2330,44			
RMSE	61,23	41,79	48,27			
RMSE _{smd}	61,37	41,83	48,34			
Correlação	0,78	0,64	0,71			
d	0,77	0,78	0,79			

Tabela 5.3: Continuação.

5.2.2 Estudo de Caso - 18 de fevereiro de 2005

Um segundo período caracterizado pela ocorrência de concentração máxima entre os anos estudados foi o caso do dia 18 de fevereiro de 2005. Uma frente fria avançou pelo Sul do Brasil durante o período analisado, deixando a RMSP sob condições pré-frontais (figuras 5.11 e 5.12). Poucas nuvens se formaram sobre a Região, o que permitiu que uma grande quantidade de radiação chegasse à troposfera.



Figura 5.11 - Imagens no infravermelho dos dias 17 e 18 de fevereiro de 2005 para São Paulo


Figura 5.12 - Imagens no canal do visível dos dias 17 e 18 de fevereiro de 2005 para São Paulo.

Para realizar a análise das condições meteorológicas, foi tomada como base a simulação iniciada no dia 17 de fevereiro de 2005. As concentrações de ozônio simuladas e o vento em superfície estão representados na Figura 5.13.

Uma característica em comum ao caso do dia 03 de dezembro de 2007 é a convergência do vento em superfície. Além da formação local de ozônio, o vento não permite que o gás se dissipe, o que permitiu que este permanecesse na RMSP.



Figura 5.13 - Simulação da concentração de ozônio (μ g·m⁻³) e do vento (m s⁻¹) próximo à superfície entre os dias 17 e 18 de fevereiro de 2005.



Figura 5.13- Continuação.

Além da convergência, também houve grande incidência de radiação solar, ultrapassando 700 $W \cdot m^{-2}$ as 10 HL e 1000 $W \cdot m^{-2}$ as 13 HL (Figura 5.14) na região metropolitana.



Figura 5.14 – Simulação da radiação solar (W·m⁻²) próximo à superfície entre os dias 17 e 18 de fevereiro de 2005.



Figura 5.14– Continuação.

As nuvens que aparecem nas imagens do canal do infravermelho sobre o sul do Estado de São Paulo impedem a chegada de radiação solar na superfície às 18Z do dia 17 e do dia 18 (figuras 5.14d e 5.14 i).

Devido à grande incidência de radiação solar, durante o período em que ocorreu a concentração máxima de ozônio a temperatura variou entre 24 e 28 graus, o que era esperado, sendo que o pico ocorre entre as 15Z e as 18Z. Note que esse intervalo de temperatura também foi identificado no caso anterior.





Figura 5.15- Continuação.

A razão de mistura do dia 18 de fevereiro de 2005 é apresentada na Figura 5.16. Assim como no estudo de caso anterior, os valores de razão de mistura são baixos na RMSP, variando entre 10 e 12 g \cdot kg⁻¹ durante o dia. Os maiores valores ocorreram somente sobre o oceano, chegando a 20 g \cdot kg⁻¹.



Figura 5.16 - Razão de mistura (g·kg⁻¹) no decorrer do dia 18 de fevereiro de 2005.





Para verificar se há contribuição através do transporte de ozônio de níveis mais altos, novamente foi simulado o perfil da componente vertical do vento.



Figura 5.17 – Perfil da componente vertical do vento $(m \cdot s^{-1})$ do dia 18 de fevereiro de 2005.



Figura 5.17 – Continuação.

Assim como no caso 03 de dezembro, o movimento é descendente nas primeiras horas do dia 18, o que pode trazer o ozônio dos níveis superiores, dentro da camada residual, para a superfície e assim contribuir para o aumento da sua concentração. No entanto, vale lembrar que esse tipo de situação contribui de forma mais significativa para os picos noturnos.

Até aqui foram analisadas as condições meteorológicas associadas ao evento. Resta avaliar, assim como foi realizado para o caso anterior, qual tipo de condição inicial utilizada nas simulações representa melhor os dados observados. Além da simulação iniciada no dia 17 de fevereiro, foram realizadas mais duas simulações: uma iniciada no dia 18 e a outra no dia 16 de fevereiro. As figuras 5.18, 5.19 e 5.20 apresentam a comparação entre as séries temporais das três simulações e a série temporal dos dados observados nas estações de Mauá, Nossa Senhora do Ó e São Caetano do Sul para o dia 18.

Em todas as estações, as simulações iniciadas no dia 18 apresentaram um pico de ozônio tardio, depois da ocorrência do pico observado. Como foi dito anteriormente, isso se deve ao fato das concentrações serem nulas ao se iniciar a simulação, atrasando a ocorrência do pico diurno e apresentando concentrações altas de ozônio durante a noite.

Outra característica novamente observada nas três estações é a concentração ocorrida durante a madrugada da simulação iniciada no dia 17 de fevereiro. No entanto, a concentração máxima da simulação do dia 17 se aproxima do valor máximo encontrado na simulação do dia 16, ou seja, o modelo leva cerca de um dia e meio para se estabilizar, não ocorrendo erro de "spin-up".



Figura 5.18 - Comparação entre as séries simuladas do dia 18 de fevereiro de 2005 iniciadas no dia 16, 17 e 18 e a série dos dados observados para a Estação de Mauá.



Figura 5.19 - Comparação entre as séries simuladas do dia 18 de fevereiro de 2005 iniciadas no dia 16, 17 e 18 e a série dos dados observados para a Estação Nossa Senhora do Ó.



Figura 5.20 - Comparação entre as séries simuladas do dia 18 de fevereiro de 2005 iniciadas no dia 16, 17 e 18 e a série dos dados observados para a Estação São Caetano do Sul.

Em relação à concentração máxima (Tabela 5.4), não é possível definir qual das simulações apresenta pico mais próximo do pico observado. Enquanto que a simulação iniciada no dia 18/02/2005 apresentou o maior pico para a estação de Mauá, a simulação iniciada no dia 16/02/2005 apresentou o maior pico para estação Nossa Senhora do Ó.

Tabela 5.4 - Concentrações máximas das simulações iniciadas nos dias 16, 17 e 18 de fevereiro de 2005 e a concentração máxima observada para as estações Mauá, Nossa Senhora do Ó e São Caetano do Sul.

Estação	Observado	16/02/2005	17/02/2005	18/02/2005
Mauá	198,00	82,89	87,73	104,16
N. Sra. Do Ó	151,00	139,46	138,87	119,86
São Caetano	193,00	112,46	118,36	111,63

A análise estatística das três simulações para cada estação esta representada na Tabela 5.5. Analisando primeiramente o desvio padrão observado e o simulado, notamos uma inversão no comportamento das estações, isto é, não há um padrão de comportamento seguido para as três simulações. A simulação iniciada no dia 16 apresenta um desvio padrão mais próximo do desvio observado para a estação de Nossa Senhora do Ó do que as demais simulações. No entanto, para as estações de Mauá e São Caetano do Sul, a diferença entre os desvios são maiores para as simulações iniciadas nos dias 17 e 16 do que para a simulação iniciada no dia 18.

	16/02/2005			
	Mauá	N. Sra. Do Ó	São Caetano	
Média Observada	52,74	49,70	56,09	
σ observado	53,66	50,76	57,85	
Média simulada	28,32	46,74	35,85	
σ simulado	22,45	48,20	36,72	
ME	-24,42	-2,95	-20,24	
MAE	35,21	19,34	24,63	
MSE	2525,31	591,07	1354,91	
RMSE	50,25	24,31	36,81	
RMSE _{smd}	50,47	24,38	37,06	
Correlação	0,51	0,87	0,84	
d	0,57	0,93	0,84	
	17/02/2005		5	
	Mauá	N. Sra. Do Ó	São Caetano	
Média Observada	52,74	49,70	56,09	
σ observado	53,66	50,76	57,85	
Média simulada	50,33	69,91	56,03	
σ simulado	18,49	38,67	33,09	
ME	-2,41	20,21	-0,06	
MAE	47,48	31,08	33,77	
MSE	2920,30	1337,63	1662,93	
RMSE	54,04	36,57	40,78	
RMSE _{smd}	54,13	35,599	40,78	
Correlação	0,07	0,81	0,69	
d	0,25	0,83	0,76	
		18/02/2005		
	Mauá	N. Sra. Do Ó	São Caetano	
Média Observada	52,74	49,70	56,09	
σ observado	53,66	50,76	57,85	
Média simulada	28,90	35,59	30,23	
σ simulado	33,98	41,53	36,35	
ME	-23,84	-14,11	-25,85	
MAE	25,56	22,91	31,66	
MSE	1730,21	879,32	2197,62	
RMSE	41,60	29,65	46,88	
RMSE _{smd}	41,54	29,79	46,97	
Correlação	0,73	0,83	0,69	
d	0,76	0,89	0,73	

Tabela 5.5 - Análise estatística das simulações iniciadas no dia 16, 17 e 18 para o dia 18 de fevereiro de 2005 para as estações de Mauá, Nossa Senhora do Ó e São Caetano do Sul. As unidades das médias e dos desvios padrões estão em μ g·m⁻³.

Em relação aos erros, as estações São Caetano e Nossa Senhora do Ó apresentaram erros menores para a simulação iniciada dois dias antes. No caso de Mauá, RMSE e RMSE_{smd} são maiores que o desvio observado para a simulação iniciada no dia 18/02/2005, sendo de 41,60 μ g·m⁻³ e 41,54 μ g·m⁻³ respectivamente. Os valores de correlação e índice de concordância também foram os menores para a estação de Mauá. No entanto, para as demais estações, tanto a correlação quanto o índice de concordância apresentam valores superiores a 0,6, chegando a 0,93 de índice de concordância para a simulação iniciada no dia 16/02/2005 na estação Nossa Senhora do Ó.

