

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

**FORMAÇÃO E TRANSPORTE DAS PARTÍCULAS FINAS
INORGÂNICAS EM UMA ATMOSFERA URBANA: O
EXEMPLO DE SÃO PAULO.**

Aluno: Taciana Toledo de Almeida Albuquerque

Orientador: Prof^a. Dra. Maria de Fátima Andrade

São Paulo
2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

TACIANA TOLEDO DE ALMEIDA ALBUQUERQUE

FORMAÇÃO E TRANSPORTE DAS PARTÍCULAS FINAS
INORGÂNICAS EM UMA ATMOSFERA URBANA: O
EXEMPLO DE SÃO PAULO.

Tese apresentada ao Instituto de
Astronomia, Geofísica e Ciências
Atmosféricas da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutora em Meteorologia.

Área de Concentração: Meteorologia
Orientadora: Prof^a. Dra. Maria de
Fátima Andrade

São Paulo
2010

À minha família.

AGRADECIMENTOS

À Professora Maria de Fátima pela confiança, apoio em todas as etapas desta jornada e principalmente pelo seu constante otimismo, o qual foi um grande motivador para o término deste trabalho;

À Professora Rita Ynoue, que exerceu o papel de co-orientadora deste trabalho, porém, por motivos burocráticos foi impedida de assumir este “cargo”. Um agradecimento mais do que especial pelas horas a mim concebida, pela perseverança e dedicação a este trabalho;

A todos os Professores do Departamento de Ciências Atmosféricas, que ao longo dos anos, contribuíram para o enriquecimento da minha formação. Em especial as professoras Adalgiza Fornaro e Rosemerir Porfírio que também deram suas contribuições neste trabalho;

A todos do grupo LAPAt, que sempre estiveram disponíveis, ajudando não apenas durante os experimentos e análises, mas também compartilhando seus conhecimentos, em especial à Rosana Astolfo;

Ao Professor Dr. Jason West pela oportunidade de estágio na *School of Public Health, University of North Carolina – UNC-Chapel Hill*, pelas importantes sugestões e observações feitas ao trabalho contribuindo para o melhor entendimento do assunto;

Aos pesquisadores associados ao *Center for Environmental Modeling for Policy Development, UNC-Chapel Hill*, em especial ao Zac Adelman, Sarav Arunachalam e B.H. Baek, pelos ensinamentos com os modelos CMAQ e SMOKE;

Ao principal responsável técnico pelo funcionamento dos modelos CMAQ e SMOKE aplicados para várias regiões do Brasil inclusive para RMSP, o Eng. de Computação Erick Sperandio, que se tornou um grande amigo;

À empresa de Consultoria Ambiental EcoSoft, pela oportunidade de trabalho e principalmente pela liberação do uso do Software de visualização SIA, o qual proporcionou agilidade e eficiência na elaboração de todas as figuras desta tese, os meus sinceros agradecimentos;

Aos funcionários, secretárias e colegas de pós-graduação pela colaboração.

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

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

À Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) pelos dados cedidos para a realização deste trabalho e pela colaboração durante os experimentos;

A todos os amigos que um dia sentaram ao meu lado buscando colocar para funcionar o modelo CMAQ, em especial ao Ricardo Marcelo, Samara, Prof. Edmilson Freitas, Profa Rosemerir, Ricardo Hallak, Vanessa Oliveira, Caroline Mazzoli. E aos amigos colaboradores do modelo WRF, Meire, Márcio, Leila e Rosiberto;

A todos os professores do Curso de Meteorologia da UFAL – Maceió-AL, em especial ao Prof. Ricardo Sarmento Tenório pela amizade e incentivo à pesquisa;

Aos amigos que mesmo à distância estiveram presente nos principais momentos do meu doutorado. Em especial à Ana Elizabete, América, Pedro Linha, Maria Cristina, Helber, Marta, Gyrlene, Daniel, Hewlley, Santiago, Natalie, Jonathan, Érica;

Aos amigos de Chapel Hill, brasileiros e americanos, que fizeram do meu período de estagio um momento mágico e inesquecível.

Aos meus novos amigos de Vitória-ES e companheiros de trabalho, em especial aos colaboradores da ENG e MEA, obrigada pelo carinho e amizade;

Às minhas grandes amigas de Maceió, Susana e Cecília, pela amizade sem fronteiras;

A toda minha família, que mesmo a distancia está presente no meu dia a dia. Em especial a minha irmã Tassia e as minhas tias pela amizade e apoio incondicional.

Aos meus pais, Tácito e Ana, que foram os principais responsáveis pelo meu crescimento intelectual e pessoal.

RESUMO

Albuquerque, T. T. A. **Formação e Transporte das Partículas Finas Inorgânicas em uma Atmosfera Urbana: o exemplo de São Paulo**. 2010. 200 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a formação e a variabilidade espaço temporal dos aerossóis inorgânicos finos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), dando ênfase ao papel dos gases precursores e seus aerossóis de sulfato, nitrato e amônio, utilizando o sistema integrado de modelos, The Models-3 Community Multiscale Air Quality Modeling System (CMAQ). Para investigar as respostas obtidas através de mudanças nas emissões dos precursores, foram realizados sete diferentes cenários considerando reduções no presente inventário do caso base. No inverno de 2008 (de 12 a 23 de agosto) foi realizada uma campanha para amostragem do aerossol na atmosfera da RMSP para obter dados ambientais locais possibilitando comparações e a validação dos resultados numéricos. Os campos meteorológicos tri-dimensionais foram obtidos de simulações realizadas com o modelo WRF (Weather Research and Forecasting) versão 3.1, durante o mesmo período de 10 dias, usando três grades aninhadas com resolução de 27km (34 x 34 células), 9km (52 x 52 células, e uma célula com alta resolução com 3km (109 x 76 células). Sendo apenas a grade com 3-km de resolução aplicada ao domínio do modelo CMAQ, o qual cobre uma área que engloba as cidades que estão nos arredores da RMSP que apresentam maiores problemas com a poluição do ar (Campinas, Sorocaba, São José dos Campos e Cubatão). As simulações realizadas com o modelo CMAQ totalizaram 306 horas, de 11 a 23 de agosto de 2008 O modelo SMOKE foi utilizado para fornecer dados de entrada para o CMAQ, baseado nos fatores de emissão veicular e informações relacionando o número de veículos e a área urbanizada a partir de imagens de satélite. O domínio para o CMAQ e para o SMOKE consistiu de 102x69 células com espaçamento horizontal de 3km de resolução e 20 camadas na vertical. As simulações de qualidade do ar utilizaram concentrações de medidas ambientais como condição inicial e de fronteira. Foram utilizadas as opções AERO4 e Carbon Bond V disponíveis na versão 4.6 do modelo CMAQ para descrição dos processos de aerossol, química da fase aquosa e gasosa. Os sete cenários numéricos foram criados considerando primeiramente o inventário de emissão atual (caso base), uma redução de 50% nas emissões de SO₂, um cenário com zero de emissão de SO₂, uma redução de 50% nas emissões de SO₂, NO_x e NH₃, um cenário considerando nenhuma emissão de sulfato particulado (PSO₄), e outro considerando que não havia emissão de nitrato particulado (PNO₃). Os resultados mostraram que o SO₂ variou consideravelmente entre os cenários, mas o PM_{2.5} mostrou variações bem menores. Pode-se destacar como principais resultados que este trabalho foi que a redução de emissão de dióxido de enxofre, isoladamente, não leva a uma redução na concentração do PM_{2.5}, e que a distribuição espacial de concentração varia em toda a grade. A maior redução no PM_{2.5} é obtida quando há uma redução na emissão de gases precursores como, o SO₂, NO_x e NO₃. Políticas de controle de concentração de PM_{2.5} na RMSP devem considerar o papel de aerossóis orgânicos secundários e do Black Carbon.

ABSTRACT

The Models-3 Community Multiscale Air Quality Modeling System (CMAQ) was used to investigate the spatial and temporal variability of the efficacy of emissions control strategies in the Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP). In particular, it was investigated the response of inorganic aerosols to changes in precursor (SO_2 , NO_x , NH_3) concentrations. An aerosol sampling campaign was performed during 10 days of the winter 2008 (Aug. 12 – Aug. 22) in MASP to provide local data to compare with modeling results. Meteorological fields were modeled using the Weather Research and Forecasting model WRFv3.1, for the 10-day period, using three nested domains with 27km grid resolution (34×34 cells), 9km (52×52 cells), and a high resolution domain of 3km (109×76 cells). Only the 3-km domain was aligned with the CMAQ domain, which covers the most polluted cities (Campinas, Sorocaba, São José dos Campos and Cubatão) surrounding the metropolitan area. CMAQ modeling simulations were conducted over 306 hours from 11 August to 23 August, 2008. The SMOKE emissions model was applied to build a spatially and temporally resolved vehicular emissions inventory for MASP and its surroundings. Mobile spatial distribution was done using satellite nighttime lights map to estimate vehicular density from the Defense Meteorological Satellite Program - Operational Linescan System (DMSP-OLS) as surrogate. The urbanization mapping was essential to simulate emission inventories by SMOKE model. The CMAQ and SMOKE domains consist of 102×69 grid cells with 3 km horizontal spacing and 20 vertical layers. The air quality simulations use measured concentrations as initial and boundary conditions. Aerosol processes and aqueous chemistry in CMAQ (AERO4) were used, as well as the Carbon Bond V gas phase mechanism. Seven different scenarios were simulated considering the current emission inventory, a future scenario considering a reduction of 50% of SO_2 emissions, a scenario considering no SO_2 emissions, a reduction of 50% of SO_2 , NO_x and NH_3 emissions, a scenario considering no sulfate (PSO_4) and nitrate (PNO_3) particles emissions, another considering no PSO_4 emissions and the last one considering no PNO_3 emissions. The results showed that SO_2 varied considerably among the scenarios, but $\text{PM}_{2.5}$ showed much less variation mainly due to the contribution of other $\text{PM}_{2.5}$ species. The main results showed that reductions in SO_2 emissions are likely to be less effective than expected at reducing $\text{PM}_{2.5}$ concentrations at many locations of the MASP. The spatial and temporal distribution of concentration varies in the whole domain. The largest reduction in $\text{PM}_{2.5}$ was obtained when occurred a reduction of 50% of SO_2 , NO_x and NH_3 emissions. The role of the secondary organic aerosols and of Black Carbon need to be considered when making policy decisions to control the $\text{PM}_{2.5}$ concentrations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico	20
Figura 2.2: Médias anuais (período de 1999 a 2008) das concentrações de material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm, fornecidas pela CETESB (2009) na RMSP.	27
Figura 2.3: Médias anuais (período de 1999 a 2008) das concentrações de SO ₂ na RMSP. Fonte: CETESB, 2009.....	28
Figura 2.4: Classificação das Concentrações Médias Anuais do SO ₂ – RMSP. Fonte: CETESB (2009).	29
Figura 2.5: Evolução da distribuição de tamanho de um aerossol tipicamente urbano sujeito à coagulação. Fonte: NARSTO, 2004.....	36
Figura 2.6: Esquema dos três caminhos que o SO ₂ pode seguir para a formação do sulfato através de reações sobre gases, nuvens e na fase condensada. Adaptada de NARSTO (2004).	39
Figura 2.7: Esquema de formação do ácido nítrico na fase gasosa e do particulado nitrato na atmosfera. A formação do particulado nitrato através do HNO ₃ requer tanto a reação com a amônia na fase gasosa, ou partículas de sal marinho ou poeira. Adaptada de NARSTO (2004).....	40
Figura 3.1: Domínios Climáticos. Fonte: Adaptado do Mapa de Clima do Brasil (IBGE, 2005).	46
Figura 4.1: O impactador MOUDI.....	51
Figura 5.1: Fluxograma do Sistema de Modelagem WRF versão 2.....	58
Figura 5.2: Processadores que interligam os módulos do modelo CMAQ.	63
Figura 7.1: Padrão de distribuição espacial da emissão veicular na região de estudo. As manchas denotam a localização da emissão. Fonte: Martins (2008)...	86
Figura 7.2: Cenário de máxima emissão de CO (moles/seg) na área modelada. ...	87
Figura 7.3: Perfis horários de emissão: a) NH ₃ [moles/seg]; b) CO [moles/seg]; c) SO ₂ [moles/seg]; d) NO _x [moles/seg]; e) PM ₁₀ [gramas/seg].....	87
Figura 8.1: Evolução temporal das variáveis meteorológicas medidas na estação Climatológica do IAG/Água funda: temperatura (C), precipitação (mm), UR(%).	97

Figura 8.2: Evolução temporal dos sistemas frontais atuantes na RMSP no período do experimento: Imagens do satélite GOES-12, no canal Infravermelho, para o dia 13/08 às 08:45Z, 14/08 as 23:45Z, 21/08 às 20:45Z e para o dia 22/08 às 17:45Z (imagens cedidas pelo laboratório MASTER-IAG).	99
Figura 8.3: Evolução Temporal do MP fino e grosso durante o experimento utilizando o MOUDI.	100
Figura 8.4: Concentrações médias de MP e BC durante o período do experimento para os diferentes estágios do MOUDI	101
Figura 8.5: Balanço de Massa obtido para o experimento de 2008 durante o período diurno.	104
Figura 8.6: Balanço de Massa obtido para o experimento de 2008 durante o período noturno.	104
Figura 8.7 – Concentração dos aerossóis inorgânicos (sulfato, amônio, nitrato) extraídos através da cromatografia das amostras de PM _{2.5} medidos no experimento de 2008 (ICB/USP).	105
Figura 9.1: Evolução temporal da Temperatura do Ar (°C) Medida na estação de Pinheiros operada pela CETESB e Modelada pelo WRF.	108
Figura 9.2: Evolução temporal da Umidade Relativa do Ar (%) Medida na estação de Pinheiros operada pela CETESB e Modelada pelo WRF.	109
Figura 9.3: Evolução temporal da Velocidade do Vento (m/s) Medida na estação de Pinheiros operada pela CETESB e Modelada pelo WRF.	110
Figura 9.4: (a) Rosa dos ventos da estação virtual (WRF); (b) e Rosa dos ventos medições realizadas na estação Pinheiros – CETESB durante o experimento. ...	112
Figura 9.5: Evolução temporal da Precipitação Acumulada Diária Medida na estação Paulista e Modelada pelo WRF.	113
Figura 9.6: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do PM ₁₀ Medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.	114
Figura 9.7: Evolução horária da concentração de PM ₁₀ medido na estação da CETESB no Ibirapuera durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.	115
Figura 9.8: Evolução horária da concentração de PM ₁₀ medido na estação da CETESB em Pinheiros durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.	116
Figura 9.9: Evolução horária da concentração de PM ₁₀ medido na estação da CETESB Cerqueira César durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.	116

Figura 9.10: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do $PM_{2,5}$ medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.....	119
Figura 9.11: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do AEC (aerossol de carbono elementar) medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.....	119
Figura 9.12: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do SO_4 (sulfato fino) medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.	120
Figura 9.13: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do NH_4 (amônio fino) medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.	120
Figura 9.14: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do NO_3 (nitrato fino) medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.....	121
Figura 9.15: Evolução horária da concentração de O_3 medido na estação da CETESB localizada no IPEN durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.	122
Figura 9.16: Evolução horária da concentração de O_3 medido na estação da CETESB no Ibirapuera durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.	123
Figura 9.17: Evolução horária da concentração de O_3 medido na estação da CETESB em Pinheiros durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.	123
Figura 9.18: Evolução horária da concentração de CO medido na estação do Ibirapuera da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.	125
Figura 9.19: Evolução horária da concentração de CO medido na estação Cerqueira César da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.	125
Figura 9.20: Evolução horária da concentração de CO medido na estação Pinheiros da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.....	126
Figura 9.21: Evolução horária da concentração de NO medido na estação IPEN da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.....	127
Figura 9.22: Evolução horária da concentração de NO_2 medido na estação IPEN da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.....	128
Figura 9.23: Evolução horária da concentração de NO_x medido na estação IPEN da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.....	128
Figura 10.1: Máxima redução da concentração do SO_2 após a redução de 50% na emissão de SO_2	132

Figura 10.2: Máxima redução da concentração do SO ₄ i após a redução de 50% na emissão de SO ₂	134
Figura 10.3: Máxima redução da concentração do SO ₄ j após a redução de 50% na emissão de SO ₂	135
Figura 10.4: Máxima redução da concentração do NH ₄ i após a redução de 50% na emissão de SO ₂	136
Figura 10.5: Máxima redução da concentração do NH ₄ j após a redução de 50% na emissão de SO ₂	138
Figura 10.6: Subtração entre as máximas concentrações de NH ₃ obtidas nos cenários A e B, após a redução de 50% na emissão de SO ₂	139
Figura 10.7: Máxima redução da concentração do NO ₃ i após a redução de 50% na emissão de SO ₂	140
Figura 10.8: Máxima redução da concentração do NO ₃ i após a redução de 50% na emissão de SO ₂	141
Figura 10.9: Subtração entre as máximas concentrações de HNO ₃ obtidas nos cenários A e B, após a redução de 50% na emissão de SO ₂	142
Figura 10.10: Máxima redução da concentração do PM _{2,5} após a redução de 50% na emissão de SO ₂	143
Figura 10.11: Máxima redução da concentração do PM ₁₀ após a redução de 50% na emissão de SO ₂	144
Figura 10.12: Máxima redução da concentração do SO ₂ após a redução de 50% na emissão dos gases SO ₂ , NO _x e NH ₃	145
Figura 10.13: Máxima redução da concentração do SO ₄ i após a redução de 50% na emissão dos gases SO ₂ , NO _x e NH ₃	146
Figura 10.14: Máxima redução da concentração do SO ₄ j após a redução de 50% na emissão dos gases SO ₂ , NO _x e NH ₃	147
Figura 10.15: Máxima redução da concentração do NH ₄ i após a redução de 50% na emissão dos gases SO ₂ , NO _x e NH ₃	147
Figura 10.16: Máxima redução da concentração do NH ₄ j após a redução de 50% na emissão dos gases SO ₂ , NO _x e NH ₃	148
Figura 10.17: Subtração entre as máximas concentrações de NH ₃ obtidas nos cenários A e B, após a redução de 50% na emissão dos gases SO ₂ , NO _x e NH ₃	149

Figura 10.18: Máxima redução da concentração do NO_3 i após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .	150
Figura 10.19: Máxima redução da concentração do NO_3 j após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .	151
Figura 10.20: Subtração entre as máximas concentrações de HNO_3 obtidas nos cenários A e B, após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .	151
Figura 10.21: Máxima redução da concentração do $\text{PM}_{2.5}$ após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .	152
Figura 10.22: Máxima redução da concentração do PM_{10} após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .	153
Figura 10.23: Fracionamento do PM_{10} para o cenário base (A) e cenário futuro (B).	154
Figura 10.24: Máxima redução da concentração do SO_2 após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	155
Figura 10.25: Máxima redução da concentração do SO_4 i após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	156
Figura 10.26: Máxima redução da concentração do SO_4 j após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	157
Figura 10.27: Máxima redução da concentração do NH_4 i após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	158
Figura 10.28: Máxima redução da concentração do NH_4 j após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	159
Figura 10.29: Subtração entre as máximas concentrações de NH_3 obtidas nos cenários A e B, após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	159
Figura 10.30: Máxima redução da concentração do NO_3 i após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	160
Figura 10.31: Máxima redução da concentração do NO_3 j após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	161
Figura 10.32: Subtração entre as máximas concentrações de HNO_3 obtidas nos cenários A e B, após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	162
Figura 10.33: Máxima redução da concentração do $\text{PM}_{2.5}$ após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .	162

Figura 10.34: Máxima redução da concentração do $PM_{2.5}$ após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10}	163
Figura 10.35: Proporção entre o caso base e o cenário considerando como nula a fração de PSO_4 . Cenários para os poluentes SO_2 , $PM_{2.5}$, $SO_4 i$, $SO_4 j$	165
Figura 10.36: Proporção entre o caso base e o cenário considerando como nula a fração de PSO_4 . Cenários para os aerossóis de $NH_4 i$, $NH_4 j$, $NO_3 i$, $NO_3 j$	166
Figura 10.37: Proporção entre o caso base e um cenário considerando como nula a fração de PNO_3 . Cenários para os poluentes SO_2 , $PM_{2.5}$, $SO_4 i$, $SO_4 j$	168
Figura 10.38: Cenário de proporção entre o caso base e o cenário considerando como nula a fração de PNO_3 . Cenários para os aerossóis de $NH_4 i$, $NH_4 j$, $NO_3 i$, $NO_3 j$	169
Figura 10.39: Proporção entre o caso base e o cenário sem emissão de SO_2 . Cenários para os poluentes SO_2 , $PM_{2.5}$, $SO_4 i$, $SO_4 j$	171
Figura 10.40: Cenário de proporção entre o caso base e o cenário sem emissão de SO_2 . Cenários para os aerossóis de $NH_4 i$, $NH_4 j$, $NO_3 i$, $NO_3 j$	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fontes identificadas para o PM _{2,5} , amostrados no Edifício Mackenzie, no inverno de 2003 (Fonte: Albuquerque, 2005).	43
Tabela 3.1: População dos maiores aglomerados urbanos do mundo (ONU, 2005).	45
Tabela 3.2: Nome das estações e suas respectivas coordenadas geográficas.	48
Tabela 3.3: Estações Meteorológicas e de Qualidade do Ar utilizadas.	49
Tabela 4.1: Diâmetros de corte (D ₅₀) para o MOUDI e os estágios do NANO-MOUDI (A, B, C).	51
Tabela 6.1: Lista de Espécies consideradas no Modelo da Fase Aquosa	75
Tabela 6.2: Concentração das espécies de aerossóis.	80
Tabela 6.3: Relações de Equilíbrio e Constantes.	81
Tabela 7.1: Parâmetros Temporais e Espaciais utilizadas no WRF.	82
Tabela 7.2: Cenários utilizados para a elaboração do inventário de emissão e da avaliação da qualidade do ar na RMSP.	84
Tabela 7.3: Inventário de Emissão e os fatores de multiplicação.	86
Tabela 7.4 - Concentrações iniciais e de Fronteira (ICON/BCON) utilizados para a inicialização da modelagem numérica de Qualidade do Ar.	89
Tabela 7.5: Descrição dos Parâmetros Temporais, Espaciais, Opções Físicas e Dinâmicas adotadas na simulação do modelo CMAQ.	90
Tabela 8.1: Velocidade (m/s) e Direção Média do Vento – Estação IAG/Água Funda	98
Tabela 8.2: Freqüência de inversões térmicas, por faixa, em agosto de 2008 no Aeroporto de Marte - São Paulo.	98
Tabela 8.3: Classificação adotada para Material Particulado Grosso e Fino. MPG (1A, 2A, 3A) e MPF (4A, 5A, 6A, 7A, 9A, 10A, A, B, C)	100
Tabela 8.4: Concentrações elementares médias (em ng/m ³) e seus respectivos desvios padrões para cada estágio do MOUDI.	103
Tabela 9.1: Avaliações estatísticas da qualidade das simulações meteorológicas.	108

Tabela 9.2: Estatística de acurácia e precisão das simulações numéricas para o Material Particulado Inalável (PM ₁₀).....	117
Tabela 9.3: Estatística de acurácia e precisão do Material Particulado Fino (PMF)	121
Tabela 9.4: Índices de avaliação estatística de Acurácia do Ozônio.....	124
Tabela 9.5: Estatística de acurácia e precisão do CO.....	126
Tabela 9.6: Estatística de acurácia e precisão dos óxidos de nitrogênio.	129
Tabela 10.1: Cenário 4 - Proporção entre o caso base e o um cenário considerando como nula a fração de PSO ₄	164
Tabela 10.2: Cenário 5 - Proporção entre o caso base e cenário considerando como nula a fração de PNO ₃	167
Tabela 10.3: Cenário 6 - Proporção entre o caso base e o cenário sem emissão de SO ₂	170
Tabela 10.4: Reduções nas emissões dos poluentes e suas respectivas alterações causadas para cada poluente.	173

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	II
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	XII
1 MOTIVAÇÃO	16
2 INTRODUÇÃO	17
2.1 AEROSSOL ATMOSFÉRICO	18
2.1.1 <i>Distribuição de Tamanho das Partículas</i>	18
2.1.2 <i>Fontes e Origens dos Aerossóis Atmosféricos.</i>	22
2.1.3 <i>As nanopartículas – Partículas Ultrafinas</i>	24
2.2 PROCESSOS DE FORMAÇÃO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO	30
2.2.1 <i>Nucleação</i>	33
2.2.2 <i>Coagulação</i>	35
2.2.3 <i>Partículas e água</i>	37
2.2.4 <i>Formação do PM secundário</i>	38
2.3 O AEROSSOL ATMOSFÉRICO DA RMSP	41
2.3 OBJETIVOS	43
3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	45
3.1 PERÍODO DE ESTUDO	47
4 TÉCNICAS E ANÁLISE DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO AMOSTRADO	50
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	51
5 DESCRIÇÃO DOS MODELOS NUMÉRICOS	57
5.1 WRF MODEL	57
5.1.1 <i>MCIP (Meteorology-Chemistry Interface Processor)</i>	59
5.2 MODELO SMOKE	60
5.3 MODELO CMAQ	61
5.4 MODELO DE TRANSPORTE QUÍMICO - CMAQ CHEMICAL TRANSPORT MODEL (CCTM)	64
5.5 CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO PARA OS PROCESSADORES (ICON E BCON)	66
5.5.1 <i>Interpolação Espacial</i>	67
5.6 CÁLCULO DA TAXA DE FOTÓLISE (JPROC)	68
6 MÓDULOS DE TRATAMENTO DE REAÇÕES QUÍMICAS E DE AEROSSOL DO CMAQ	70
6.1 MECANISMOS QUÍMICOS NO CMAQ	70
6.1.1 <i>Equações Governantes</i>	72
6.1.2 <i>Dinâmica e Química das Nuvens</i>	73
6.2 MÓDULO DE AEROSSOL DO CMAQ	76
6.2.1 <i>Definição dos Métodos</i>	77
6.2.2 <i>Produção de Novas Partículas por Nucleação</i>	78
6.2.3 <i>Processamento de Nuvens por Aerossóis</i>	79

6.2.4 Composição Química dos Aerossóis	79
7 DADOS E EXPERIMENTOS NUMÉRICOS	82
7.1 AVALIAÇÃO DA “PERFORMANCE” DA MODELAGEM NUMÉRICA	90
8 TRATAMENTO DOS DADOS COLETADOS NO EXPERIMENTO REALIZADO EM 2008	95
8.1 CARACTERIZAÇÃO METEOROLÓGICA DE AGOSTO DE 2008	95
8.2 ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO (MOUDI) E CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES (EDX)	99
9 RESULTADOS NUMÉRICOS	106
9.1 VALIDAÇÃO DO MODELO METEOROLÓGICO	106
9.2 VALIDAÇÃO DO MODELO DE QUALIDADE DO AR CMAQ	113
10 CENÁRIOS NUMÉRICOS DE REDUÇÃO DE EMISSÃO	130
11 CONCLUSÕES	174
12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178

1 MOTIVAÇÃO

Os poluentes estão sujeitos a inúmeros processos de transporte e transformação na atmosfera que determinam a sua composição e níveis de concentração. Os campos de concentração dos poluentes são sensíveis às misturas atmosféricas de diferentes compostos químicos. Dessa forma, estratégias obtidas por modelagem de abatimento de precursores de poluentes, como os compostos orgânicos voláteis (COV) e os óxidos de nitrogênio (NO_x), para redução dos níveis de ozônio, por exemplo, podem, sob diferentes condições, causar aumento de outros poluentes como o material particulado e acelerar processos de deposição ácida. É conhecido, também, que compostos de sulfato de amônio e nitrato de amônio respondem por uma parcela significativa do particulado fino, sendo que esse equilíbrio pode ser alterado por mudanças nas suas fontes. Uma das fontes majoritárias de emissão de dióxido de enxofre, que vai se converter a sulfato é a queima de combustíveis, em particular o Diesel. Existe uma política de diminuição do enxofre no diesel e na gasolina em áreas urbanas populosas, em especial em São Paulo. Mas o controle nas emissões de enxofre pode resultar em aumento na formação de nitrato de amônio, de acordo com o equilíbrio estequiométrico entre sulfato, nitrato e amônio, e assim a alteração esperada na massa de partículas finas pode não sofrer a redução esperada com a diminuição da emissão primária de dióxido de enxofre.

Considerando que várias questões estão em aberto com relação à representação da formação do material particulado fino ($\text{PM}_{2,5}$) secundário, foi proposto avançar na descrição dos processos físico-químicos relacionados ao seu transporte e formação. Foram avaliados os impactos na formação do particulado fino após eventuais mudanças no inventário de emissão de compostos de enxofre, e os efeitos dessas estratégias de abatimento de emissões dos precursores na formação dos compostos secundários como sulfato, nitrato e amônio. A modelagem numérica foi utilizada como ferramenta auxiliar na identificação do mecanismo dominante na formação das partículas inorgânicas na RMSPP. Outra questão importante levantada neste trabalho foi de avaliar se os perfis de aerossóis medidos podem ser simulados por modelos de química do aerossol que contemplam o transporte atmosférico (Wexler et al. 1994; Zhang and Wexler 2002).

2 INTRODUÇÃO

A poluição do ar não é um fenômeno recente. Gases como dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, óxidos de nitrogênio, amônia, compostos orgânicos voláteis e monóxido de carbono são continuamente lançados na atmosfera através de mecanismos naturais como atividade vulcânica, emissão pela vegetação, queima de florestas, etc; e processos antropogênicos. Em meados do século XIII na Inglaterra, iniciou-se a substituição da madeira por carvão, utilizado para aquecimento doméstico e uso industrial. Desde essa época a fumaça decorrente da queima do carvão já era reconhecida como prejudicial para saúde humana.

O Brasil, nas últimas décadas, vem sofrendo com os índices alarmantes de partículas emitidas à atmosfera pelos grandes centros urbanos e por queimadas, que vêm causando sérios danos ao meio ambiente como um todo. Mesmo com a vasta gama de equipamentos de proteção ambiental disponíveis, existe ainda um apreciável número de atividades industriais, fontes urbanas e agrícolas que concorrem para o empobrecimento da qualidade do ar (Celli et al., 2003).

Seinfeld e Pandis (1998) discutem em seu livro que o COV é um termo usado para denotar todos os compostos orgânicos atmosféricos que estão na fase de vapor, com exceção do CO (monóxido de carbono) e CO₂ (dióxido de carbono). Dessa forma a denominação COV representa todos os hidrocarbonetos e também os hidrocarbonetos oxigenados. Na presença da radiação solar ultravioleta, haverá reações entre os COVs e o NO_x, assim formando o O₃, um poluente secundário de cor levemente azul altamente prejudicial para plantas e animais. Para os seres humanos, Freitas et al. (2002) indicaram três tipos de resposta pulmonar a este poluente: tosse e dor retroesternal à inspiração; decréscimo da capacidade ventilatória forçada e do volume expiratório forçado do primeiro minuto e também reação inflamatória das vias aéreas. Contraditoriamente, o O₃ estratosférico é considerado benéfico ao meio ambiente e aos seres humanos por desempenhar a função de filtro dos raios ultravioleta, os quais são prejudiciais às pessoas no que diz respeito a um possível surgimento de câncer de pele.

Segundo a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), órgão responsável pelo monitoramento do ar na RMSP, existe uma grande quantidade de COVs antropogênicos de origem industrial sendo emitidos para a

atmosfera. Entretanto, os veículos ainda são responsáveis em 90% nessas emissões para a formação do O₃.

Como a formação do ozônio não é um processo linear, o controle de suas concentrações atmosféricas requer uma representação de todos os processos de transporte e de reações químicas. Dessa forma busca-se a utilização de ferramentas de modelagem que possam descrever quais os compostos orgânicos voláteis são mais reativos nos processos químicos de formação do ozônio considerando-se uma grande área espacial que engloba a Região Metropolitana de São Paulo e áreas vizinhas impactadas.

Os COV estão também envolvidos na formação do aerossol orgânico secundário (em inglês SOA, secondary organic aerosol) que representa uma fração significativa da concentração das partículas finas em áreas urbanas, em especial em São Paulo, podendo responder por até 40% dessa massa (Ynoue, 2004; Castanho e Artaxo, 2001).

2.1 Aerossol Atmosférico

O aerossol atmosférico (ou material particulado) é constituído por partículas sólidas e líquidas em suspensão na atmosfera, que variam de alguns nanômetros a dezenas de micrômetros (Seinfeld e Pandis, 1998). Sua composição e tamanho dependem das fontes de emissão e de processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera. O tamanho das partículas é, em geral, expresso em relação ao seu tamanho aerodinâmico, definido como o diâmetro de uma esfera que possui densidade unitária e com a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão (Hinds, 1982).

2.1.1 Distribuição de Tamanho das Partículas

As partículas mais importantes, que influenciam a química e física da atmosfera, são aquelas que estão entre o intervalo de tamanho de 0,002 a 10 μ m. Existem várias propriedades das partículas que são importantes para os processos atmosféricos, as quais são: concentração em número e massa, tamanho, composição química e propriedades aerodinâmicas e ópticas. De todas estas propriedades de descrição do aerossol, o tamanho é a mais importante; está

relacionado não apenas com as fontes das partículas, mas também com seus efeitos na saúde, visibilidade e clima (Finlayson-Pitts e Pitts, 1999).

Como apresentado em Seinfeld e Pandis (1998), o aerossol atmosférico é dividido em dois grupos de diferentes tamanhos: a moda das partículas finas, com diâmetro aerodinâmico menor que $2,5\mu\text{m}$ ($d_a < 2,5\mu\text{m}$), e a moda das partículas grossas, com diâmetro aerodinâmico maior ou igual a $2,5\mu\text{m}$ ($d_a \geq 2,5\mu\text{m}$) e menor que $10\mu\text{m}$. Segundo a EPA (Agência de Proteção Ambiental norte-americana) o controle das partículas menores ou iguais a $10\mu\text{m}$ (MP_{10}), também chamadas de partículas inaláveis, se baseou no fato de que estas são as partículas que podem atingir as vias respiratórias inferiores, e não na sua composição química. Este material particulado inalável apresenta uma característica importante que é a de transportar gases adsorvidos em sua superfície até as porções mais distais das vias aéreas, onde ocorrem as trocas de gases no pulmão (Braga et al., 2002). Nos Estados Unidos e Europa há também um padrão de qualidade do ar para partículas finas reconhecendo o efeito deletério dessas partículas à saúde, mas este ainda não foi implantado no Brasil.