5.2.3 Estudo de Caso – 16 de janeiro de 2006

Outro estudo de caso realizado se refere ao dia 16 de janeiro de 2006 e foi escolhido por dois fatores: por ser em janeiro de 2006, que foi um mês atípico, já que não é o mês padrão de altas concentrações de ozônio, e por grande parte das estações registrarem as concentrações mais altas do mês nesse dia.

A figura abaixo mostra a simulação da concentração de ozônio no decorrer do dia 16, iniciada no dia 15 de janeiro de 2006.



Figura 5.21 - Simulação da concentração de ozônio (μ g·m⁻³) e do vento (m s⁻¹) próximo à superfície no decorrer do dia 16 de janeiro de 2006.



Figura 5.21 – Continuação.

Assim como nos casos anteriores de alta concentração do ozônio, há uma convergência do vento em superfície que impede que haja dispersão do poluente formado sobre a região metropolitana.

As condições que predominavam sobre a RMSP durante o período analisado são préfrontais ocasionadas por uma intensa frente fria que ingressou sobre o Rio Grande do Sul no dia 16 de janeiro de 2006.



Figura 5.22 - Imagens de satélite no canal do infravermelho entre os dias 16 e 17 de janeiro de 2006.

A Figura 5.22 representa as imagens de satélite no canal do infravermelho para a América do Sul entre os dias 16 e 17 de janeiro de 2006. Apesar da indisponibilidade de

imagens da região de São Paulo nesses dias, é possível verificar que poucas nuvens predominaram sobre a RMSP.

A ausência de nuvens significativas favoreceu a entrada de radiação solar na atmosfera e, por isso, durante o período de concentração máxima de ozônio, a radiação na superfície foi maior que $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, como é mostrado na Figura 5.23.



Figura 5.23 - Radiação solar (W·m⁻²) próximo à superfície durante o dia 16 de janeiro de 2006.



Figura 5.23 - Continuação

A ausência de nuvens e a grande quantidade de radiação que chega na superfície favorece o aumento da temperatura, que está representada na Figura 5.24:



Figura 5.24 – Temperatura em graus Celsius durante o dia 16 de janeiro de 2006.



Figura 5.24- Continuação.



Figura 5.24 - Conclusão.

Assim como nos casos anteriores, a temperatura durante a ocorrência da concentração máxima de O_3 variou entre 24 e 28 graus. Novamente lembrando que a temperatura não é um fator que incentiva diretamente a formação do poluente.

No caso do transporte vertical, não houve contribuição pelo transporte de ozônio dos níveis mais altos para a superfície. O vento é ascendente entre as 00Z e as 12Z no dia 16. Somente as 00 Z do dia 17 há uma contribuição pelo movimento descendente que traz o ozônio da camada residual para a superfície.



Figura 5.25 –Perfil da componente vertical do vento $(m \cdot s^{-1})$ entre os dias 15, 16 e 17 de janeiro de 2006.





Ainda resta um parâmetro para analisar que é a razão de mistura, representada na Figura 5.26.



Figura 5.26 – Razão de mistura (g·kg⁻¹) no decorrer do dia 16 de janeiro de 2006.



94

O dia 16 de janeiro de 2006 foi um dia relativamente seco, como indica a razão de mistura. Os valores estão entre 8 e 12 g \cdot kg⁻¹ durante o dia e durante a madrugada entre 12 e 14 g \cdot kg⁻¹. Somente no oceano ou no interior do Estado de São Paulo, a razão de mistura passa dos 14 g \cdot kg⁻¹.

Resta agora analisar qual tipo de simulação representa melhor os dados observados. As Figuras 5.27, 5.28 e 5.29 representam as séries temporais das simulações iniciadas nos dias 14, 15 e 16 de janeiro de 2006 para as estações de Nossa Senhora do Ó, Mauá e Parque Dom Pedro II, respectivamente.

Assim como foi relatado nos casos anteriores, as duas características de todas as simulações também se mantiveram neste caso: pico atrasado do primeiro dia de simulação (neste caso a simulação do próprio dia 16 de janeiro de 2006) e altas concentrações durante a madrugada da simulação do dia 15. No entanto, assim como nos dois casos anteriores, as simulações iniciadas 1 dia antes e 2 dias antes representam bem o horário do pico máximo de ozônio e os valores máximos são próximos aos valores observados.



Figura 5.27 - Comparação das séries temporais referentes ao dia 16 de janeiro de 2006 para a estação Nossa Senhora do Ó. As simulações foram iniciadas nos dias 14, 15 e 16.



Figura 5.28 - Comparação das séries temporais referentes ao dia 16 de janeiro de 2006 para a estação Mauá. As simulações foram iniciadas nos dias 14, 15 e 16.



Figura 5.29 - Comparação das séries temporais referentes ao dia 16 de janeiro de 2006 para a estação Parque Dom Pedro II. As simulações foram iniciadas nos dias 14, 15 e 16.

Como pode-se notar na Tabela 5.6, a concentração máxima obtida pela simulação iniciada no próprio dia 16 é de 8% maior que a simulação iniciada no dia 14 para a estação de Nossa Senhora do Ó. Essa diferença sobe para 21% na estação de Mauá.

Ao comparar com os valores máximos medidos, é nítido que a simulação iniciada no dia 16 se aproxima mais se comparada com as outras simulações. No entanto, é a simulação iniciada no dia 14 que apresenta os maiores valores de correlação para as três estações: 0,96 para Nossa Senhora do Ó, 0,86 para Mauá e 0,88 para Parque Dom Pedro II.

Tabela 5.6 - Concentração máxima das concentrações de ozônio obtidas pelas simulações iniciadas nos dias 14, 15 e 16 de janeiro de 2006 e o valor máximo da concentração de ozônio medida nas estações de Mauá, Nossa Senhora do Ó e Parque Dom Pedro II.

Estação	Observado	14/1/2006	15/1/2006	16/1/2006
Mauá	157,00	90,92	99,55	110,66
N. Sra. Do Ó	145,00	113,28	126,85	122,68
Pq. Dom Pedro II	196,00	106,78	125,45	120,16

Em relação ao índice de concordância, somente no caso da estação do Parque Dom Pedro II a simulação iniciada no dia 16 apresenta maior valor, enquanto que as outras estações tiveram valor de d maior na simulação iniciada dois dias antes. No entanto, a diferença entre o índice de concordância das duas simulações para Parque Dom Pedro II é de apenas 0,02.

Ao comparar os desvios padrões observados e simulados, é possível verificar que os dois se aproximam mais para simulação iniciada no próprio dia, sendo a diferença entre o desvio observado e o simulado de 6,62 μ g·m⁻³ para Nossa Senhora do Ó e 9,5 μ g·m⁻³ para Mauá. No caso da estação Pq. Dom Pedro, a menor diferença entre os desvios é de 17,03 μ g·m⁻³ referente à simulação iniciada 1 dia antes.

Com relação aos erros RMSE e RMSE_{smd}, apesar de todas as simulações apresentarem valores menores que o desvio padrão observado para todas as estações, cada estação apresenta erros menores para simulações distintas. Por exemplo, no caso da estação Nossa Senhora do Ó, RMSE e RMSE_{smd} são menores, 22,92 μ g·m⁻³ e 22,93 μ g·m⁻³, respectivamente, para a simulação iniciada no dia 14. No entanto, no caso do Parque Dom Pedro II os menores valores para RMSE e RMSE_{smd}, 37,67 μ g·m⁻³ e 37,88 μ g·m⁻³, respectivamente, são referentes a simulação iniciada no dia 15. No caso de Mauá, os menores erros se referem à simulação iniciada no próprio dia 16.

	14/01/2006		
	N. Sra. Do Ó	Mauá	Pq. Dom Pedro II
Média Observada	52,74	61,52	61,09
σ observado	49,85	48,06	59,94
Média simulada	35,25	25,10	31,88
σ simulado	37,19	26,12	37,51
ME	-17,49	-36,42	-29,21
MAE	18,37	35,12	30,75
MSE	525,28	1964,23	1680,61
RMSE	22,92	44,32	41,00
RMSE _{smd}	22,93	43,74	40,64
Correlação	0,96	0,86	0,88
d	0,93	0,72	0,83

Tabela 5.7 - Análise estatística das simulações iniciadas nos dias 14, 15 e 16 de janeiro de 2006. A unidade das médias e dos desvios padrões é de μ g·m⁻³.

3	15/01/2006		
	15/01/2006		
	N. Sra. Do O	Mauá	_Pq. Dom Pedro II
Média Observada	52,74	61,52	61,09
σ observado	49,85	48,06	59,94
Média simulada	54,93	40,65	43,50
σ simulado	38,38	27,06	42,91
ME	2,19	-20,87	-17,59
MAE	22,15	30,04	25,59
MSE	596,83	1560,11	1416,57
RMSE	24,43	39,50	37,64
RMSE _{smd}	24,35	39,58	37,88
Correlação	0,87	0,68	0,81
d	0,92	0,73	0,86
	16/01/2006		
	N. Sra. Do Ó	Mauá	Pq. Dom Pedro II
Média Observada	52,74	61,52	61,09
	40.05	40.00	50.04

Tabela 5.7 – Continuação.

	16/01/2006		
	N. Sra. Do Ó	Mauá	Pq. Dom Pedro II
Média Observada	52,74	61,52	61,09
σ observado	49,85	48,06	59,94
Média simulada	36,45	33,78	35,75
σ simulado	43,24	38,56	42,47
ME	-16,29	-27,74	-25,34
MAE	23,77	27,70	28,47
MSE	837,03	1426,25	1540,66
RMSE	28,93	37,77	39,25
RMSE _{smd}	28,72	36,86	38,74
Correlação	0,85	0,80	0,85
d	0,90	0,81	0,85

5.3 Estudos de Caso – Concentrações Mínimas de Ozônio

Para o estudo das condições atmosféricas e do comportamento do modelo nos casos de mínima concentração diurna de ozônio foram selecionados três tipos de casos, como foi dito anteriormente. Assim como nos casos anteriores, foram realizadas três simulações para cada estudo de caso: a primeira começando no dia em questão, a segunda começando um dia antes e a terceira começando dois dias antes.

O primeiro caso de mínima concentração analisado foi o caso do dia 02 de junho de 2008, quando não ocorreu precipitação. Em seguida, foi analisado o caso do dia 27 de fevereiro de 2007, quando a chuva na estação meteorológica do IAG registrou 1,1 mm. Por último, foi analisado o caso do dia 29 de janeiro de 2008, quando houve o registro de 64,3 mm de chuva. Esses valores se referem ao acumulado diário.

5.3.1 Estudo de Caso – 02 de junho de 2008

O dia 02 de junho de 2008 foi marcado pela baixa concentração de ozônio e pela não ocorrência de precipitação na Região Metropolitana. A Figura 5.30 representa a simulação da

concentração de ozônio iniciada no dia 01 de junho de 2008. No decorrer do dia 02 de junho de 2008, a concentração não passa dos 50 μ g·m⁻³.

Em relação ao vento na superfície, não há indícios de pontos de convergências na RMSP, o que ocorre nos casos de máxima concentração. Sendo assim, o ozônio formado foi transportado para o interior do Estado.



Figura 5.30 - Simulação da concentração de ozônio (μ g·m⁻³) e do vento (m s⁻¹) próximo à superfície do dia 02 de junho de 2008.



Figura 5.30– Continuação.

Outro parâmetro meteorológico analisado que influência a concentração é a radiação solar. No entanto, a radiação solar que chega a superfície está intimamente relacionada com a presença das nuvens. Como se pode observar nas imagens de satélite (figuras 5.31 e 5.32) varias nuvens cobriram a RMSP.

Os primeiros dias de junho foram marcados pela situação pós-frontal. Uma frente fria passou pela região no final do mês de maio de 2008 e ficou estacionada no sul da Bahia nos dias 1 e 2.



Figura 5.31 - Imagens no canal do infravermelho para o dia 02 de junho de 2008.



Figura 5.32 - Imagens de satélite no canal do visível do dia 02 de junho de 2008.

Devido ao tempo encoberto, o dia em questão foi caracterizado pela baixa radiação solar, não passando de 800 W·m⁻² (lembrando que nos casos de máxima concentração, a radiação solar no horário do pico ultrapassava 1000 W·m⁻²).



Figura 5.33 - Simulação da radiação solar (W·m⁻²) para o dia 02 de junho de 2008.

Como conseqüência da pouca radiação solar que atinge a superfície, a temperatura na região variou entre 14 e 18 graus Celsius no horário do pico de ozônio, cerca de 10 graus menos que nos dias de alta concentração do poluente.



Figura 5.34 - Simulação da temperatura (°C) do dia 02 de junho de 2008.





Em relação à razão de mistura ($g \cdot kg^{-1}$), para este caso, o parâmetro não foi extremamente significativo, pois durante o pico a razão variou entre 8 e 10 $g \cdot kg^{-1}$ e à noite variou entre 10 e 12 $g \cdot kg^{-1}$.



Figura 5.35 - Simulação da razão de mistura (g·kg⁻¹) no decorrer do dia 02 de junho de 2008.



Figura 5.35 – Continuação.

Finalmente, o último parâmetro meteorológico analisado é a componente vertical do vento, apresentado na Figura 5.36. Apesar da baixa concentração registrada nas estações, o movimento vertical entre as 00Z e as 12Z era descendente entre a superfície e 2000 m de altura. Sendo assim, todo o ozônio eventualmente formado no dia anterior que ficou na camada de mistura, poderia ter sido transportado verticalmente para baixo, colaborando assim para a concentração local.



Figura 5.36 – Componente vertical do vento $(m \cdot s^{-1})$ entre 00 e 12Z do dia 02 de junho de 2008.


Figura 5.36 - Continuação

Até o momento, a análise dos parâmetros meteorológicos se refere à simulação iniciada no dia 01 de junho de 2008. No entanto, foram realizadas mais duas simulações: uma iniciada no dia 31 de maio e outra iniciada no dia 02 de junho.

Ao contrário dos casos com concentrações elevadas de ozônio, neste caso, os dados simulados se aproximam, não havendo mais o pico tardio da simulação do mesmo dia. No entanto, nenhum modelo conseguiu identificar as altas concentrações ocorridas durante a madrugada do dia 02 de junho de 2008.



Figura 5.37 - Comparação das séries temporais simuladas nos dias 31 de maio, 01 e 02 de junho e a série temporal observada referente ao dia 02 de junho para estação Nossa Senhora do Ó.



Figura 5.38 - Comparação das séries temporais simuladas nos dias 31 de maio, 01 e 02 de junho e a série temporal observada referente ao dia 02 de junho para estação São Caetano do Sul.



Figura 5.39 - Comparação das séries temporais simuladas nos dias 31 de maio, 01 e 02 de junho e a série temporal observada referente ao dia 02 de junho para estação Pinheiros.

Em relação às concentrações diurnas, somente no caso da estação de São Caetano do Sul as simulações se aproximaram das concentrações medidas pela CETESB. A correlação entre os dados obtidos pela simulação iniciada no dia 01 de junho de 2008 e os observados para esta estação foi de 0,86 e o índice de concordância foi de 0,83.

Nas demais estações e simulações, os valores de correlação e de índice de concordância não passaram de 0,5.

Analisando o critério que o RMSE e o $RMSE_{smd}$ devem ser menores que o desvio padrão observado, pode-se notar pela Tabela 5.8 que somente a estação São Caetano se

encaixa no critério para as simulações iniciadas no dia 31/05/2008 e 01/06/2008. Nos demais casos, todos os valores de RMSE e RMSE_{smd} são superiores ao desvio padrão observado.

Tabela 5.8 - Análise estatística das simulações iniciadas nos dias 31 de maio, 01 e 02 de junho de 2008.

	31/05/2008		
	Pinheiros	N. Sra. Do Ó	São Caetano
Média Observada	3,13	7,04	9,05
σ observado	4,90	6,89	6,59
Média simulada	7,82	9,04	6,53
σ simulado	11,16	11,90	7,72
ME	4,69	2,00	-2,52
MAE	7,30	9,15	4,59
MSE	138,96	157,77	42,84
RMSE	11,79	12,56	6,54
RMSE _{smd}	11,86	12,57	6,35
Correlação	0,24	0,15	0,83
d	0,37	0,43	0,80

	01/06/2008		
	Pinheiros	N. Sra. Do Ó	São Caetano
Média Observada	3,13	7,04	9,05
σ observado	4,90	6,89	6,59
Média simulada	8,45	10,17	7,31
σ simulado	11,94	12,68	8,34
ME	5,32	3,13	-1,73
MAE	7,99	9,44	4,39
MSE	163,17	181,25	38,00
RMSE	12,77	13,46	6,16
RMSE _{smd}	12,84	13,47	6,04
Correlação	0,22	0,15	0,86
d	0,33	0,39	0,83

	02/06/2008		
	Pinheiros	N. Sra. Do Ó	São Caetano
Média Observada	3,13	7,04	9,05
σ observado	4,90	6,89	6,59
Média simulada	6,63	7,69	5,30
σ simulado	10,52	11,93	7,99
ME	3,49	0,65	-3,75
MAE	6,41	8,63	5,36
MSE	114,36	150,40	47,60
RMSE	10,69	12,26	6,90
RMSE _{smd}	10,71	12,26	6,67
Correlação	0,27	0,18	0,84
d	0,40	0,46	0,79

5.3.2 Estudo de Caso – 27 de fevereiro de 2007

Apesar da ocorrência de dois episódios de ZCAS (Zona de Convergência do Atlântico Sul) durante o mês de fevereiro de 2007, a chuva que ocorreu no dia 27 foi ocasionada por instabilidades locais, como pode ser verificado nas figuras 5.40, 5.41 e 5.42.



Figura 5.40 - Imagens de satélite no canal do infravermelho para a América do Sul referente aos dias 26 e 27 de fevereiro de 2007

A Figura 5.40 mostra que nenhum sistema frontal ou ZCAS predominava sobre a região de análise. No entanto, ao observar as figuras 5.41 e 5.42, é possível verificar a presença de muitas nuvens espessas sobre a RMSP.



Figura 5.41 - Imagens de satélite no canal do infravermelho do Estado de São Paulo referente aos dias 26 e 27 de fevereiro de 2007.



Figura 5.42 - Imagens de satélite no canal do visível do Estado de São Paulo referente ao dia 27 de fevereiro de 2007.



Figura 5.42 – Continuação.

Partindo da informação que houve precipitação na região, já é esperado que a concentração no local de estudo seja baixa em comparação aos outros dias. Foi realizada uma simulação do ozônio iniciada no dia 26 de fevereiro de 2007 e as concentrações que se referem ao dia 27 estão representadas na Figura 5.43. Em nenhum horário analisado, a concentração passou dos 60 μ g·m⁻³, sendo que os maiores valores se concentraram no sudoeste da região metropolitana.

Em relação ao vento em superfície, houve uma mudança em relação aos casos anteriores, o vento neste caso era de nordeste, enquanto que nos outros períodos, o vento analisado era de sudoeste. Também não foi encontrado nenhum ponto de convergência significativo capaz de acumular o poluente na região.



Figura 5.43 - Simulação da concentração de ozônio (μ g·m⁻³) e do vento (m s⁻¹) próximo à superfície no dia 27 de fevereiro de 2007, iniciada no dia 26 de fevereiro de 2007.