Whitby e colaboradores, numa série de artigos clássicos (Whitby et al., 1972a, 1972b; Husar et al., 1972), foram os primeiros a estabelecer e explorar em detalhes o significado da distribuição de tamanho em termos de origem, características químicas e processos de remoção dos grupos de partículas de tamanhos diferentes. Segundo Finlayson-Pitts e Pitts (1999), nesta série de artigos, Whitby e colaboradores sugeriram a existência de três grupos distintos de partícula. Os quais seriam as partículas grossas, as finas também classificadas por Seinfeld e Pandis (1998), sendo a moda das partículas finas dividida em partículas com diâmetro aerodinâmico entre $0,08$ e 1 a $2\mu\text{m}$, conhecidas como moda de acumulação, e aquelas com diâmetro aerodinâmico entre $0,01$ e $0,08\mu\text{m}$, chamadas de moda de núcleos de Aitken.

A figura 2.1 apresenta o esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico com as quatro modas adaptado por Finlayson-Pitts e Pitts (1999), sendo a hipótese original com três modas de Whitby e colaboradores, mostrada pela linha sólida. A quarta moda (das partículas ultrafinas), assim como os dois picos observados na moda de acumulação, são representados pela linha

pontilhada. A figura 2.1 também apresenta as principais fontes e processos de remoção para cada uma das modas.

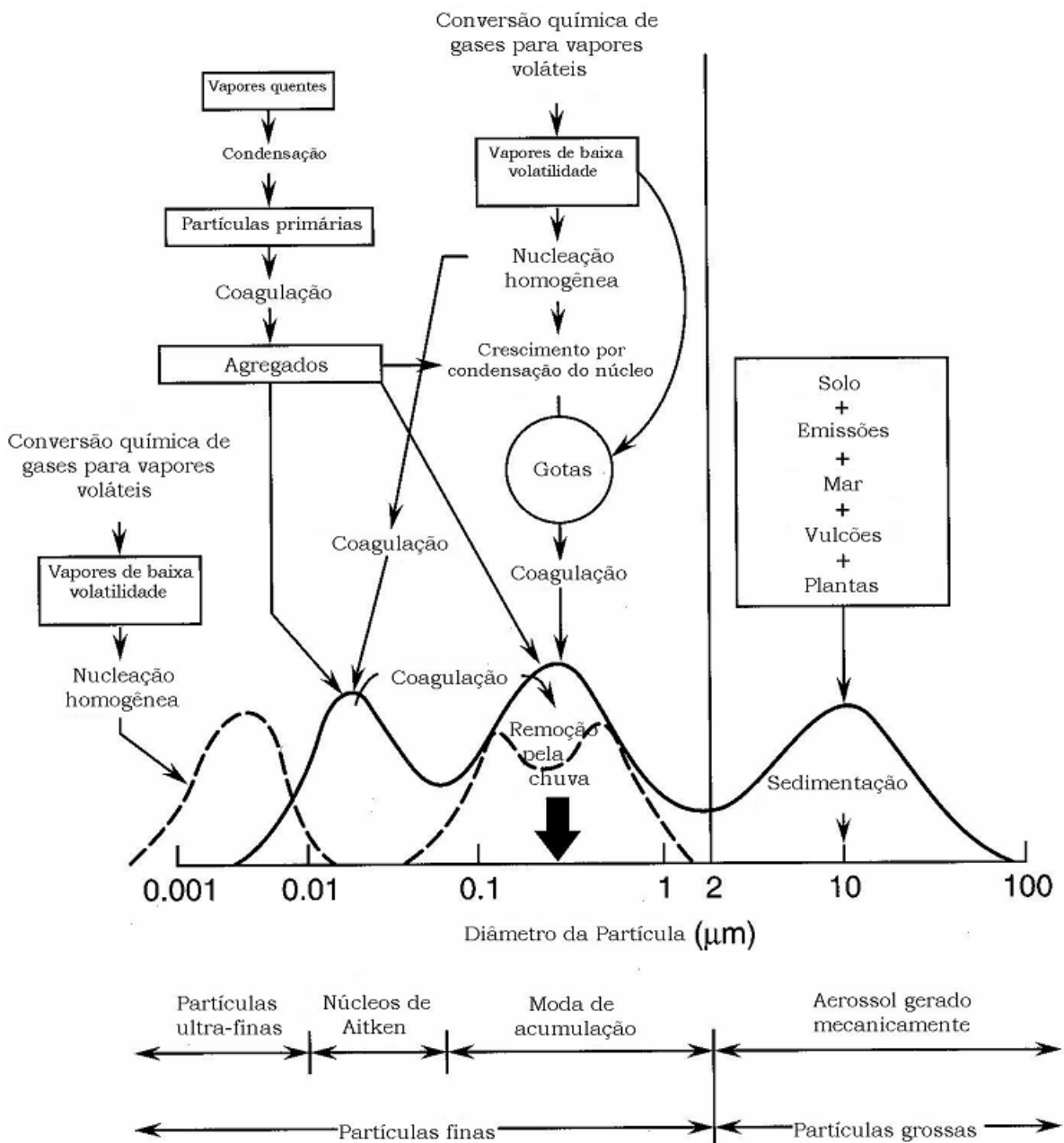


Figura 2.1: Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. A linha sólida é a clássica hipótese de Whitby e colaboradores, e a moda mais à esquerda representada pela linha pontilhada é referente à quarta moda, a moda das partículas ultrafinas (adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts, 1999).

Uma vez liberadas na atmosfera, as partículas de aerossol sofrem processos físicos e químicos, mudando continuamente a distribuição de tamanho. Conjuntos de partículas de diferentes fontes misturam-se em pequenas escalas, por difusão e coagulação, e em grandes escalas por processos de mistura atmosférica. A distribuição de tamanho das partículas é geralmente dividida em

duas formas: partículas com diâmetros menores que $1\mu\text{m}$ são formadas pela conversão gás-partícula e as de diâmetros maiores que $1\mu\text{m}$, diretamente por processos mecânicos (ressuspensão de poeira do solo, sal marinho, fragmentos de plantas, etc.). As partículas pertencentes à moda dos núcleos de Aitken têm curto tempo de residência devido à sua alta reatividade química e física. Os componentes desta moda são incorporados em partículas da moda de acumulação. Não existem mecanismos eficientes onde partículas das primeiras duas modas podem converter-se às partículas da terceira, bem como da terceira para as duas primeiras. Os processos de combustão são as principais fontes dos núcleos de Aitken (Prospero et al., 1983).

As partículas pertencentes à moda grossa, geralmente produzidas por processos mecânicos, como mencionado anteriormente, possuem baixas concentrações e tamanhos maiores. Em função dessas condições, estas partículas primárias normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies podem se misturar a elas por meio de troca de massa com a fase gasosa. Em função de seu tamanho, estas partículas grossas são rapidamente removidas pelo processo de lavagem atmosférica através da precipitação. Sua composição química reflete a sua origem, predominando os compostos inorgânicos como poeira e sal marinho. A maioria das partículas biológicas como esporos e pólen também tendem a se encontrar na moda grossa (Ynoue, 2004).

Apesar dessa relação entre tamanho e origem das partículas, isso não significa que compostos e elementos associados a processos mecânicos são sempre encontrados exclusivamente na moda grossa.

Partículas da moda de acumulação com diâmetros de $0,08$ a $1-2\mu\text{m}$ são normalmente geradas pela condensação heterogênea de vapores de baixa volatilidade em partículas já existentes e pela coagulação entre as partículas da moda de nucleação ou, mais provavelmente, pela coagulação entre as partículas da moda de nucleação e a moda de acumulação. As taxas de coagulação para partículas da moda de nucleação com partículas maiores da moda de acumulação são normalmente muito maiores do que as taxas de coagulação entre as partículas da moda de nucleação, pois há uma combinação de alta mobilidade das partículas pequenas com as áreas maiores das partículas grandes (Finlayson-Pitts e Pitts, 1999).

Chama-se de nucleação o processo que ocorre quando as moléculas gasosas se agregam formando aglomerados. Se o raio deste aglomerado atingir o raio crítico, este aglomerado se torna estável, originando uma partícula. A coagulação ocorre quando duas partículas colidem devido a movimentos relativos entre as duas e se juntam formando partículas maiores, fazendo com que haja uma redução na concentração em número, porém uma conservação na concentração em massa das partículas da atmosfera (Ynoue, 2004).

A remoção dos poluentes atmosféricos envolve dois processos básicos: a) deposição seca (partículas se sedimentam em direção à superfície por ação da gravidade, e ainda da impactação e difusão); b) deposição úmida, que envolve o processo chamado de *rainout* (incorporação de partículas em gotas de chuva, em processos que ocorrem dentro da nuvem) e outro chamado de *whashout* (incorporação de partículas em gotas de chuva, em processos que ocorrem abaixo da base da nuvem, ou seja, é o processo conhecido como lavagem atmosférica) (Miranda, 2001).

2.1.2 Fontes e Origens dos Aerossóis Atmosféricos.

As partículas de aerossol atmosférico são constituídas por uma mistura de partículas de origem primária (emissões de origem direta da fonte) e secundária (conversão da fase gasosa para a fase particulada). Com relação a sua origem, os aerossóis podem ser originados por fontes naturais ou antropogênicas. Os processos naturais estão associados em geral aos seguintes processos: ação do vento no solo, gerando poeira, e no mar, resultando no spray marinho; processos de origem biológica (pólen, fungos e bactérias); e por emissões de vulcões. Esses processos mecânicos em geral originam o aerossol primário. O aerossol antropogênico é aquele originado das ações humanas, através de processos industriais e de queima, que em geral levam a emissões de gases que na atmosfera se convertem para a fase particulado, sendo, portanto, um aerossol de origem secundária (Castanho, 1999).

O impacto antropogênico na formação dos aerossóis através da queima de biomassa e combustíveis fósseis e por indústrias tem aumentado

significativamente o número de partículas em suspensão na atmosfera, principalmente em áreas urbanas, como as grandes metrópoles (Raes et al., 2000).

Os aerossóis troposféricos são basicamente compostos por sulfatos, nitratos, amônio, aerossol carbonáceo, sais marinhos (NaCl), metais do solo (Al, Si, Ti, Ca, Fe), metais pesados (Pb, Zn, Cu, V, Ni, Cd, Cr, outros) e água. O aerossol carbonáceo é hoje reconhecido como o componente mais abundante em massa do aerossol urbano. Os carbonáceos são constituídos pelo carbono orgânico e o elementar. O primeiro é emitido diretamente por fontes ou é resultado de condensação atmosférica de gases de baixa volatilidade; o segundo também conhecido como Black Carbon, é emitido diretamente na atmosfera por processos de combustão incompleta do carbono (Prospero et al., 1983).

Alguns aerossóis são cancerígenos, como metais constituídos por arsênio, cromo, cádmio, chumbo, cobre, zinco e compostos orgânicos. Os gases poluentes presentes em uma atmosfera urbana são oriundos de produção primária e secundária. Os principais gases tóxicos primários são o NO_x (óxidos de nitrogênio), SO_x (óxidos de enxofre), CO (monóxido de carbono), CO_2 (dióxido de carbono), NH_3 (amônia), CH_4 (metano) e VOC (compostos orgânicos voláteis). Os gases de produção secundária são formados a partir de reações químicas e fotoquímicas na atmosfera como ozônio e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (Castanho, 1999).

Os contaminantes gasosos produzem uma série de efeitos indesejáveis no ser humano e seu ambiente físico, tais como odores desagradáveis, que podem chegar a insuportáveis, irritação nos olhos e tecidos, complicações nos sistemas circulatório e respiratório. Os gases atacam, decompõem e corroem os bens de uso, chegando a provocar prejuízos econômicos de grande magnitude, e no caso de obras de arte expostas aos distintos gases difundidos na atmosfera, os danos, além de importantes, podem chegar a irreparáveis (Giorgio, 1977).

Os gases do efeito estufa (CO_2 , CH_4 , O_3 troposférico, N_2O e compostos halogenados) possuem importante papel nas alterações climáticas globais. Compostos gasosos como os clorofluorcarbonos (CFC) e NO_x , emitidos na troposfera e que atingem a estratosfera, são os responsáveis pela destruição do ozônio estratosférico, sendo este o principal absorvedor da radiação ultravioleta prejudicial ao desenvolvimento dos seres vivos.

É evidente que a atmosfera contaminada de uma grande cidade que possua outros tipos de fontes, conterá outros contaminantes além dos descritos, os quais geralmente não se medem de forma contínua, mas que em alguns casos resulta necessário detectá-los e conhecer seu valor médio num curto espaço de tempo. Um conhecimento mais aprofundado da composição e dos processos de formação dos compostos na atmosfera deverá levar a uma necessidade de monitoramento de outros poluentes que não os presentes na legislação. Com o aprimoramento dos métodos analíticos um número maior de espécies poderá ser monitorado de forma contínua.

2.1.3 As nanopartículas – Partículas Ultrafinas

As nanopartículas (NP) são usualmente definidas como partículas com diâmetros menores que 50nm. Elas são emitidas diretamente na atmosfera através das fontes de combustão e também são formadas através dos processos de nucleação homogênea na atmosfera como resultado de reações fotoquímicas e processos heterogêneos. Podem se depositar profundamente nas regiões pulmonares, e por isso tem-se questionado sobre seus possíveis efeitos na saúde. Devido às suas propriedades, elas podem crescer rapidamente podendo atuar como núcleos de condensação, gerando alguns efeitos climáticos. Por estas razões existe uma necessidade de se entender os mecanismos de formação e suas propriedades. Os mecanismos de nucleação pelo qual as nanopartículas são produzidas ainda não são bem compreendidos. Isso é essencial para se entender a razão de produção e crescimento, pois esses processos podem ser incluídos em modelos climatológicos globais e em modelos para exposição humana (McMurry et al., 2000).

Partículas ultrafinas e nanopartículas são geradas durante processos de combustão, são conhecidas por serem tóxicas aos animais e seres humanos. Várias são as situações em que os humanos são expostos a estas partículas, como por exemplo, em trabalhos em ambientes abertos e ao dirigir em estradas movimentadas e em rodovias. Por seu pequeno tamanho, são capazes de penetrar no sistema circulatório e se depositarem em diferentes níveis do sistema respiratório quando inaladas. Estudos anteriores conduzidos por Li et al. (2003), tem mostrado que essas partículas podem penetrar nas estruturas das células e

sub-células. Além disso, essas partículas podem gerar respostas a favor (pré-inflamatória), e produzir espécies reativas de oxigênio (ROS), as quais resultam em um estresse oxidativo. Embora esses mecanismos não sejam claros, sua composição química pode exercer um papel importante. Essas pequenas partículas são associadas com várias espécies orgânicas, devido à sua extensa área superficial, algumas das quais são tóxicas para os humanos. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, classificados como poluentes perigosos pela EPA-USA, são importantes componentes das partículas ultrafinas e NP. Estudos recentes conduzidos por Miguel et al. (2005), têm mostrado que concentrações significantes de HPA são encontradas na moda dos núcleos de Aitken. Esses compostos têm apresentado uma boa correlação com a formação dos ROS.

Martins et al. 2009, investigou as relações entre qualidade do ar, distribuição de tamanho do aerossol e condições meteorológicas usando dados de distribuição de tamanho para número de aerossol no intervalo de 9 a 414 nm. Os resultados sugerem que apesar do período ser classificado como limpo do ponto de vista de concentração em massa de partículas, quando se considera o número de partículas ultrafinas como critério há efeitos deletérios a saúde.

Com os avanços tecnológicos na área de medição das partículas, partículas ultrafinas vêm sendo estudadas cada vez mais, porém como ainda não se estabeleceu uma definição clara para estas partículas, elas são usualmente classificadas como aquelas que possuem diâmetro menor que 0,01 μm (10nm), e são geradas por processos de nucleação homogênea, os quais ainda não são completamente compreendidos (Finlayson-Pitts e Pitts, 1999).

Pequenas partículas nucleadas ou emitidas aumentam em tamanho por coagulação (coalisão e coalescência das partículas) e crescem (condensação dos gases sobre as partículas). Somente uns poucos gases, como ácido sulfúrico, água, e alguns orgânicos pesados, entre outros, condensam sobre partículas (Jacobson, 2002).

Crescimento e coagulação fazem com que as partículas da moda de nucleação sejam transferidas para a moda de acumulação, onde os diâmetros são entre 0,1 μm a 2 μm . Algumas dessas partículas são removidas pela chuva, mas elas são muito leves para sedimentarem. A moda de acumulação algumas vezes consiste de duas submodas com diâmetros médios próximos de 0,2 μm e 0,5 a

0,7 μ m (Hering e Friedlander, 1982; John et al., 1989), possivelmente correspondem as partículas mais novas e as partículas envelhecidas, respectivamente.

Em um trabalho de Steiner et al., 2004, em Pittsburgh, foi estudado o impacto do controle das emissões de enxofre sobre a formação de partículas finas, sendo verificado um aumento em sua concentração. Isso se deveu a formação de compostos de nitrato de amônio ao invés de sulfato de amônio, em função da diminuição da razão SO₂/NH₃.

A representação da formação de partículas finas foi incluída em um modelo fotoquímico para São Paulo no trabalho de Ynoue, 2003, que encontrou resultados importantes com relação à participação de compostos de sulfato, nitrato, amônio e água na concentração de material particulado fino.

Um dos componentes mais importante dos modelos de qualidade do ar é o mecanismo fotoquímico, chamado também mecanismo cinético químico. Em geral, o mecanismo fotoquímico para a química troposférica é uma descrição matemática dos processos fotoquímicos da baixa atmosfera através de uma série de reações químicas envolvendo poluentes primários e secundários. As espécies consideradas num mecanismo fotoquímico são categorizadas como compostos inorgânicos (NO_x, O_x e SO_x) e compostos orgânicos, principalmente os compostos orgânicos voláteis - COVs (Jimenez et al. 2003). Foram então desenvolvidos modelos fotoquímicos na intenção de melhorar a compreensão da relação entre emissões e concentrações ambientais, bem como prever a qualidade do ar analisando estratégias alternativas de controle de emissão de poluentes (Seinfeld, 1986).

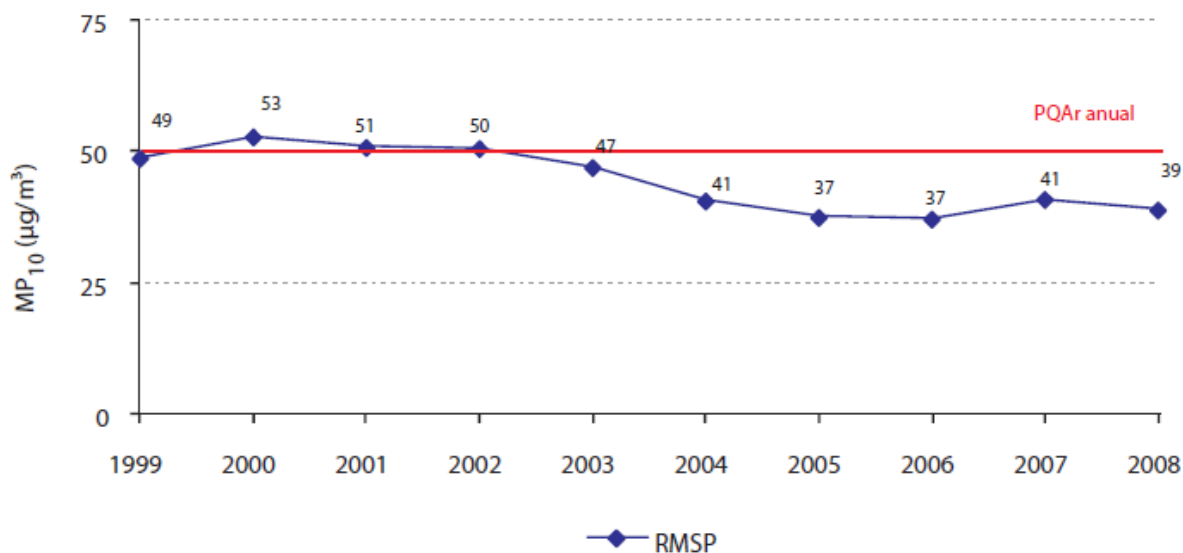
Para São Paulo há muitos estudos com Modelos Receptores para a identificação das fontes do material particulado. Todos esses estudos tiveram como objetivo básico a determinação das fontes do aerossol atmosférico em São Paulo, dado a sua importância do ponto de vista de saúde pública e nos processos meteorológicos de formação da precipitação e interação com a radiação. Foram obtidos diferentes resultados para a responsabilidade de cada fonte para a concentração de material particulado, em especial para as fontes veiculares. Essas incertezas resultam da falta de um elemento químico traçador das fontes veiculares. Atualmente utiliza-se o BC, mas este é um traçador dos processos de queima, incluindo queima de biomassa e queima de diesel. Essa constatação da carência de um perfil de emissões veiculares foi a motivação para a estruturação

de experimentos em túneis (Martins et al., 2006; Sanchez-Ccoyllo et al., 2008).

Esses experimentos possibilitam uma amostragem da média de emissões veiculares em um ambiente cuja influência das reações fotoquímicas pode ser considerada praticamente nula.

Apesar da crescente motorização da população em São Paulo, houve ao longo dos anos uma redução na concentração de MP_{10} medida nas estações de monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo.

A evolução média das concentrações anuais de MP_{10} de todas as estações da RMSP com monitoramento representativo é apresentada na figura 2.2. A qual mostra uma evolução positiva da qualidade do ar em termos de material particulado ao longo da série histórica.



Base RMSP: Todas as estações fixas com monitoramento anual representativo, com exceção de Cambuci, Lapa, Penha e S. Miguel Pta.

Figura 2.2: Médias anuais (período de 1999 a 2008) das concentrações de material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm , fornecidas pela CETESB (2009) na RMSP.

A partir do PROCONVE (Programa de Controle das Emissões por Veículos Automotores), é possível identificar um patamar, compreendido entre os anos de 1986 a 1995, onde as concentrações de material particulado não aumentaram, a despeito do aumento da frota automotiva. A partir do ano de 2000, nota-se uma progressiva diminuição dos níveis de material particulado, graças ao efeito de medidas de controle de emissões, incluindo o PROCONVE. E não foi somente o MP que sofreu um decréscimo nas concentrações, mas essa tendência também pode ser observada para o CO e principalmente para o SO_2 (figura 2.3).

A figura 2.4 apresenta as médias aritméticas anuais de SO₂. A maior média anual foi registrada na estação de Congonhas, 11µg/m³, valor abaixo do padrão anual secundário de qualidade do ar (40 µg/m³). Esta estação se caracteriza pela proximidade à Avenida dos Bandeirantes e, portanto, avalia os níveis de exposição a este poluente em locais de tráfego intenso de veículos a diesel.

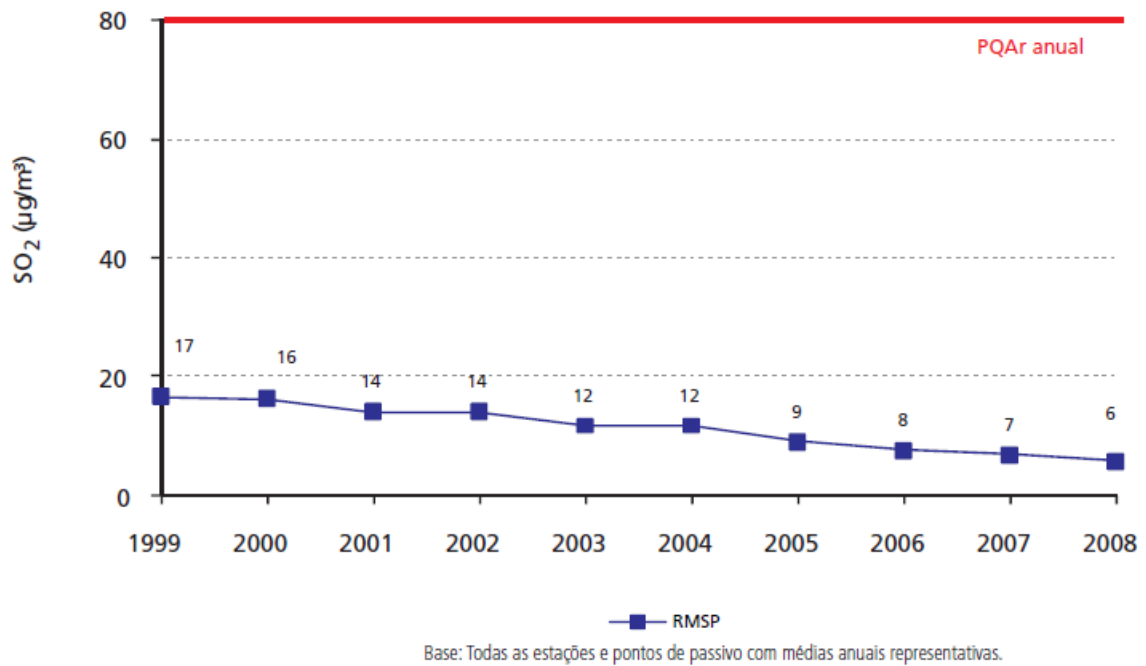


Figura 2.3: Médias anuais (período de 1999 a 2008) das concentrações de SO₂ na RMSP. Fonte: CETESB, 2009.

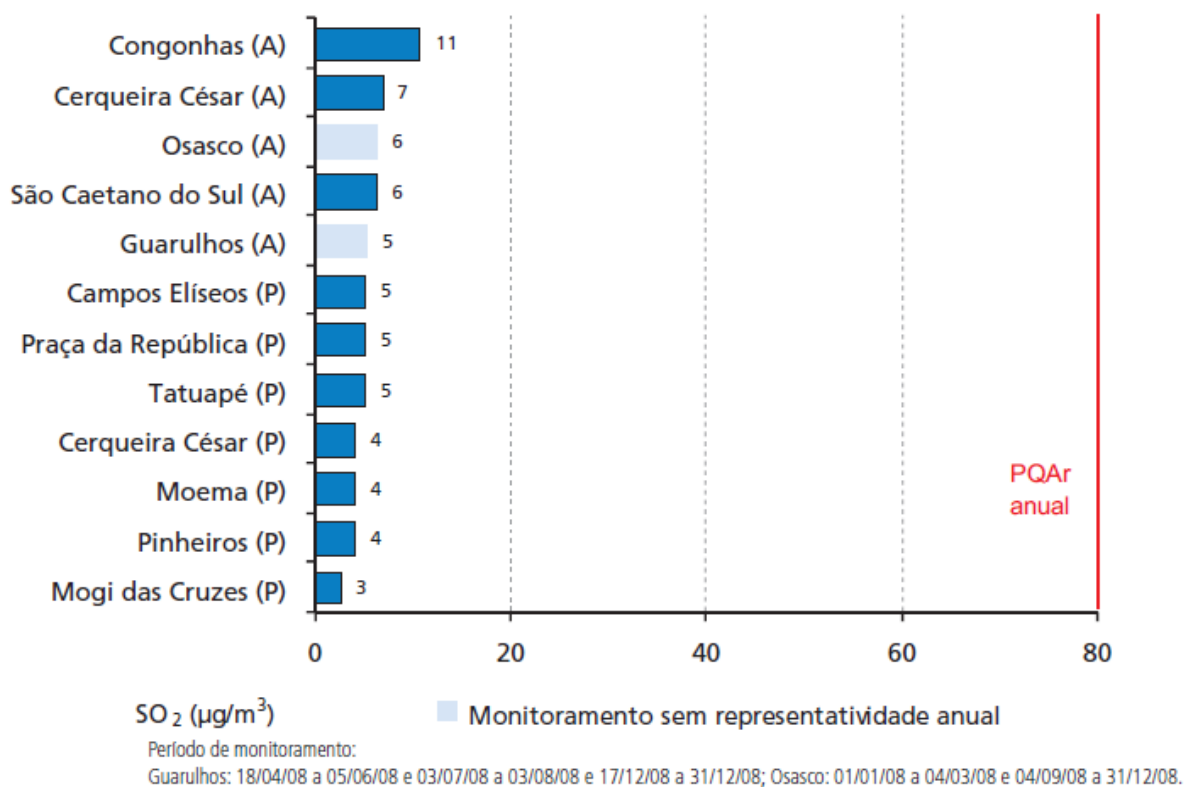


Figura 2.4: Classificação das Concentrações Médias Anuais do SO₂ – RMSP.
 Fonte: CETESB (2009).

O PROCONVE foi responsável por um decréscimo de 90% nos fatores de emissão de veículos novos leves e 80% para os veículos pesados (Szwarcfiter et al., 2005). Em 1979, o governo brasileiro iniciou o PROALCOOL (PROALCOOL, <http://projects.wri.org/sd-pams-database/brazil/national-alcohol-program-proalcool>). Em 2005, a PETROBRAS introduziu o diesel com 500 ppm de enxofre (S500) para ser utilizado em regiões metropolitanas, substituindo o diesel com 2000ppm (S2000).

A RMSP tem um inventário oficial de emissões, que é feito anualmente pela CETESB. Mas há diversos trabalhos que têm como objetivo melhorar esse inventário de emissões. Medidas de fatores de emissão no interior de túneis foram realizadas em São Paulo (Vasconcellos et al. 2005; Martins et al., 2006; Sanchez-Ccoyllo et al., 2008). Os fatores de emissão estimados para veículos leves obtidos nesses trabalhos para BC (Black Carbon), PM₁₀, PM_{2.5-10} e PM_{2.5} foram 16, 197, 127 e 92 mg.km⁻¹, respectivamente. As contribuições medias para os veículos pesados para as emissões de BC, PM₁₀, PM_{2.5-10} e PM_{2.5} foram 29, 4, 6, e 6 vezes

maiores que aquelas para os veículos leves. Os fatores de emissão calculados foram utilizados em modelos de qualidade do ar, incluindo este trabalho.

Recentemente uma outra estimativa foi realizada combinando dados de satélite com fatores de emissão obtidos nos túneis. De acordo com o inventário oficial de emissões as fontes móveis na Região Metropolitana de São Paulo são responsáveis por 98% do monóxido de carbono, 97% dos hidrocarbonetos, 96% dos óxidos de nitrogênio, 42% dos óxidos de enxofre, e 40% do material particulado (CETESB, 2008).

A exposição aos poluentes do ar pode aumentar a incidência e prevalência de doenças respiratórias e cardiovasculares. Estudos desenvolvidos em São Paulo mostraram o aumento na mortalidade e morbidade por doenças respiratórias (Gouveia e Fletcher, 2000; Martins et al. 2004; Vermynen et al. 2005; Bourotte et al. 2007).

2.2 Processos de Formação do Aerossol Atmosférico

Partículas atmosféricas são originadas tanto como partículas primárias, através da emissão direta de uma fonte ou como partículas secundárias, através da formação *in situ* na fase gasosa (nucleação). As partículas variam em tamanho de alguns nanômetros a centenas de micrômetros, com a sua composição refletindo a sua fonte originária. Partículas secundárias podem ser criadas em diferentes partes da atmosfera, às vezes sobre a nuvem ou até mesmo no topo da troposfera, e às vezes próximo da superfície da terra. Após sua entrada na baixa atmosfera, as novas partículas podem existir por vários dias dependendo dos processos de remoção. Durante seu período de vida, elas são modificadas por processos atmosféricos, assim como pela diluição, dispersão, coagulação e reações químicas.

Durante as emissões das partículas ou até mesmo durante seu processo de formação secundária na atmosfera, partículas se movem sobre a influência de correntes de ar locais, sofrem processos de difusão simultaneamente e, possivelmente, colidem através de processos turbulentos e brownianos. Esses processos diluem as partículas e misturam-nas com outras partículas e compostos gasosos. Colisões entre duas ou mais partículas tipicamente resultam em coagulação, em que as partículas originais aderem para formar partículas maiores, possuindo assim uma somatória de massas de diferentes origens. Coagulação

aumenta efetivamente a massa das partículas enquanto esgotam as partículas menores, e geralmente é um importante mecanismo para o deslocamento do espectro de distribuição de tamanho do aerossol mais fino para as a moda de partículas maiores.

Se as partículas não sofrerem coagulação, que é um processo relativamente rápido próximo de sua fonte, elas podem viajar para longe da região da fonte de origem, interagindo com vapores como ácido sulfúrico (H_2SO_4), orgânicos, ácido nítrico (HNO_3) e amônia (NH_3). Esses vapores semi voláteis ou reativos, quando suas concentrações excedem limites específicos, condensam sobre superfícies disponíveis, incluindo superfícies de partículas pré existentes. Alguns vapores condensados reagem com outros vapores e também os atraem para a fase condensada. O H_2SO_4 reage com NH_3 , por exemplo, e compostos orgânicos condensados podem dissolver outros vapores orgânicos. Partículas também são formadas por consequência de reações gasosas, assim como a reação entre NH_3 com HNO_3 para formar NH_4NO_3 (nitrato de amônio), transferindo deste modo material gasoso para a fase particulada. Conseqüentemente as partículas crescem em tamanho e contém material derivado de suas origens e dos lugares por onde essas partículas foram transportadas.

Parte deste material depositado pode retornar para a fase gasosa se as condições forem favoráveis. Por exemplo, NH_4NO_3 pode volatilizar para emitir vapores orgânicos. Devido aos compostos de partículas semi-voláteis trocarem continuamente entre as fases gasosas e condensadas, é difícil medir as concentrações do PM na atmosfera e determinar completamente o comportamento do aerossol e seu impacto.

Durante seu tempo de vida as partículas freqüentemente encontram ambientes úmidos excedendo 70%. Sob essas condições e dependendo da sua composição, elas podem absorver vapor d'água, formando assim soluções aquosas concentradas. A quantidade de água condensada por este processo pode ser significativamente alta, com o aumento da quantidade de massa das partículas para fatores de 3 a 4 entre uma umidade relativa baixa ($UR < 40\%$) e alta ($UR > 80\%$). Com a diminuição da UR, a água re-volatiliza, resultando em um ressecamento da partícula.

Tipicamente as partículas são transportadas por grandes distâncias pelo vento, ocorrendo processos físico-químicos. Em uma velocidade média do vento de

poucos metros por segundo, partículas podem viajar algumas centenas de quilômetros horizontalmente, e vários quilômetros verticalmente, no período de um dia. Partículas transportadas verticalmente para grandes elevações geralmente têm grande tempo de vida e viaja mais distante do que as partículas de elevações mais baixas.

Quando partículas atmosféricas encontram condições atmosféricas onde a umidade relativa está em torno de 100% ou maior, elas podem absorver grandes quantidades de água e formar gotículas de nuvem. Esta nova aquisição de água propicia um ambiente favorável para a ocorrência de várias novas reações, com a dissolução do SO_2 e sua conversão para sulfato (SO_4^-) sendo seu principal exemplo. Na maioria dos casos a água da nuvem re-evapora, resultando em uma re-formação de partículas relativamente secas. Esse ciclo de condensação-evaporação normalmente deixa sua marca, no entanto, com uma acumulação progressiva do material condensado, assim como SO_4^- . Eventualmente partículas atmosféricas são removidas por deposição úmida através da chuva, neve, ou por água de névoa, ou através de deposição seca na superfície da terra.