Figura 5.43- Continuação

Devido à presença de nuvens na região, era esperado que a radiação solar disponível

não fosse alta o suficiente para a produção de ozônio. Conforme mostra a Figura 5.44 a radiação solar na superfície não passou de 700 $W \cdot m^{-2}$ as 12 Z. Após esse horário, a quantidade de nuvens aumentou na região, dificultando a passagem da radiação, efeito muito bem representado pelo modelo.



Figura 5.44 - Radiação solar em superfície (W·m⁻²) no dia 27 de fevereiro de 2007.

Como a radiação não foi intensa na região, a temperatura durante o dia 27 de fevereiro de 2007 também não foi elevada. Enquanto que, nos episódios de altas concentrações, a temperatura deve variar entre 24 e 26 graus, neste caso, de baixa concentração, a temperatura não passou de 20 graus.



Figura 5.45 - Temperatura em graus Celsius na RMSP durante o dia 27 de fevereiro de 2007.





Outro parâmetro meteorológico analisado também nos casos de baixa concentração é a razão de mistura. Sabendo que houve precipitação no dia, é esperado que os valores de razão de mistura sejam maiores que nos dias secos.

Devido ao tempo instável na região, não houve variações significativas entre os valores noturnos e diurnos, variando entre 10 e 14 $g k g^{-1}$, como mostra a Figura 5.46.



Figura 5.46 - Razão de mistura (g·kg⁻¹) durante o dia 27 de fevereiro de 2007.



Figura 5.46 – Continuação.



caso anterior, o movimento vertical entre 00Z e 12Z é descendente. Sendo assim, todo o ozônio existente na camada de mistura poderia ter sido trazido para a superfície devido ao transporte vertical. No entanto, essa contribuição não foi significativa.



Figura 5.47 - Perfil da componente vertical do vento $(m \cdot s^{-1})$ entre as 00Z e 12Z do dia 27 de fevereiro de 2007.



Figura 5.47 – continuação.

Assim como nos casos anteriores, foram realizadas mais duas simulações. As Figuras 5.48, 5.49 e 5.50 representam as séries temporais das três simulações e da observação para as estações de Nossa Senhora do Ó, Mauá e Parque Dom Pedro II.

O primeiro ponto a ser observado é que somente na estação de Mauá, a simulação iniciada no dia 25 de fevereiro de 2007 apresentou valores acima do padrão de qualidade de ozônio. Nas demais estações, apesar de não ter havido essa ultrapassagem, os valores obtidos por esta simulação foram acima dos valores obtidos pelas demais simulações.







Figura 5.49 - Comparação das séries temporais simuladas iniciadas nos dias 25, 26 e 27 de fevereiro de 2007 e a série temporal observada do ozônio para estação Mauá.



Figura 5.50 - Comparação das séries temporais simuladas iniciadas nos dias 25, 26 e 27 de fevereiro de 2007 e a série temporal observada do ozônio para estação Parque Dom Pedro II.

É possível verificar que a simulação iniciada no dia 25 de fevereiro de 2007 superestima as concentrações de ozônio diurnas. Em relação às demais séries temporais, ambas estão mais próximas da série temporal observada para as estações de Mauá e Parque Dom Pedro II. No entanto, os menores índices de concordância (com exceção da Estação Parque Dom Pedro) e os valores de correlação são menores para a simulação iniciada no dia 26/02/2007.

	25/02/2007			
	Mauá	N. Sra. Do Ó	_Pq. Dom Pedro II	
Média Observada	16,74	12,96	10,43	
σ observado	11,69	12,52	5,17	
Média simulada	28,30	21,29	20,06	
σ simulado	28,70	13,61	23,69	
ME	11,56	8,34	9,63	
MAE	15,39	9,93	14,45	
MSE	642,18	179,56	464,29	
RMSE	25,34	13,40	21,55	
RMSE _{smd}	25,56	13,67	21,86	
Correlação	0,65	0,68	0,83	
d	0,59	0,75	0,48	
		26/02/2	007	
	Mauá	N. Sra. Do Ó	Pq. Dom Pedro II	
Média Observada	16,74	12,96	10,43	
σ observado	11,69	12,52	5,17	
Média simulada	12,60	10,84	10,43	
σ simulado	10,54	7,58	8,59	
ME	-4,14	-2,12	-0,01	
MAE	10,55	9,78	5,68	
MSE	177,13	189,82	49,60	
RMSE	13,31	13,78	7,04	
RMSE _{smd}	13,53	13,84	7,04	
Correlação	0,27	0,04	0,51	
d	0,59	0,46	0,72	
	Maná	27/02/2 N. Sra Da Ó	Da Dom Podro II	
Média Observada	16 74	12.96	10.43	
σ observado	11 69	12,50	5 17	
Média simulada	8 79	3 70	4 96	
σ simulado	10 46	4 16	635	
ME	-7 95	-9.26	-5 47	
MAE	7.86	8 88	5 46	
MSE	98.41	168 36	39.11	
RMSE	9.92	12.98	6.25	
RMSE	9.54	12.84	5,99	
Correlação	0.81	0.74	0.82	
d	0,81	0,61	0,76	

Tabela 5.9 - Análise estatística das séries temporais simuladas e a série temporal observada.

Observando a Tabela 5.9, é possível verificar que para as estações Mauá e Nossa Senhora do Ó, a simulação iniciada no dia 26/02/2007 possui desvios padrões dos dados simulados mais próximos dos desvios padrões dos dados observados. No caso da estação Parque Dom Pedro II, a menor diferença entre os dois desvios seria referente à simulação iniciada no dia 27/02/2007.

Em relação aos erros RMSE e RMSEsmd, somente para a estação de Mauá, na

simulação iniciada no próprio dia 27, os erros foram menores que o desvio padrão observado.

5.3.3 Estudo de Caso – 29 de janeiro de 2008

Durante o mês de janeiro de 2008, foram observados três episódios de ZCAS, sendo que o terceiro teve seu início oficial no dia 30 de janeiro. No entanto, no dia anterior, o tempo era bastante instável na RMSP e, como foi dito anteriormente, a estação do IAG chegou a registrar um acúmulo de 64,3 mm. Como mostram as figuras 5.51 e 5.52, a ZCAS estava começando a se formar e espalhou muitas nuvens sobre a região.



Figura 5.51 - Imagens de satélite no canal do infravermelho para o Estado de São Paulo referente ao dia 29 de janeiro de 2008.



Figura 5.52 - Imagens de satélite no canal do visível para o Estado de São Paulo referente ao dia 29 de janeiro de 2008.

As condições atmosféricas geradas pelo início das ZCAS impediram a formação de grandes concentrações de ozônio. A Figura 5.53 representa a simulação da concentração de ozônio referente ao dia 29 de janeiro de 2008 e iniciada no dia anterior. Como eram esperados, os valores encontrados foram extremamente baixos, não passando de 20 μ g·m⁻³.

Em relação ao vento, é possível verificar uma leve convergência na superfície e a direção e sentido predominante é de leste.



Figura 5.53 - Simulação da concentração de ozônio (μ g·m⁻³) e do vento (m s⁻¹) próximo à superfície durante o dia 29 de janeiro de 2008.



Figura 5.53 - Continuação.

Apesar dessa convergência em superfície, o parâmetro que mais contribui para altas concentrações é a radiação solar disponível para a formação do ozônio. Era esperado que os valores de radiação de onda curta que chega na superfície fossem extremamente baixos, pois, como foi visto nas figuras 5.51 e 5.52, muitas nuvens estavam presentes e atrapalhariam a passagem de radiação. Porém, a Figura 5.54c mostra que existiam locais da região metropolitana em que a radiação solar ultrapassou 1000 W·m⁻², sendo incoerente, pelo menos nos horários analisados, com a quantidade de nuvens presentes na imagens de satélite.



Figura 5.54 - Radiação solar ($W \cdot m^{-2}$) e vento (m s⁻¹) próximo à superfície durante o dia 29 de janeiro de 2008.

Apesar da alta radiação obtida pelo modelo, a temperatura simulada não passou dos 20 graus (Figura 5.55), o que é coerente com a quantidade nuvens que havia e pelo fato de ter ocorrido um grande volume de precipitação, além do efeito de advecção de temperatura para regiões mais frias.



Figura 5.55 - Temperatura (°C) e vento (m s⁻¹) próximo à superfície durante o dia 29 de janeiro de 2008.



Figura 5.55 – Continuação.

Em relação à razão de mistura, os valores encontrados foram os mesmos que no caso anterior, variando entre 10 e 14 g·kg⁻¹ e não havendo grandes mudanças entre o período noturno e o diurno. Isto já era esperado, pois, como foi citado anteriormente, houve registro de grande volume de precipitação no dia 29. A Figura 5.56 representa a variação da razão de mistura no decorrer do dia analisado.



Figura 5.56 - Razão de mistura (g·kg⁻¹) e vento (m s⁻¹) próximo à superfície durante o dia 29 de janeiro de 2008.



Figura 5.56 – Continuação.

Analisando o movimento vertical, novamente não é significativa a contribuição

vertical para as concentrações de ozônio. Como é possível verificar na Figura 5.57, o movimento vertical da superfície até 2000 m é descendente entre as 00Z e as 12Z do dia 29 de janeiro de 2008, o que traria o ozônio da camada de mistura para a superfície.



Figura 5.57 - Perfil da componente vertical do vento $(m \cdot s^{-1})$ entre as 00Z e 12Z do dia 29 de janeiro de 2008.



Figura 5.57 – Continuação.

Resta analisar qual tipo de simulação representa melhor os dados observados. Os três tipos de integração estão representados nas figuras 5.58, 5.59 e 5.60 para as estações Nossa Senhora do Ó, São Caetano e Parque Dom Pedro II, respectivamente. É possível verificar que as concentrações medidas durante o dia foram menores que àquelas medidas durante a madrugada. Isso já era esperado, pois as figuras 5.51 e 5.52 mostram muitas nuvens, o que impossibilita a chegada de radiação necessária para altas concentrações na superfície.

Em relação às três simulações, nenhuma delas representa bem os dados observados. Todas superestimam as concentrações diurnas e subestimam as noturnas.



Figura 5.58 - Comparação entre as séries temporais simuladas iniciadas nos dias 27, 28 e 29 de janeiro de 2008 e a série temporal observada para estação Nossa Senhora do Ó.



Figura 5.59 - Comparação entre as séries temporais simuladas iniciadas nos dias 27, 28 e 29 de janeiro de 2008 e a série temporal observada para estação São Caetano do Sul.



Figura 5.60 - Comparação entre as séries temporais simuladas iniciadas nos dias 27, 28 e 29 de janeiro de 2008 e a série temporal observada para estação Parque Dom Pedro II.

Assim como a análise "visual", a análise estatística também mostra que os dados simulados não representam de maneira adequada os dados observados. Os desvios padrões simulados, RMSE e RMSE_{smd} de todas as simulações estão acima do desvio observado e as correlações são negativas. A pior simulação considerada quando são analisados o desvio padrão e os erros é a iniciada no dia 29 de janeiro. Os valores de σ observado, RMSE e RMSE_{smd} são, respectivamente; 2,22; 30,39 e 30,52 µg·m⁻³ para a estação São Caetano.

No caso do índice de concordância, com exceção da simulação iniciada no dia

26/01/2008 para a estação São Caetano, nenhuma possui valor acima de 0,5.

Tabela 5.10 - Análise estatística das séries temporais simuladas iniciadas nos dias 27, 28 e 29 de janeiro de 2008.

	27/1/2008			
	N. Sra. Do Ó	Pq.D. Pedro II	São Caetano	
Média Observada	1,70	5,83	7,87	
σ observado	2,75	2,12	2,22	
Média simulada	16,42	9,96	6,14	
σ simulado	20,92	13,37	8,07	
ME	14,72	4,14	-1,73	
MAE	15,83	9,95	7,29	
MSE	625,79	192,14	73,11	
RMSE	25,02	13,86	8,55	
RMSE _{smd}	25,19	13,94	8,52	
Correlação	0,16	-0,02	-0,17	
d	0,13	0,10	0,27	
	1			
		28/1/2008		
	N. Sra. Do Ô	Pq.D. Pedro II	São Caetano	
Média Observada	1,70	5,83	8,46	
σ observado	2,75	2,12	10,35	
Média simulada	15,06	10,15	6,16	
σ simulado	19,46	12,26	7,42	
ME	13,36	4,32	-2,30	
MAE	14,37	9,96	2,60	
MSE	534,48	163,00	24,18	
RMSE	23,12	12,77	4,92	
RMSE _{smd}	23,27	12,85	4,95	
Correlação	0,14	0,05	0,93	
d	0,13	0,15	0,92	
	I			
		29/1/2008		
	N. Sra. Do O	Pq.D. Pedro II	São Caetano	
Média Observada	1,70	5,83	7,87	
σ observado	2,75	2,12	2,22	
Média simulada	17,27	19,55	19,64	
σ simulado	19,76	26,02	28,30	
ME	15,58	13,72	11,77	
MAE	16,48	18,88	19,77	
MSE	597,17	829,48	923,76	
RMSE	24,44	28,80	30,39	

5.4 Taxas de fotólise do O_3 e do NO_2

RMSE_{smd}

Correlação

d

Até o presente momento, foram analisados os parâmetros meteorológicos e as concentrações de ozônio obtidas através de simulações que utilizaram o esquema Chen-

24,62

0,26

0,16

28,97

0,10

0,05

30,52

-0,14

0,03

Cotton para resolver o balanço radiativo na atmosfera. No entanto, como foi dito anteriormente, esse esquema não leva em consideração a influência do aerossol na radiação.

A análise da influência do material particulado na concentração do O_3 só foi possível com a utilização de um novo esquema numérico apresentado no capítulo 4. Esse esquema numérico foi incluído no módulo CARMA que considera a presença do aerossol na atmosfera.

Para realizar a análise do comportamento deste novo esquema numérico incorporado ao CARMA, foi realizada uma simulação de 48 horas para cada um dos três casos de alta concentração citados anteriormente. A escolha desses casos para simulação do novo esquema se baseia no fato dos dias de alta concentração possuírem grande disponibilidade de radiação solar para a ocorrência da fotólise e tem o intuito de melhorar as concentrações de ozônio simuladas pelo modelo, chegando mais próximos das concentrações observadas.

5.4.1 Casos de alta concentração de ozônio

A partir de cada simulação de 48 horas realizada para cada um dos casos de alta concentração de ozônio, foi possível verificar a série temporal tanto da taxa de fotólise do NO_2 (Figura 5.61) quanto do O_3 (Figura 5.62). A localidade escolhida demonstrada nas figuras Figura 5.61 e Figura 5.62 é a estação do Ibirapuera, pois, como foi citado anteriormente, é a mais representativa da RMSP.

Como era esperado, os maiores valores das taxas de fotólise ocorrem entre as 13Z e 18Z para JNO₂ e entre 15Z e 16Z para JO₃.Isso ocorre devido a maior disponibilidade de radiação solar para que ocorra a fotólise dos dois compostos químicos.

Outro ponto relevante é o fato que não há grandes mudanças no perfil das taxas analisadas já que todos os casos citados de alta concentração são caracterizados pela ausência de nuvens, permitindo que grande parte da radiação que chega na atmosfera possa contribuir com a fotólise dos dois poluentes.



Figura 5.61 - Séries temporais das taxas de fotólise do NO_2 (s⁻¹) para os casos dos dias: (a) 18/02/2005, (b) 16/01/2006 e (c) 03/12/2007.



Figura 5.62 - Séries temporais das taxas de fotólise do O_3 (s⁻¹) para os casos dos dias: (a) 18/02/2005, (b) 16/01/2006 e (c) 03/12/2007.

Devido a ausência de medidas dos fluxos actínicos e, como conseqüência, das taxas de fotólise do ozônio e do dióxido de nitrogênio na RMSP, foram usadas como base para comparação as séries temporais das taxas de fotólise obtidas por Stockwell & Goliff (2004). Foram realizadas medidas de fluxo actínico durante o período de 30 de julho a 02 de agosto de 2000 na Universidade da Califórnia (UC-Davis) e em Sunol, Califórnia. A partir dessas medidas foram calculadas as taxas de fotólise dos dois poluentes.

A escolha desses dados deve-se ao período em que foram coletados, pois correspondem ao verão do Hemisfério Norte e os dados simulados são referentes ao verão do Hemisfério Sul.

É válido lembrar que a latitude influencia os valores de fluxo actínico, portanto, não é esperado que os valores obtidos pelo BRAMS sejam exatamente iguais aos obtidos por Stockwell & Goliff (2004), pois a latitude da Universidade da Califórnia é 37,872° N, a de Sunol é 37,594 °N e a de São Paulo é de 23,5475 ° S. No entanto, espera-se que os valores sejam da mesma grandeza e apresentem padrões semelhantes.



Figura 5.63 - Série temporal da taxa de fotólise do O_3 (s⁻¹) calculados a partir das medidas de fluxo actínico para o episódio de 30 de julho a 02 de agosto de 2000. A linha preta representa os dados medidos em UC-Davis e a linha vermelha representa os dados medidos em Sunol, CA. Fonte: Stockwell & Goliff (2004).



Figura 5.64 - Série temporal da taxa de fotólise do NO_2 (s⁻¹) calculados a partir das medidas de fluxo actínico para o episódio de 30 de julho a 02 de agosto de 2000. A linha preta representa os dados medidos em UC-Davis e a linha vermelha representa os dados medidos em Sunol, CA. Fonte: Stockwell & Goliff (2004).

Comparando os resultados de Stockwell & Goliff (2004) com as taxas de fotólise obtidas, verificamos que a diferença para JNO2 é cerca de uma ordem de grandeza. Enquanto que as medidas de Stockwell & Goliff (2004) são aproximadamente de 6.10^{-3} s⁻¹, as taxas de fotólise para o NO₂ variam entre 2,5.10⁻² e 3.10^{-2} s⁻¹.

No caso das taxas de fotólise do ozônio simuladas, a situação se inverte e os valores medidos são superiores aos valores simulados. Enquanto que Sotckwell & Goliff (2004) obtiveram taxas entre $1,25.10^{-5}$ e $1,5.10^{-5}$ s⁻¹, os picos das séries temporais variam entre $0,9.10^{-5}$ e 10^{-5} s⁻¹.

Como não é possível realizar uma análise estatística dos dados simulados com os dados observados devido a ausências de medições, o desempenho do novo código é verificado através da análise estatística da concentração de ozônio obtida através desse novo código com as concentrações medidas pela CETESB.

As figuras abaixo representam as séries temporais das concentrações simuladas e observadas para as estações analisadas anteriormente para os casos dos dias 03/12/2007, 18/02/2005 e 16/01/2006. Em todos os casos, o modelo subestima a concentração do ozônio, não detectando nenhum caso de ultrapassagem do padrão da qualidade do ar.



Figura 5.65 - Comparação entre as concentrações (µg.m⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e simuladas (linha vermelha) para a estação de Mauá com a nova implementação no CARMA para o dia 18/02/2005.



Figura 5.66 - Comparação entre as concentrações (μ g.m⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e simuladas (linha vermelha) para a estação de Nossa Senhora do Ó com a nova implementação no CARMA para o dia 18/02/2005.



Figura 5.67 - Comparação entre as concentrações (μ g.m⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e simuladas (linha vermelha) para a estação de São Caetano do Sul com a nova implementação no CARMA para o dia 18/02/2005.