Como resultado da emissão de partículas, a formação *in situ*, e os subseqüentes processos, a distribuição de partículas atmosféricas é caracterizada pelo número de modas. A distribuição de massa ou volume é dominada na maioria das áreas por duas modas, a moda de acumulação ($0,1 < dp < 2 \mu\text{m}$) e a moda grossa ($2 < dp < 50 \mu\text{m}$). As partículas da moda de acumulação resultam de emissões primárias, condensação de sulfatos secundários, nitratos, e orgânicos oriundos da fase gasosa, e ainda da coagulação de partículas menores. Em vários casos a moda de acumulação consiste de duas sub-modas sobrepostas, a moda de condensação e a moda de gotículas (John et al., 1990).

A sub moda de condensação é resultado da emissão de partículas primárias e do crescimento das partículas menores por coagulação e condensação de vapor. A sub moda de gotículas é criada durante o processo de nuvem de algumas partículas da moda de acumulação. Partículas da moda grossa são usualmente produzidas por processos mecânicos, como por exemplo, ação do vento ou erosão (poeira, sal marinho, polens, etc.). A maioria do material da moda grossa é de origem primária, possuindo também alguns secundários como SO_4^- e NO_3^- .

Uma forma diferente de visualizar a distribuição do aerossol atmosférico é obtida se for utilizado o número de partículas ao invés da massa. As partículas com

diâmetros maiores que 0,1 μm , que contribuem com praticamente toda a massa do PM, são negligenciadas em número se comparadas com as partículas menores do que 0,1 μm . Duas modas geralmente dominam a distribuição de número do PM em áreas urbanas e rurais: a moda de nucleação (partículas menores que 0,01 μm) e a moda de nucleação de Aitken (partículas com diâmetros entre 0,01 μm e 0,1 μm). As partículas da moda de nucleação são geralmente recém formadas ou lançadas na atmosfera, criadas in situ através da nucleação na fase gasosa. A moda de nucleação pode ou não estar presente em um aerossol particular, dependendo das condições atmosféricas para isso. A maioria dos núcleos de Aitken começa seu tempo de vida na atmosfera como partículas primárias, e material secundário condensa sobre elas quando elas são transportadas pela atmosfera. As partículas da moda de nucleação possuem massa negligenciável (por exemplo, 100.000 partículas/ m^3 com diâmetro igual a 0,01 μm tem uma concentração em massa de menos de 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A composição de partículas individuais se modifica continuamente durante seu tempo de vida na atmosfera. Próximo da fonte, a composição de partículas primárias é determinada pelos processos físico-químicos que ocorrem na fonte. Por exemplo, emissões de particulado primário oriundo da queima de carvão, incluindo cinzas o que consiste em sua maioria de óxidos e minerais.

Partículas com diâmetros maiores que 2,5 μm são operacionalmente identificadas como partículas grossas, enquanto que aquelas com diâmetros menores do que 2,5 μm são classificadas como finas. A categoria das partículas finas inclui a maior parte do número total de partículas e uma grande fração da massa. Partículas finas com diâmetros menores que 0,1 μm são chamadas de ultrafinas.

2.2.1 Nucleação

Novas partículas atmosféricas podem formar-se através de reações na fase gasosa por inúmeros caminhos, como por exemplo, a formação de partículas de sulfato. Neste processo o SO_2 reage com o radical hidroxila formando o ácido sulfúrico na forma de vapor como o produto desta reação. Moléculas de H_2SO_4 formadas deste modo tanto podem condensar em partículas pré-existentes quanto

combinar com outra molécula e formar novas partículas através de nucleação homogênea. O caminho da condensação é sem dúvida o mais fácil se um número suficiente de partículas pré-existentes estão presentes (Seinfeld e Pandis, 1998). No entanto, se a quantidade de tais partículas pré-existentes for insuficiente para acomodar o ácido sulfúrico continuamente formado, sua concentração aumenta, com o resultado de novas partículas. Moléculas de água participam destas reações e especula-se que moléculas de amônia têm esse mesmo papel. Não existe uma grande compreensão sobre o papel dos orgânicos na nucleação atmosférica embora seja conhecido que eles são componentes proeminentes da formação de novas partículas em regiões de florestas. Sobre certas condições (alta taxa de produção do H_2SO_4 , alta umidade relativa, baixa temperatura, e baixas concentrações de PM pré-existente), dezenas de milhares de novas partículas por cm^3 podem ser formadas em questões de minutos. Estas partículas têm diâmetros de apenas alguns nanômetros e sua massa é negligenciável se comparada com o resto da distribuição de partículas; no entanto, seus números podem ser enormes e podem dominar a concentração em número total de partículas. Conseqüentemente, nucleação homogênea não é um processo importante se o foco for a concentração em massa de PM_{10} ou $\text{PM}_{2.5}$; mas pode ser a maior contribuição de PM em número e formação de massa das partículas ultrafinas. O sistema ácido sulfúrico/água e ácido sulfúrico/água/amônia não é o único interessado neste contexto. Novos vapores orgânicos formados podem também nuclear e formar partículas orgânicas. Estes processos têm sido observados em laboratórios durante a oxidação de hidrocarbonos biogênicos. E existem evidências que eles também ocorrem próximos à florestas. Nucleação tem se mostrado ser prevalente na alta troposfera onde as condições são favoráveis. Estudos recentes têm documentado eventos de nucleação nas principais cidades como Atlanta, áreas rurais poluídas, e florestas (McMurry et al., 2000). Apesar desse progresso no conhecimento, a importância da nucleação como uma fonte de partículas ultrafinas em áreas urbanas e rurais ainda não é tão bem compreendida.

A formação substancial de novas partículas pode ocorrer com a emissão por combustão no ar ambiental, por exemplo, próximo do cano de escape de veículos a diesel (Kittelson et al., 1999). Como vapores quentes emitidos por aquelas fontes são resfriados, os vapores emitidos se tornam supersaturados e novas partículas são formadas. Estas partículas ultrafinas consistem amplamente de compostos

orgânicos similares em sua composição para lubrificação de óleos e combustíveis (com alguns sulfatos). O número dessas partículas cresce tipicamente com o aumento do conteúdo de enxofre no combustível e decrescem com a temperatura ambiente. Concentrações das partículas ultrafinas tipicamente acompanham o horário de maior tráfego de veículos padrão. Descrevendo a emissão dessas partículas será uma significativa mudança para as novas gerações de inventários de emissão de partículas. Resultados similares foram encontrados em S. Paulo com a medida de distribuição em número de partículas com um SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), descritos em Oliveira (2007).

A taxa de formação de novas partículas pode aumentar se removermos partículas existentes sem remover o correspondente vapor. Tecnologias que reduzem emissão de partículas sem redução das emissões dos precursores na fase gasosa têm o potencial de aumentar as concentrações em número de partículas enquanto decresce o diâmetro da partícula e sua massa.

Nucleação é um dos últimos processos relacionados à formação do aerossol a serem entendidos. Recentemente medidas têm mostrado que durante o dia, partículas nucleadas podem crescer para tamanhos onde elas podem servir como núcleos de condensação de nuvens (aproximadamente $d = 0.5 \mu\text{m}$). Por essa razão é que provavelmente a nucleação é um processo significativo para o clima. Além disso, se partículas ultrafinas são consideradas importantes contribuintes para o impacto na saúde, o entendimento desse processo se torna crítico e imprescindível. Portanto, a habilidade em descrever a formação de novas partículas por nucleação homogênea deve ser aprimorada.

2.2.2 Coagulação

Coagulação ocorre mais efetivamente entre partículas pequenas (alguns nanômetros) e partículas maiores (alguns micrometros). As partículas menores sofrem rapidamente movimentos brownianos, enquanto que as grandes se tornam grandes alvos de colisões. Por essa razão, coagulação pode ser principalmente observada como um processo de remoção das menores partículas atmosféricas. Coagulação tem pouco ou quase nenhum efeito sobre as partículas maiores, devido à adição de uma massa muito pequena numa partícula maior já existente.

Como um resultado disso, a coagulação é um importante processo se estivermos interessados nas partículas menores (ou no total do número de partículas), mas tem pouco efeito na concentração em massa do PM_x com exceção das partículas ultrafinas.

Como um dos processos de formação do aerossol atmosférico, isto está razoavelmente entendido. A evolução de uma distribuição de tamanho de uma partícula urbana sujeita a coagulação é apresentada na figura 2.5, extraída de NARSTO (2004). A maioria das partículas com diâmetros menores que $0,02 \mu m$ desaparecem depois de algumas horas como se elas tivessem coagulado sobre partículas maiores. Depois de alguns dias a maioria das partículas com diâmetros menores que $0,1 \mu m$ também desaparecem. Durante esses poucos dias, a coagulação não tem nenhum efeito prático na distribuição de tamanho das partículas com diâmetros maiores que $0,3 \mu m$, os quais são responsáveis pela maioria da massa do $PM_{2.5}$. Se estas partículas estiverem num ambiente limpo, com baixas concentrações, sua coagulação se torna menos eficiente com correspondente aumento no tempo de vida da partícula (Schutz et al., 1990).

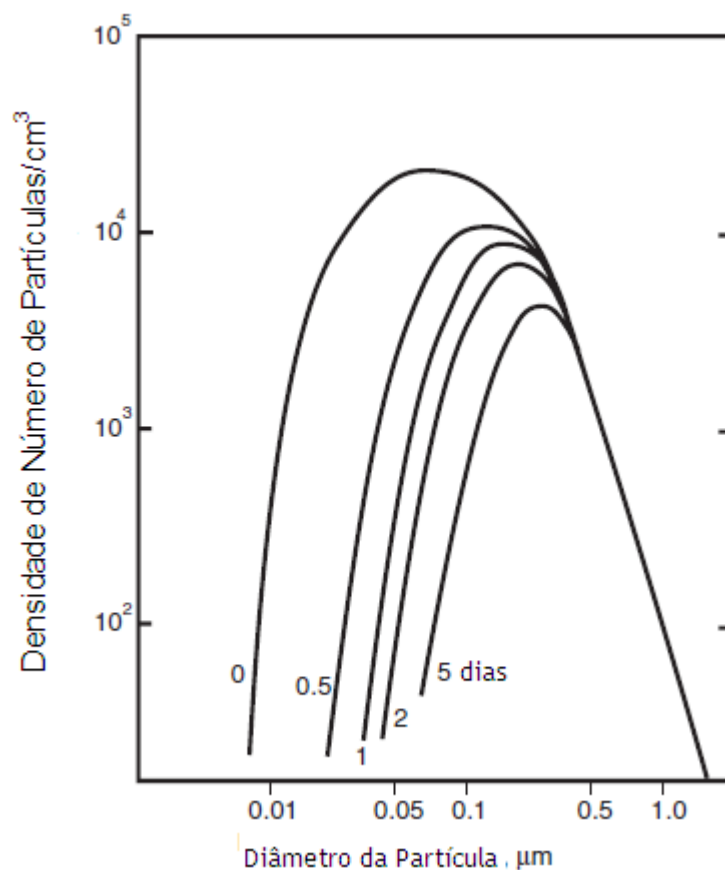


Figura 2.5: Evolução da distribuição de tamanho de um aerossol tipicamente urbano sujeito à coagulação. Fonte: NARSTO, 2004.

2.2.3 Partículas e água

Em um ambiente muito seco (UR~30%), a maioria das partículas inorgânicas é sólida com exceção do H₂SO₄. Com o aumento da UR, as partículas se mantêm sólidas até a umidade relativa atingir um limite crítico característico da composição do aerossol. Neste nível de UR conhecido como umidade relativa de deliquescência, as partículas sólidas de sal absorvem água, produzindo uma solução aquosa saturada. Um aumento adicional de umidade relativa no ambiente conduz para uma condensação adicional de vapor d'água dentro da solução de sal. Por outro lado, com a diminuição da UR sobre a partícula úmida, ocorre evaporação. No entanto, a solução geralmente não cristaliza na umidade relativa de deliquescência, mas permanece supersaturada até ocorrer uma UR muito menor.

Como a UR e o conteúdo de água das partículas mudam, então faz-se um paracionamento não reativo entre as espécies semi voláteis. Como tudo foi mantido constante (composição atmosférica e temperatura), uma mudança na UR modifica o conteúdo de água líquida das partículas atmosféricas e assim as preferências dos componentes do aerossol como nitratos ou orgânicos para gás versus a fase condensada. De acordo com NARSTO (2004), o nitrato é uma típica população de partículas que se modifica de aproximadamente 2 a 7µg.m⁻³ com o aumento da UR de 30 para 80%.

O fato das partículas poderem absorver uma quantidade significativa de água em altas UR e poderem reter alguma quantidade de água a UR baixas criam um número de complicações. Como na massa seca do PM existe uma quantidade regulada (20 – 45% de UR), a existência de água torna a medida dessa massa seca modificável. É preciso remover a água das partículas antes das medidas serem realizadas. Esta mudança na composição da partícula pode mudar o paracionamento dos componentes do aerossol semivolátil (usualmente reduzindo a massa do PM devido à perda de NO₃ e orgânicos). Ao mesmo tempo, é possível que alguma quantidade de água seja deixada na amostra do PM durante a medida da massa.

2.2.4 Formação do PM secundário

A maioria da massa do PM_{2.5} ambiental observado é usualmente originado de gases precursores (SO₂, NH₃, NO_x, VOC) e, através de processos físico-químicos, comentados acima, onde é transferido para a fase condensada. Esta fração da massa do PM é chamada de secundária.

a) Sulfato

A formação de sulfato através da oxidação do SO₂ é um processo importante na atmosfera. Existem três caminhos para esta transformação:

- 1) A oxidação do SO₂ na fase gasosa pelo radical hidroxila, OH. Isso ocorre em média numa taxa de 0,1% a 1% de SO₂ por hora (com pico da taxa acima de 5%/h) durante o período diurno. No período noturno a conversão através deste caminho é essencialmente negligenciável (NARSTO, 2004).
- 2) Dissolução do SO₂ em nuvem, névoa, ou água de chuva e subsequente oxidação na fase aquosa. Após a evaporação da nuvem, o sulfato permanece nas partículas e é eventualmente depositado na superfície. Produção através da fase aquosa pode ser muito rápida: em alguns casos toda a disponibilidade do SO₂ pode oxidar em menos de 1 hora. Próximo das fontes de SO₂ o processo é normalmente limitado devido disponibilidade de oxidantes como H₂O₂ (Peróxido de Hidrogênio). Um mecanismo de oxidação que geralmente acontece mais devagar do que a transformação por oxidação do SO₂ dissolvido é a catálise pela transformação de metais pesados como o manganês e o ferro (Seinfeld e Pandis, 1998).
- 3) A oxidação do SO₂ em reações na água das partículas de aerossóis com elas mesmas. Este processo acontece continuamente, mas somente produz apreciável quantidade de sulfato em partículas grossas alcalinas (poeira e sal marinho) (Sievering et al., 1992). Oxidação do SO₂ tem sido também observada sobre superfícies de partículas de *Black Carbon* (BC) e óxidos de metais (Jacobson, 2002).

Durante os últimos 20 anos, muito progresso tem sido feito em entender os dois primeiros caminhos, mas algumas questões importantes ainda permaneceram

em aberto em relação à terceira forma de conversão do SO_2 apresentada acima. Modelos indicam que mais da metade do SO_4^{2-} no leste dos EUA e sobre toda a atmosfera global é produzido em nuvens (McHenry and Dennis, 1994; Langner and Rodhe, 1991). Processos em massas de ar rica em SO_2 por nuvens ou névoa durante períodos de estagnação podem acarretar em elevadas concentrações de SO_4^{2-} durante dias específicos ambos nas partes leste (Pandis et al., 1992) e oeste (Stein e Lamb, 2000) dos EUA.

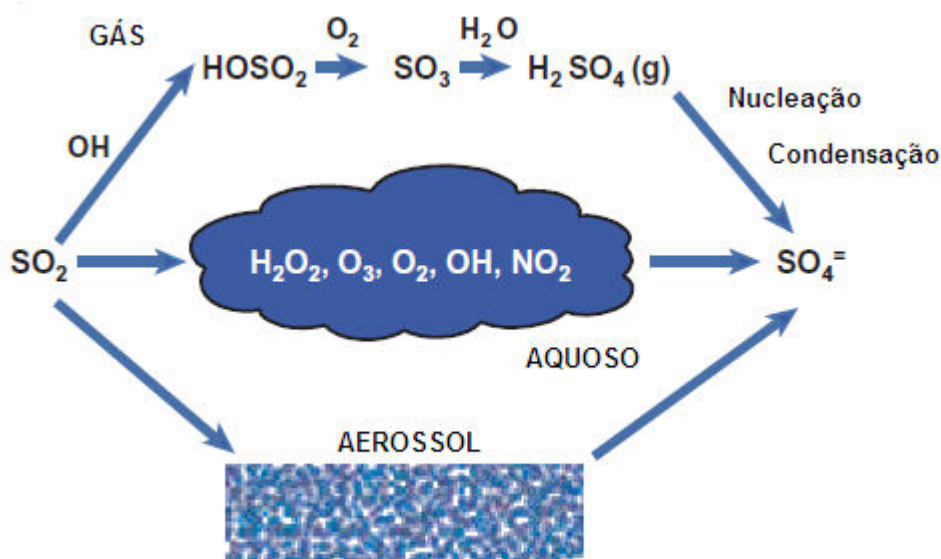


Figura 2.6: Esquema dos três caminhos que o SO_2 pode seguir para a formação do sulfato através de reações sobre gases, nuvens e na fase condensada. Adaptada de NARSTO (2004).

O H_2SO_4 formado através das formas mostradas na figura 2.6 reage diretamente com NH_3 para formar o sulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Se não existir amônia suficiente na atmosfera para neutralizar completamente o H_2SO_4 disponível (uma molécula de H_2SO_4 requer duas moléculas de NH_3), parte do material particulado existe na forma de bi-sulfato de amônio $[\text{NH}_4\text{HSO}_4]$ (uma molécula de H_2SO_4 e uma molécula de NH_3) e as partículas associadas são acidificadas. Em casos extremos, os sulfatos podem existir como H_2SO_4 (Jacobson, 2002).

b) Nitrato

Os nitratos são formados através da oxidação do NO e NO_2 (NO_x) tanto durante o período diurno (reação com o OH) quanto no período noturno (reações com o ozônio e água) (Wayne et al., 1991). O ácido nítrico é transferido continuamente entre a fase gasosa e a condensada (condensação e evaporação)

na atmosfera (Figura 2.7). Ele prefere naturalmente a fase gasosa (quando deixado sozinho), mas reações com a amônia gás, sal marinho e poeira resulta na sua transferência da fase condensada (Seinfeld e Pandis, 1998). A formação do aerossol NH_4NO_3 é favorecida pela disponibilidade de NH_3 , baixas temperaturas, e alta umidade relativa. O resultado NH_4NO_3 está usualmente no intervalo de tamanho de partícula em sub micron. Reações com sal marinho e poeira levam a formação de partículas grossas de NO_3^- . A disponibilidade do vapor HNO_3 em uma área (mesmo se as concentrações do particulado NO_3^- são baixas ou nenhuma) é uma indicação de uma potencial formação futura de partículas contendo NO_3^- . Reações heterogêneas e talvez a fotólise conduzem à redução do particulado NO_3^- e retorna óxidos de nitrogênio para a fase gasosa. Essas reações são pobremente entendidas, mas podem ser importantes para a melhor compreensão da formação do particulado inorgânico atmosférico (Honrath et al., 2000).

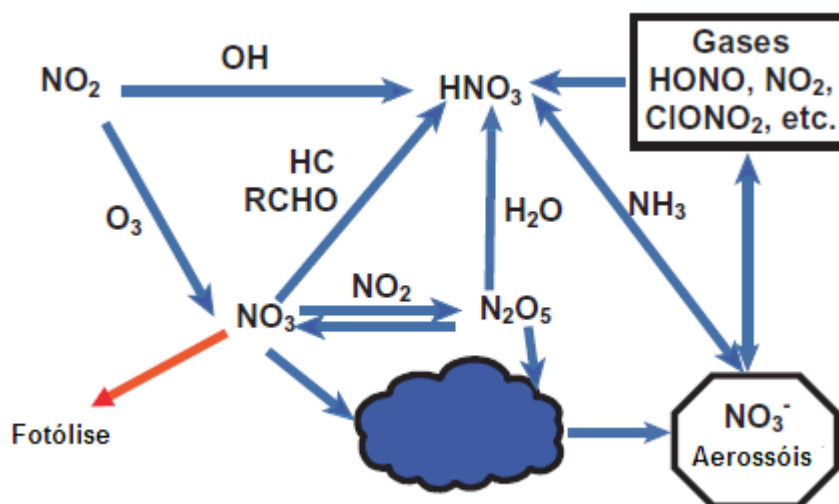


Figura 2.7: Esquema de formação do ácido nítrico na fase gasosa e do particulado nitrato na atmosfera. A formação do particulado nitrato através do HNO_3 requer tanto a reação com a amônia na fase gasosa, ou partículas de sal marinho ou poeira. Adaptada de NARSTO (2004).

Partículas de aerossóis primários (Black Carbon, orgânicos, poeira, sal marinho etc) exercem influência direta e indireta na formação do material particulado secundário. Partículas primárias podem servir como base para a ocorrência de reações para a formação de novas partículas. A formação de NO_3^- através da reação do sal marinho ou poeira alcalina com o vapor HNO_3 é um exemplo deste tipo de reação (Seinfeld e Pandis, 1998). Outras reações

importantes incluem a formação de SO_4^- sobre partículas alcalinas e a oxidação dos compostos orgânicos primários para mais hidrofílicos (Zhang et al., 1993). Um número de estudos tem sugerido que partículas de BC reagem com SO_2 , ozônio, e NO_x influenciando tanto a composição na fase gasosa quanto na fase particulada (Seinfeld e Pandis, 1998). Ainda existe uma questão não compreendida com relação ao papel das partículas de BC como sendo superfícies primárias para a produção secundária de SO_4^- e NO_3 .

2.3 O Aerossol Atmosférico da RMSP

A qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo é determinada por um complexo sistema de fontes móveis (veículos automotores) e fixas (indústrias), pela topografia e pelas condições meteorológicas da região. As emissões veiculares desempenham hoje um papel de destaque no nível de poluição do ar na RMSP, uma vez que as emissões industriais, principalmente de dióxido de enxofre e material particulado, já se encontram em avançado estágio de controle (CETESB, 2008).

O estado de São Paulo possui áreas com diferentes características e, por isso, necessitam de diferentes formas de monitoramento e controle da poluição. A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é uma área prioritária, já que apresenta uma forte degradação da qualidade do ar, condição característica da maior parte dos grandes centros urbanos. Os poluentes presentes na atmosfera da RMSP estão principalmente relacionados à grande emissão proveniente dos veículos automotores leves e pesados e secundariamente pelas emissões originadas em processos industriais (Cetesb, 2008).

Segundo Braga et al. (2002) as primeiras iniciativas no monitoramento da qualidade do ar ocorreram na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e datam do início dos anos 60. Por iniciativa dos municípios de Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul e Mauá, em 16 de agosto de 1960 foi firmado um convênio para o controle da poluição das águas e do ar na região, através da Comissão Intermunicipal de Controle da Poluição das Águas e do Ar (CICPAA).

Já na década de 70 as atribuições de controle da qualidade do ar e da água foram transferidas para a Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico (CETESB), inicialmente um centro de tecnologia em engenharia sanitária,

fundado em 1968, que com o passar dos anos veio a assumir o controle de todas as atividades relacionadas ao controle da qualidade da água, do ar e do solo no Estado de São Paulo (Braga et al., 2002).

O aerossol atmosférico de São Paulo vem sendo estudado há muitos anos, sendo que os primeiros trabalhos do Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA), atual LFA (Laboratório de Física Aplicada), do Instituto de Física da USP datam de 1976 (Orsini e Bouéres, 1977). A preocupação inicial era com a caracterização do aerossol do ponto de vista de sua composição química elementar e distribuição de tamanho. Inicialmente grandes avanços foram alcançados nas metodologias de amostragem e metodologias analíticas. Essas metodologias foram aplicadas para várias regiões urbanas e remotas, como exemplos podem ser citados os trabalhos do LFA na Antártica (Artaxo et al., 1990; Artaxo et al., 1992), na Amazônia (Artaxo et al., 1988; Artaxo et al., 1990; Artaxo, 1990), em São Paulo (Andrade, 1993; Andrade et al., 1994), Cubatão (Kerr, 1996, Chalita, 1987 e Echalar, 1991) e em outras cidades brasileiras (Orsini et al., 1986). Muitos trabalhos têm sido realizados sobre o aerossol atmosférico da Região Metropolitana de São Paulo. Os primeiros trabalhos concentraram-se em um levantamento da composição elementar desse aerossol como em Orsini e Bouéres (1977), Orsini et al. (1984). Numa segunda etapa foram buscadas as fontes desse particulado como em Andrade, (1986); Andrade et al. (1994); e em Ccoyllo e Andrade (2002) estudaram-se as relações entre a concentração de aerossóis e as condições meteorológicas. Nos trabalhos mais recentes foram determinadas as relações entre o aerossol e a radiação como em Miranda et al. (2002). Ynoue (2004) realizou um estudo com a aplicação de modelos numéricos para a descrição da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano da RMSP.

No período de 1983 a 1984 (inverno de 1983, verão de 1984 e inverno de 1984), foram realizadas campanhas de amostragem no IFUSP, sendo realizado um estudo para a identificação das fontes para o Material Particulado Fino (MPF) e para o Material Particulado Grosso (MPG) por Andrade (1986). Em outro experimento realizado de 30/09/86 à 11/12/86 com amostragens no telhado do edifício principal do Instituto de Física, também foi feita a identificação das fontes de MPF e MPG por Andrade (1993). De 19 de junho a 8 de agosto de 1989 foi realizado um experimento denominado SPACEX (São Paulo Atmosphere

Characterization Experiment), com a participação de vários grupos de pesquisa. As fontes identificadas podem ser encontradas em Andrade et al. (1994). Dados de aerossóis foram coletados na Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP) pelo LFA de 13 de junho a 2 de setembro de 1994. Os resultados da identificação das fontes podem ser encontrados em Ccoyllo e Andrade (2002). Outra campanha de amostragem de aerossol foi realizada, pelo LFA, entre 10 de junho e 10 de setembro de 1997 e no período de 16 de janeiro a 06 de março de 1998. A identificação das fontes foi realizada por Castanho (1999).

Vários estudos foram realizados com base no uso dos modelos receptores para a identificação de fontes de material particulado na RMSP, em especial, desde 1983. Os resultados sofrem variações em função do local, período do ano e evolução ao longo dos anos, mas algumas consistências se mantêm, principalmente aquelas relacionadas às categorias de fontes e participação na massa do material particulado fino (Ccyollo, 2002).

No inverno de 2003 foi realizado um experimento com medidas no Centro de São Paulo, no Edifício Mackenzie, com o objetivo de melhor identificar as fontes veiculares e sua participação no $PM_{2.5}$. Os resultados discutidos em Albuquerque (2005) são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Fontes identificadas para o $PM_{2.5}$, amostrados no Edifício Mackenzie, no inverno de 2003 (Fonte: Albuquerque, 2005).

Fator	Elementos-traço	Fonte identificada	Participação da fonte (%)
1	K, Ti, Cu, BC, PF V, Ni e S	Emissões veiculares Queima de óleo combustível	32,9
2			44,7
3	Zn, Se e Pb	Emissões industriais	18,0
4	Ca, Mn e Fe	Solo	4,4

2.3 Objetivos

Considerando-se que várias questões estão em aberto com relação à representação da formação das partículas finas, propõe-se avançar na descrição dos processos físico-químicos relacionados ao seu transporte e formação. Ênfase

será dada à descrição da formação das partículas por conversão a partir da fase gasosa dos compostos de enxofre, já que existe legislação para a implantação de utilização de combustíveis com teores mais baixos de enxofre, no Brasil, tanto para a gasolina C (gasolina com 22% de álcool) quanto para o diesel.

Dessa forma, este trabalho tem como temas principais:

- ✓ Estudar a formação das partículas finas do aerossol atmosférico de São Paulo, em particular a formação de sulfato, nitrato e amônio, em processos de nucleação homogênea e heterogênea;
- ✓ Avaliar o impacto do controle das emissões de enxofre na formação do material particulado fino, sua concentração em massa;
- ✓ Avaliar se as concentrações ambientais dos aerossóis podem ser simuladas por modelos de química do aerossol e levando em consideração o transporte atmosférico.

3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A cidade de São Paulo constitui a capital do Estado de São Paulo e atua como núcleo central da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Com um total de 39 municípios e uma população estimada no ano de 2005, em 18,3 milhões de pessoas segundo a Secretaria Municipal de Planejamento da Cidade de São Paulo (SEMPLA), a RMSP é o quarto maior aglomerado urbano do mundo, ultrapassado apenas pelas regiões metropolitanas de Tóquio, Cidade do México e Nova York (tabela 3.1).

Tabela 3.1: População dos maiores aglomerados urbanos do mundo (ONU, 2005).

Maiores Aglomerados Urbanos do Mundo		
Aglomerados Urbanos		
2005		
milhões de habitantes		
Aglomerados Urbanos(1)	Países	População
Tóquio	Japão	35,2
Cidade do México	México	19,4
Nova Iorque	Estados Unidos	18,7
São Paulo (2)	Brasil	18,3
Mumbai	Índia	18,2
Delhi	Índia	15,0
Shangai	China	14,5
Calcutá	Índia	14,3
Jakarta	Indonésia	13,2
Buenos Aires	Argentina	12,6
Dhaka	Bangladesh	12,4

Fonte: UN World Urbanization Prospects (2005 revision) – Estimativa (1) Aglomerado Urbano é o território contíguo habitado com densidade residencial, desconsiderando-se os limites administrativos (2) Refere-se à Região Metropolitana de São Paulo Elaboração: Sempla/Dipro. Extraído do trabalho: Indicadores Ambientais e Gestão Urbana – Desafios para a Construção da Sustentabilidade na Cidade de São Paulo (2008).

O clima na RMSP pode ser resumido como seco no inverno e úmido no verão (Figura 3.1). De setembro a abril, a área é dominada por vento úmido do Sul

e ocorrência de sistemas frontais, resultando em precipitações e nuvens de baixa altitude. Durante o inverno, formações de alta pressão no Oceano Atlântico ao leste, dirigem-se para o norte, produzindo ventos fracos provenientes da costa (normalmente inferior a $1,5\text{m.s}^{-1}$, e muitas horas de calmarias (velocidade do vento em superfície inferior a $0,5\text{m.s}^{-1}$), fortes inversões térmicas de subsidência (abaixo de 200m) e céu claro.

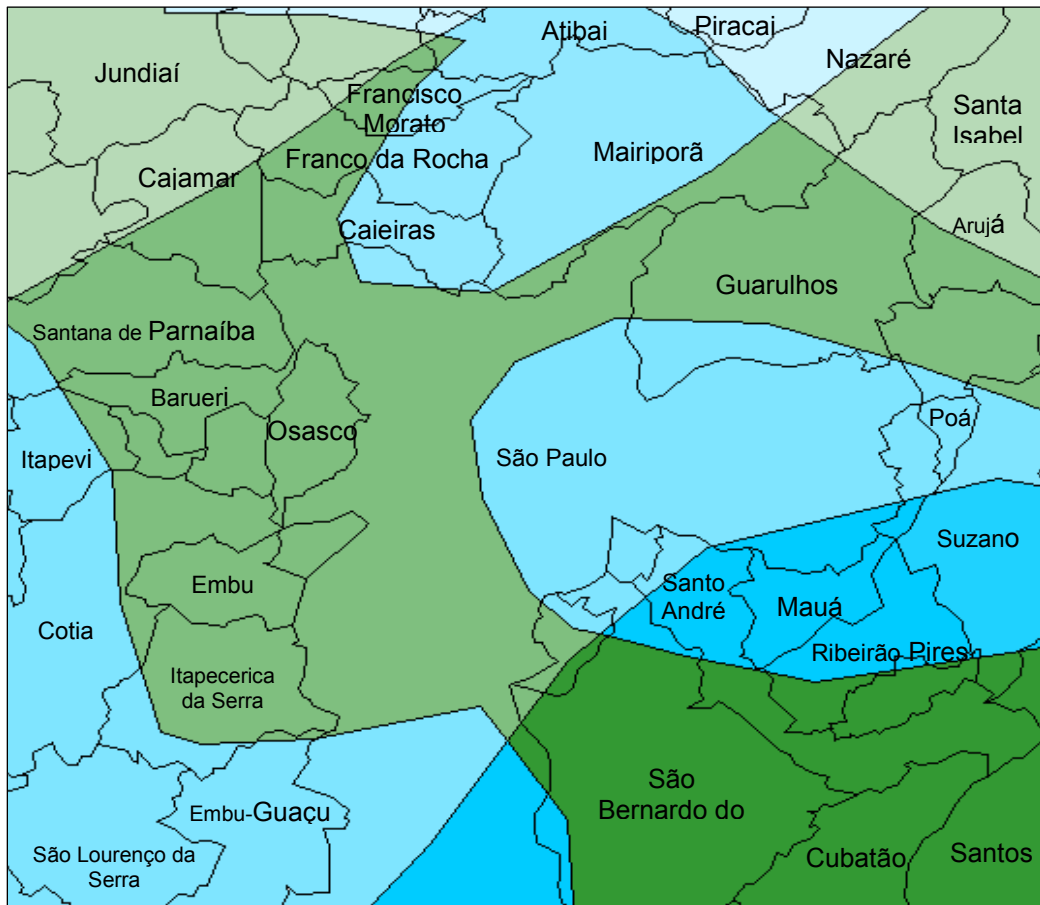


Figura 3.1: Domínios Climáticos. Fonte: Adaptado do Mapa de Clima do Brasil (IBGE, 2005).

Representação	Temperatura	Umidade	Zona	Seca
■	Subquente	Super úmido	Tropical	Sem seca
■	Subquente	Super úmido	Tropical	Subseca
■	Subquente	Úmido	Tropical	1 a 2 meses
■	Mesotérmico brando	Super úmido	Tropical	Sem seca
■	Mesotérmico brando	Super úmido	Tropical	Subseca
■	Mesotérmico brando	Úmido	Tropical	3 meses

Durante o período chuvoso, grandes áreas de instabilidade alimentadas pela umidade proveniente do oceano, se formam na região sul e sudeste e se associam à passagem de frentes frias organizando, dessa forma, intensa atividade convectiva e aumentando sobremaneira a precipitação na faixa leste do estado,

onde se encontra a RMSP. Dessa forma, durante este período as condições de dispersão dos poluentes emitidos na atmosfera são bastante favoráveis. Já no período seco, a região encontra-se sob o domínio dos anticiclones (sistemas de altas pressões) subtropical e polar. Os sistemas frontais, provenientes do extremo sul do continente, atuam de maneira rápida na região, causando pouca precipitação (Cetesb, 2008). A Figura 3.2 apresenta a normal climatológica das variáveis de precipitação e temperatura máxima e mínima, onde a precipitação acumulada anual é em média em torno de 1600 mm, e a temperatura média variando entre 15 e 24°C (INMET, 2010).