Figura 5.68 – Comparação entre as concentrações (μ g.m⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e simuladas (linha vermelha) para a estação de Mauá com a nova implementação no CARMA para o dia 16/01/2006.



Figura 5.69 – Comparação entre as concentrações (μ g.m⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e simuladas (linha vermelha) para a estação de Nossa Senhora do Ó com a nova implementação no CARMA para o dia 16/01/2006.



Figura 5.70 – Comparação entre as concentrações (μ g.m⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e simuladas (linha vermelha) para a estação de Parque Dom Pedro II com a nova implementação no CARMA para o dia 16/01/2006.



Figura 5.71 – Comparação entre as concentrações (μ g.m⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e simuladas (linha vermelha) para a estação Diadema com a nova implementação no CARMA para o dia 03/12/2007.



Figura 5.72 – Comparação entre as concentrações (μ g.m⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e simuladas (linha vermelha) para a estação Nossa Senhora do Ó com a nova implementação no CARMA para o dia 03/12/2007.



Figura 5.73 – Comparação entre as concentrações (μ g.m⁻³) de ozônio medidas (linha preta) e simuladas (linha vermelho) para a estação Parque Dom Pedro II com a nova implementação no CARMA para o dia 03/12/2007.

Apesar dessa subestimação, os valores de correlação são maiores que 0,65 (Tabela 5.11) para os três dias e para todas as estações. No caso do índice de concordância, os valores são acima de 0,52.

Ao observar os desvios padrões, como já era esperado, os σ observados são maiores que os σ dos dados simulados. A diferença entre os desvios chegou a 74,9 para a simulação do dia 03/12/2007 na estação de Nossa Senhora do Ó.

	18/2/2005			
	Mauá	São Caetano	N. Sra. Do Ó	
Média Observada	52,74	56,09	49,70	
σ observado	53,66	57,85	50,76	
Média simulada	8,53	10,37	13,71	
σ simulado	8,30	10,72	14,72	
ME	-44,21	-45,72	-35,99	
MAE	43,47	43,42	36,25	
MSE	3995,39	4298,72	2593,11	
RMSE	63,21	65,56	50,92	
RMSE _{smd}	63,46	65,94	51,45	
Correlação	0,67	0,74	0,85	
d	0,52	0,54	0,62	
		16/1/2006		
	Mauá	Pq. D. Pedro II	N. Sra. Do Ó	
Média Observada	61,52	61,09	52,74	
σ observado	48,06	59,94	49,85	
Média simulada	7,89	11,11	12,13	
σ simulado	7,62	11,44	12,45	
ME	-53,63	-49,98	-40,61	
MAE	51,69	47,95	39,58	
MSE	4408,94	4945,28	3020,62	
RMSE	66,40	70,32	54,96	
RMSE _{smd}	65,84	70,07	55,05	
Correlação	0,72	0,65	0,83	
d	0,53	0,55	0,60	
		2110 10 00-		
	N.C. D. Á	3/12/2007		
Mádia Oh	N. Sra. Do O		rq. D. Pedro II	
Media Observada	60,04	46,39	49,30	
σ observado	89,11	54,88	69,88	
wiedia simulada	14,10	10,68	13,03	
σ simulado	14,21	10,55	13,18	
ME	-45,95	-35,71	-36,27	
MAE	46,43	34,95	36,13	
MSE	/681,59	3228,16	4673,39	
KMSE	87,64	56,82	68,36	
	88,09	57,19	68,71	
Correlação	0,75	0,78	0,70	
d	0,52	0,56	0,52	

Tabela 5.11 - Análise estatística das simulações dos dias 18/02/2005, 16/01/2006 e 03/12/2007 realizadas com a nova sub-rotina no CARMA.

 ${
m Em}$ relação ao RMSE e ao RMSE_{smd}, também era esperado que fossem maiores que os desvios observados já que as séries temporais dos três casos mostram uma grande diferença entre as séries temporais observadas e simuladas.
6 CONCLUSÕES

Motivado pela crescente preocupação com os casos de alta poluição nos grandes centros urbanos e possíveis males causados à saúde humana, este trabalho buscou, através da modelagem numérica da atmosfera com o modelo SPM-BRAMS, obter padrões atmosféricos típicos de situações extremas com relação ao poluente ozônio. Outros poluentes monitorados pela rede automática da CETESB também foram brevemente abordados. O modelo utilizado para o estudo foi o BRAMS, uma versão do modelo RAMS adaptada às condições brasileiras, adequada para simulações de fenômenos atmosféricos na região tropical.

Para avaliar os resultados das concentrações de CO, NO, NO₂ e O₃ obtidos pelo modelo, foi realizada uma simulação entre os dias 15 e 19 de maio de 2006. Os melhores resultados obtidos foram observados para as concentrações de O₃, com correlação e índice de concordância superiores a 0,6 e RMSE e MAE menores que o desvio padrão observado.

Com a utilização do módulo fotoquímico simplificado (SPM) acoplado ao BRAMS, foi possível a realização de estudos de casos de altas e baixas concentrações de ozônio, uma vez que este poluente, juntamente com o material particulado, tem maior freqüência de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo.

Através da análise dos dados de concentração de ozônio obtidos pela rede operacional de CETESB para o período entre 2005 e 2008, foram determinados os dias em que as maiores concentrações do poluente foram registradas, acima do padrão de qualidade do ar, nas diversas estações monitoradas. As estações de Santo Amaro, Diadema e Ibirapuera foram as que apresentaram as maiores concentrações de ozônio, sendo os anos de 2007 e 2005 os que apresentaram as concentrações mais altas. Atenção especial deve ser dada a estação IPEN-USP, pois, apesar de possuir uma série de observações mais curta, foi a que apresentou as concentrações mais altas nos dois últimos anos analisados. A partir dos altos valores de concentrações atmosféricas e da habilidade do modelo em representar as concentrações do poluente.

Para todos os casos de alta concentração de ozônio, um dos fatores marcantes foi a quantidade de radiação solar na incidente na superfície. De acordo com os valores simulados pelo modelo, altas concentrações de ozônio estiveram associadas à radiações de onda curta superiores a 1000 W·m⁻². Este valor é elevado, sendo, segundo a literatura, o valor de 800 W·m⁻² suficiente para altas concentrações. O segundo fator observado nos eventos de altas concentrações foi a temperatura relativamente elevada. Nos casos estudados neste trabalho a

temperatura na superfície variou entre 24 e 28 graus. De um modo geral, os dias com episódios de alta concentração do poluente são caracterizados como dias quentes. No entanto, nem todos os dias quentes estão associados a altas concentrações do poluente. Embora não tenha sido um fator marcante, foi observada uma região de convergência de massa associada aos casos de altas concentrações de ozônio. Essas regiões de convergência são coerentes com o aquecimento observado na área urbana, formando as ilhas de calor, reportadas em vários trabalhos encontrados na literatura (por exemplo, MASSON, 2000; FREITAS, 2003, FREITAS et al., 2007). Esse tipo de situação pode contribuir para a recirculação de ar no centro urbano e, assim, para um aumento na concentração de poluentes.

Em relação umidade na atmosfera, a razão de mistura não mostrou-se como um fator determinante para o ozônio nos casos estudados. Para altas concentrações, a quantidade máxima foi de 12 g·kg⁻¹, o que não é um valor representativo, já que nos casos de baixa concentração, a razão máxima é de 14 g·kg⁻¹. Entretanto, os dias com maiores concentrações foram dias um pouco mais secos. Algo semelhante pode ser dito sobre o movimento vertical. Somente no caso de 16 de janeiro de 2006, que foi um episódio de altas concentrações, o movimento vertical era ascendente. Nos outros casos, incluindo aqueles com baixas concentrações, o movimento das concentrações em superfície, como observado em alguns casos, principalmente durante a noite, mencionados na literatura (BALBINO, 2008, por exemplo).

Para os casos de baixas concentrações, assim como para os casos de altas concentrações, a radiação solar mostrou-se como o principal fator de influência sobre as concentrações de ozônio em superfície. Nos casos dos dias 02 de junho de 2008 e 27 de fevereiro de 2007, a radiação na superfície não passou de 800 e 700 W·m⁻², respectivamente. Somente no caso do dia 29 de janeiro de 2008, a radiação chegou a 1000 W·m⁻². No entanto, este último foi um episódio com chuva intensa, o que contribuiu para a remoção do ozônio. Em geral, os dias com menor radiação incidente em superfície foram caracterizados por uma cobertura de nuvens relativamente alta, a qual pode ser considerada bem representada pelo modelo. Nesses casos, a temperatura não seguiu um padrão único, pois, no episódio do dia 27 de fevereiro de 2007, apesar das baixas concentrações, variou entre 24 e 26 graus, o que poderia ser um fator favorável para concentrações mais altas. Nas outras duas situações, a temperatura não passou dos 20 graus, estando o resultado mais próximo do esperado. Em alguns casos, a temperatura chegou a ser 10 graus mais baixa do que nos eventos de altas concentrações de ozônio. Com relação ao campo do vento, não foram observadas zonas de

convergência de massa significativas, ao contrário dos casos de altas concentrações.

Em relação ao desempenho do modelo em simular o ozônio troposférico, nos casos de altas concentrações, todas as simulações apresentaram o pico de ozônio após a ocorrência da concentração máxima medida pela CETESB. Devido a essa ocorrência tardia, o ozônio demora a se dissipar e apresenta concentrações altas durante madrugada do segundo dia de simulação.

De um modo geral, nesses casos de alta concentração, os maiores valores de correlação e índice de concordância são referentes aos dados obtidos pela simulação iniciada dois dias antes do evento selecionado, ressaltando a importância da correta representação do estado inicial da atmosfera também para as concentrações de poluentes. No caso dos erros RMSE e RMSE_{smd}, os menores valores foram obtidos nas simulações iniciadas 1 ou 2 dias antes, com exceção do caso 16/01/2006 onde não há exatamente um padrão. No entanto, para este caso em questão, os erros das simulações estão próximos um dos outros.

Os casos de baixa concentração não foram bem representados se comparados com os casos de alta concentração. No entanto, com exceção da simulação iniciada no dia 29/01/2008 e da simulação iniciada no dia 25/02/2007, as outras simulações não detectaram ultrapassagens do padrão de qualidade do ar para o ozônio, como era esperado.

Na tentativa de melhorias no módulo fotoquímico simplificado, foi desenvolvido um esquema numérico no qual é realizado o cálculo as taxas de fotólise do ozônio e do dióxido de nitrogênio. Para o O_3 os picos das séries temporais variaram entre $0,9.10^{-5}$ e $1,0.10^{-5}$ s⁻¹, enquanto que os valores máximos demonstrados por Sotckwell & Goliff (2004), trabalho utilizado como referência para a avaliação do código, estiveram entre $1,25.10^{-5}$ e $1,5.10^{-5}$ s⁻¹. Em relação ao NO₂, os valores dos picos variaram $2,5.10^{-2}$ a $3,0.10^{-2}$ s⁻¹ e os obtidos por Stockwell & Goliff (2004) foram aproximadamente de 6.10^{-3} s⁻¹. Essa diferença resultou em concentrações de ozônio extremamente baixas em comparação com as concentrações medidas pela CETESB e nenhuma das simulações detectou ultrapassagem do padrão de qualidade do ar.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

As análises aqui realizadas limitaram-se aos campos observados próximo à superfície. Uma análise para níveis mais altos da atmosfera se faz necessária, principalmente para elucidar questões relativas ao transporte vertical de poluentes. Também, é necessária uma análise das condições atmosféricas em escala sinótica, pois estas podem servir para o prognóstico da qualidade do ar, mesmo em centros em que modelos específicos não estejam

disponíveis.

Os cálculos das taxas de fotólise realizados neste trabalho foram apenas preliminares, não trazendo os benefícios esperados para uma melhor representação das concentrações de ozônio em superfície e ar superior. É necessária uma melhor avaliação do código incorporado, incluindo um maior número de casos e mais comparações com valores obtidos em outras localidades. Após isso, será possível a análise de possíveis impactos da poluição urbana no balanço radiativo e o possível feedback desta nas concentrações de poluentes secundários, como o ozônio.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M. F. Caracterização das fontes de material particulado e ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo, Tese de Livre-Docência do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, 2006.
- BALBINO, H. T. Avaliação de modelos fotoquímicos de qualidade do ar e estudo das circulações atmosféricas nos processos de dispersão de poluentes. São Paulo, 2008. 126 f. Dissertação de Mestrado do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, 2008.
- BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. Atmospheric Chemistry and Global Change; Oxford University Press, 1999.
- BÖHN, G. M.; MASSAD, E.; SALDIVA, P. H. N.; GOUVEIA, M. A.; PASQUALUCCI, C.
 A.; CARDOSO, L. M. N.; CALDEIRA, M. P. R.; CALHEIROS, D. F. Comparative Toxicity of Alcohol and Gasoline Fueled Automobile Exhaust Fumes/Developments in the Science and Practice of Toxicology, Elsevier Science Publishers, Amsterdã, Holanda,1983.
- BRÖNNIMANN, S. & NEU, U. Weekend-Weekday differences of near surface ozone concentrations in Switzerland for different meteorological conditions. Atmos. Environ., 35 (8), 1127-1137, 1997.
- BURNETT, R. T.; DALES, R. E.; RAIZENNE, M. E.; KREWSKI, D.; SUMMERS, P. W.; ROBERTS, G. R.; RAAD-YOUNG, M.; DANN, T. BROOK, J. Effects of low ambient levels of ozone and sulfates on the frequency of respiratory admissions to Ontario hospitals, Environ. Res., 65 (2), 172-194, 1994.
- CARTER, W. P. L. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment volume 1 of 2 documentation text Final Report to California Air Resources Board. Air Pollution Research Center and College of Engineering Center for Environmental Research and Technology University of California, Riverside (Contract 92-329 and Contract 95-308 9252100-AP-RT17-001-FR) http://helium.ucr.edu/~carter/reactdat.htm, 2000.
- CARVALHO, V. S. B. Meteorologia da qualidade do ar no que tange as concentrações de ozônio e dos óxidos de nitrogênio na região metropolitana do Rio de Janeiro; Dissertação de Mestrado, COPPE-UFRJ, 2006.

- CARVALHO, V.S.B., ITIMURA, M.S., MARTINS, L.D. e FREITAS, E.D. Avaliação dos resultados de concentração de ozônio troposférico simulados pelo modelo SPM-BRAMS sobre a RMSP. Ciência e Natura, v. especial, 241-244, 2007.
- CASTANHO, A. D. A. & ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. Atmos. Environ., 35, 4889-4902, 2001.
- CETESB, Caracterização da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar na RMSP Estação de São Caetano do Sul, 2003
- CETESB, Caracterização da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar na RMSP – Estação de Ibirapuera, 2004
- CETESB, Relatório da Qualidade do Ar para o estado de São Paulo, publicado em 2006.
- CETESB, Caracterização da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar na RMSP – Estação de Moóca, 2007
- CETESB, Relatório da Qualidade do Ar para o estado de São Paulo 2007, publicado em 2008.
- CHEN, C. & COTTON, W. R. A one-dimensional simulation of the stratocumulus-capped mixed layer, Bound-Layer Meteorol., 25, 289-321, 1983.
- COLBEK, I. & MACKENZIE, A. R. Air Quality Monographs Vol.1: Air Pollutions By Photochemical Oxidants, Elvesier, 1994.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução CONAMA 003/90. Brasilia: Conama. (Mimeo) 1990.
- COTTE, H.; DEVAUX, C.; CARLIER, P. Transformation of Irradiance Measurements into Spectral Actinic Flux for Photolysis Rates Determination, J. Atmos. Chem., 26, 1-28, 1997.
- COTTON, W. R.; PIELKE SR. R. A.; WALKO, R. L.; LISTON, G. E.; TREMBACK, C. J.;JIANG, H.; MCANELLY, R. L.; HARRINGTON, J. Y.; NICHOLLS, M. E.; CARRIO,G. G.; MCFADDEN, J. P. RAMS 2001: Current status and future directions. Meteor.Atmos. Phys., 82, 5-29. 2003.
- DEARDORFF, J. W. Stratocumulus-capped mized layers derived from a three-dimensional model. Bound. Layer Meteorol., 18, 495-527, 1980.
- DeMORE, W. B.; SANDER, S. P.; GOLDEN, D. M.; HAMPSON, R. F.; KURYLO, M. J.; HOWARD, C. J.; RAVISHANKARA, A. R.; KOLB, C. E.; MOLINA, M. J. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation 12, Jet Propul. Lab., Pasadena, California. 1997.

- DUCHIADE, M. P. Air Pollution and Respiratory Diseases: A Review. Cad. Saúde Públ., Rio de Janeiro, 8 (3), 311-330, 1992.
- FINLAYSON-PITTS, B. J. & PITTS Jr., J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Elsevier Science & Technology Books. 1999.
- FIRKET, M. Sur les causes des accidents survenus dans la vallée de la Meuse, lors des brouillards de décembre 1930. Bull. Acad. Roy. Med. Belg., 11, 683-741, 1931.
- FREITAS, C.; BREMNER, S. A.; GOUVEIA, N. Internações e óbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997. Rev. Saúde Pública, 38 (6), 751-757, 2004.
- FREITAS, E. D. Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes. São Paulo, 156p. Tese de Doutoramento defendida no Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. 2003.
- FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; DIAS, P. L. S.; ANDRADE, M. F. 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, 6352-6361, 2005.
- FREITAS, E. D.; ROZOFF, C. M.; COTTON, W. R.; SILVA DIAS, P. L. Interactions of an urban heat island and sea breeze circulations during winter over the Metropolitan Area of São Paulo - Brazil. Bound. Layer Meteorol.. 122(1), 43-65, 2007.
- FREITAS, S. R. Modelagem numérica do transporte e das emissões de gases e aerossóis de queimadas no cerrado e floresta tropical da América do Sul. São Paulo. 185p. Tese de doutoramento do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.1999.
- FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; SILVA DIAS, M. A. F.; SILVA DIAS, P. L.; CHATFIELD, R.; PRINS, E.; ARTAXO, P. E.; GRELL, G.; RECUERO, F. S. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. Environ. Fluid Mech., 5, 135-167. 2005.
- GARDNER, E. P., SPERRY, P. D., CALVERT, J. G. Primary quantum yields of NO2 photodissociation, J. Geophys. Res., 92, 6642-6652, 1987.
- GHINI, R. Mudanças climáticas globais e doenças de plantas, Embrapa Meio Ambiente, 1º Edição, 2005.
- GRELL, G. A. Prognostic evaluation of assumptions used by cumulus parametrization. Mon. Wea. Rev., 121, 764-787, 1993.