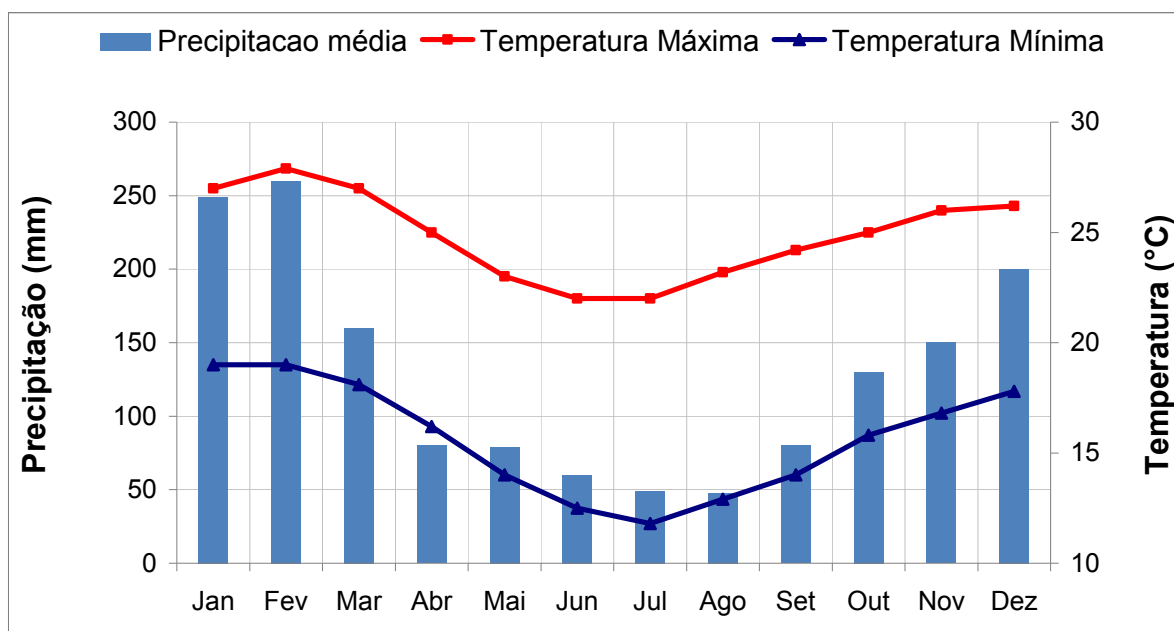


Figura 3.2: Normal Climatológica da Cidade de São Paulo (1961-1990). Fonte: INMET, 2010.

3.1 Período de Estudo

No inverno de 2008 (12 a 22 de agosto) foi realizada uma campanha para amostragem do aerossol atmosférico na RMSP (Figura 3.3). Esta campanha foi organizada pelo Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt – IAG/USP), sendo o experimento realizado no Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo (ICB-USP) durante o período de 12 a 22 de agosto de 2008, na região oeste da cidade de São Paulo.

Foi instalado um Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI), totalizando 20 amostras com 12 horas de duração cada. Os filtros coletados foram analisados por Fluorescência de Raio-X para determinação da composição elementar, cromatografia de íons para determinação dos íons, e ainda gravimétrica e medida de Black Carbon por refletância. Próximo ao local do experimento existe a Estação de Qualidade do Ar da CETESB (Estação IPEN) que mede os gases de NO_x, CO e O₃ que complementaram o banco de dados a ser utilizado. Para melhor avaliar o desempenho do modelo também foram utilizados dados de algumas estações da CETESB que estão listadas na tabela 3.2. Foram medidos pelo grupo do professor Arnaldo Cardoso (da UNESP de Araraquara) os gases amônia e o ácido nítrico.

As coletas das partículas com ênfase na fração ultrafina e fina foram realizadas pelo LAPAt, com a finalidade de identificar a distribuição de tamanho por massa e número, composição elementar e composição iônica.

Para a caracterização das condições meteorológicas locais na região foram utilizados os dados da estação meteorológica do IAG/Água Funda e a estação meteorológica Pinheiros da CETESB por ser localizada mais próxima da região de coleta. A tabela 3.3 apresenta a relação dos parâmetros meteorológicos e de qualidade do ar e suas respectivas estações que foram utilizados no desenvolver deste trabalho.

Tabela 3.2: Nome das estações e suas respectivas coordenadas geográficas.

Estações	Coordenadas Decimais	Coordenadas em Pontos (x , y)
Ibirapuera	-23,58; -46,66	45, 33
Congonhas	-23, 61; -46,66	45, 31
Cerqueira César	-23,55; -46,67	45, 34
Pinheiros	-23,56; -46,70	44, 34
IPEN	-23,56; -46,73	42, 33
IAG – Água Funda	-23°39'; -46°37'	48, 33

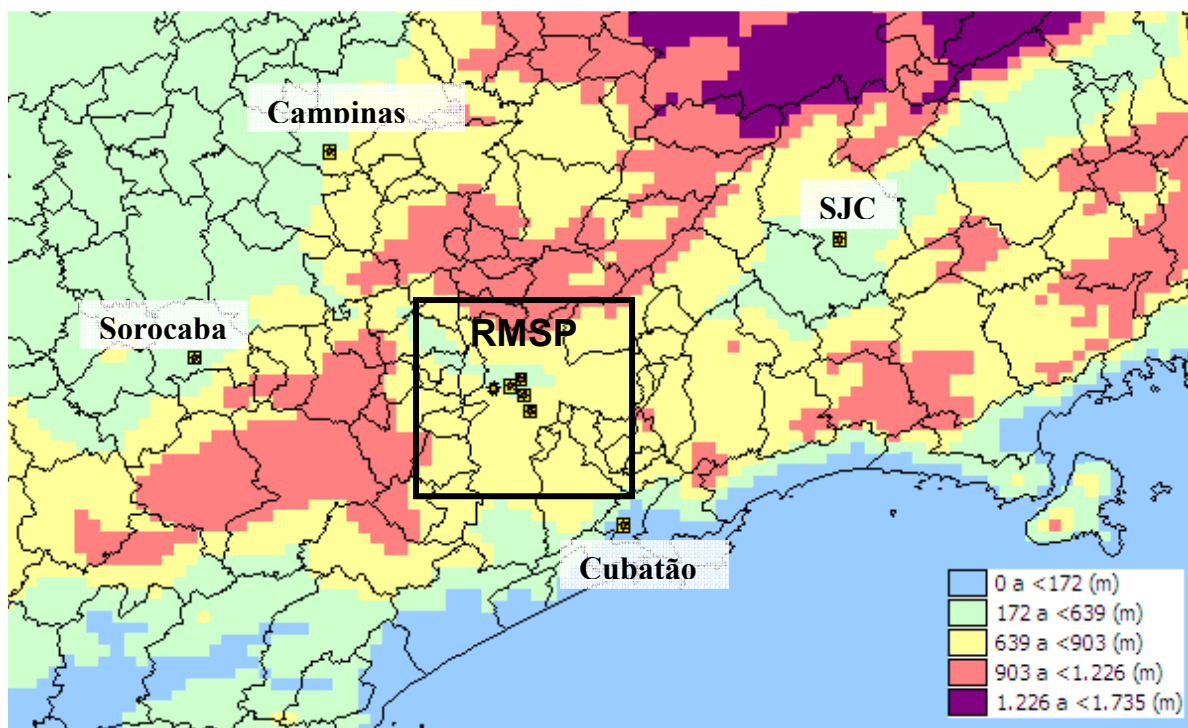


Figura 3.3: Localização da Área de Estudo: RMSP – Região Metropolitana de São Paulo. O Colorido representa a topografia (m) e os símbolos as estações utilizadas para a avaliação das simulações: O símbolo sol (a esquerda) representa a estação IPEN; em sentido horário segue as estações de Pinheiros, Cerqueira César; Ibirapuera e Congonhas (mais ao sul); Cubatão; São José dos Campos; Campinas; Sorocaba.

Tabela 3.3: Estações Meteorológicas e de Qualidade do Ar utilizadas.

Estações	Parâmetros Meteorológicos	Parâmetros de Qualidade do Ar
Ibirapuera		NO ₂ , O ₃ , PM ₁₀
Congonhas		SO ₂
Cerqueira César		SO ₂ , PM ₁₀ , O ₃ , NO ₂
Pinheiros	T, UR, VV, DV, PREC, PRESS	PM ₁₀ , O ₃ , NO ₂
IPEN	IV	O ₃ , NO _x , CO
IAG – Água Funda	T, UR, VV, DV, PREC, PRESS	
Experimento ICB/USP		PM ₁₀ , PM _{2.5} , NH ₃ , HNO ₃

4 TÉCNICAS E ANÁLISE DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO AMOSTRADO

a) Microorifice Uniform Deposit Impactor - NANO MOUDI

O MOUDI é um impactador de cascata de dez estágios com placas de impactação rotativas de forma a ocorrer uma deposição uniforme em áreas circulares de aproximadamente 25mm de diâmetro, ao qual foram adicionados mais três estágios para amostragem da fração nanométrica. O fluxo é de aproximadamente 20lpm e os diâmetros de corte variam de 10 a 0,05 μ m. Um pré-impactador fica no “inlet” e ainda um filtro final na base do equipamento. Cada estágio consiste de uma placa de impactação para o estágio precedente e uma de orifícios para o mesmo. Pela rotação alternada dos estágios, a deposição é distribuída uniformemente (Marple et al., 1986).

O princípio de operação do MOUDI é semelhante ao de outros impactadores de cascata com múltiplos orifícios: em cada estágio, um jato de ar atinge a placa de impactação e partículas maiores que o diâmetro de corte do estágio são coletadas. As menores são coletadas no próximo estágio, onde os orifícios são menores. Este processo continua até que as menores partículas sejam retidas no “after-filter”. A tabela 4.1 mostra os diâmetros de corte (D_{50}) do MOUDI utilizado para todos os estágios (incluindo os estágios A, B e C do nano-MOUDI) - esse diâmetro é definido como aquele onde são coletadas 50% das partículas com esse diâmetro. O “inlet” tem como objetivo limitar as partículas que entram no impactador, ou seja, é um limite para as partículas coletadas no primeiro estágio.

Na Figura 4.1 tem-se uma vista do equipamento. Neste estudo utilizaram-se filtros de polycarbonato de 47mm de diâmetro e orifícios de espessura 8 μ m (Nuclepore[®]); para o “after-filter” foi utilizado um filtro de teflon de 37 mm de diâmetro, que permite a coleta de todas as partículas menores que 0,1 μ m.

Tabela 4.1: Diâmetros de corte (D_{50}) para o MOUDI e os estágios do NANO-MOUDI (A, B, C).

ESTÁGIOS	DIÂMETRO (μm)
I	18
1 ^a	10
2 ^a	5,6
3 ^a	3,2
4 ^a	1,8
5 ^a	1
6 ^a	0,56
7 ^a	0,32
8 ^a	0,18
9 ^a	0,1
10 ^a	0,056
A	0,032
B	0,018
C	0,01



Figura 4.1: O impactador MOUDI.

4.2 Métodos Analíticos

a) Análise Gravimétrica dos Dados

Todos os filtros de policarbonato amostrados com o MOUDI foram submetidos à análise gravimétrica, isto é, foram pesados, antes e depois da amostragem, em uma balança eletrônica de precisão nominal $1\mu\text{g}$ (METTLER), pertencente ao LFA (IF-USP). Neste procedimento, antes da pesagem, os filtros ficam sob a ação de fontes de Po^{210} a fim de serem descarregados eletrostaticamente. Então são feitas duas pesagens com um intervalo médio de 24 horas, calculando-se uma média entre as duas medidas. Este procedimento é realizado dentro de uma sala com temperatura ambiente de 25°C e umidade

relativa de 60%. De posse das massas antes e depois da amostragem, do volume total amostrado (obtido com um totalizador de volume), foram calculadas as concentrações em massa depositadas subtraindo-se os valores dos filtros de controle, isto é, não amostrados. Estes filtros não amostrados são chamados de “brancos”, os quais são utilizados para determinar uma possível contaminação, durante o processo de transporte, manuseio e realização dos experimentos.

b) Análise de Refletância

Para determinação das concentrações de carbono elementar (“**Black Carbon**” - **BC**) presentes nas amostras, foi utilizada a técnica de refletância de luz, com um Reflectômetro, marca “Diffusion Systems Ltd.” modelo “Smoke Stain Reflectometer-Model 43” (Yamasoe, 1994; Longo et al., 1999; Ccyollo, 2002), o qual pertence ao LFA do Instituto de Física da USP.

O carbono elementar é produto da queima de combustíveis fósseis, funcionando como traçador da emissão veicular, particularmente de veículos à diesel. Por esta razão em vários trabalhos são realizadas medidas de BC em regiões urbanas, para identificação das fontes veiculares (Watson et al., 2002).

A técnica de refletância consiste na incidência de luz de uma lâmpada de Tungstênio no filtro amostrado, que reflete uma intensidade inversamente proporcional à quantidade de BC presente (Yamasoe, 1994). Como as partículas de BC são boas absorvedoras de luz, quanto maior a sua presença, menor a intensidade de luz refletida pelo filtro e menor a detectada pelo fotosensor. A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de Black Carbon foi obtida empiricamente para o equipamento a qual foi utilizado neste trabalho, por Loureiro et al. (1994) e, posteriormente, utilizada por Castanho (1999) e Ccyollo (2002), e é dada pela equação 3.1, que indica como a partir da refletância medida pode-se determinar a massa do BC presente na atmosfera (Castanho, 1999).

$$BC\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}\right) = (30,90 - 15,454 * \log(R)) * \frac{A}{V} \quad (4.1)$$

Em que:

R é a refletância (%); A é a área do filtro - no Moudi a área é de 15,14cm²; e V é o volume de ar amostrado (m³).

c) Determinação da composição elementar por Fluorescência de Raio-X

A técnica analítica instrumental de FRX - Fluorescência de raios X tem sido utilizada na avaliação quali-quantitativa da composição química em vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental.

Esta técnica é de grande importância na análise multi-elementar em amostras oriundas de sistemas biológicos, pois pode determinar tanto macro elementos como Cálcio-Ca e Potássio-K, como elementos traços, como Cobre-Cu e Chumbo-Pb, ou também de elementos não-metals como Enxofre-S (Richardson, 1995).

Outra característica de relevante importância é que esta é uma técnica não-destrutiva, assim, a amostra depois de analisada pode ser arquivada para futuras análises, tornando este método ideal para análises periódicas de estudos de monitoramento de atividades industriais (Richardson et al. 1992).

Entre as vantagens da utilização da técnica de FRX para análise química de elementos pode-se citar: a sua adaptabilidade para automação, limite de detectabilidade dentro do exigido por muitas amostras biológicas, preparação rápida e simplificada da amostra e análise multi-elementar, muito importante devido a interdependência entre micronutrientes nos sistemas biológicos. Assim é uma técnica utilizada onde há necessidade de se correlacionar os elementos essenciais e tóxicos de uma amostra.

Até 1966 a técnica de FRX era realizada unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF, wavelength dispersive X-ray fluorescence) entre o cristal difrator e o detector. Com o desenvolvimento do detector semicondutor Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF, energy dispersive X-ray fluorescence), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático (Bertin, 1975). Em princípio, quando um elemento de uma amostra é excitado com raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X ou gama emitido por uma fonte radioativa, esse elemento tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é

emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica e bem definida para cada elemento.

Assim, na análise de FRX tem-se três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra, detecção desses raios.

Desse modo ao se considerar as intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pela amostra (IAEA, 1970), obtemos linhas espectrais com energias características de cada elemento, onde a intensidade está relacionada à concentração do elemento na amostra. A concentração de cada elemento é, normalmente, expressa em termos de massa desse elemento dividido pela massa total da amostra, sendo habitualmente expressa em % ou em mg/g. Os espectros obtidos na análise foram reduzidos com o software WinQxas desenvolvido pela Agência Internacional de Energia Nuclear.

d) Cromatografia Iônica

A cromatografia é uma técnica de química Analítica utilizada para a separação de misturas e substâncias. De maneira mais completa, a técnica baseia-se no princípio da absorção seletiva (que não deve ser confundida com absorção), um tipo de adesão. A técnica foi descoberta em 1906 pelo botânico italiano naturalizado russo Mikahail Tswett, mas não foi largamente utilizada até os anos 30. Na cromatografia por troca iônica, um gás é quebrado em seus íons (fragmentos moleculares eletricamente carregados) quando passa através de uma chama de hidrogênio, bombardeando-o com raios X ou com algum material radioativo, ou utilizando substâncias absorventes que trocam íons com o material analisado. As técnicas cromatográficas são essenciais para separação de substâncias puras de misturas complexas e são amplamente utilizadas nas análises de alimentos, drogas, sangue, produtos derivados de petróleo e produtos de fissão nuclear (Becker, 2005).

Neste trabalho foi utilizada a cromatografia iônica para separar as seguintes espécies: cátions Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} ; ânions F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{---} , SO_4^{--} . O modelo utilizado foi o 761 Compact IC, de marca Metrohn.

4.3 Modelagem da formação das partículas finas

A EPA recomenda como modelo de qualidade do ar para a descrição da formação de partículas e ozônio troposférico o modelo CMAQ - MODELS-3 COMMUNITY MULTISCALE AIR QUALITY MODELING SYSTEM. Esse sistema de modelagem é desenhado para pesquisa e aplicações ambientais para problemas de poluição do ar multi-escalas (urbano e regional) e multi-poluentes (oxidantes, deposição ácida e particulados). Ele fornece dados das distribuições espaciais em formas de mapas de distribuições de múltiplos poluentes, tratando os processos de deposição seca e úmida. Esse modelo contém um módulo de química atmosférica da fase gasosa, aquosa e de formação do particulado (Jun e Stein, 2004).

O modelo CMAQ foi escolhido para ser utilizado neste trabalho por possuir um módulo de aerossol, ser econômico computacionalmente e por ser eficiente na representação dinâmica das partículas na atmosfera (Jun e Stein, 2004). Os processos de coagulação, crescimento da partícula por agregação, e sua formação, estão presentes no modelo. A evolução no tempo é feita através de uma solução analítica com equações diferenciais para conservação do número e massa das espécies. O módulo aerossol considera tanto $PM_{2,5}$ quanto PM_{10} e inclui estimativas de emissões primárias dos carbonos orgânicos e elementar, poeira e outras espécies ainda não especificadas. Espécies secundárias consideradas por este modelo são sulfato, nitrato, amônio, água e orgânicos, precursores de origem antropogênica e biogênica. A interação da luz visível com o aerossol é representada por dois métodos, um parâmetro de aproximação Mie e uma representação empírica baseada em dados coletados. Também, existem no modelo, algoritmos que descrevem interação de nuvens (Binkowski e Shankar, 1995).

Dessa forma foi possível fazer uma descrição da estrutura da variação espaço-temporal dos poluentes na área de estudo para fornecer subsídios para a avaliação do impacto à saúde. Deve-se lembrar que as populações estão sujeitas de forma distinta ao impacto da poluição, devendo-se levar em conta variações espaciais.

A modelagem foi utilizada para caracterizar as distribuições de concentração do ozônio e de material particulado na RMSP e no seu entorno, com a avaliação da

contribuição da mega-cidade para a contaminação do ar. Foram avaliados cenários de produção de poluentes secundários, em especial particulado ultrafino e ozônio, com a variação das emissões primárias. A validação dos resultados foi realizada com os dados obtidos experimentalmente em amostragens específicas.

No CMAQ os dados meteorológicos são providos por um modelo meteorológico. Em geral está sendo utilizado o WRF (Weather Research and Forecast), o qual foi utilizado no presente trabalho e está descrito abaixo.

5 DESCRIÇÃO DOS MODELOS NUMÉRICOS

5.1 WRF MODEL

Nos últimos anos, o WRF tem sido desenvolvido através de uma colaboração de diferentes parceiros, principalmente no âmbito do National Center for Atmospheric Research (NCAR), do National Oceanic and Atmospheric Administration, do National Center for Environmental Prediction (NCEP), do Forecast Systems Laboratory (FSL), da Air Force Weather Agency (AFWA), do Naval Research Laboratory, da Oklahoma University e da Federal Aviation Administration (FAA).

O modelo consiste em uma versão mais atualizada do *Mesoscale Modeling System* (MM5). O código do WRF foi construído para ser portátil e eficiente num ambiente de computação paralela, é modular e possui um único código fonte. Tais características visam atender diferentes aplicações, como a pesquisa e a operação. O modelo oferece um grande número de opções da física, e pode ser utilizado para diferentes interesses em diferentes escalas, desde metros a centenas de quilômetros. Estas aplicações incluem pesquisa e previsão numérica operacional do tempo, assimilação de dados, pesquisa de parametrizações da física, simulações climáticas, da qualidade do ar, acoplamento oceano-atmosfera e simulações idealizadas (como ondas baroclínicas, vórtices e convecções).

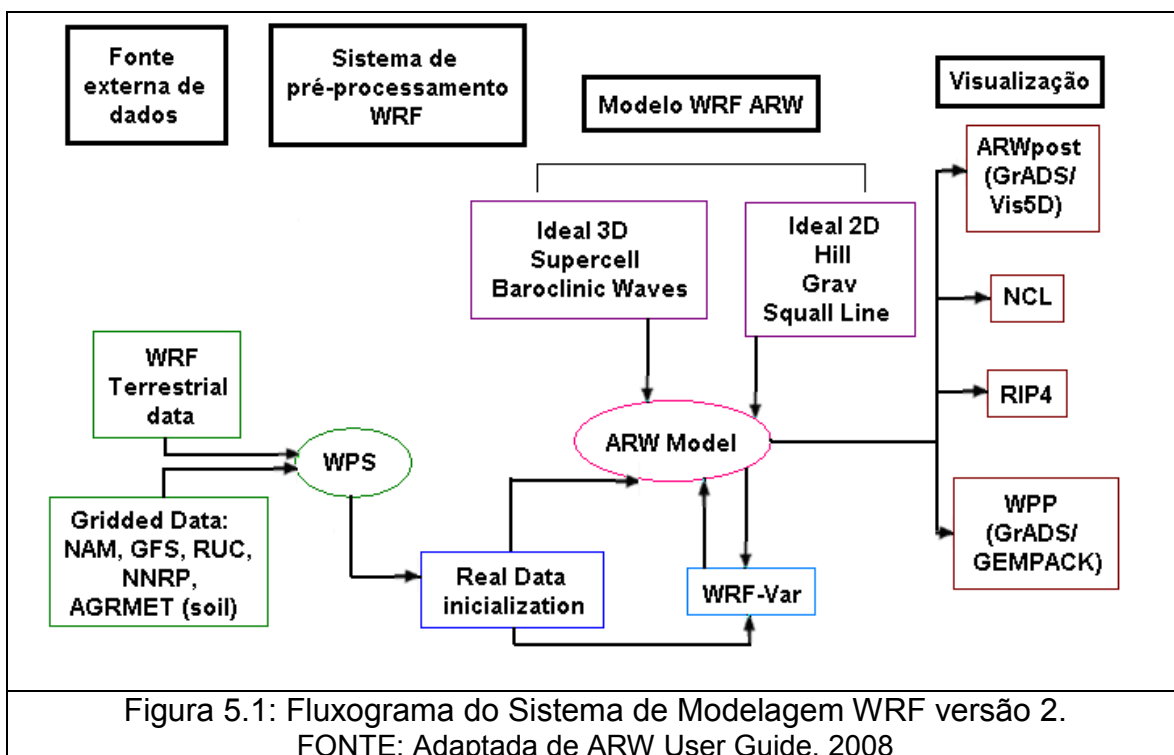
Na Figura 5.1 observa-se um esquema geral da estrutura de funcionamento do sistema WRF versão 2 (ARW User Guide, 2008). O WPS consiste no pré-processador que é utilizado basicamente para simulação de casos reais. Este é composto por um conjunto de três programas cujo papel principal é preparar os dados de entrada para simulações. Cada um destes programas desempenha um estágio de preparação: o geogrid define os domínios do modelo e interpola o dado geográfico estático (topografia); o ungrib extrai os campos meteorológicos no formato GRIB e o metgrid interpola horizontalmente os campos meteorológicos extraídos pelo ungrib. Já o núcleo Advanced Research WRF (ARW) é onde o processamento é efetivamente realizado.

O ARW é uma das opções de núcleo dinâmico oferecida pelo WRF. Esta representa um modelo não hidrostático que utiliza a equação da continuidade de massa. O único termo negligenciado em todo o conjunto de equações é o termo de aquecimento diabático, que tem sua contribuição na equação de tendência da pressão. Como consequência, a estrutura dinâmica permite o uso de alta resolução, na escala de nuvem. Horizontalmente, todas as equações do modelo estão nos moldes das projeções: Lambert, Polar ou Mercator. A coordenada vertical é do tipo σ (sigma), caracterizada por seguir o terreno e definida como:

$$\sigma = \frac{p_0 - p_t}{p_s - p_t} \quad (5.1)$$

Onde p_0 é a pressão de referência que depende apenas de um estado de referência constante, p_t é a pressão no topo do modelo e p_s é a pressão de referência na superfície. Já que ambas p_t e p_s não variam no tempo, σ é constante no tempo e é dado pelo estado de referência.

O modelo faz uso do esquema de integração de 2ª e 3ª ordem de Runge-Kutta e opção de 2ª a 6ª ordem para o esquema de advecção nas direções horizontal e vertical e a grade C de Arakawa é utilizada. Além disto, um esquema de time-split é utilizado para as ondas de gravidade e acústicas.



O *WRF-Var* é o módulo onde a assimilação de dados pode ser realizada. E por fim, a visualização pode ser obtida com diferentes ferramentas gráficas como o GrADS, Vis5D, dentre outros apresentados na Figura . Vale ressaltar que esta descrição é referente ao sistema de modelagem WRF.

5.1.1 MCIP (Meteorology-Chemistry Interface Processor)

O modelo de qualidade do ar CMAQ pode assimilar dados meteorológicos de diferentes origens e coordenadas mas para isso necessita de informações sobre as coordenadas e grades utilizadas na geração dos dados meteorológicos. O MCIP é o módulo responsável pela ligação entre os dados meteorológicos e o modelo de transporte químico. A versão (3.2) mais atualizada do MCIP lançada em 2006 converte os dados (outputs) do MM5 (Grell et al., 1994) e do WRF (Skamarock et al., 2005) num formato compatível ao CMAQ e SMOKE. O modelo meteorológico que foi utilizado para fornecer os dados de entrada para o CMAQ foi o WRFv3.1.

Funções do MCIP:

- Leitura e extração de dados meteorológicos a partir de arquivos originados de modelos meteorológicos (MM5, RAMS, WRF) ou a partir de perfis verticais de banco de dados meteorológicos;
- Interpolação de dados meteorológicos para uma resolução mais refinada, utilizando uma interpolação bilinear simples;
- Cálculo de parâmetros de nuvem e CLP, se necessário;
- Cálculo de velocidades de deposição seca;
- Transformação dos dados meteorológicos para o sistema de coordenadas CMAQ;
- Geração de arquivos de dados em formato IOAPI;
- Extração das informações de uso do solo requeridas pelo CMAQ através de quatro fontes diferentes: diretamente de arquivos do módulo TERRAIN, a partir de arquivos de saída do WRF, de arquivos USGS e a partir de um arquivo em formato ASCII.

No caso de dados USGS, seria necessário utilizar um módulo adicional para que os dados fossem transformados para o formato adequado para o CMAQ. Este

módulo chama-se LUPROC (Land Use Processor). Atualmente, com a inclusão dos arquivos USGS no modelo WRF, esse módulo caiu em desuso.

5.2 MODELO SMOKE

O SMOKE (Sparse Matrix Operator Kernel Emission) é um sistema que processa os inventários de emissões. Dessa forma, este modelo objetiva fornecer uma ferramenta eficiente para a conversão de dados do inventário de emissão para arquivos com o formato requerido por modelos de qualidade do ar (AQM). Entretanto, o SMOKE oferece funções para a preparação de um inventário de emissões para fontes móveis, através do uso de fatores de emissão do MOBILE6, e para fontes biogênicas, incluindo os modelos BEIS2 e BEIS3 (SMOKE v2.3.2 Release Notes, 2007) para o cálculo de emissões (baseadas na meteorologia) para uma hora específica a partir de solos e da vegetação. Além disso, o modelo pode processar poluentes como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COVs), amônia (NH₃), dióxido de enxofre (SO₂); material particulado (PM_{2.5} e PM₁₀); assim como uma gama de poluentes tóxicos como mercúrio, cádmio, benzeno e formaldeído. Na verdade o SMOKE não possui limitações no que se refere a números ou tipos de poluentes a serem processados. O objetivo do modelo é converter a resolução dos dados de emissão contida nos inventários para uma resolução requerida pelos modelos de qualidade do ar. As dificuldades no uso do SMOKE estão associadas com a ausência de dados de emissão por diferentes tipos de fontes.

Os inventários de emissão basicamente contêm um valor total de emissão anual para cada tipo de poluente, ou, no máximo, uma média diária de emissão. Entretanto, os modelos de qualidade do ar normalmente necessitam de dados horários de emissão, para cada célula da grade do modelo (em cada camada do modelo), e para cada uma das espécies modeladas. Consequentemente, o processamento das emissões envolve a transformação de um inventário de emissão através de alocação temporal, especiação química e alocação espacial, com a finalidade de fornecer os “inputs” necessários aos AQM.

Para o presente trabalho será utilizado o inventário de emissões para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) desenvolvido previamente pelo grupo LAPAt no modelo fotoquímico euleriano CIT (Sanchez-Ccoyllo et al., 2006, Martins

et al., 2008). Esse inventário foi construído a partir de cálculo de fatores de emissão veicular em túneis e distribuição espacial da fonte veicular a partir de dados de pontos de luzes extraídos por satélite (Martins, 2008). Essas informações foram inseridas no modelo SMOKE, o qual converteu esses dados de emissão contida nos inventários para a formatação requerida pelos modelos de qualidade do ar.

5.3 MODELO CMAQ

Os poluentes atmosféricos estão sujeitos a processos de transporte e transformação que controlam a sua composição e o nível de poluição. Também, campos de concentração de poluentes são sensíveis ao tipo e a combinação de substâncias químicas diferentes na atmosfera. Assim, estratégias de redução dos poluentes precursores modeladas, como Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) e NO_x, para reduzir níveis de ozônio troposférico, podem sob uma variedade de condições, causar uma exacerbação de outros poluentes atmosféricos, como material particulado ou deposição ácida.

O desenvolvimento de modelos de qualidade do ar começou na década de setenta. O modelo UAM (Urban Airshed Model) (Morris e Meyers, 1990) seguido pelo Modelo ROM (Regional Oxidant Model) (Alapaty et al., 1995), são modelos eulerianos utilizados para a simulação de ozônio, sendo o primeiro numa escala urbana e o outro numa escala regional. Como estratégia para implantação do modelo UAM, foi utilizado o ROM para obter as condições de fronteira necessárias para as simulações. Nos anos oitenta foi dada atenção para assuntos de deposição ácida, sendo desenvolvido o RADM (Regional Acid Deposition Model) (Chang et al., 1987; Chang et al., 1990), e em seguida o ADOM (Acid Deposition and Oxidant Model) (Venkatram et al., 1998) e o STEM (Sulfur Transport and Emissions Model) (Carmichael e Peters, 1984a, 1984b; Carmichael et al., 1991). Outros modelos utilizaram o sistema lagrangeano, como o RELPMAP (Regional Lagrangian Modeling of Air Pollution Model) (Eder et al., 1986).

Esses modelos desenvolvidos neste período eram projetados para casos de poluição do ar específicos, como o ozônio e a deposição ácida. Portanto, era muito limitada a flexibilidade para lidar com outros poluentes, como por exemplo, o material particulado. Nos anos noventa observou-se que esses modelos de qualidade do ar precisavam incluir uma gama de variáveis para aumentar essa

flexibilidade. Logo, foram identificados como pontos fundamentais a serem acrescentados nos modelos a visibilidade, as partículas finas e grossas, exposição indireta aos poluentes tóxicos como metais pesados, espécies orgânicas semi-voláteis, e deposição de nutrientes. O objetivo dessa mudança era de modificar, adaptar ou estender modelos para controlar implementações mais complexas.

Em função da necessidade de incorporar as mudanças necessárias para descrever a complexa relação entre os poluentes, a agência de proteção ambiental americana (USEPA) iniciou o projeto *Models-3* e desenvolveu o sistema CMAQ (Community Multiscale Air Quality System). Esse sistema de modelagem foi desenhado para pesquisa e aplicações ambientais para problemas de poluição do ar multi-escalas (urbano e regional) e multi-poluentes (oxidantes, deposição ácida e particulados). O sistema CMAQ foi lançado para o público em junho de 1998 e desde então sofre modificações continuamente a fim de melhorar a capacidade do modelo de representar uma atmosfera mais realista. Atualmente a EPA está recomendando como modelo de qualidade do ar para a descrição da formação de partículas e ozônio troposférico o modelo CMAQ - MODELS-3 (Binkowski and Shankar, 1995).

O sistema de modelagem do CMAQ inclui processadores de interface para incorporar os dados de output do processador meteorológico (WRFv3.1) e de emissão (SMOKEv2.4) e para preparar a informação necessária para as condições iniciais (ICON) e de fronteira (BCON) e as taxas de fotólise (JPROC) para o CCTM (CMAQ Chemical Transport Model). A Figura 5.2 apresenta o esquema do funcionamento do modelo e como os módulos dos pré-processadores se relacionam com o CCTM.

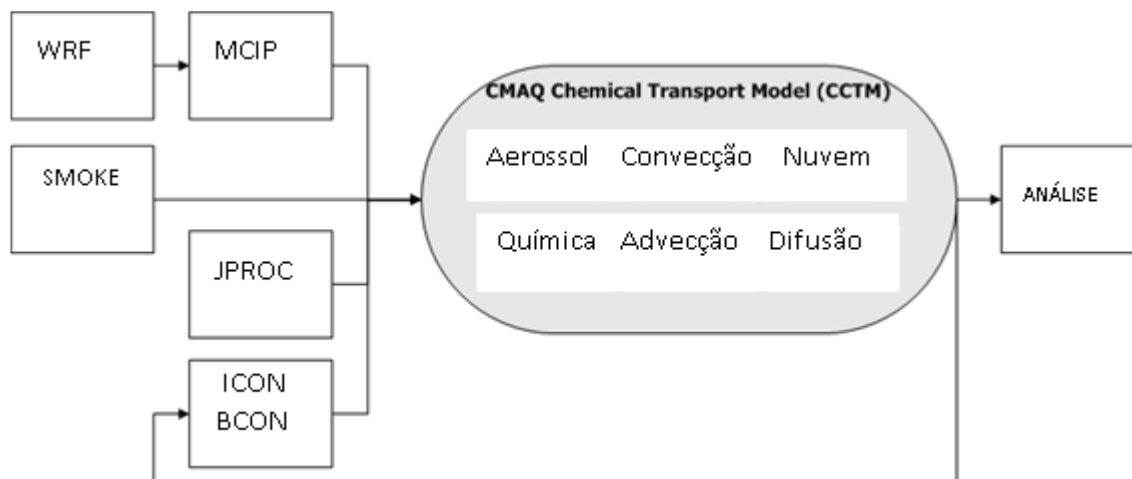


Figura 5.2: Processadores que interligam os módulos do modelo CMAQ.
 Fonte: CMAQ Training, (EPA, 2008).

Cada um desses processadores (Figura 5.2) será descrito abaixo:

- SMOKE – Chemistry Interface Processor, gera emissões horárias 3-D dos dados para o CMAQ, através da separação de cada tipo de fonte produzido pelo SMOKE, incluindo mobilidade, área e fontes pontuais.
- MCIP – Meteorology – Chemistry Interface Processor: traduz e processa dados de saída de modelos meteorológicos originados pelo modelo WRF para o CCTM. Ele interpola os dados meteorológicos se necessário, converte sistemas de coordenadas, calcula parâmetros de nuvem e parâmetros da camada limite superficial e planetária (CLP) para o CCTM. O MCIP utiliza informação do solo oriunda do processador “*land use*” para calcular a CLP e parâmetros de superfície.
- JPROC – Photolysis Processor: calcula temporalmente variação da taxa de fotólise. Ele requer perfis verticais de ozônio, perfis de temperatura, um perfil de densidade de número de aerossol, e o albedo da superfície da terra para produzir a taxa de fotólise para o CCTM.
- ICON e BCON – Initial Conditions and Boundary Conditions: possui campos de concentração para espécies químicas individuais para o início da simulação para as células circunvizinhas do domínio do modelo, respectivamente. O ICON e o BCON utilizam dados derivados de simulações prévias de modelos ou de perfis verticais para uma atmosfera limpa. Tanto os perfis verticais quanto os campos de concentrações

modelados possuem mecanismos químicos específicos associado a eles, os quais são função de como esses arquivos foram originariamente gerados.

5.4 Modelo de Transporte Químico - CMAQ Chemical Transport Model (CCTM)

O CCTM é o responsável pela simulação dos processos químicos, de transporte e deposição envolvidos na modelagem da qualidade do ar. Neste módulo a influência dos dados meteorológicos sobre a reação química e concentrações dos poluentes são computados. O usuário tem liberdade para configurar as opções relativas a todos os processos. Algumas das principais funções deste módulo são:

- Seqüência de execução e chamada dos processos;
- Leitura dos dados de concentração inicial e de contorno;
- Atualização e escrita dos arquivos de saída de concentração;
- Sincronização do passo de tempo do modelo (baseado na condição CFL).

E os principais processos simulados são:

➤ **Advecção Horizontal**

O modelo tem disponível três esquemas numéricos baseados em volumes finitos que podem ser utilizados para os processos de advecção horizontal.

- **Piecewise Parabolic Method (PPM) (Colella and Woodward, 1984):**

Este método é o que o modelo traz como default, sendo baseado numa distribuição parabólica da concentração no interior das células de grade. É um método monotônico, ou seja, não produz novos extremos, e é definido positivamente (sem concentrações negativas), o que é desejável em modelagem de qualidade do ar.

- **Bott scheme (BOT) (Bott, 1989):**

Método baseado em polinômios de 4a. Ordem, sendo um esquema definido positivamente, que apresenta pequena difusão numérica e baixo custo computacional.

- **Yamartino-Blackman Cubic scheme (YAM) (Yamartino, 1993)**

Esquema que utiliza interpolação polinomial “*cubic spline*”, ou seja, baseado em polinômios de 3ª. Ordem.

- **Advecção Vertical**

Este processo pode utilizar qualquer um dos três esquemas descritos para advecção horizontal. O PPM é o default, sendo utilizado com um procedimento “*steepening*”, para evitar fortes gradientes verticais nas concentrações. O esquema numérico para advecção vertical deve comportar espaçamento de grade desigual e deve ser diferente daquele escolhido para advecção horizontal.

- **Difusão Horizontal**

O CMAQ utiliza um valor constante baseado na resolução da grade do modelo ou então é negligenciado, devido à pequena influência exercida no processo de difusão quando comparado com a difusão vertical.

- **Difusão Vertical**

Utiliza diferentes métodos dependendo do tipo de CLP. Em uma CLP não convectiva é utilizada a Teoria K, onde os coeficientes turbulentos são computados a partir da teoria da similaridade utilizada pelo RADM ou pela TKE baseada em Burk-Thompson.

Quando a CLP for convectiva o modelo utiliza um modelo paramétrico de Blackadar (1978) ou um modelo ACM (Asymmetric Convective Model) (Pleim e Chang, 1992), cuja diferença em relação ao esquema Blackadar é o tratamento anisotrópico da turbulência.

5.5 Condições Iniciais e de Contorno para os Processadores (ICON e BCON)

Para a solução de equações diferenciais parciais e ordinárias utilizadas em modelos de qualidade do ar fazem-se necessárias as concentrações iniciais (ICs) e de contorno (BCs). Para as ICs, são necessárias as concentrações de todas as espécies para cada célula da grade e para as BCs também são requeridas as concentrações de fronteira do domínio.

No CMAQ a geração das ICs e BCs para as espécies individuais, que incluem mecanismos da fase química, aerossóis, espécies traço e não reativas é realizada pelos processadores ICON e BCON. Essas condições deverão ser extraídas pelo CCTM através de arquivos de entrada. Caso alguma espécie não seja encontrada no arquivo, o modelo automaticamente determina uma concentração mínima (zero).

O ICON gera concentrações de espécies para cada célula no domínio do modelo, enquanto o BCON gera concentrações de espécies para células em torno do domínio. Ambos os processadores geram as condições a partir de arquivos de entrada que podem ser do tipo:

- Perfis de Concentração Invariantes no Tempo: esses perfis, que fazem parte do sistema, fornecem concentrações das espécies como função da altura e são espacialmente independentes para o ICON e apenas minimamente dependentes para o BCON. Tanto os perfis para o ICON e BCON são temporalmente independentes.
- Arquivos de Concentração do CCTM: as ICs e BCs são geradas a partir de arquivos existentes no conjunto Models3 IO/API 3D. Ao contrário dos perfis descritos acima, estes arquivos são resolvidos tanto temporalmente como espacialmente, necessitando de alguns procedimentos adicionais como a interpolação espacial que será descrita abaixo.
- Espécies Traço: O ICON e o BCON também possuem a capacidade de gerar ICs e BCs para as espécies traço. Esta habilidade pode ser usada para investigar a acurácia dos algoritmos de transporte e de difusão disponíveis no CMAQ. As condições podem ser geradas para oito diferentes traços. Cada uma pode ser usada para examinar as diferentes propriedades dos algoritmos de transporte e, então selecionadas individualmente para serem modeladas posteriormente.

5.5.1 Interpolação Espacial

Ambos os processadores (ICON e BCON) foram desenvolvidos para lidar com diferenças na resolução espacial entre os arquivos de entradas e os de saída desses processadores. A seleção de espécies a serem modeladas e as requeridas pelas ICs e BCs são controladas pelo Processador de Controle de Programas (PCP). As aplicações do ICON e BCON são realizadas através da compilação e da execução.

- **Interpolação Horizontal:** necessária quando um arquivo de concentração do CCTM está sendo usado como arquivo de entrada para o ICON ou BCON e a coordenada horizontal do sistema do arquivo de entrada é diferente daquele requerido para o arquivo de saída. As disparidades na estrutura da grade horizontal são resolvidas através do mapeamento de cada coluna vertical nas células dos arquivos de saída e entrada. O mapeamento horizontal é feito baseado na proximidade da célula. Os níveis definidos como base das latitudes e longitudes no centro de cada coluna vertical são primeiramente calculados para os arquivos de entrada e saída. Esses valores computados são então usados para achar a coluna de entrada que está localizada mais perto de cada coluna de saída. Como o ICON e o BCON podem utilizar várias projeções, as coordenadas de grade horizontais dos arquivos de entrada e saída podem não ter o mesmo tipo.

- **Interpolação Vertical:** necessária quando o ICON e o BCON requererem para gerar ICs e BCs para um sistema de grade vertical diferente do utilizado para os arquivos de entrada. O CCTM está apto a utilizar diferentes estruturas de grade verticais (pressão, sigma-p, sigma-z, etc.) que contêm diferentes resoluções verticais (diferentes números de camadas verticais, etc.). Conversões de uma resolução para outra, podem ser feitas com o uso do perfil de dados ou com as concentrações dos arquivos do CCTM. Dois casos de interpolação vertical que podem ocorrer no ICON e BCON serão descritos abaixo:

- Tipos de grade verticais idênticas e diferentes resoluções: o ICON e o BCON vão obter ICs ou BCs por interpolação linear usando as alturas das camadas contidas nos arquivos de entrada. Isso é feito utilizando o meio da camada. A

concentração de saída para todas as camadas será igual a concentração do topo da camada mais alta.

- Tipos de grade vertical diferentes

5.6 Cálculo da Taxa de Fotólise (JPROC)

Muitas reações químicas na atmosfera são iniciadas pela fotodissociação de inúmeros gases traço. Essas reações foto-dissociativas são responsáveis pela formação do smog. A fotodissociação converte a radiação solar em energia química a fim de ativar e dissociar as espécies químicas. Alguns exemplos de espécies fotodissociativas são o NO₂, O₃, HCHO, CH₃CHO, HONO, o radical NO₃ e H₂O₂.

As taxas de fotólise (min⁻¹), representadas por J_i, são computadas por:

$$J_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) \sigma_i(\lambda) \phi_i(\lambda) d\lambda \quad (5.2)$$

Sendo F(λ) é o fluxo actínico, σ_i(λ) é a seção de absorção da molécula que está sofrendo fotodissociação, φ_i(λ) (moléculas por fóton) e λ é o comprimento de onda (nm).

Os métodos utilizados para o cálculo das taxas de fotólise seguem as determinadas pelo RADM. Estes incluem duas etapas de processamento: (1) uma tabela de taxas de fotólise para céu claro é calculada para alturas específicas, latitudes e horas; e (2) taxas de fotólise são interpoladas no CCTM baseado numa célula da grade do modelo e corrigidas com a cobertura de nuvens.

• JPROC: Cálculo da Tabela de Taxas de Fotólise para Céu Claro

Os valores de J são calculados para 6 bandas latitudinais, 7 altitudes (0km, 1km, 2km, 3km, 4km, 5km e 10km) e, aproximadamente, 9 horas do dia. Existe uma tabela para cada reação fotolítica.

O fluxo actínico é calculado através do modelo de transferência radiativa (The delta-Eddington two-stream, Joseph et al., 1976; Toon et al., 1989). Para este cálculo fazem-se necessários dados de radiação extraterrestre, aerossol, absorção

de ozônio, absorção de oxigênio nas bandas de Schumann-Runge, espalhamento Rayleigh e albedo da superfície que são fornecidos pelo modelo radioativo.

Para os dados referentes à absorção de O_2 e O_3 são recomendados os disponibilizados pela NASA. Os perfis verticais de ozônio são determinados a partir de interpolações com alguns arquivos de entrada e depois estes são novamente integrados com os dados da coluna de ozônio medidos pelo sensor TOMS a bordo do satélite Nimbus (podem ser obtidos no site <http://jwocky.gsfc.nasa.gov>).

O albedo é dado por Demerjian et al. (1980) que é usado normalmente em modelos de transferência radiativa. Também são utilizados, nessa versão do CMAQ, coeficientes de atenuação para o perfil vertical dos aerossóis.

6 MÓDULOS DE TRATAMENTO DE REAÇÕES QUÍMICAS E DE AEROSSOL DO CMAQ

Vários poluentes presentes na atmosfera ou seus precursores são emitidos como gases e interagem na fase gasosa. Entretanto, alguns importantes processos atmosféricos, como a deposição ácida e a formação de aerossóis, envolvem interações nas fases líquida, gasosa ou sólida. Para obter eficiência na computação, esses processos são modelados separadamente. Essa aproximação tem sido adotada no Modelo de Transporte Químico (CTM) que faz parte do CMAQ.

Interações na fase gasosa são representadas nos modelos de qualidade do ar pelos mecanismos químicos. O CMAQ inclui dois mecanismos químicos básicos que foram desenvolvidos para uso em escalas urbanas e regionais. São estes: CB4 e RADM2. Variáveis desses dois mecanismos têm sido desenvolvidas para promover a ligação necessária com a química do aerossol e da fase aquosa. Um mecanismo químico é a coleção de reações que transformam reagentes em produtos. No CMAQ todas as reações são tratadas como elementares, assim sendo, a reação não pode conter mais de três reagentes. Essa convenção permite que a taxa de reação possa ser derivada diretamente da equação estequiométrica.

Os mecanismos de acordo com as espécies podem ser divididos em duas categorias: inorgânico e orgânico. Além disso, diferentes constantes de reação são usadas, especialmente as que envolvem a fotólise.

6.1 Mecanismos Químicos no CMAQ

O sistema de modelagem do CMAQ considera três fases químicas: fase gasosa, aerossol (sólido ou líquido) e fase aquosa. Os quatro módulos químicos que tratam da fase gasosa são o Carbon Bond - IV e V (CB-IV; CB-V), Regional Acid Deposition Model-2 (RADM2), e o Statewide Air Pollution Research Center-99 (SAPRC-99). Com estes módulos dentro do CMAQ é possível criar ou modificar o mecanismo químico que será utilizado.

- Mecanismo CB4:

Esse mecanismo inclui 36 espécies e 93 reações, sendo 11 reações de fotólise. Utiliza também 9 espécies orgânicas primárias. Essas representam vários tipos de ligação carbono-carbono, porém o eteno (ETH), isopreno (ISOP) e formaldeído (FORM) são representados explicitamente. O CB4_2002 é uma das versões do CMAQ, que contém 100 reações principais e 39 espécies modelo (excluindo os precursores dos aerossóis orgânicos secundários e das espécies aquosas). No *CB4_02_AE3_AQ* foram alterados: as velocidades de deposição, o *scavenging* das nuvens, eliminação da advecção e difusão de espécies com rápida reatividade (ex. OH, HO₂) e foram modificadas as taxas de reação da fase gasosa para que estas fossem consistentes com o mecanismo SAPRC (Carter, 1990, 2000).

Na versão CMAQ4.6 a química da fase gasosa pode ser simulada com os mecanismos fotoquímicos do Carbon Bond IV (CB-IV), com Carbon Bond atualizado em 2005 (CB05) (Yarwood et al., 2005), ou através do Statewide Air Pollution Research Center, Version 1999 (SAPRC99).

Na versão Carbon Bond V foram atualizadas taxas das constantes químicas baseadas em recentes avaliações da IUPAC e NASA (2003-2005); estenderam o conjunto de reações inorgânicas de condições atmosféricas urbanas para também condições atmosféricas em regiões remotas; implementaram a reciclagem do NO_x nas reações para representar o destino do NO_x em múltiplos dias; melhoraram o mecanismo químico para representar melhor a modelagem do PM, como por ex a formação dos AOS; adicionaram espécies extras e reações para tratar um maior número de VOCs para modelar os compostos tóxicos.

- Mecanismo RADM2

Esse mecanismo inclui 57 espécies e 158 reações, sendo 21 de fotólise. São representadas 15 espécies primárias onde 5 são por conta das altas taxas de emissão ou características especiais da reatividade (metano, etano, eteno, isopreno e formaldeído). As outras dez representam grupos orgânicos agrupados de acordo com a reatividade com o radical hidroxila (HO) (Chang et al., 1987).

O fator de reatividade será calculado para cada grupo de compostos orgânicos. F relaciona a taxa da fração dos compostos orgânicos emitidos que reagem com a fração das espécies do mecanismo:

$$F = \frac{1 - \exp(-k_{\text{HO Basis}} \int [\text{HO}] dt)}{1 - \exp(-k_{\text{HO Mech}} \int [\text{HO}] dt)} \quad (6.1)$$

6.1.1 Equações Governantes

Um operador “*split*” permite que a química da fase gasosa possa ser desacoplada dos processos físicos como, por exemplo, advecção, difusão e deposição, assim como da formação de aerossóis e química da fase aquosa.

Usando leis cinéticas para as reações elementares e aplicando um balanço de massa para cada espécie, a taxa de mudança da concentração de cada espécie é dada por:

$$\frac{dC_i}{dt} = P_i - L_i C_i \quad (6.2)$$

Onde P_i representa o somatório dos coeficientes estequiométricos em função da taxa de reação e $L_i C_i$ representa o somatório das taxas de reação.

A equação apresentada revela que a mudança na concentração das espécies é igual à produção química de cada espécie menos sua perda química (equação fundamental da continuidade das espécies na fase gasosa).

O sistema de equações diferenciais não lineares pode ser resolvido utilizando a equação:

$$\frac{dC_i}{dt} = P_i(c, t) - L_i(c, t)C_i = f_i(c, t) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6.3)$$

Porém há dois problemas para esse tipo de solução. O primeiro é que o sistema é não-linear devido aos termos de produção e perda incluindo reações de segunda e terceira ordem e o segundo é que o sistema de equações é “*stiff*” devido à variação de escala das reações químicas e às complexas interações entre as espécies.

As soluções numéricas são baseadas em um algoritmo desenvolvido por Gear (1971) tradicionalmente utilizado para a obtenção de soluções para o problema de equações diferenciais “*stiff*”.

Jacobson e Turco (1994) modificaram o algoritmo de Gear com o intuito de obter um considerável aumento na velocidade computacional no que tange a computação de vetores e é conhecido como SMVGEAR. Esse novo algoritmo não pode ser aplicado em máquinas escalares, uma vez que é um método de vetorização.

❖ Método QSSA

Esse método de solução mostra boa estabilidade para os problemas “*stiff*”. Embora menos acurado do que o método de Gear, é rápido e melhor aplicado em modelos de grade de larga escala. O método assume tempos de integração suficientemente pequenos, onde os termos P_i e $L_i C_i$ mostrados no tópico acima, podem ser considerados constantes.

6.1.2 Dinâmica e Química das Nuvens

As nuvens provocam alterações nas concentrações de poluentes por mistura convectiva vertical, “scavenging”, química da fase aquosa e remoção por deposição úmida. No CMAQ está incluído um modulo de nuvens que simula os efeitos das nuvens na fase gasosa e nos aerossóis.

• Descrição do Módulo

Pode ser dividido em 2 partes – Modelo de Nuvem em “Subgrade” e Modelo de Nuvem Resolvido (previamente pelo modelo meteorológico). Essa divisão ocorre porque para pequenas resoluções de grade horizontal, a célula da grade poderá ser maior do que o tamanho de uma típica nuvem convectiva, o que implicará na necessidade de uma parametrização para essas nuvens em “subgrade”. Esse esquema simulará nuvens convectivas que precipitam ou não.

A taxa de mudança da concentração dos poluentes (m_i) devido aos processos ocorrido nas nuvens é dado pela seguinte equação:

$$\left. \frac{\partial \overline{m}_i}{\partial t} \right|_{cld} = \left. \frac{\partial \overline{m}_i}{\partial t} \right|_{subcld} + \left. \frac{\partial \overline{m}_i}{\partial t} \right|_{rescld} \quad (6.4)$$

a) Esquema de Nuvem Convectiva em “Subgrade”

Os efeitos das nuvens “subgrade” nas concentrações médias em ponto de grades são parametrizados pela modelagem dos termos de mistura, scavenging, química aquosa e deposição úmida de uma nuvem representativa na grade. Para todas as nuvens em “Subgrade” é assumido o tempo de vida de 1 hora.

A nuvem simulada pelo modelo subgrade é considerada composta por transporte vertical de ar de baixo da nuvem, entranhamento por cima e pelos lados da nuvem. As concentrações de poluentes para cada camada da nuvem são calculadas por:

$$\overline{m_i}^{cld}(z) = f_{ent} [(1 - f_{side}) \overline{m_i}^{down} + f_{side} \overline{m_i}(z)] + (1 - f_{ent}) \overline{m_i}^{up} \quad (6.5)$$

Onde: f_{side} – fração de entranhamento de ar pelos lados da nuvem (em nuvens que não precipitam esse valor é suposto 1); f_{ent} – é calculado através da solução das equações da conservação e termodinâmica; $(m_i)_{up}$ e $down$ representam as concentrações acima e abaixo da nuvem.

Uma vez que o volume da nuvem seja determinado, as concentrações médias dos poluentes na nuvem podem ser calculadas por:

$$\overline{m_i}^{cld} = \frac{\int_{Z_{cbase}}^{Z_{ctop}} \overline{m_i}^{cld}(z) W_c(z) dz}{\int_{Z_{cbase}}^{Z_{ctop}} W_c(z) dz} \quad (6.6)$$

Onde: W_c é o conteúdo de água líquida.

A partir daí são considerados os processos de scavenging, a química da fase aquosa e a deposição úmida. .

- **Scavenging:** pode ser calculado através de 2 métodos, (1) Para os poluentes que são absorvidos pela água da nuvem e participam da química

desta, o scavenging dependerá das constantes da Lei de Henry, das constantes de dissociação e do pH da nuvem, e (2) Para os poluentes que não participam da fase aquosa, o modelo usa a equação do equilíbrio da Lei de Henry para calcular as concentrações finais e a deposição.

- **Deposição Úmida:** dependerá da taxa de precipitação (Pr) e das concentrações na água da nuvem ($m_i\text{-cld}$). A quantidade de deposição úmida das espécies químicas ($w\text{depi}_i$) deve ser calculada de forma acumulativa para cada uma das espécies modeladas.
- **Química da Fase Aquosa:** este modelo é derivado do RADM. Este considera a absorção dos componentes químicos na água da nuvem. A quantidade que as espécies da fase gasosa são absorvidas pela água da nuvem depende do equilíbrio termodinâmico. O modelo também calcula a dissociação dos compostos em íons, oxidantes e deposição úmida.

Tabela 6.1: Lista de Espécies consideradas no Modelo da Fase Aquosa

Gases	Aerossóis
SO ₂	SO ₄ ⁻ (Aitken, Acumulação)
HNO ₂	NH ₄ ⁺ (Aitken, Acumulação)
N ₂ O ₅	NO ₃ ⁻ (Aitken, Acumulação e Grosso)
CO ₂	Orgânicos (Aitken, Acumulação)
NH ₃	Primários (Aitken, Acumulação e Grosso)
H ₂ O ₂	CaCO ₃
O ₃	MgCO ₃
Ácido Fórmico	NaCl
Methyl hydrogen peroxide	Fe ³⁺
Peroxy acetic acid	Mn ²⁺
	KCl
H ₂ SO ₄	Número (Aitken, Acumulação e Grossa)

b) Esquema da Nuvem Resolvida

Para qualquer resolução de grade as nuvens podem ser resolvidas pelo WRF. Estas nuvens incluem nuvens estratos, cúmulos e cirros. Nenhuma dinâmica

de nuvem adicional é considerada pelo CMAQ para as nuvens supostamente "resolvidas" pelo modelo meteorológico. Usando o total de água da nuvem e de chuva condensados fornecidos pelo WRF, o modelo de nuvem resolvida do CMAQ considera o scavenging, a química da fase aquosa e a deposição úmida de forma similar ao método descrito no item anterior.

6.2 Módulo de Aerossol do CMAQ

Incluir as partículas de aerossóis nos modelos de qualidade do ar significa escolher como o número total, o total de massa, e a distribuição de tamanho das partículas irão ser representadas. Uma vez feita essa escolha, importantes processos químicos e físicos serão envolvidos.

Para um grande grupo de partículas produzidas no ar, isto é, partículas secundárias, seu crescimento pode estar ligado à umidade relativa do ar devido à água condensando sobre as partículas. Assim, adicionar partículas em um modelo de qualidade do ar significa adicionar um novo conjunto de processos físicos.

Qualquer representação de partículas deve ser consistente com a observação dessas partículas. A representação deve ser matematicamente e numericamente eficiente para se obter um tempo mínimo de computação. E finalmente, a representação deve ser utilizável em simulações regionais e urbanas. Essas condições permitem dois métodos. O primeiro deve modelar o comportamento das partículas de acordo com o aumento de seus tamanhos. O outro, que é utilizado no CMAQ, é modelar as partículas como uma superposição de sub-distribuições lognormais chamadas modas. Nesse caso, é preciso conhecer três propriedades de distribuição, que são: a concentração do número total de partículas, a área total da concentração e a massa total da concentração de cada componente químico.

O CCTM utiliza a aproximação modal para simular o $PM_{2.5}$ (partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $2,5\mu m$), o material particulado grosso (partículas com diâmetro entre $2,5\mu m$ e $10\mu m$), e PM_{10} (partículas com o diâmetro inferior a $10\mu m$). $PM_{2.5}$ é tratado como duas subdistribuições ou modas, sendo o menor núcleo, modo i representa as partículas novas formadas por nucleação ou emissão direta, são os chamados Núcleo de Aitken e o modo j, representa as partículas mais antigas, a moda de acumulação. As partículas grossas formam a terceiro

moda, sendo representadas por ressuspensão de poeira do solo e espécies antropogênicas genéricas. PM₁₀ será a soma do material particulado grosso com o PM_{2.5}.

O módulo químico do modelo pode prever concentrações de determinadas espécies do material particulado fino, como por exemplo, sulfato, nitrato, amônia, orgânicos, e aerossol solúvel, o que inclui métodos para simulação de processos de nucleação, deposição seca e nuvem.

O módulo aerossol na versão 4.6 do CMAQ é chamado de AERO4. A diferença do AERO4 para o AERO3 (versão antiga) é que este inclui os aerossóis marinhos. Emissões de sal marinho são calculadas em função da velocidade do vento e da umidade relativa, seguindo as parametrizações de Gong (2003) e Zhang et al. (2005). Essas emissões são especiadas em sódio, cloreto e sulfato, e são distribuídas por tamanho para as modas de aitken, acumulação e grossa através da parametrização de ajuste para uma distribuição bimodal.

6.2.1 Definição dos Métodos

Uma distribuição lognormal é do tipo:

$$n(\ln D) = \frac{N}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp \left[-0.5 \left(\frac{\ln \frac{D}{D_g}}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right], \quad (6.7)$$

Sendo N é o número de partículas da concentração, D é o diâmetro da partícula, e D_g e σ_g são a média geométrica do diâmetro e o desvio padrão geométrico da distribuição, respectivamente. O momento K_n da distribuição é definido como:

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} D^k n(\ln D) d(\ln D) \quad (6.8)$$

E seu resultado:

$$M_k = N D_g^k \exp \left[\frac{k^2}{2} \ln^2 \sigma_g \right]. \quad (6.9)$$

Sendo M_0 o número total, N representa as partículas de aerossol em unidade de volume de ar.

Para $K=2$, o momento é proporcional ao total de partículas por unidade de área por unidade de volume. Para $K=3$, o momento é proporcional ao volume total de partículas por unidade de volume de ar. A constante de proporcionalidade entre M_2 e a superfície da área é π ; a constante de proporcionalidade entre M_3 e o volume é $\pi/6$. Assim, M_3 é determinado como mostrado:

$$M_{3i} = \sum_{n=1}^{n_{\max}} \frac{\varphi_i^n}{\frac{\pi}{6} \rho_n} \quad (a) \qquad M_{3j} = \sum_{n=1}^{n_{\max}} \frac{\varphi_j^n}{\frac{\pi}{6} \rho_n} \quad (b) \quad (6.10)$$

Onde φ_i^n e φ_j^n são a concentração de massa da espécie da n -ésima espécie em cada modo em $[\mu\text{g m}^{-3}]$, ρ_n é a densidade média da n -ésima espécie.

Para o terceiro modo, de partículas grossas, a obtenção é feita de maneira semelhante. Dando um valor de concentração do terceiro momento, a derivação da média geométrica e o diâmetro da média geométrica para cada moda, são dados:

$$\ln^2 \sigma_g = \frac{1}{3} \left(2 \ln(M_3) - 3 \ln(N) \right) - \ln(M_2) \quad (a) \qquad D_g^3 = \frac{M_3}{N \exp\left[\frac{9}{2} \ln^2 \sigma_g\right]} \quad (b) \quad (6.11)$$

6.2.2 Produção de Novas Partículas por Nucleação

Como visto anteriormente, na componente aerossol do CMAQ, há dois mecanismos de produção de partículas. Ambos os métodos avaliam a taxa de aumento do tamanho das partículas, J (em número por unidade de volume por unidade de tempo) pelo processo de nucleação. Assume-se que as novas partículas possuem 3,5 nm de diâmetro. Usando os métodos, a taxa de produção de novas partículas em $[\mu\text{g m}^{-3}]$ é:

$$\frac{d \text{Mass}}{dt} = \frac{\pi}{6} \rho_{3.5} d_{3.5}^3 J \quad (6.12 a)$$

Com o número em $[\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$:

$$\frac{d \text{Num}}{dt} = J \quad (6.12 b)$$

E como um segundo momento, em $[m^2 m^{-3} s^{-1}]$:

$$\frac{d M_2}{dt} = d_{3.5}^2 J \quad (6.12 c)$$

Sendo $d_{3.5}$ é o diâmetro de 3,5 nm e ρ é a densidade da partícula. No CMAQ, as espécies em cada moda são depositadas separadamente utilizando a velocidade da deposição seca para o terceiro momento.

6.2.3 Processamento de Nuvens por Aerossóis

Nuvens são formadas quando a umidade relativa atinge determinado valor e quando partículas de aerossóis são ativadas.

O comportamento dos aerossóis nas nuvens pode ser assumido:

- O modo i ocorre da mesma maneira. As três propriedades integrais são conhecidas.
- O modo j, acumulação, forma núcleos de condensação. A massa e o número (J) podem ser perdidos através da precipitação.
- Os novos sulfatos produzidos pela produção aquosa são adicionados ao modo de acumulação.

A concentração de aerossol nas nuvens é representada por:

$$\frac{dy_{ck}}{dt} = \delta_{k3} (\alpha_k y_{ak} + P) - \beta \delta_{k0} y_{ck}, \quad k \neq 2 \quad (6.13)$$

Onde β é a taxa removida pela precipitação e P é a produção de novos sulfatos pela química aquosa.

Planos futuros incluem observações atmosféricas objetivando comparar com as rotinas utilizadas e a adição de novos métodos.

6.2.4 Composição Química dos Aerossóis

As espécies químicas que constituem o aerossol atmosférico no CMAQ estão listadas na tabela 6.2. As espécies de sulfato secundário são produzidas através reações químicas do radical hidroxila com o dióxido de enxofre para produzir ácido sulfúrico o qual pode condensar em partículas já existentes ou pode formar novas partículas por nucleação. Emissões de partículas primárias de sulfato são tratadas na componente química da fase gasosa, e isso contribui na mudança

total de sulfato pela componente química. Outras espécies inorgânicas como (amônia e ácido nítrico) são equilibrados com os aerossóis.

Tabela 6.2: Concentração das espécies de aerossóis.

Nome da Espécie	Descrição
A25I	Aerossol Antropogênico Inespecífico da Moda de Aitken
A25J	Aerossol Antropogênico Inespecífico da Moda de Acumulação
ACORS	Aerossol Antropogênico Inespecífico da Moda Grossa
AECI	Aerossol Carbono Elementar na Moda de Aitken
AECJ	Aerossol Carbono Elementar na Moda de Acumulação
ANH4I	Aerossol Amônio na Moda de Aitken
ANH4J	Aerossol Amônio na Moda de Acumulação
ANO3I	Aerossol Nitrato na Moda de Aitken
ANO3J	Aerossol Nitrato na Moda de Acumulação
AORGAI	Aerossol Orgânico Secundário Antropogênico na Moda de Aitken
AORGAJ	Aerossol Orgânico Secundário Antropogênico na Moda de Acumulação
AORGBI	Aerossol Orgânico Secundário Biogênico na Moda de Aitken
AORGBJ	Aerossol Orgânico Secundário Biogênico na Moda de Acumulação
AORGPAI	Aerossol Orgânico Primário Antropogênico na Moda de Aitken
AORGPAJ	Aerossol Orgânico Primário Antropogênico na Moda de Acumulação
ASO4I	Aerossol Sulfato modo Aitken
ASO4J	Aerossol Sulfato modo Acumulado
ASOIL	Aerossol Genérico Proveniente do Solo
NUMATKN	Número de Partículas na Moda de Aitken
NUMACC	Número de Partículas na Moda de Acumulação
NUMACOR	Número de Partículas na Moda Grossa
PM25	Material Particulado < 2,5µm
PMC	Material Particulado > 2,5µm < 10µm
PM10	Material Particulado < 10µm
ASEAS	Aerossol Marinho
AH2OJ	Fração de água na moda de acumulação
AH2OI	Fração de água na moda de aitken

O modelo assume que os compostos orgânicos não influenciam nem no conteúdo de água e nem na força iônica das partículas de aerossol, no entanto, esta suposição pode não ser válida para vários aerossóis atmosféricos. O CMAQ considera em equilíbrio somente o sistema entre as espécies de sulfato, nitrato, amônio e água. A relação de equilíbrio e as constantes associadas estão apresentadas na tabela 6.3, baseadas em Kim et al. (1993a).

Tabela 6.3: Relações de Equilíbrio e Constantes.

Relação de Equilíbrio	Constante	K(298,15)	a	b	Unidades
$\text{HSO}_4^-(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{[\text{HSO}_4^-]\gamma_{\text{HSO}_4^-}}$	1.015E-02	8.85	25.14	mol/kg
$\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(aq)$	$\frac{[\text{NH}_3(aq)]\gamma_{\text{NH}_3}}{P_{\text{NH}_3}}$	57.639	13.79	-5.39	mol/kg atm
$\text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(aq) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]\gamma_{\text{NH}_4^+}\gamma_{\text{OH}^-}}{[\text{NH}_3(aq)]\gamma_{\text{NH}_3}a_w}$	1.805E-05	-1.50	26.92	mol/kg
$\text{HNO}_3(g) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{NO}_3^-(aq)$	$\frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{NO}_3^-}}{P_{\text{HNO}_3}}$	2.511E06	29.17	16.83	mol ² /kg ² atm
$\text{NH}_4\text{NO}_3(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HNO}_3(g)$	$P_{\text{NH}_3}P_{\text{HNO}_3}$	5.746E-17 ^b	-74.38 ^b	6.12 ^b	atm ²
$\text{H}_2\text{O}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{OH}^-}}{a_w}$	1.010E-14	-22.52	26.92	mol ² /kg ²

^a Extraído de Kim et al. (1993a). As constantes a e b são usadas para ajustar a temperatura ambiente:

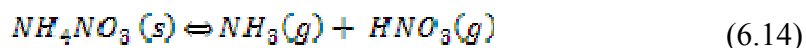
$K = K(T_0) \exp\left[\alpha\left(\frac{T_0}{T}-1\right) + b\left(1 + \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - \left(\frac{T_0}{T}\right)\right)\right]$, $T_0 = 298,15$ [K]. Estes valores são usados somente por Kim et al. (1993a, 1993b). Os valores usados pelo modelo CMAQ são de Mozurkewich (1993):

$K = K(T_0) \exp\left(118,87 - \frac{2+0,84}{T} - 6,025 \ln(T)\right)$, em nb². Estes rendem um valor para a constante de equilíbrio de 43,11nb² a uma temperatura de 298,15K. Fonte: Binkowski e Roselle (2003).

O conteúdo de água do aerossol sulfato depende fortemente da razão iônica do amônio e sulfato. Esta razão varia de zero para ácido sulfúrico e até dois para o sulfato de amônio, com valores intermediários de 1 para bisulfato de amônio e 1,5 para o letovicite [(NH₄)₃H(SO₄)₂].

Dois regimes são considerados para a razão iônica de amônio/sulfato. O regime de deficiência de amônia (no qual a razão iônica do total do amônio para o total de íon de sulfato é menor do que 2) leva a um sistema de aerossol ácido com pouquíssimas concentrações de íon de nitrato dissolvido o que depende fortemente da UR ambiente. O segundo regime é quando a razão amônio para sulfato excede o valor de 2, o sulfato é completamente neutralizado, e existe excesso de amônia. Se existir ácido nítrico no sistema, irá dissolver as partículas aquosas junto com o excesso de amônia e irá produzir bastante nitrato.

Para casos em que a UR é tão baixa que o conteúdo de água líquida do aerossol comprime para menos de 20% do total da massa do aerossol, e a razão iônica do sulfato de amônio é maior do que 2, logo aerossol de “nitrato de amônio seco” é calculado com a seguinte relação de equilíbrio:



7 DADOS E EXPERIMENTOS NUMÉRICOS

As simulações numéricas dos campos meteorológicos foram realizadas com o WRF (Weather Research and Forecasting), que é um modelo numérico atmosférico orientado para simulações em mesoescala. É de domínio público, sendo disponibilizado gratuitamente no endereço eletrônico: <http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/>

Neste estudo, as simulações são realizadas com o WRF-ARW, na versão 3.0.1. As características principais do WRF-ARW podem ser encontradas na Descrição Técnica do ARW disponibilizada em http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/docs/arw_v3.pdf. O WRF necessita de condições de fronteira laterais que representem o estado real da atmosfera ao longo do tempo de integração das equações dinâmicas. Foram utilizados dados de análise GFS (Global Forecast Systems Model). Os parâmetros temporais e espaciais utilizados na simulação meteorológica estão listados na tabela 7.1.

Tabela 7.1: Parâmetros Temporais e Espaciais utilizadas no WRF.

Parâmetros Temporais			
Data Inicial	11/0/2008 as 00 UTC		
Data Final	23/08/2008 as 18 UTC		
Duração	306 horas		
Parâmetros Espaciais			
Resolução das grades	27 km	9 km	3 km
Número de Colunas	34	52	109
Número de Linhas	34	52	76
Número de Camadas Verticais	21		
Centro da grade	-23,55°S; -46,49°W		
Opções Físicas e Dinâmicas - WRFv 3.0.1			
Microfísica	Thompson		
Radiação de Onda Longa	rrtm		
Radiação de Onda Curta	Dudhia		
Camada - Superfície	Pleim – Xu		
Superfície - Terra	Pleim – Xu		
Camada Limite	ACM2 (Pleim)		
Cumulus	Kain –Fritsh (novo ETA)		
Camadas do Solo	Modelo de Superfície de Pleim -Xu		
Difusão, Dissipação, Advecção	3ª ordem Runge-Kutta		
Turbulência e Mistura	Termo de Difusão de 2ª ordem		
Coeficiente Eddy	Esquema de 1ª ordem Smagorinsk		

a) Inventário de Emissão – SMOKE

As estratégias para resolver a deteriorada qualidade do ar na RMSP estão relacionadas com o controle da emissão veicular, a organização do espaço urbano, o uso de combustíveis mais limpos e a implantação de um transporte público de qualidade.

Dentre os inúmeros problemas ambientais sérios, e até causadores da morte de milhares de pessoas, está o caso do diesel utilizado atualmente no Brasil, com alto teor de enxofre e extremamente poluente. O combustível provoca doenças cardiovasculares, respiratórias e até mesmo o câncer. Este tipo de poluição mata três mil brasileiros por ano na cidade de São Paulo, além de afetar a saúde de milhares de outras pessoas, causando até doenças crônicas (O Estado de S.Paulo, 2008). O problema estava para ser pelo menos atenuado pela resolução 315 do Conama, órgão do Ministério do Meio Ambiente, que previa a colocação no mercado de um diesel com menor teor de enxofre a partir do final de janeiro de 2009. Porém, um acordo entre o governo, as montadoras de carros e a Petrobrás adiou o cumprimento para 2012. A resolução do Conama obrigava a venda do diesel com o máximo de 50 partículas por milhão de enxofre (50 ppm) em todo o país. O Brasil ainda estaria em um nível acima dos Estados Unidos e Europa (com um diesel de 10 ppm e com meta de chegar a zero em breve), mas em uma situação bem melhor que a atual. O nível de enxofre até janeiro de 2009 para o interior era de 2000 ppm, que a Petrobras foi obrigada a baixar para 1800 ppm. Nas regiões metropolitanas o nível é de 500 ppm (Ecodebate, 2009).

Com o intuito de compreender as consequências que a redução da emissão de enxofre para atmosfera acarretará na concentração do material particulado fino, foram realizadas sete simulações da qualidade do ar na RMSP, sendo a primeira considerada como caso base. Logo, foram simulados seis cenários futuros utilizando estratégias de controle de emissão listadas na tabela 7.2, as quais foram elaboradas com o objetivo de identificar a resposta da linearidade ou não linearidade do $PM_{2.5}$ a redução nas emissões dos gases precursores de aerossóis inorgânicos em uma atmosfera urbana como a da RMSP.

Tabela 7.2: Cenários utilizados para a elaboração do inventário de emissão e da avaliação da qualidade do ar na RMSP.

1) Cenário Atual - Caso Base;
2) Cenário Futuro I – reduzindo a emissão do SO ₂ em 50%;
3) Cenário Futuro II - zerando a emissão do SO ₂ ;
4) Cenário Futuro III – reduzindo a emissão dos gases SO ₂ , NO _x e NH ₃ em 50%;
5) Cenário Futuro IV – utilizando a emissão do caso base, porém zerando a especiação do PSO ₄ e PNO ₃ ;
6) Cenário Futuro V – utilizando a emissão do caso base, porém zerando a especiação do PSO ₄ ;
7) Cenário Futuro VI – Utilizando a emissão do caso base, porém zerando a especiação do PNO ₃ .

A necessidade de se estudar as conseqüências da redução dos precursores gasosos do MPF vem do fato dos processos serem não lineares e muitos trabalhos já publicados, como por exemplo, Lurmmann et al. (1997) realizando um estudo na Califórnia, mostraram que as reduções de emissão de alguns precursores podem afetar indiretamente outros componentes do PM_{2,5}. O controle do SO₂ pode acarretar num aumento na concentração de nitrato e estratégias de controle dos NO_x implicariam num aumento na concentração dos aerossóis orgânicos. NARSTO (2004) relatou que se ocorrer um aumento na concentração do NO₃ irá ocorrer uma diminuição da concentração do SO₂, que por sua vez faz com que a concentração de sulfato também diminua. Quando a concentração de SO₄ diminui, o aerossol sulfato de amônio também diminui, fazendo com que haja uma maior disponibilidade da NH₃ na fase gasosa. Este adicional de amônia pode reagir com o HNO₃ disponível para produzir o nitrato de amônio [NH₄NO₃], e com isso haverá uma diminuição pequena ou inexistente na concentração do material particulado. West et al. (1999), utilizando condições médias sazonais e assumindo um estado de equilíbrio termodinâmico, observaram que na costa leste dos EUA no período de inverno, as reduções nas concentrações de sulfato apresentaram uma não linearidade como resposta para a redução do PM_{2,5}, ocorrendo em 50% dos lugares analisados, e incomuns no verão, devido principalmente a influência da temperatura. Seus resultados mostraram que as reduções de [SO₄⁻²] pode ser mais de 50% menos efetiva na redução média anual do PM_{2,5} se o papel do HNO₃ for negligenciado. Reduções maiores do [SO₄⁻²] poderão causar um aumento do aerossol nitrato em várias regiões que possuem maior concentração do ácido nítrico.

Portanto, utilizou-se o modelo de emissão SMOKE para elaborar o inventário de emissão veicular atual variando temporalmente e espacialmente para a RMSP e seus arredores. Para o georeferenciamento da distribuição espacial de veículos utilizaram-se mapas de focos de luzes fornecidos pelo sensor OLS (Operational Linescan System) de satélites DMSP (Defense Meteorological Satellite Program). Este mapa de satélite foi utilizado por Martins et al. (2010) para estimar a densidade veicular. Os fatores de emissão utilizados neste trabalho derivaram dos experimentos em túneis descritos por Martins et al. (2006) os quais foram utilizados para emissões dos gases NO_x , SO_2 , CO e VOCs e para o material particulado. Para o gás amônia, foi utilizado fatores de emissão estimados por Fraser e Cass (1998). Dois perfis temporais de emissão foram utilizados, um para veículos pesados e outro para veículos leves. Estes perfis temporais foram estimados com base nos dados da CETESB. A especiação dos compostos orgânicos foi elaborada de acordo com os resultados encontrados por Martins et al. (2006) e o particionamento do material particulado foi elaborado por Sanchez-Ccoyllo et al. (2008). Para o presente estudo foi realizada metodologia de Ynoue et al. (2010), onde foi feita uma recalibração da densidade veicular assumindo que em uma média diurna, apenas 60% dos 9,2 milhões da frota de veículos está atualmente nas ruas. O número total de veículos foi estimado com sendo aproximadamente 5,5 milhões na RMSP no ano de 2008. Os valores de emissão de CO e NO_x obtidos por Ynoue et al. (2010) foram 5 e 17% maior que os estimados pela CETESB (2009). Para o material particulado as emissões foram 20% menores do que o inventário oficial da CETESB. Maiores discrepâncias foram encontradas para os VOCs (menos da metade da emissão do inventário oficial) e SO_2 (mais do que o dobro). No presente trabalho, foram feitas simulações partindo do inventário de Ynoue et al (2010) com sucessivas correções até atingir o inventário do caso base, apresentado na Tabela 7.3. O critério para as correções foi que o inventário pudesse representar em termos médios as concentrações observadas no período de estudo. Assim, na Tabela 7.3, encontram-se os fatores de multiplicação com relação ao inventário do trabalho mencionado acima.

A figura 7.1 ilustra o padrão da distribuição espacial e temporal da emissão utilizada na área de simulação extraída de Martins et al. (2008). A figura 7.2 representa exemplo de cenário de máxima taxa de emissão do CO, utilizando a metodologia de mapeamento de luzes, inserido no modelo SMOKE. Observa-se

nestas figuras que a área urbana da RMSP foi bem representada pela área de tráfego da região. A figura 7.3 (letras a, b, c, d) representam o perfil de emissão horária para os poluentes SO₂, VOC, NO_x, PM inventariados, onde pode-se observar a existência de dois perfis os quais foram relacionados a emissão de CO e NH₃ com dois picos diurnos e um outro perfil com apenas um pico para os poluentes SO₂, NO_x e PM.

Tabela 7.3: Inventário de Emissão e os fatores de multiplicação.

INVENTÁRIO DE EMISSÃO [ton / ano]						
Fator de Multiplicação	4	0,5	0,5	3	3	3
Tipo de Combustível	MP	NO _x	SO ₂	CO	VOC	NH ₃
Gasolina	68498,8	69541,9	1738,6	3911732,0	297291,7	15907,8
Álcool		14081,3		792073,7	113530,6	
Flex		623,8		23391,7	6081,9	
Diesel c	63667,9	231902,8	14757,5	1328170,6	139774,2	
Diesel EII	2798,1	10191,7	64,9	5837,0	4780,9	
Diesel EIII	2424,9	8832,8	56,2	5058,8	529,9	
GNV		3265,6		17416,4	9578,9	
Moto	49077,3	49824,7	1245,7	2802638,5	319500,8	

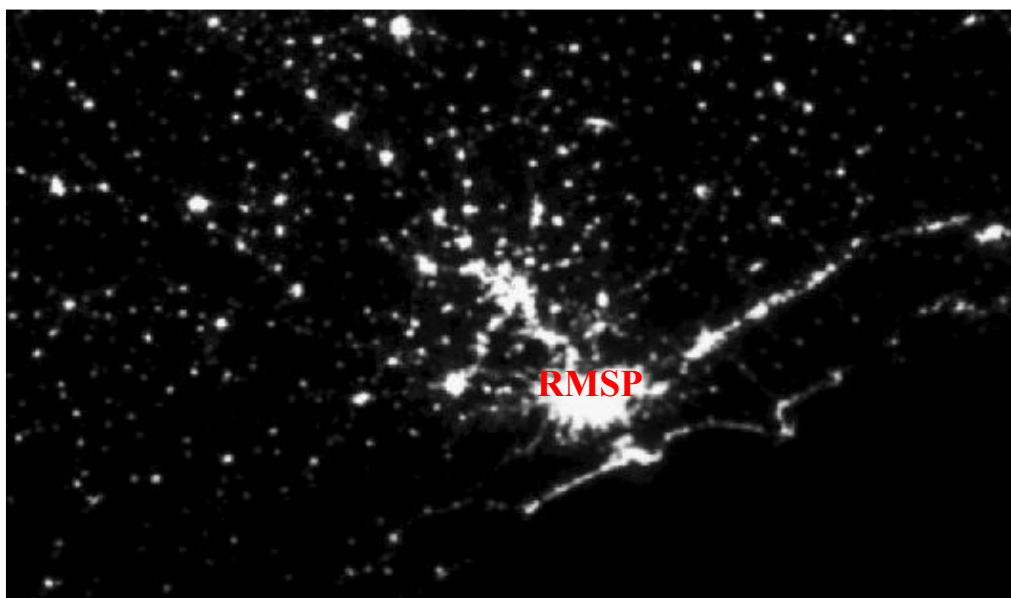


Figura 7.1: Padrão de distribuição espacial da emissão veicular na região de estudo. As manchas denotam a localização da emissão. Fonte: Martins (2008).

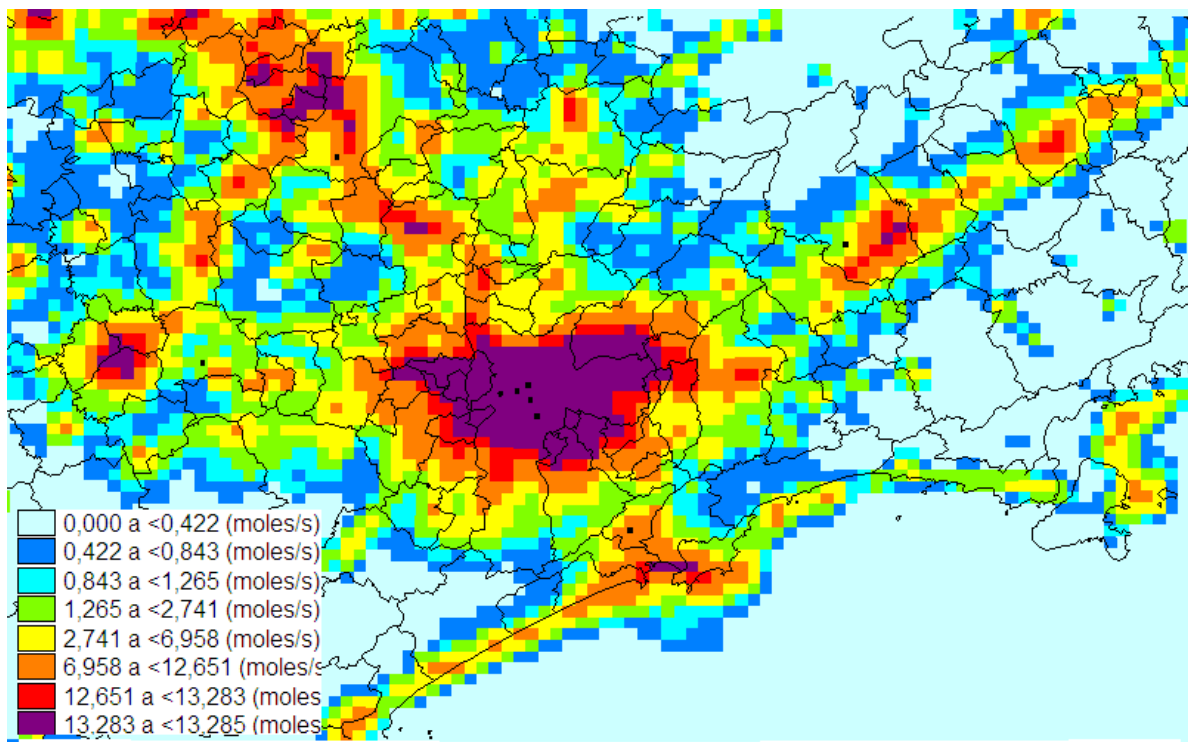


Figura 7.2: Cenário de máxima emissão de CO (moles/seg) na área modelada.

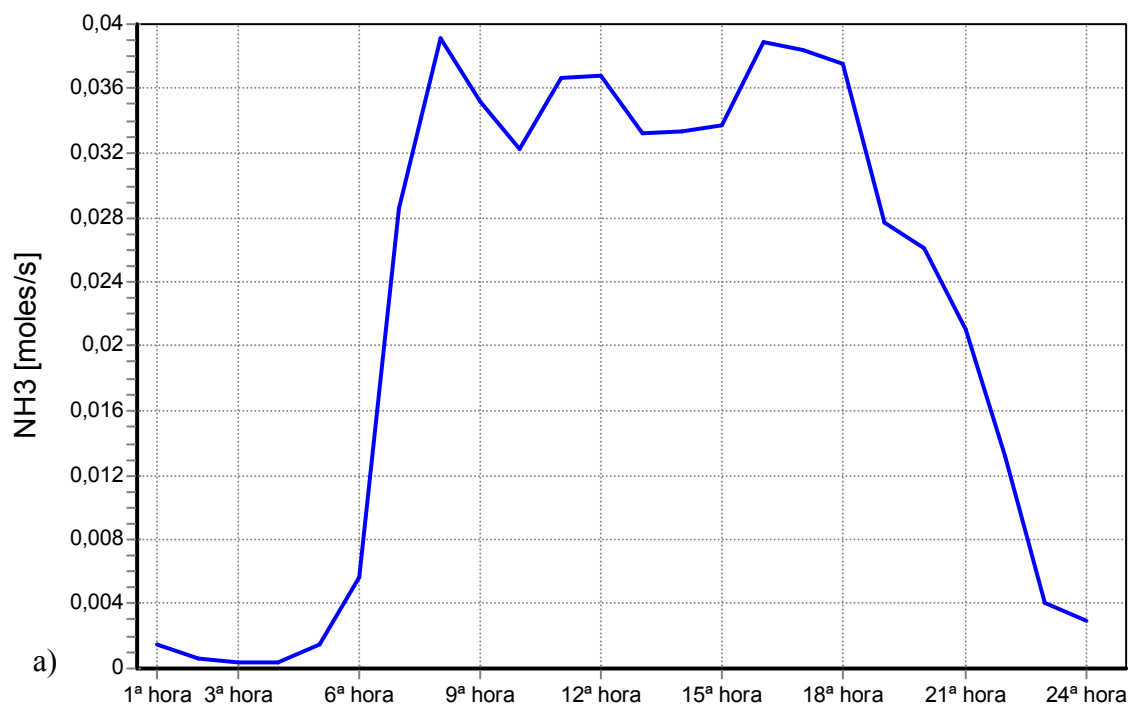


Figura 7.3: Perfis horários de emissão: a) NH₃ [moles/seg]; b) CO [moles/seg]; c) SO₂ [moles/seg]; d) NO_x [moles/seg]; e) PM₁₀ [gramas/seg].

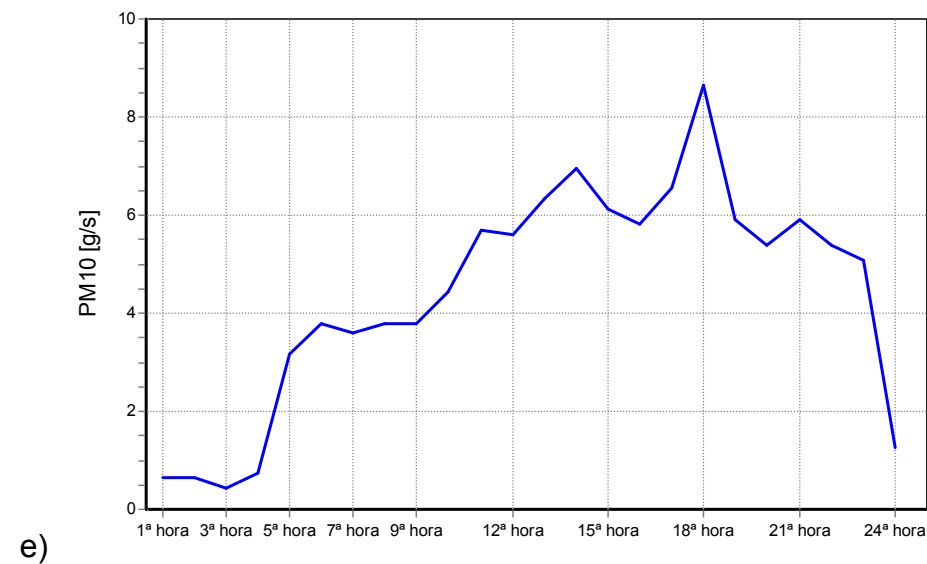
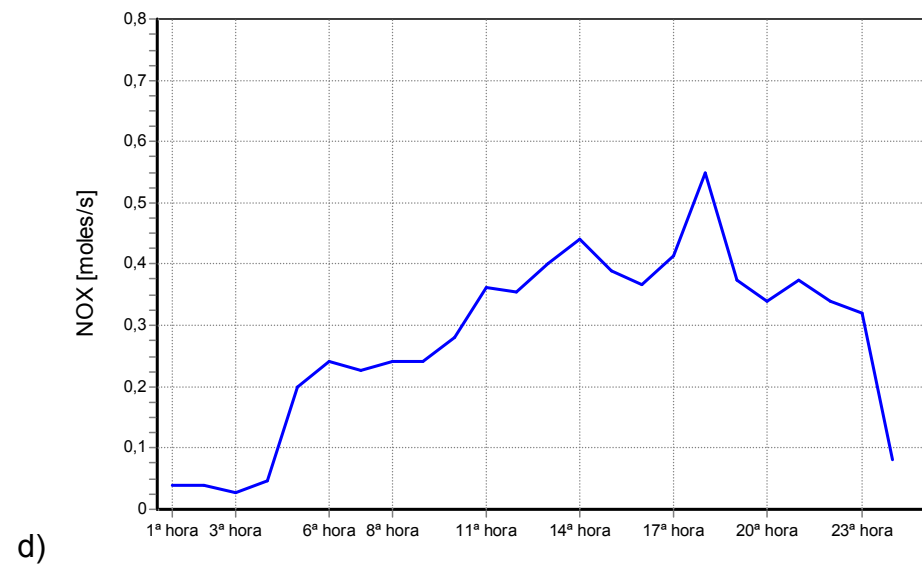
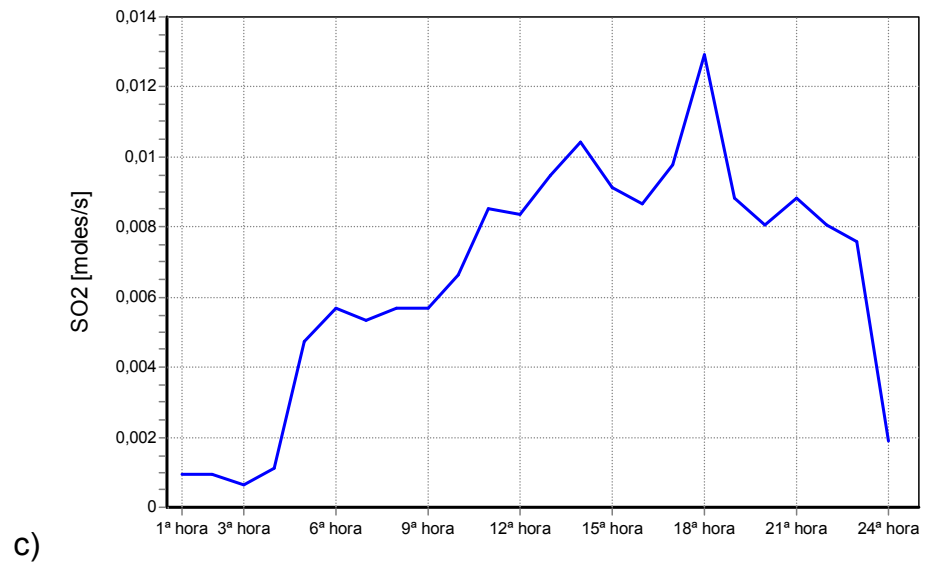
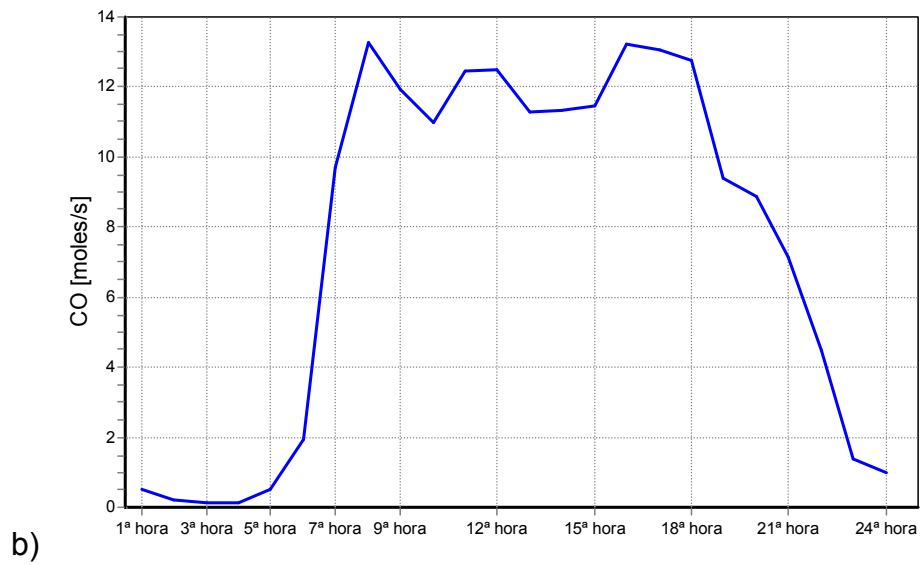


Figura 7.3: Perfis horários de emissão: a) NH₃ [moles/seg]; b) CO [moles/seg]; c) SO₂ [moles/seg]; d) NO_x [moles/seg]; e) PM₁₀ [gramas/seg].

b) Modelagem da Qualidade do Ar – CMAQ

O transporte e a transformação dos poluentes atmosféricos na RMSP foram simulados utilizando o modelo CMAQ versão 4.6, o qual recebeu dados de entrada do modelo meteorológico WRF versão 3.0.1, em conjunto com os dados de emissão atmosférica requeridos como *input* obtidos através do modelo SMOKE. As condições iniciais e de fronteira disponibilizadas como *default* do modelo foram modificadas com o objetivo de torná-las mais realistas para a modelagem dos cenários. As concentrações químicas iniciais e de fronteira (ICON e BCON módulos) foram baseadas em médias de medidas ambientais locais ou testes numéricos anteriores (tabela 7.4).

Tabela 7.4 - Concentrações iniciais e de Fronteira (ICON/BCON) utilizados para a inicialização da modelagem numérica de Qualidade do Ar.

ICON - BCON	Concentração (ppm)
SO ₂	0,001
NO ₂	0,005
NO	0,001
O ₃	0,03
H ₂ O ₂	0,0001
NH ₃	0,00001
ETH	0,0003
ETOH	0,0006
CO	0,2
OLE	0,0001
IOLE	0,0001
FORM	0,0001
PM * (µg.m ⁻³)	40

A seguir seguem as configurações utilizadas para a realização de todos os cenários simulados com o modelo CMAQ (tabela 7.5).

Tabela 7.5: Descrição dos Parâmetros Temporais, Espaciais, Opções Físicas e Dinâmicas adotadas na simulação do modelo CMAQ.

PARÂMETROS TEMPORAIS	
Data Inicial	11/0/2008 as 00 UTC
Data Final	23/08/2008 as 18 UTC
Duração	306 h
PARÂMETROS ESPACIAIS	
Resolução da grade	3 km
Número de Colunas	102
Número de Linhas	69
Número de Camadas Verticais	4
Centro da grade	-23,55°S; -46,49°W
OPÇÕES FÍSICAS E DINÂMICAS – CMAQV4.6	
Esquema Numérico	<i>CTM – Yamartino</i> Advecção com Conservação de Massa;
Mecanismo Fotoquímico	<i>JPROC</i> Perfil fornecido pelo modelo;
Módulo Químico na Fase Gasosa	<i>Ebi_cb05</i> Esquema Euler adaptado para o mecanismo químico Carbon Bond V;
Módulo Aerossol	<i>Aero4</i> Aerossol modal com extensão para emissões de sal marinho e propriedades termodinâmicas;
Módulo de Nuvens	<i>Cloud_ACM</i> Baseado no processador de nuvens do RADM, o qual utiliza o modelo convectivo assimétrico para calcular a mistura convectiva;
Mecanismo Químico	<i>Cb05_ae4_aq</i> CB-05 mecanismo da fase gasosa, Aero4 considerando espécies de sal marinho, química na fase aquosa/nuvem.

7.1 Avaliação da “Performance” da Modelagem Numérica

Modelos de transporte químico da atmosfera são avaliados através da comparação de suas previsões contra medidas ambientais. Uma série de métodos estatísticos pode ser utilizada para avaliar a concordância ou discordância do valor previsto com o observado. Embora análises estatísticas podem não revelar a causa da discrepância, ela pode oferecer percepções valiosas sobre a natureza do desemparelhamento (Seinfeld and Pandis, 1998).

A EPA recomenda a aplicação de técnicas estatísticas para avaliar a acurácia do modelo em prever as concentrações observadas. Esta sessão descreve medidas estatísticas recomendadas, as quais devem ser consideradas

como parte de uma avaliação da *performance* do modelo para ozônio e PM₁₀. Assumindo que existem N estações de medidas, onde PRED_{x,t} e OBS_{x,t} são respectivamente as concentrações das espécies previstas e observadas para a estação x durante o intervalo de tempo t. Testes que apresentam serem o mais úteis em determinar a acurácia da simulação:

RAZÃO: Calcula a razão entre o valor previsto pelo modelo e o valor observado, o que indica a tendência do modelo em subestimar ou superestimar os valores previstos. Um valor maior do que 1 indica que o modelo superestimou as observações e uma razão abaixo de 1 indica que o modelo foi subestimado.

$$RATIO = \frac{1}{N} \sum_{I=1}^N \frac{Pred_{x,t}^I}{Obs_{x,t}^I}$$

BIAS: Esta técnica estatística calcula a diferença média entre o valor modelado e o observado sobre todos os pares nos quais os valores observados foram acima de zero. O Bias previsto é definido como aqueles valores positivos que indicam que o previsto excedeu o observado. Enquanto um *bias* negativo indica que os valores das observações foram subestimados pelo modelo. Esta estimativa é usada para obter informações sobre o *bias* absoluto ou não normalizado na simulação do modelo.

$$BIAS = \frac{1}{N} \sum_{I=1}^N (Pred_{x,t}^I - Obs_{x,t}^I)$$

MÉDIA DO BIAS NORMALIZADO (MNB): esta técnica estatística calcula a média residual do modelo / observado, pareado no tempo, normalizado pela observação sobre todo o intervalo de tempo. Um valor zero indica que os valores preditos acima e os preditos abaixo do valor observado se cancelam. A equação utilizada para esta análise estatística é apresentada abaixo:

$$MNB = \frac{1}{N} \sum_{I=1}^N \left(\frac{(Pred_{x,t}^I - Obs_{x,t}^I)}{Obs_{x,t}^I} \right) * 100\%$$

BIAS MÉDIO NORMALIZADO (NMB): esta técnica é usada para calcular a média da diferença entre o modelo e o observado sobre a soma de todos os valores

observados. O bias médio normalizado é um ótimo indicador da performance do modelo porque evita o sobre aumento do intervalo dos valores observados.

$$NMB = \frac{\sum_{i=1}^N (Pred_{x,t}^i - Obs_{x,t}^i)}{\sum_{i=1}^N Obs_{x,t}^i} * 100$$

BIAS FRACIONAL MÉDIO (FBIAS): O bias normalizado pode se tornar muito grande quando um limite mínimo de concentração não é utilizado. O bias fracional é utilizado neste caso como uma técnica substitutiva. O bias fracionário é um indicador útil porque tem a vantagem de distribuir igualmente o peso das estimativas positiva e negativa. A única grande desvantagem é que a concentração predita é achada no numerador e denominador.

$$FBIAS = \frac{2}{N} \sum_1^N \left(\frac{(Pred_{x,t}^i - Obs_{x,t}^i)}{(Pred_{x,t}^i + Obs_{x,t}^i)} \right) * 100\%$$

ERRO MÉDIO: Esta técnica calcula a média do valor absoluto da diferença entre o modelo e o observado para todo o conjunto de dados, no qual os valores observados são maiores que zero. É similar ao bias médio exceto pela diferença em que o erro médio é sempre positivo.

$$ERR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Pred_{x,t}^i - Obs_{x,t}^i|$$

MÉDIA DO ERRO NORMALIZADO (MNE): é obtido calculando-se média da diferença absoluta entre o simulado e o observado, normalizado pela observação sobre todo o intervalo de tempo. Um valor zero indica que os valores preditos alcançam os valores observados em todo o intervalo de tempo. A equação utilizada para esta análise estatística é apresentada abaixo:

$$MNE = \frac{1}{N} \sum_1^N \left(\frac{|Pred_{x,t}^i - Obs_{x,t}^i|}{Obs_{x,t}^i} \right) * 100\%$$

ERRO MÉDIO NORMALIZADO (NME): esta técnica é usada para normalizar o erro médio relativo às observações. Esta estatística calcula a média da diferença entre o modelo e o observado sobre a soma de todos os valores observados. O

erro médio normalizado é um ótimo indicador da performance do modelo porque evita o sobre aumento do intervalo dos valores observados.

$$NME = \frac{\sum_{i=1}^N |Pred_{x,t}^i - Obs_{x,t}^i|}{\sum_{i=1}^N Obs_{x,t}^i} * 100$$

ERRO FRACIONAL MÉDIO (FERROR): o erro normalizado pode se tornar muito grande quando um limite mínimo não é utilizado. Neste caso, utiliza-se o erro fracional médio para substituir o MNE. O FERROR é similar ao bias fracional exceto pelo valor absoluto da diferença (numerador) que é sempre positivo.

$$FERROR = \frac{2}{N} \sum_1^N \left(\frac{|Pred_{x,t}^i - Obs_{x,t}^i|}{(Pred_{x,t}^i + Obs_{x,t}^i)} \right) * 100\%$$

COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (r): O coeficiente de correlação nos dá a medida da intensidade da relação linear entre duas variáveis (equação xx), onde **X** é a variável prognosticada e **Y** a variável observada. O sinal deste coeficiente será positivo se **X** tender a crescer com o aumento de **Y** e negativo se **X** tender a decrescer com o aumento de **Y**. Quanto mais próximo de 1 melhor é sua correlação.

$$r = \frac{\text{covariância entre } x \text{ e } y}{(\text{Desvio Padrão de } x)(\text{Desvio Padrão de } y)}$$

Modelos fotoquímicos de escala urbana geralmente produzem, por exemplo, MNB, e MNE em intervalos de aproximadamente de 5 a 15%, 30 a 35%, respectivamente (Seinfeld e Pandis, 1998).

Para aprimorar o teste de acurácia dos resultados numéricos meteorológicos, utilizaram-se técnicas estatísticas complementares a estas recomendadas pela EPA (2007), seguindo a metodologia aplicada por Martins (2008), descrita abaixo:

ERRO MÉDIO QUADRÁTICO (MSE): expressa a acurácia das simulações, visto que se trata da média quadrática das diferenças entre os pares de simulação e

observação. Valores elevados de MSE indicam alto nível de discrepância entre simulações e observações.

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (ERR)^2$$

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

$$RMSE = \sqrt{MSE}$$

Ainda segundo Martins (2008), duas condições que representam a habilidade de uma simulação em representar satisfatoriamente as condições observadas, demonstrada quando as seguintes condições são satisfeitas (Pielke, 2002):

- I) Quando o desvio padrão dos dados simulados for igual ou próximo do desvio padrão dos dados observados;
- II) Quando o RMSE for menor do que o Desvio Padrão observado.

8 TRATAMENTO DOS DADOS COLETADOS NO EXPERIMENTO REALIZADO EM 2008

Neste capítulo serão apresentadas as concentrações do material particulado inalável (PM_{10}) obtidas através da análise dos filtros coletados no Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo (ICB-USP) durante o período de 12 a 22 de agosto de 2008, na região oeste da cidade de São Paulo. Serão também apresentados os dados meteorológicos medidos na estação Climatológica do IAG/Água Funda, assim como dados de gases medidos na estação do IPEN que também esteve em operação durante o experimento.

8.1 Caracterização Meteorológica de Agosto de 2008

Segundo o Relatório Operação Inverno 2008 fornecido pela CETESB (2008), as condições meteorológicas foram determinantes para que o inverno de 2008 (maio a setembro) fosse avaliado como o pior inverno dos últimos 10 anos, devido à baixa frequência de sistemas frontais na RMSP, o que ocasionou na ausência de chuvas, a alta porcentagem de calmarias (velocidade do vento inferior a 0,5 m/s), baixa umidade relativa do ar e um total de 199 casos de inversões térmicas na RMSP (INMET, 2008).

Para caracterização atmosférica da RMSP foram utilizados os dados medidos na estação Climatológica do IAG no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (Água Funda), localizada na parte sudeste da cidade. As variáveis meteorológicas utilizadas para esta análise foram a temperatura do ar ($^{\circ}C$), umidade relativa (%), precipitação (mm), velocidade e direção predominante diária do vento (m/s). Também são apresentadas imagens de satélite, no canal Infravermelho (GOES-12) fornecidas pelo Laboratório Master (IAG/USP), para os dias com ocorrência de precipitação. Como o experimento foi realizado no mês de agosto, apresenta-se a seguir uma breve discussão das condições meteorológicas na região para o período de 12 a 22 de agosto de 2008.

A figura 8.1 mostra o comportamento da temperatura do ar, precipitação, umidade relativa, juntamente com a tabela 8.1 que apresenta a velocidade e direção predominante do vento para todo o período analisado. Durante o mês de agosto ocorreu uma longa seqüência de dias (de 15 a 21) com baixa umidade relativa, ausência de precipitação e altas temperaturas, condições desfavoráveis à dispersão da poluição do ar, favorecendo a formação de oxidantes fotoquímicos (NO_x e O₃), principalmente após às 12h de cada dia, horário do dia em que, geralmente, a umidade apresenta os valores mais baixos.

A temperatura do ar durante este período variou entre aproximadamente 10 e 30°C, as máximas foram atingidas no período diurno, sendo que no dia 18 de agosto ocorreu uma amplitude térmica de 10°C. Apesar de ter chovido durante dois períodos durante o experimento, esta chuva não foi eficiente no processo de remoção dos poluentes, como será visto mais adiante. O primeiro sistema frontal que modificou as condições atmosféricas locais chegou na região entre os dias 13 e 14 de agosto (figura 8.2). Neste período verificou-se uma queda de temperatura, principalmente com relação as máximas, um aumento de umidade relativa do ar e a ocorrência de 2,7 mm de precipitação. Outro indicador da chegada da frente fria foi a mudança da direção predominante do vento que estava predominantemente de Norte e no dia 13 passou a ser Sul-Sudeste (SSE). Contudo, a velocidade do vento continuou fraca, com uma velocidade média de apenas 1,61 m/s. Com a passagem do segundo sistema frontal na RMSP ocorreu um total de precipitação de 3,2 mm durante os dias 22 e 23 de agosto (figura 8.2). Entre esses dois períodos de ocorrência de chuva a atmosfera esteve estável. Através dos dados coletados pelas radiossondas lançadas no Aeroporto Campo de Marte, observou-se 40 casos de inversão térmica na RMSP (Tabela 8.2), esta situação contribuiu para uma piora na qualidade do ar da região, fazendo com que os poluentes em suspensão ficassem mais próximos à superfície, ou seja, sem condições de atingirem camadas superiores.

A ocorrência de precipitação, além de ser um indicador de que a atmosfera está instável, ou seja, com movimentos atmosféricos que favorecem a dispersão de poluentes, promove a remoção dos mesmos, visto que uma parcela significativa desses poluentes é incorporada à água da chuva, como por exemplo, a oxidação do SO₂ para a formação do sulfato. Em 2008, o total de chuva ficou ligeiramente abaixo da média da normal climatológica. O inverno de 2008 pode ser

caracterizado como muito seco, com uma seqüência de 39 dias sem precipitação, situação esta que mais contribuiu para a maior ocorrência de dias desfavoráveis, principalmente no mês de julho (CETESB, 2008). Em 2008 a porcentagem de calmaria durante o inverno foi superior à média dos últimos 10 anos, sendo que nos meses de julho e agosto foram observados períodos de vários dias com porcentagem de calmaria acima de 25% (INMET, 2008).

Considerando estas análises verifica-se que o mês de agosto de 2008 se manteve desfavorável à dispersão de poluentes durante boa parte do período analisado, em função da baixa precipitação e estiagem prolongada, ocasionando períodos de grande estabilidade atmosférica.

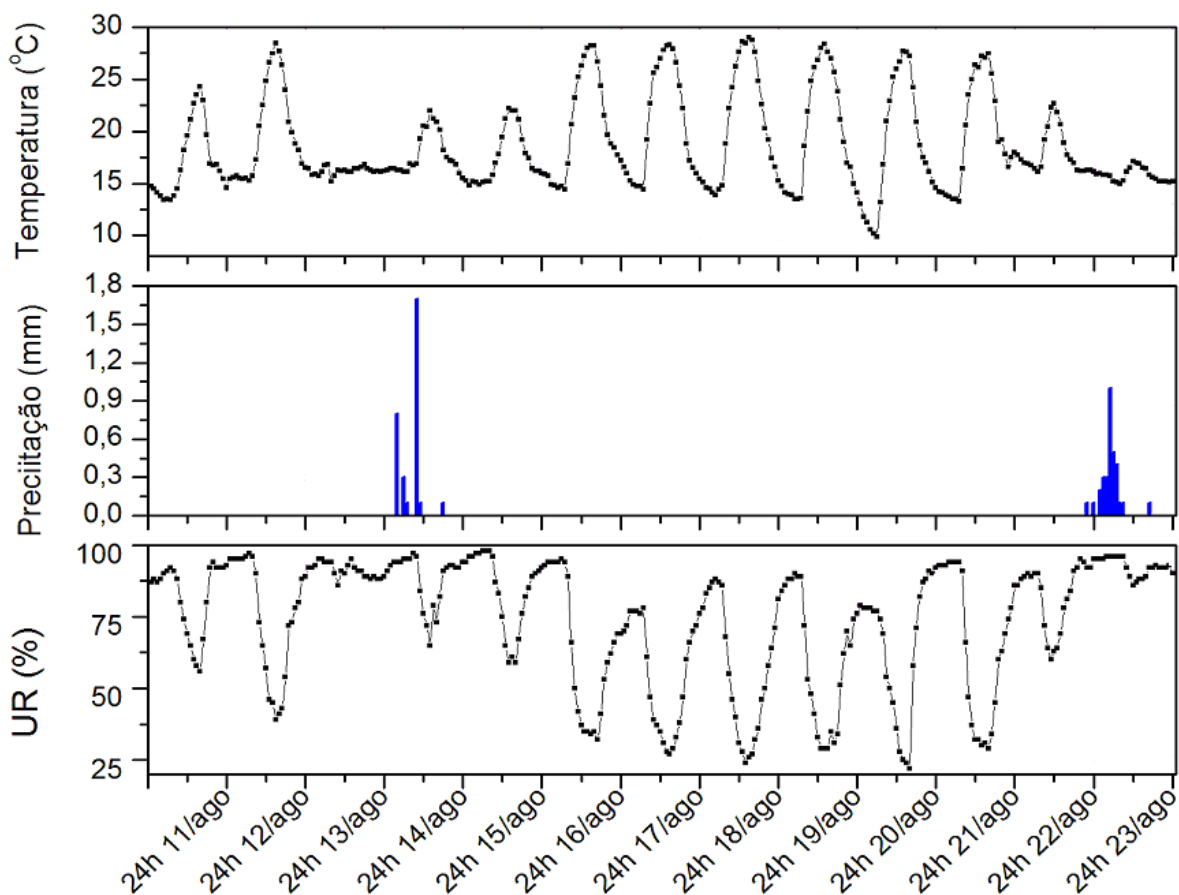


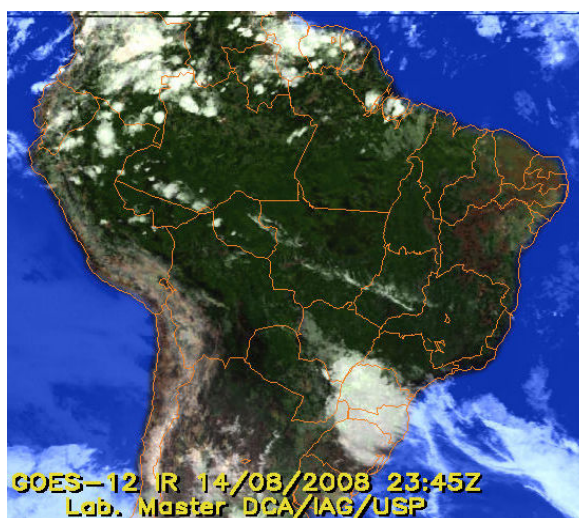
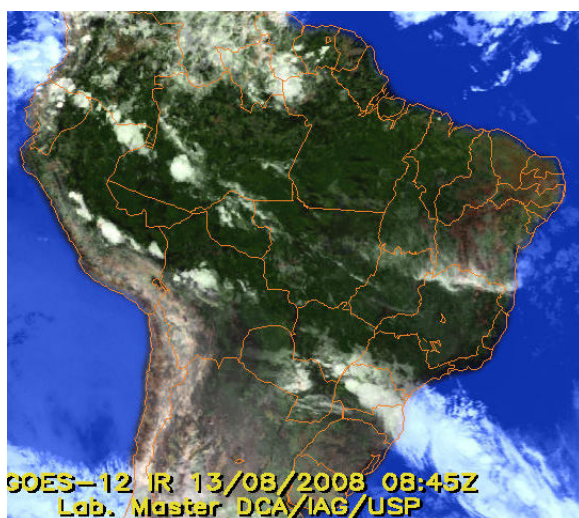
Figura 8.1: Evolução temporal das variáveis meteorológicas medidas na estação Climatológica do IAG/Água funda: temperatura (C), precipitação (mm), UR(%).

Tabela 8.1: Velocidade (m/s) e Direção Média do Vento – Estação IAG/Água Funda

	Direção	Velocidade
11/08	NE	2,36
12/08	N	1,94
13/08	SSE	1,61
14/08	E	1,30
15/08	NW	1,22
16/08	N	1,58
17/08	NW	1,80
18/08	NW	1,05
19/08	E	1,16
20/08	SE	0,92
21/08	SE	
22/08	SSE	1,61
23/08	ESE	1,94

Tabela 8.2: Frequência de inversões térmicas, por faixa, em agosto de 2008 no Aeroporto de Marte - São Paulo.

Agosto de 2008					
Altura (m)	0 - 200	201 - 400	401 - 600	> 601	Total
Frequência	6	8	5	21	40



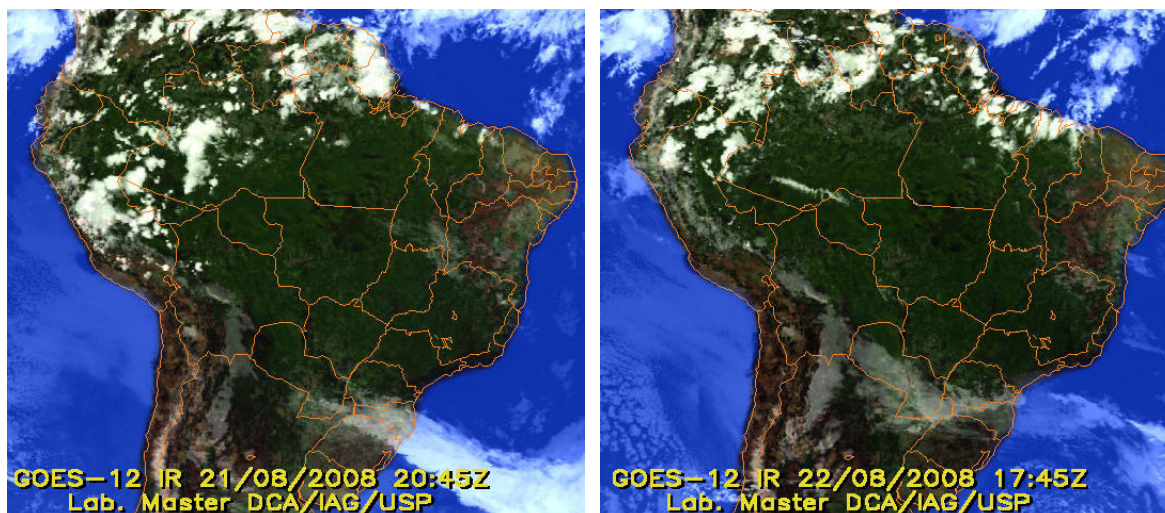


Figura 8.2: Evolução temporal dos sistemas frontais atuantes na RMSP no período do experimento: Imagens do satélite GOES-12, no canal Infravermelho, para o dia 13/08 às 08:45Z, 14/08 às 23:45Z, 21/08 às 20:45Z e para o dia 22/08 às 17:45Z (imagens cedidas pelo laboratório MASTER-IAG).

8.2 Análise do material particulado (MOUDI) e concentrações elementares (EDX)

Durante grande parte do mês de agosto a atmosfera esteve estável devido à baixa frequência de sistemas frontais atuantes na RMSP. Logo, as condições de ventos fracos, umidade relativa baixa e a alta frequência de inversões térmicas dificultaram a dispersão dos poluentes durante o período analisado em agosto, o que possivelmente contribuiu para que não ocorresse uma grande variação nas concentrações do material particulado.

A figura 8.3 apresenta a evolução temporal do material particulado grosso (MPG) e fino (MPF) durante o período em análise. Verifica-se que as concentrações do MPF foram durante todos os dias maiores do que a do MPG, o que confirma a significativa presença da fonte veicular na região. É importante observar que os maiores picos de concentração do MPF foram encontrados para o período noturno, já o MPG não obteve uma significativa variação durante os períodos diurno e noturno. O dia 18 de agosto foi o dia em que houve o pico de máxima concentração para o MPF ($85\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e MPG ($29\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) durante o período noturno. O MPF está inserido na categoria de $\text{PM}_{2.5}$ visto que foi adotado como MPF a soma dos estágios do Impactador em Cascata com $D_{50\%} < 1,8\mu\text{m}$. Por não haver padrões de qualidade do ar na legislação brasileira para o $\text{PM}_{2.5}$, para efeito comparativo, adotou-se neste trabalho os padrões da EPA/EUA e os valores da

OMS como referência. O padrão americano estabelece que a média anual de 3 anos consecutivos de medição não deve ultrapassar $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e o valor guia da OMS $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como média anual. A OMS e a EPA estabeleceram ainda valores denominados temporários, menos restritivos, que podem ser adotados como metas a serem alcançadas - e um padrão para 24h seria de $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Com base nessas informações, observa-se que em praticamente todos os dias ultrapassou-se o padrão de qualidade do ar em 24h na fração fina do aerossol da RMSP.

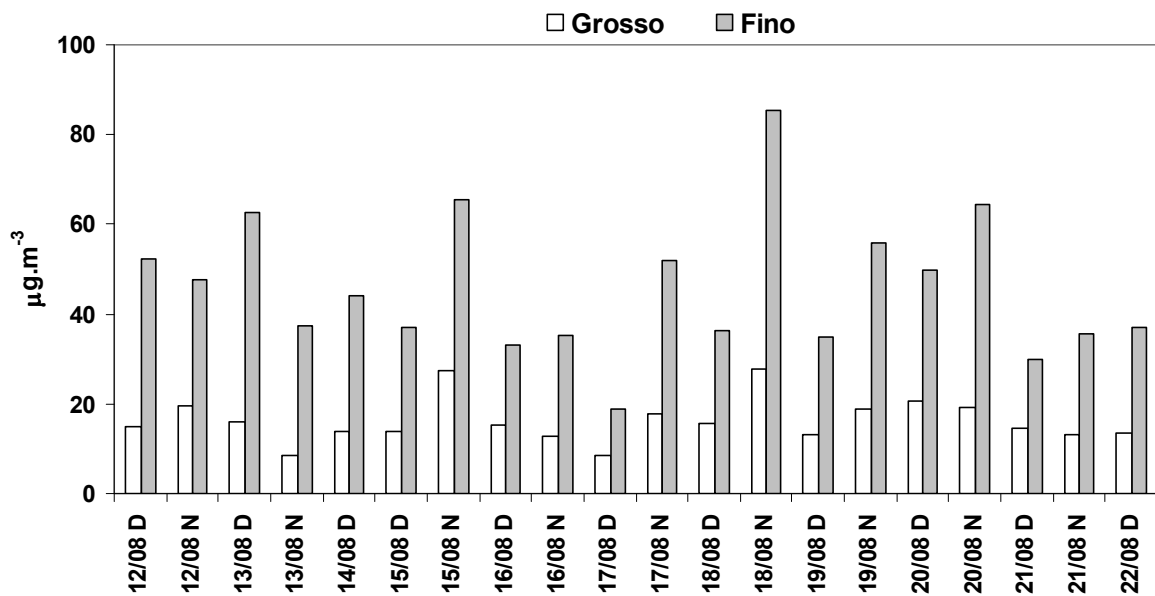


Figura 8.3: Evolução Temporal do MP fino e grosso durante o experimento utilizando o MOUDI.

Tabela 8.3: Classificação adotada para Material Particulado Grosso e Fino. MPG (1A, 2A, 3A) e MPF (4A, 5A, 6A, 7A, 9A, 10A, A, B, C)

Estágios	I	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	A	B	C
Diâmetro (µm)	18	10	5,6	3,2	1,8	1	0,56	0,32	0,18	0,1	0,056	0,032	0,018	0,01

A figura 8.4 apresenta as concentrações médias referentes a cada diâmetro de corte do MOUDI durante o período analisado para o material particulado e black carbon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Observa-se que em média o aerossol atmosférico está mais presente na moda fina de acumulação, com diâmetro de corte $0,32 \mu\text{m}$ (estágio 7A), já com relação ao Black Carbon verifica-se que em média as partículas correspondem ao diâmetro $0,05 \mu\text{m}$, o que confirma resultados anteriores onde as maiores concentrações de BC foram encontradas no estágio de after filter ($d_p < 0,05 \mu\text{m}$).

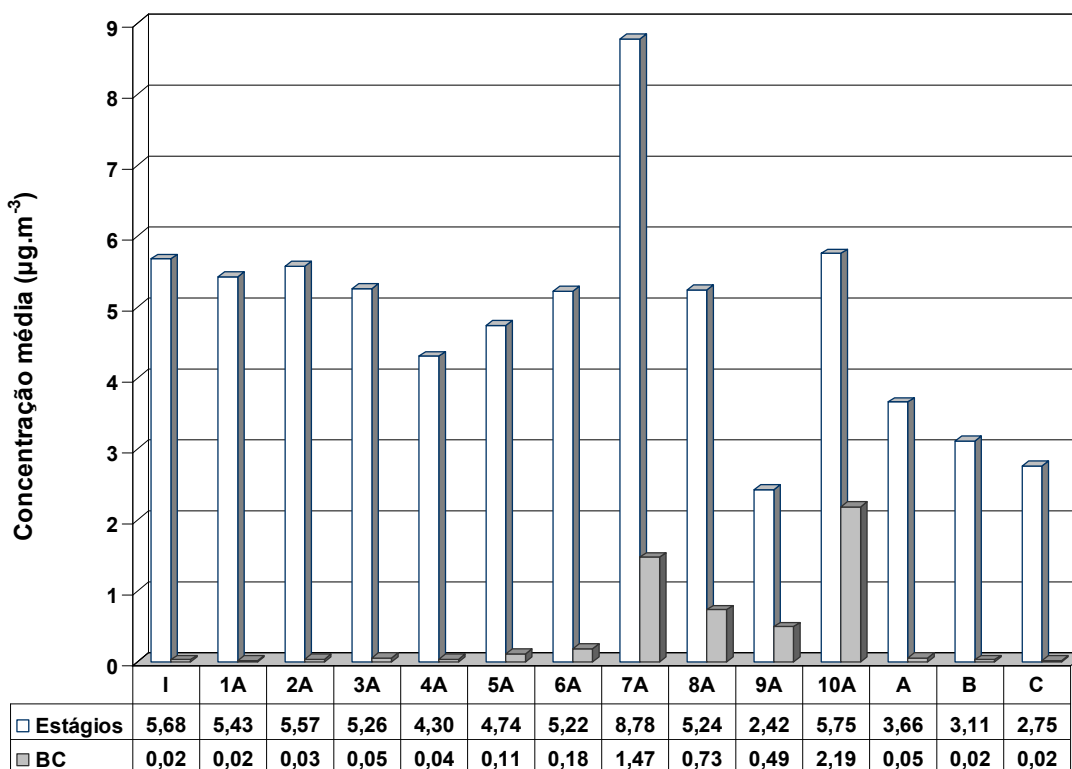


Figura 8.4: Concentrações médias de MP e BC durante o período do experimento para os diferentes estágios do MOUDI

A tabela 8.4 apresenta as concentrações médias e seus respectivos desvios padrões para os elementos químicos identificados através da técnica de EDX (Energy Dispersive X-Ray Detector, EDX ou EDS) o qual é um instrumento essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais.

Portanto, utilizando o EDX foi possível detectar nas amostras coletadas os seguintes elementos químicos Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rh, Pb.

A maior contribuição em termos de massa foi dos elementos derivados da fonte ressuspensão de poeira do solo (Al, Si, Ca, Ti, Fe), de origem primária, estando presentes em sua maioria dentro da moda grossa com relação a distribuição de tamanho dos aerossóis. Também houve a contribuição dos elementos de origem industrial (P, S, V), origem de veículos leves (S, Cl, Ni, Cu e BC) e veículos pesados (Cu, Zn, Br, Pb, BC).

As figuras 8.5 e 8.6 apresentam o balanço de massa calculado para o período do experimento de 2008, para os períodos diurno e noturno. Para o balanço de massa o material insolúvel do solo e os elementos associados com os

processos de combustão foram estimados considerando que as espécies inorgânicas principais estariam presentes na forma oxidada, e depois somando esses compostos: Al_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , K_2O , TiO , VO , MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , Cu_2O , ZnO , Se , Br , Sr , Zr , Pb , calculados pela FRX baseados nas expressões: $\text{Al}^*1.88$, $\text{Si}^*2.14$, $\text{K}^*1.2$, $\text{Ca}^*2.9$, $\text{Ti}^*1.33$, $\text{V}^*1.31$, $\text{Mn}^*1.58$, $\text{Fe}^*1.43$, $\text{Ni}^*1.27$, $\text{Cu}^*1.13$ e $\text{Zn}^*1,25$; e ainda pelos compostos solúveis – amônio, sulfato, nitrato e NaCl da análise de cromatografia. A estimativa de água do aerossol foi calculada utilizando o modelo de equilíbrio termodinâmico ISORROPIA, os metais foram estimados através das concentrações extraídas pela FRX e considerando-se que estavam na forma oxidada, os íons através da cromatografia e o BC através da refletância. O que sobrou foi considerado como carbono orgânico. Estas figuras fornecem informações importantes sobre a distribuição de tamanho do aerossol na atmosfera da RMSP. Durante o período diurno verifica-se que o Carbono Orgânico (OC) possui a maior participação na massa do material particulado fino coletado na RMSP, podendo atingir cerca de 80% da massa nos menores estágios do Nano-Moudi. Durante o período noturno a participação dos íons, metais e conteúdo de água aumentam com relação ao período diurno, fazendo com que a porcentagem do OC seja menor.

Dentre a fração de massa dos íons extraídos da cromatografia gasosa, a maior participação em massa é caracterizada pelos aerossóis finos de sulfato, seguido de amônio e nitrato (figura 8.7). Este resultado já era esperado visto que a massa molar do sulfato é maior do que a do amônio e nitrato.

Tabela 8.4: Concentrações elementares médias (em ng/m³) e seus respectivos desvios padrões para cada estágio do MOUDI.

Elementos	5A		6A		7A		8A		9A		10A		A		B		C	
	M	DP	M	DP	M	DP	M	DP	M	DP	M	DP	M	DP	M	DP	M	DP
Na	69,16	77,41	28,20	31,76	52,20	37,42	36,78	30,22					68,57	39,74	45,72	44,55	81,89	53,37
Mg													21,05	9,63	18,12	8,63	23,46	13,59
Al	53,60	37,82	36,21	14,85	28,37	15,01	21,33	11,06	17,63	13,18	16,76	14,64	9,46	6,84	9,08	6,51	10,93	6,70
Si	101,95	60,47	63,48		58,37	42,27	37,46	62,56	32,60	49,49	31,23	36,08	25,84	46,02	13,72	18,93	23,19	30,88
P	7,01	9,55	5,88	9,42	5,71	5,23	1,56	1,32	0,62	0,40	1,74	1,56	1,08	1,47	0,83	0,82	1,45	0,82
S	233,05	297,20	267,47	325,48	329,80	186,10	109,64	64,33	28,29	17,78	82,82	53,37	23,09	6,84	13,56	4,67	11,22	2,52
Cl	19,21	17,92	7,03	7,87	8,67	12,68	1,93	2,05	0,72	0,51	1,36	1,04	8,14	2,11	11,50	3,06	11,80	2,84
K	43,72	37,27	68,52	59,02	197,37	115,24	70,64	37,56	17,57	13,37	39,24	28,30	7,11	5,49	1,53	1,55	0,91	1,03
Ca	41,91	26,97	12,81	8,19	8,47	4,56	1,46	1,22	3,37	7,17	1,17	1,59	71,50	153,36	1,61	0,90	1,61	1,26
Ti	7,02	6,23	2,33	1,78	1,13	0,79	0,25	0,14	1,32	2,79			3,20	9,62	0,25	0,14	0,42	0,37
V	0,62	0,64	0,52	0,73	1,11	1,70	0,86	1,12	0,35	0,21	0,46	0,50	0,28	0,19	0,16	0,13	0,28	0,18
Cr	0,44	0,44	0,63	0,73	1,08	1,05	0,54	0,66	0,24	0,10	0,38	0,42	0,40	0,26	0,31	0,18	0,44	0,29
Mn	3,48	2,24	4,59	7,65	5,30	4,60	1,88	1,03	1,05	0,50	1,09	0,54	0,86	0,38	0,95	0,36	0,87	0,43
Fe	107,77	93,98	48,80	33,51	56,00	39,09	20,16	16,05	5,34	2,99	9,17	8,62	6,46	2,25	4,57	1,68	4,33	1,19
Ni	0,37	0,32	0,69	0,92	0,86	0,97	0,50	0,44	0,26	0,32	0,24	0,17	0,65	0,46	0,77	0,23	0,54	0,41
Cu	9,35	8,91	10,25	6,97	11,04	7,04	6,04	2,76	5,57	3,88	6,27	3,02	7,53	2,52	7,97	3,38	8,25	4,01
Zn	51,32	42,73	22,40	16,58	25,50	16,67	10,37	4,86	6,23	4,11	9,26	3,99	4,43	3,37	3,55	2,67	3,73	2,76
Br	0,70	0,30	1,28	0,72	2,99	2,93	1,34	0,94	0,38	0,29	1,22	1,07	2,18	0,63	2,12	0,43	2,00	0,76
Rh													7,17	1,94	7,76	1,84	7,53	1,45
Pb	4,75	4,77	3,86	3,52	8,05	6,21	2,94	2,46	0,96	0,83	2,80	2,60	1,50	0,67	1,46	0,83	1,66	0,88

Legenda: M = Média; DP = Desvio Padrão.

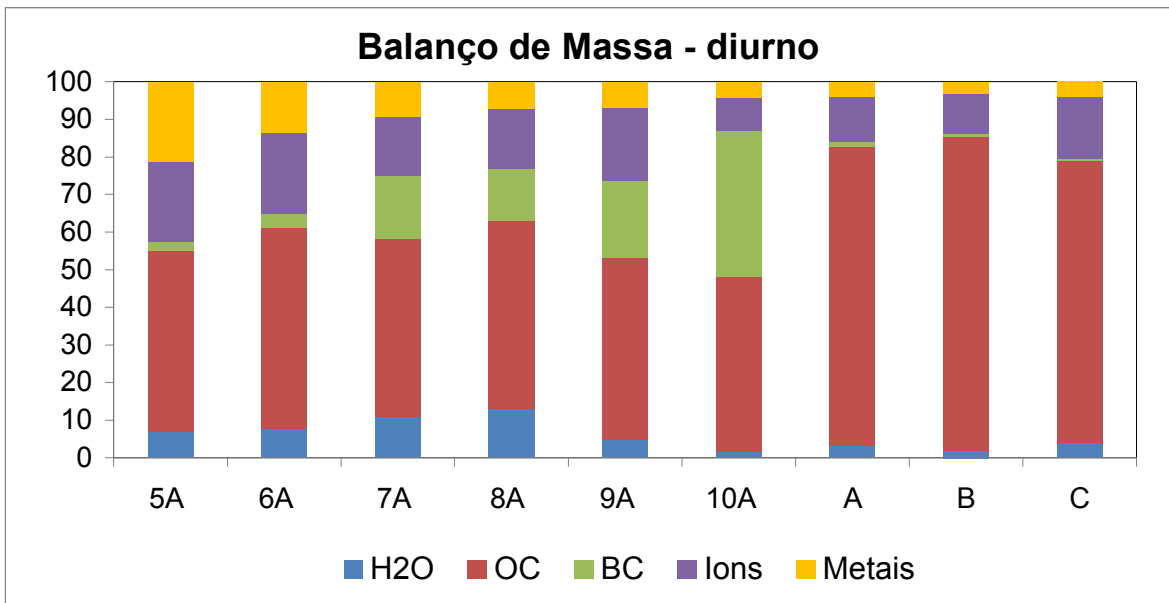


Figura 8.5: Balanco de Massa obtido para o experimento de 2008 durante o período diurno.

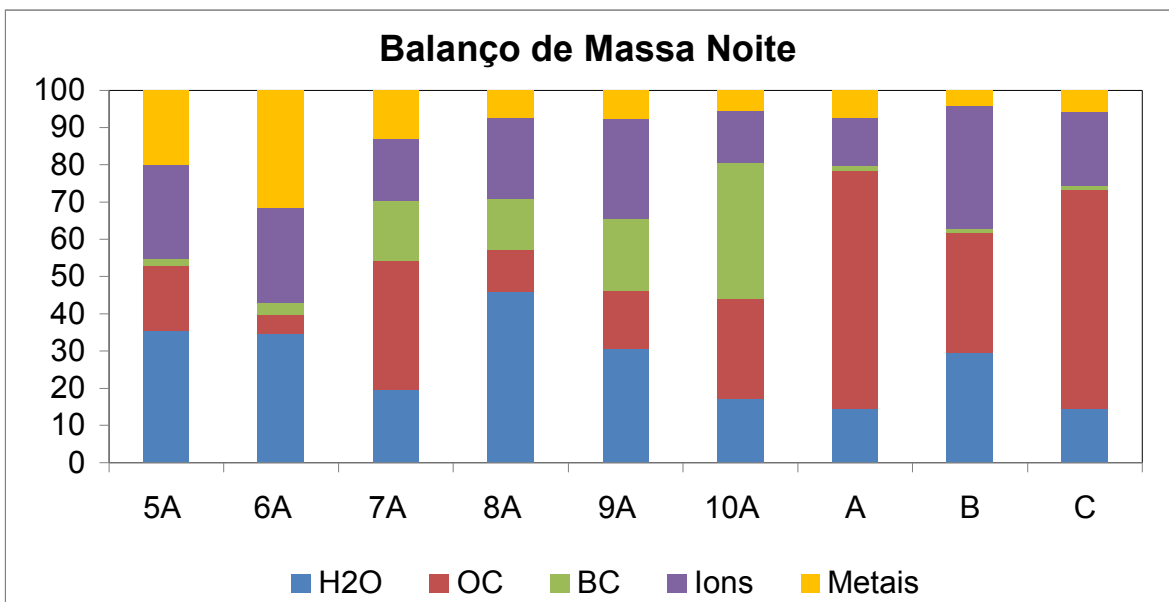


Figura 8.6: Balanco de Massa obtido para o experimento de 2008 durante o período noturno.

Experimento 2008 ICB/USP

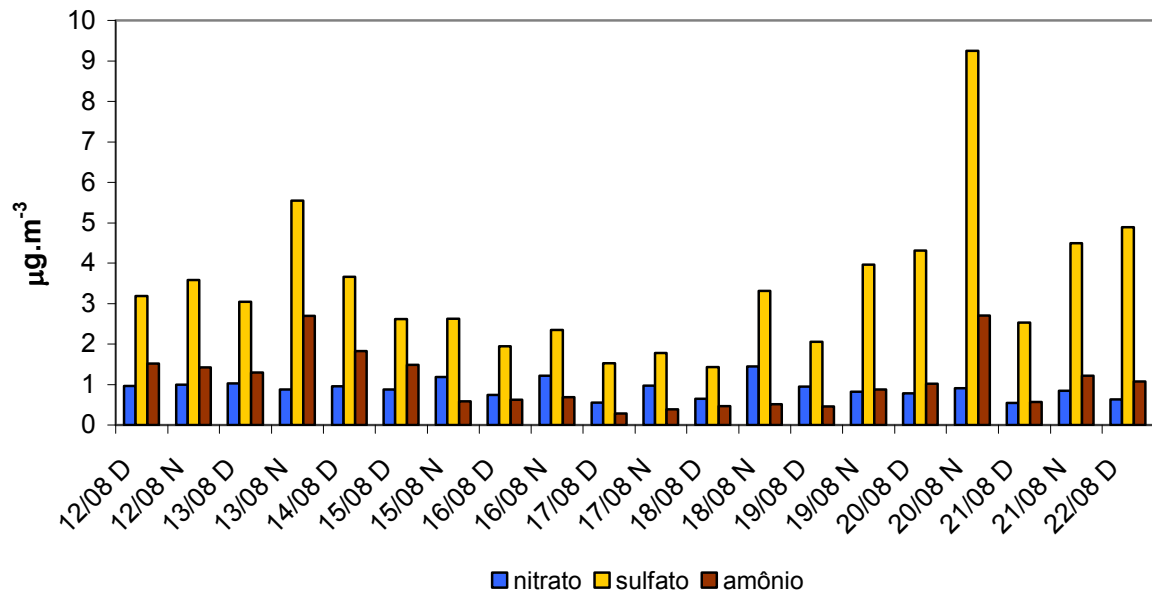


Figura 8.7 – Concentração dos aerossóis inorgânicos (sulfato, amônio, nitrato) extraídos através da cromatografia das amostras de PM_{2.5} medidos no experimento de 2008 (ICB/USP).

9 RESULTADOS NUMÉRICOS

As condições meteorológicas de uma determinada região são fundamentais para a melhoria da qualidade do ar. Mesmo mantidas as emissões, a quantidade de poluentes em suspensão na atmosfera pode mudar em função das condições atmosféricas que determinam uma maior ou menor diluição dos poluentes. Logo, para a utilização de modelos de qualidade do ar com objetivo de representar a formação e transporte dos poluentes presentes na atmosfera, torna-se imprescindível uma boa representação do comportamento atmosférico de uma determinada região através dos modelos meteorológicos.

Campos meteorológicos foram simulados utilizando o modelo Weather Research and Forecasting Model (WRFV3.1), para um período de dez dias, onde sua configuração foi definida na projeção Lambert Conformal, utilizando três domínios aninhados com grade de 27km de resolução (918 x 918 km), 9 km de resolução (468 x 468 km) e um domínio de maior resolução com 3 km ocupando uma área de 327 x 228 km. Apenas a grade de resolução de 3 km foi utilizada no modelo CMAQ. A simulação com o CMAQ cobriu uma importante área, que sofre influência da RMSP e também que atua como agente poluidor, as cidades de Campinas, Sorocaba, São José dos Campos e Cubatão. Todas as simulações começaram um dia antes e terminaram um dia após o experimento, ou seja, começaram as 21 GMT do dia 10 de agosto e terminaram as 18 GMT do dia 23 de agosto de 2008, totalizando 306 horas de simulação.

9.1 Validação do Modelo Meteorológico

Para caracterização atmosférica da RMSP e verificação da acurácia do modelo foram utilizados os dados medidos na estação meteorológica de Pinheiros pertencente à CETESB por estar localizada mais próximo do local do experimento. As variáveis meteorológicas utilizadas para esta análise são a temperatura do ar (°C), umidade

relativa (%), precipitação (mm), velocidade e direção predominante diária do vento (m/s).

As comparações são efetuadas com dados modelados pelo WRF extraídos das respectivas células da grade modelada onde está localizada a estação meteorológica envolvida nesta comparação. Como a grade da modelagem meteorológica é tridimensional, a camada mais próxima ao solo, que no caso em questão vai de 0 a 59 metros, é utilizada para a comparação com os valores efetivamente medidos pela estação meteorológica, cujos sensores são instalados a cerca de 1 metro acima do nível do solo (temperatura, pressão, chuva, radiação solar, etc.) e a 10 metros de altura (direção e velocidade do vento).

Nas comparações de dados medidos e modelados, é necessário observar ainda que os dados medidos representam uma condição pontual da leitura de determinada variável no espaço (eixos x, y e z), enquanto que os dados modelados representam uma condição média para o volume que a célula modelada ocupa, que no caso deste trabalho tem dimensões aproximadas de 3 x 3 x 0,059 km na camada mais próxima ao solo. Desta forma, as comparações não devem ser feitas de forma absoluta, mas de forma relativa considerando as nuances que cada informação representa. Para as variáveis que apresentam características de forte variação espacial, a exemplo da velocidade e direção do vento, as comparações rigorosas são ainda menos aplicáveis, sendo recomendada a análise comportamental e de tendência.

A figura 9.1 apresenta a temperatura do ar modelada frente aos dados monitorados na estação Pinheiros - CETESB. Observa-se uma boa aderência dos resultados modelados pelo WRF com os valores medidos o que denota uma resposta satisfatória do modelo. No período de 13 a 15 de agosto ocorreu a passagem de um sistema frontal desintensificado, fazendo com que ocorresse o aumento da umidade relativa do ar (%) e, conseqüentemente, um decréscimo na temperatura do ar. Esta situação não foi bem reproduzida pelo modelo, provavelmente devido à pequena intensidade desta perturbação na região. Nos demais dias o modelo representou bem a amplitude térmica, inclusive para os dias 22 e 23 de agosto, que ocorreu outra atuação de um sistema frontal fazendo com que as temperaturas decrescessem para aproximadamente 20°C. A tabela 9.1 apresenta as avaliações estatísticas para a

qualidade das simulações numéricas de temperatura e umidade relativa do ar. Para esta validação foram utilizados dados das estações Pinheiros (CETESB) e IAG (Água Funda). Verifica-se um bom coeficiente de correlação para as duas estações utilizadas, as razões média calculadas foram bem próximas a 1, o que seria um valor ideal, significando que o previsto obteve igual valor que o medido. Contudo, observa-se que na maioria das propriedades estatísticas aplicadas as duas estações apresentaram valores semelhantes com relação à modelagem de cada uma das células avaliadas.

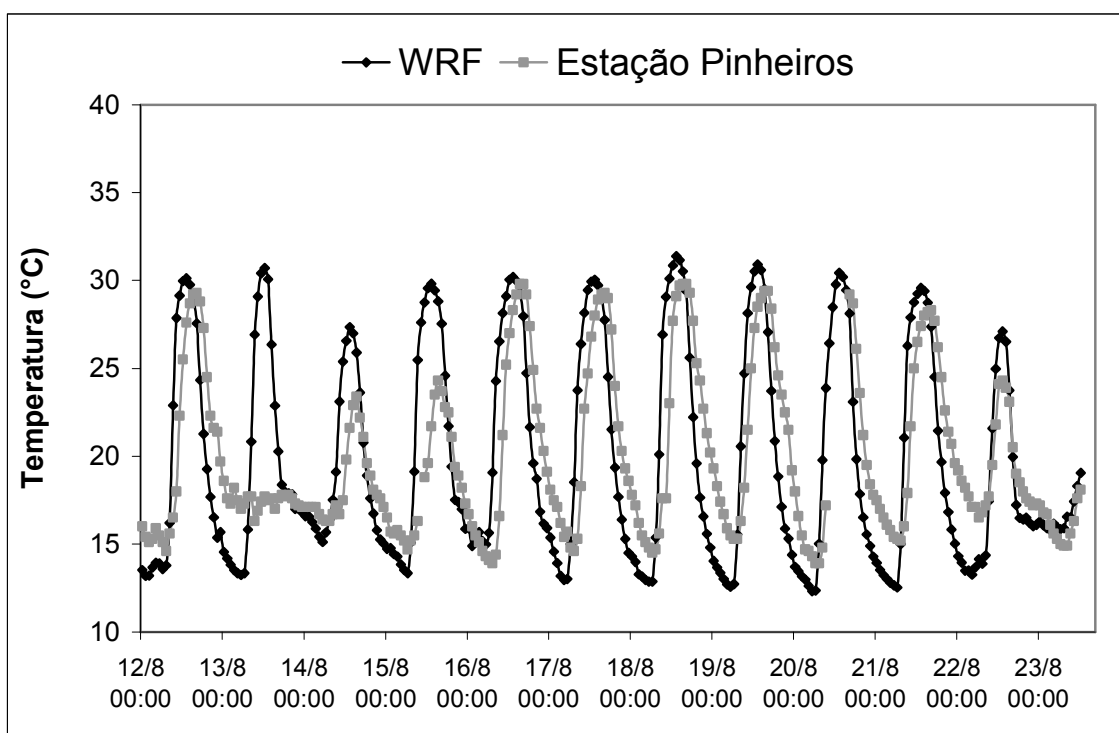


Figura 9.1: Evolução temporal da Temperatura do Ar (°C) Medida na estação de Pinheiros operada pela CETESB e Modelada pelo WRF.

Tabela 9.1: Avaliações estatísticas da qualidade das simulações meteorológicas.

Índices Estatísticos	T[°C] - Pinheiros	T [°C] - IAG	UR [%] - Pinheiros	UR [%] - IAG
Nº de Observações	301	224	301	224
Média CMAQ [°C] e [%]	20,18	21,60	65,10	59,47
Média Observada [°C] e [%]	19,77	20,33	63,07	67,90
Razão Media (Prev/Obs)	1,01	1,06	1,07	0,88
BIAS [°C] e [%]	0,86	1,27	3,49	-8,43
Bias Fracional (%)	3,92	5,22	5,57	-16,59
Bias Médio Normalizado	4,47	6,23	5,67	-12,42
Erro [°C] e [%]	3,85	2,45	16,45	13,82

Erro Fracional (%)	20,35	11,37	32,15	25,36
Erro Médio Normalizado (%)	19,91	12,05	26,70	20,35
Coefficiente de Correlação	0,71	0,83	0,67	0,76
MSE	37,11	10,38	403,07	351,38
RMSE	6,09	3,22	20,08	18,75
Desvio Padrão Prev	6,06	5,29	26,67	25,48
Desvio Padrão Obs	4,65	4,32	19,97	22,95

A figura 9.2 apresenta a variação da umidade relativa do ar (%) medida na estação e simulada pelo WRF durante o período do experimento. O modelo se mostrou uma ferramenta eficaz para reproduzir as condições atmosféricas locais, captando as variações de umidade durante o período modelado. Verifica-se que de 12 a 15 de agosto a umidade se manteve alta, próximo dos 100%. Após a passagem do sistema frontal a umidade relativa voltou a decrescer, seguida de dias mais secos, com mínima de até 20%, acarretando no máximo de concentração dos poluentes nos dias 18 e 19 de agosto de 2008.

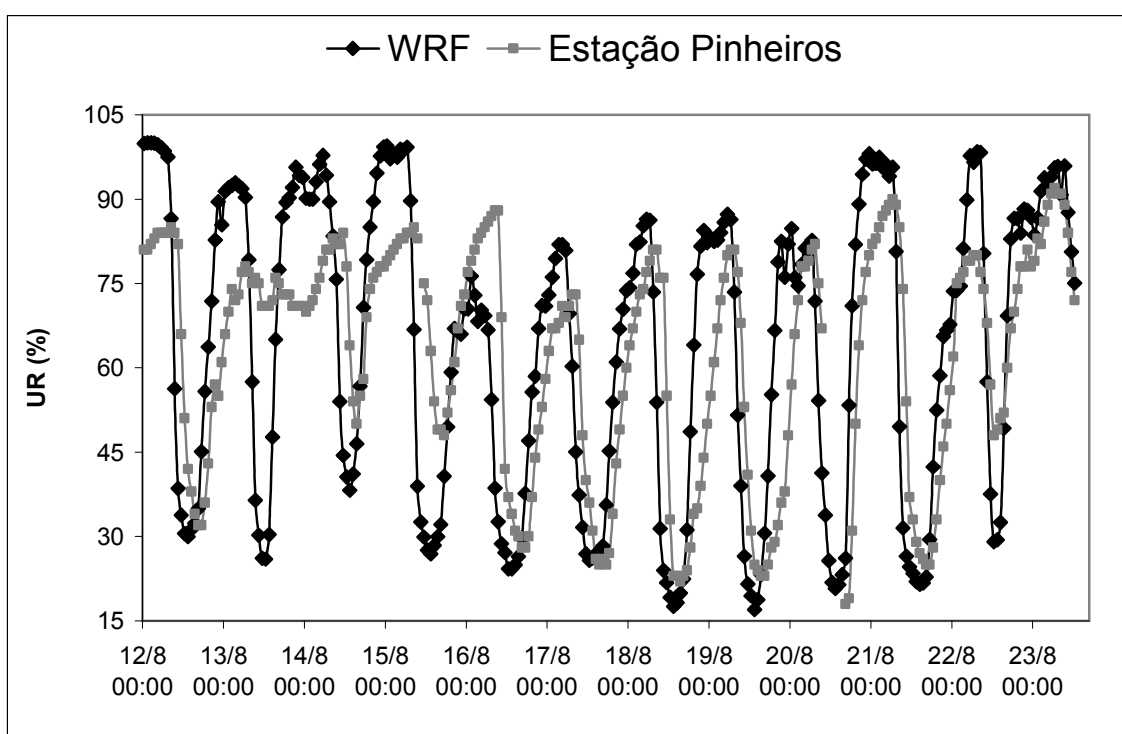


Figura 9.2: Evolução temporal da Umidade Relativa do Ar (%) Medida na estação de Pinheiros operada pela CETESB e Modelada pelo WRF.

Durante o experimento ocorreu um longo período de calmaria, fazendo com que a velocidade média do vento medida fosse muito baixa, e muitas vezes próxima de zero (Figura 9.3). Nesses casos, quando a velocidade do vento está abaixo de 0,5 m/s o instrumento de medição não consegue medir a direção e velocidade com precisão. Nestes casos, classifica-se como calmaria (velocidade do vento abaixo de 0,5 m/s) e sem a ocorrência de uma direção predominante. Portanto, como já seria esperado, o modelo WRF não conseguiu reproduzir bem a evolução horária da velocidade do vento. Sabe-se através da literatura que os modelos numéricos de uma forma geral não possuem sensibilidade suficiente para simular velocidade do vento muito baixa. Nos dias em que as velocidades foram acima de 4 m/s o modelo mostrou-se uma ferramenta satisfatória nesta região.

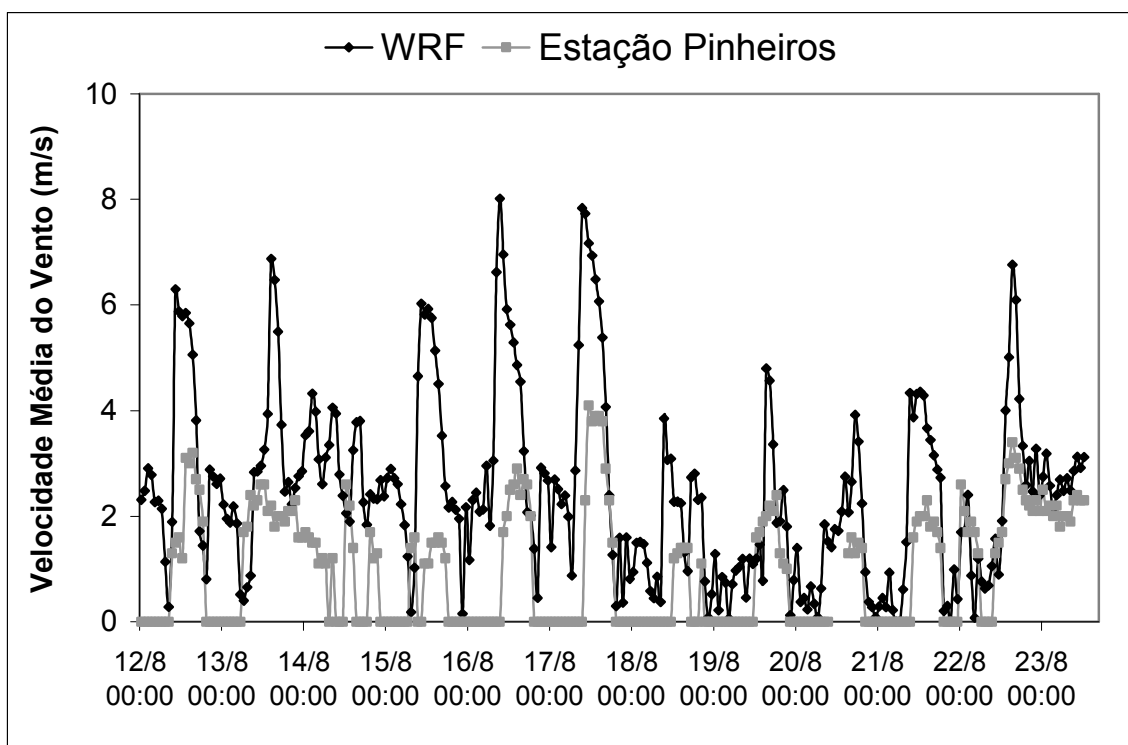
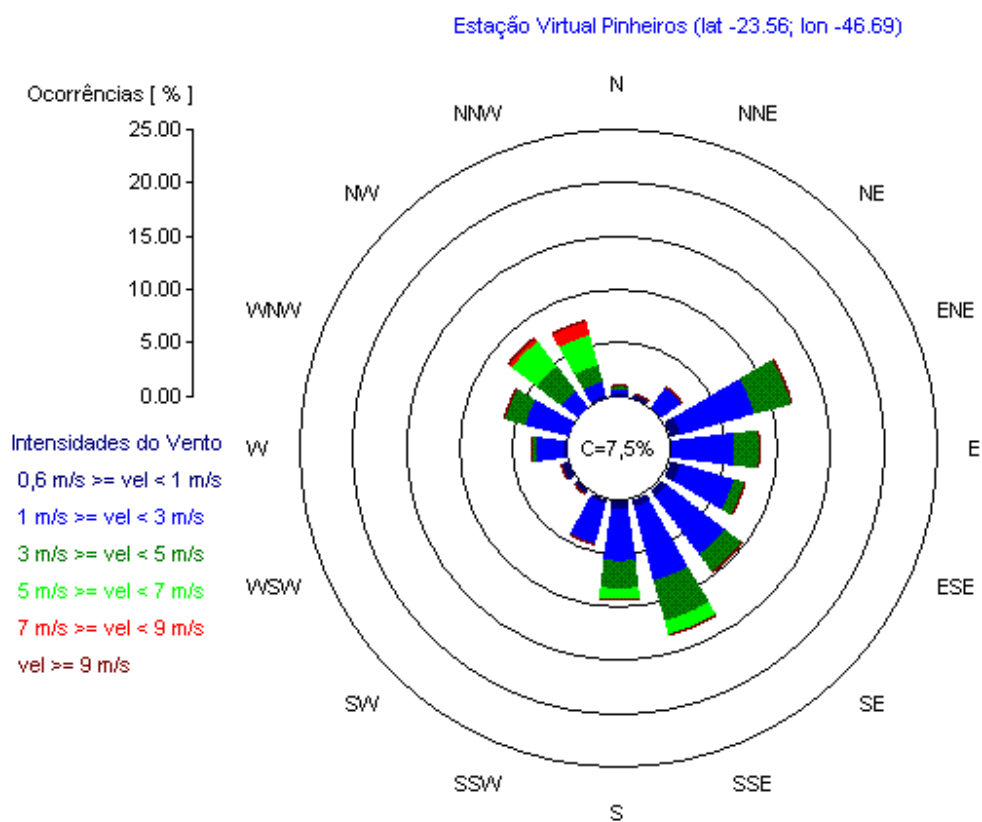


Figura 9.3: Evolução temporal da Velocidade do Vento (m/s) Medida na estação de Pinheiros operada pela CETESB e Modelada pelo WRF.

Com relação à direção média do vento, o modelo reproduziu bem as direções predominantes medidas na estação Pinheiros - CETESB (Figura 9.4). Portanto,

observam-se três componentes principais na direção do vento, que seriam a nordeste (NE), a sul (S) variando também para leste (SSE e ESSE) e a NW. Todas essas direções foram bem representadas pelo modelo, mostrando uma maior ocorrência de vento de SSE durante os dez dias do experimento. A componente noroeste (NW) e norte noroeste (NNW) representam a brisa terrestre que atua na RMSF, assim como as componentes E, ESE e SE a brisa marítima. A atuação dos dois sistemas frontais durante o período do experimento é caracterizada pela intensificação do vento predominante de sul-sudeste (SSE) verificado nos dias 13 e 22 de agosto.



a)

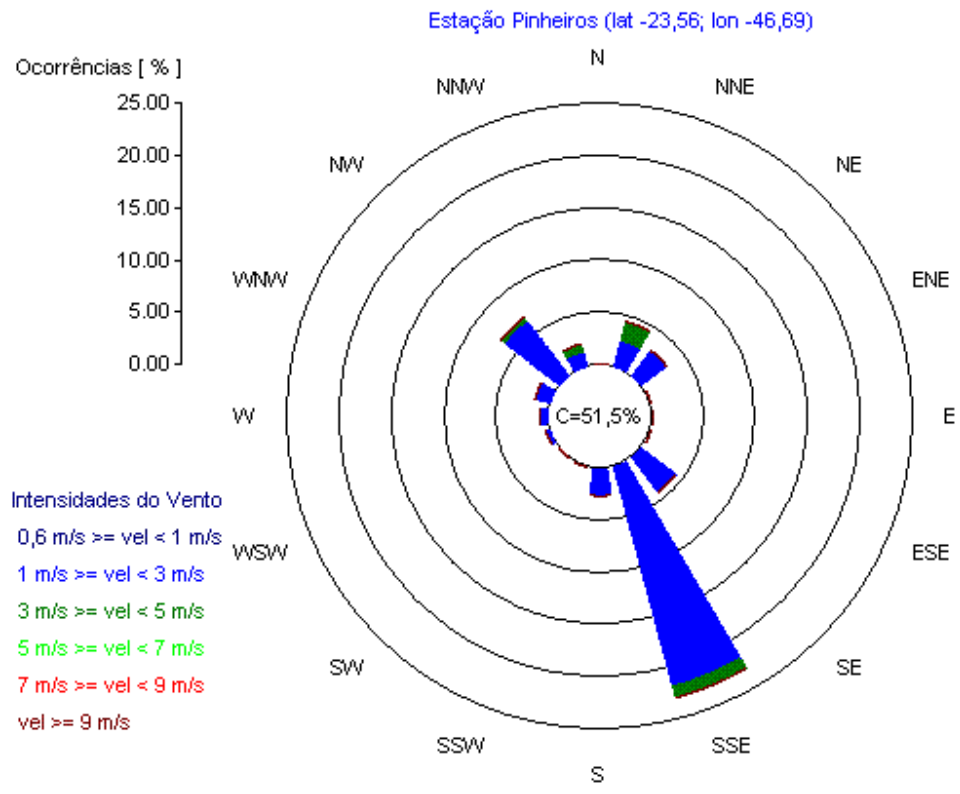


Figura 9.4: (a) Rosa dos ventos da estação virtual (WRF); (b) e Rosa dos ventos medições realizadas na estação Pinheiros – CETESB durante o experimento.

A figura 9.5 apresenta a evolução temporal da precipitação acumulada diária, numa escala logarítmica devido ao pequeno volume ocorrido durante este período na RMSP. Verifica-se que em todos os dias com ocorrência de chuva o modelo subestimou as medidas. Como o volume de água medido foi muito pequeno e provavelmente localizado, o modelo com resolução de 3 km não conseguiu reproduzir muito bem essa ocorrência de chuva.

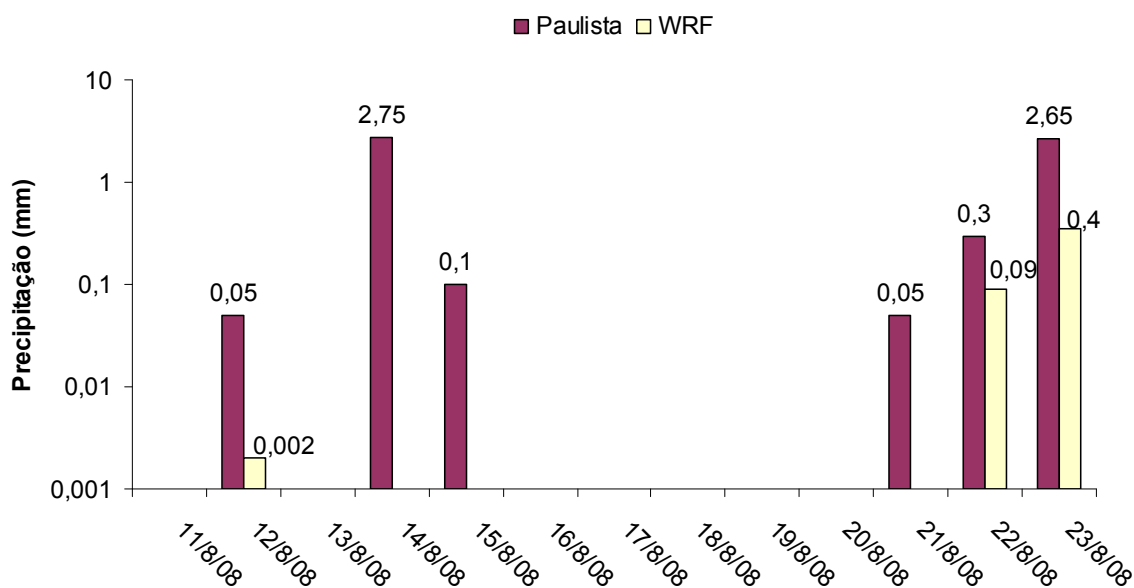


Figura 9.5: Evolução temporal da Precipitação Acumulada Diária Medida na estação Paulista e Modelada pelo WRF.

9.2 Validação do Modelo de Qualidade do Ar CMAQ

Para produzir o inventário de emissão requerido como arquivo de entrada do CMAQ, para as fontes área, veicular, pontual utilizou-se o modelo SMOKE. Contudo, o inventário de emissão possui todas as espécies relevantes para os cálculos numéricos dentro do modelo de qualidade do ar. O domínio do CMAQ é reduzido com relação ao WRF em 7 células nas quatro direções, com o objetivo de diminuir os efeitos de borda. Logo, o domínio CMAQ consiste em 102 x 69 células de grade, com 3km de resolução horizontal ocupando uma área de 306 x 207 km, possuindo 20 camadas verticais.

A figura 9.6 apresenta a evolução temporal da média do PM_{10} medido no ICB/USP e o modelado pelo CMAQ separadas em período diurno e noturno. Observa-se que durante este período não houve ultrapassagens do padrão de qualidade do ar (média de 24h - $150 \mu g.m^{-3}$). O valor máximo médio medido foi de $113 \mu g.m^{-3}$ na noite do dia 18 de agosto, e o máximo médio simulado ocorreu na mesma noite, porém foi subestimado com aproximadamente $64 \mu g.m^{-3}$.

De uma forma geral, o modelo CMAQ reproduziu o comportamento do aerossol atmosférico numa região urbana como São Paulo, esforços estão sendo feitos para

aprimorar estes resultados, obtendo concentrações simuladas mais aderentes às medições realizadas.

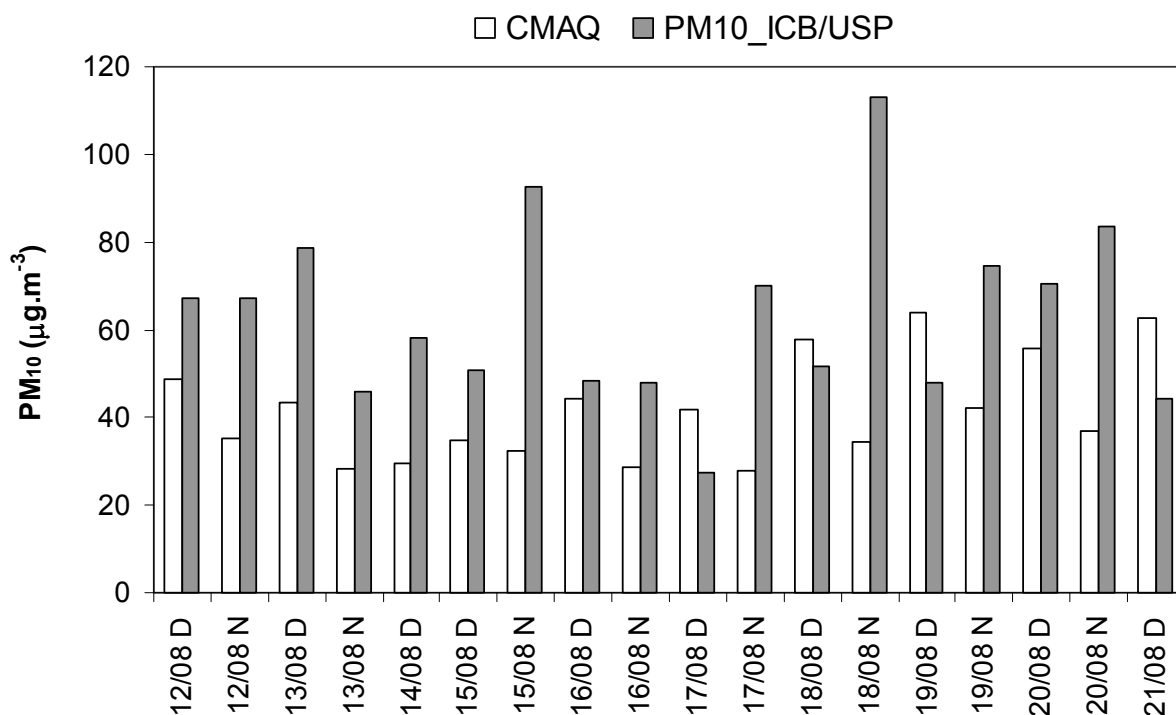


Figura 9.6: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do PM₁₀ Medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.

As figuras 9.7, 9.8 e 9.9 representam a evolução horária do PM₁₀ nas estações do Ibirapuera, Pinheiros e Cerqueira César, respectivamente. Apesar das três estações estarem em células praticamente vizinhas no modelo CMAQ, sabe-se que cada estação da CETESB possui uma característica peculiar devido ao tipo de via em que a mesma se encontra instalada, por isso se torna praticamente impossível fazer com que o modelo CMAQ represente bem estas estações. Assim, observa-se que a estação Pinheiros, que está localizada na Marginal do Rio Pinheiros, é a estação que possui as maiores concentrações de PM₁₀ se comparada as demais, apresentando assim as maiores discrepâncias entre os valores modelados e medidos. O modelo apesar de reproduzir um padrão médio durante este período, não conseguiu representar os picos registrados nessas três estações da CETESB analisadas. Para as três estações da CETESB os picos ocorreram nos dias 16 e 21 de agosto, com concentrações máximas

de $148 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para a estação localizada na rua Cerqueira César, de $198 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na estação de Pinheiros e com a menor máxima a estação do Ibirapuera com $119 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. As simulações apresentaram concentrações máximas de material particulado durante o período noturno do dia 18 de agosto, sendo $128 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na estação Cerqueira César, $116,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na estação de Pinheiros e de $112,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na estação do Ibirapuera.

Apesar dos picos não serem coincidentes, as concentrações médias durante todo o período são bem reproduzidas pelo modelo, sendo a estação Cerqueira César a que melhor representou apresentando uma razão média entre o modelado e o medido mais próxima de 1 (RACION= 0,95), apresentado na tabela 8.2. O melhor coeficiente de correlação ($r = 0,69$) obtido entre o modelo e o medido foi para os dados coletados durante o experimento ICB/USP, o que já era esperado devido aos fatores de emissão aplicados ao inventário utilizado neste trabalho terem sido baseados no experimento ICB/USP.

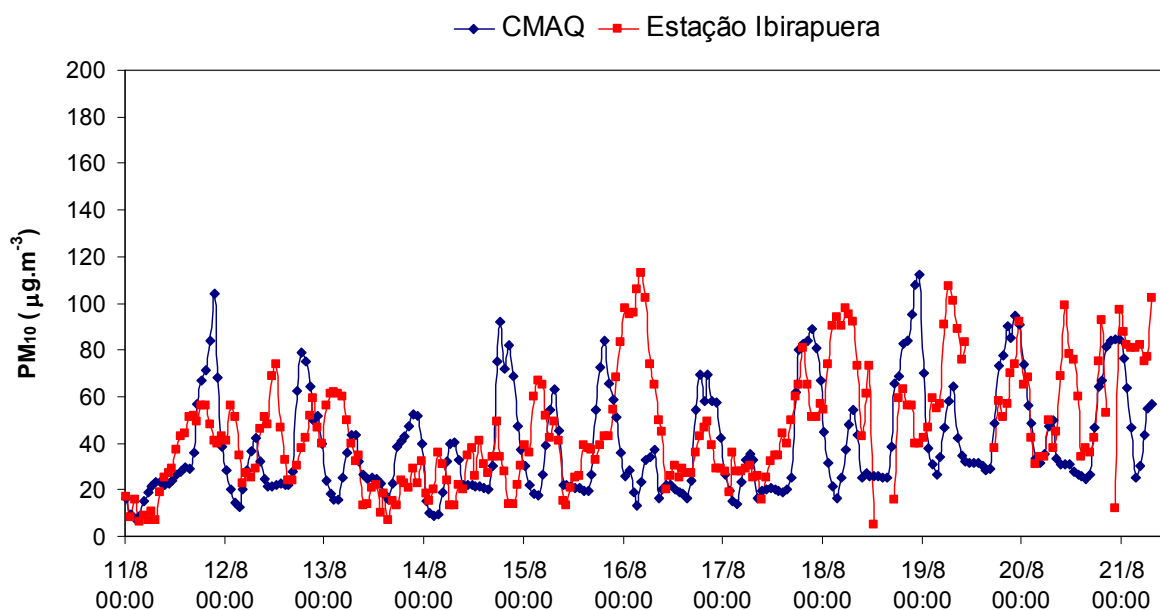


Figura 9.7: Evolução horária da concentração de PM_{10} medido na estação da CETESB no Ibirapuera durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