- HALLIWELL, B. & GUTTERIDGE, J. Free radicals in biology and science, Oxford University Press, 3rd Edition, 1999.
- HARDER, J. W.; BRAULT, J. W.; JOHNSTON, P. V.; MOUNT, G. H. Temperature dependent NO2 cross sections at high spectral resolution, J. Geophys. Res., 102(D3), 3861–3879. 1997.
- HARRINGTON, J. Y. The effects of radiative and microphysical processes on simulated warm and transition season arctic stratus. Tese de doutorado, Colorado State University, Fort Collins, 1997.
- HASS, H. & RUGGABER, A. Comparison of two algorithms for calculating photolysis frequencies including the effects of clouds, Meteorol. Atmos. Phys., 57, 87-100, 1995.
- ISAKEN, I. S. A.; MIDTBO, K. H.; SUNDE, J.; CRUTZEN, P. J. A simplified method to include molecular scattering and reflection in calculations of photon fluxes and photodissociation rates, Geophys. Norv., 31, 11-26, 1977.
- ITIMURA, M. S.; FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; SILVA DIAS, P. L.; FREITAS, S. R. Previsões de concentração de poluentes no ciclo operacional do laboratório MASTER. In: XIV Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2006, Florianópolis - SC. Anais do XIV Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2006.
- ITIMURA, M. S.; CARVALHO, V. S. B.; MARTINS, L. D.; FREITAS, E. D. Uso do modelo SPM-BRAMS para a identificação de falhas no perfil de emissão de poluentes primários. In: V Congresso Brasileiro de Micrometeorologia, 2007, Santa Maria - RS. Anais do V Congresso Brasileiro de Micrometeorologia, 2007.
- JACOB, D. J. Introduction to Atmospheric Chemistry, Princenton University Press, 1999.
- JACOBSON, M. Z. Fundamentals of Atmospheric Modeling. Cambridge University Press, USA. 1999. 656 pp.
- KUO, H. L. Further studies of the parameterization of the influence of cumulus convection on large scale flow. J. Atmos. Sci., 31, 1232-1240, 1974.
- LENOBLE, J. Atmospheric radiative transfer, Deepack Publishing, Hampton-Virginia, 1993.
- LIN, C. A.; AMADOR PEREIRA, L. A.; DE SOUZA CONCEIÇÃO, G. M.; KISHI, H. S.; MILANI, R. Jr.; FERREIRA BRAGA, A. L.; SALDIVA, P. H. N. Association between air pollution and ischemic cardiovascular emergency room visits. Environ. Res., 92: 57-63. 2003.
- MADRONICH, S. Intercomparison of NO2 photodissociation and UV radiometer measurements, Atmos. Environ., 21, 569–578, 1987a.

- MADRONICH, S. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds, J. Geo. Res., 92, D8, 9740-9732, 1987b.
- MAHRER, Y. & PIELKE, R. A. A numerical study of airflow over irregular terrain. Beiträage zur Physik der Atmosphäare, 50, 98-113. 1977.
- MARTIN, A. E. & BRADLEY, W. H. Mortality, fog and atmospheric pollution: an investigation during the winter of 1958-1959. Monthly Bulletin of the Ministery Health Public Health Laboratory Services, 19, 56-72. 1960.
- MARTINS L. C.; LATORRE, M. R. D. O.; CARDOSO, M. R. A., GONÇALVES, F. L. T.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. Rev Saúde Pública; 36, 88-94, 2002.
- MARTINS, L. D. Sensibilidade da Formação de Ozônio Troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo. 198 p. São Paulo. Tese de Doutorado do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. 2006.
- MASSAD, E.; SALDIVA, C. D.; CARDOSO, L. M. N.; SILVA, R.; SALDIVA, P. H. N.; BÖHM, G. M. Acute Toxicity of Gasoline and Ethanol Automobile Engine Exhaust Gases, Toxicology Letters, 26, 187-192, 1985.
- MASSON, V. A physically-based scheme for the urban energy budget in atmospheric models. Bound-Layer Meteorol., 94, 357-397, 2000.
- MAZZOLI, C. R. R.; CARVALHO, V. S. B.; FREITAS, E. D.; ANDRADE, M. F.; MARTINS, L. D. Utilização de métodos estatísticos para avaliação da acurácia dos resultados de simulações numéricas das concentração de ozônio gerados pelos modelos CIT, SPM-BRAMS e WRF/CHEM, In: Anais do XV Congresso Brasileiro de Meteorologia, Sociedade Brasileira de Meteorologia, 2008.
- McRae, G.; Goodin, W.; Seinfeld, J. H. Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution- I. model formulation. Atmos. Environ., 16(4), 679-696, 1982.
- MCRAE, G. J.; RUSSEL, A. G.; HARLEY, R. Installation and Operation Manual CIT Photochemical Airshed Model. California Institute of Technology Pasadena, California. 1992.
- MELLOR, G. L. & YAMADA, T. Development of a turbulence closure-model for geophysical fluid problems. Rev. Geophys., 20, 851-875, 1982.
- MOLINA, L. T. & MOLINA, M. J. Absolute absorption cross sections of ozone in the 185 to 350 nm wavelength range, J. Geophys. Res., 91, D13, 14501-14508, 1986.

- PIELKE, R. A. SR., Mesoscale meteorological modeling. Second Edition. International Geophysics Series, 78, Academic Press, 2002
- PONT, V. & FONTAN, J. Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France. Atmos. Environ., 35, 1527-1535, 2001.
- RUGGABER, A.; FORKEL, R.; DLUGI, R. Spectral actinic flux and its ratio to spectral irradiance by radiative transfer model, J. Geophys. Res., 98, 1151–1162, 1993.
- SALDIVA, P. H. N.; MASSAD, E.; CALDEIRA, M. R.; CALHEIROS, C. D.; NICOLELIS, M. A.; BÖHM, G. M. Effects of Formaldehyde and Acetaldehyde Inhalation on Rat Pulmonary Mechanics, Journal of Applied Toxicology, 5(5), 286-292, 1985.
- SALDIVA, P. H. N.; LICHTENFELS, A.; PAIVA, P. S. O.; BARONE, L.; MARTINS, M.A.; MASSAD, E.; PEREIRA, J. C. R.; XAVIER, V. P.; SINGER, J. M.; BÖHM, G. M. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminar report. Environmental Research, 65, 218-225, 1994.
- SALDIVA, P. H. N.; POPE, C. A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W.; LICHTENFELS, A. J.; SALGE, J. M.; BARONE, L.; BÖHM, G. M. Air pollution and mortality in elderly people: a timeseries study in São Paulo, Brazil. Arch. Environmental Health, 50, 159-163, 1995.
- SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R. & ANDRADE, M. F. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil, Environmental Pollution, 116, 257-263, 2002.
- SANDERS, G. E.; COLL, J. J.; CLARK, A. G.; GALAUP, S.; BONTE, J.; CANTUEL, J. Phaseolus vulgaris and ozone: results from open-top chamber experiment in France and England., Agriculture, Ecosystems and Environment, 38, 31-40, 1992.
- SEINFELD, J. H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. New York: John Willey & Sons, 1986.
- SMAGORINSKY, J. General circulation experiments with the primitive equations: 1. the basic experiment. Mon. Wea. Rev., 91, 99-164, 1963.
- STOCKWELL, W. R. & GOLIFF, W. S. Measurement of actinic flux and the calculation of photolysis rate parameters for the Central California Ozone Study. Atmos. Environ., 38, 5169–5177, 2004.
- TOON, O. B. & ACKERMAN, T. P. Algorithms for the calculation of scattering by stratified spheres. Appl. Opt., 20, 3657-3660. 1981.

- TOON, O. B.; TURCO, R. P.; WESTPHAL, D.; MALONE, R.; LIU, M. S. A multidimensional model for aerosols: Description of computational analogs. J. Atmos. Sci., 45, 2123-2143. 1988.
- TOON, O. B.; MCKAY, C. P.; ACKERMAN, T. P.; SANTHANAM, K. Rapid calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering atmospheres. J. Geo. Res., 94, D13, 16287-16301. 1989.
- TREMBACK, C. J. Numerical simulation of a mesoscale convective complex: Model development and numerical results. PhD Diss., Colorado State niversity, Department of Atmospheric Science, Fot Collins, CO. 1990.
- TRIPOLI, G. J. & COTTON, W. R. The Colorado State University three-dimensional cloud/mesoscale model. Part I: General theoretical framework and sensitivity experiments. J. Rech. Atmos., 16, 185-195, 1982.
- VENDRASCO, E. P. Efeitos dos aerossóis de queimadas nas concentrações de oxidantes fotoquímicos. Dissertação de mestrado defendida no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Universidade de São Paulo. 2006.
- WALKO, R.L.; COTTON, W.R.; MEYERS, M.P.; HARRINGTON, J.Y. New RAMS cloud microphysics parameterization Part I: the single-moment scheme. Atmos. Res., 38, 29-62, 1995.
- WALKO, R. L.; BAND, L. E.; BARON, J.; KITTEL, T. G. F.; LAMMERS, R.; LEE, T. J.;OJIMA, D., PIELKE, R. A.; TAYLOR, C.; TAGUE, C.; TREMBACK, C. J.; VIDALE,P. L. Coupled atmosphere-biophysics-hydrology models for environmental modeling. J.Appl. Meteor., 39 (6), 931-944, 2000.
- WALKO, R. L. & TREMBACK, C. Regional Atmospheric Modeling System (RAMS) version 6.0. User's Guide - Introduction. In http://www.atmet.com. 2005.
- WEBB, A. R.; KIFT, R.; THIEL, S.; BLUMTHALER, M. An empirical method for the conversion of spectral UV irradiance measurements to actinic flux data; Atmos. Environ., 36 (27), 4397-4404, 2002.
- WEISEL, C. P.; CODY, R. P.; LIOY, P. J. Relationship between summertime ambient ozone levels and emergency department visits for asthma in central New Jersey, Environ. Health Perspect., 103, suppl. 2, 97-102, 1995.
- WESTPHAL, D. L.; TOON, O. B.; CARLSON, T. N. A case study of mobilization and transport of Saharan Dust. J. Atmos. Sci., 45, 2145-2175. 1988.

WESTPHAL, D. L. & TOON, O. B. Simulations of microphysical, radiative, and dynamical processes in a continental-scale forest fire smoke plume. J. Geo. Res., 96, 22379-22400. 1991.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

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 Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo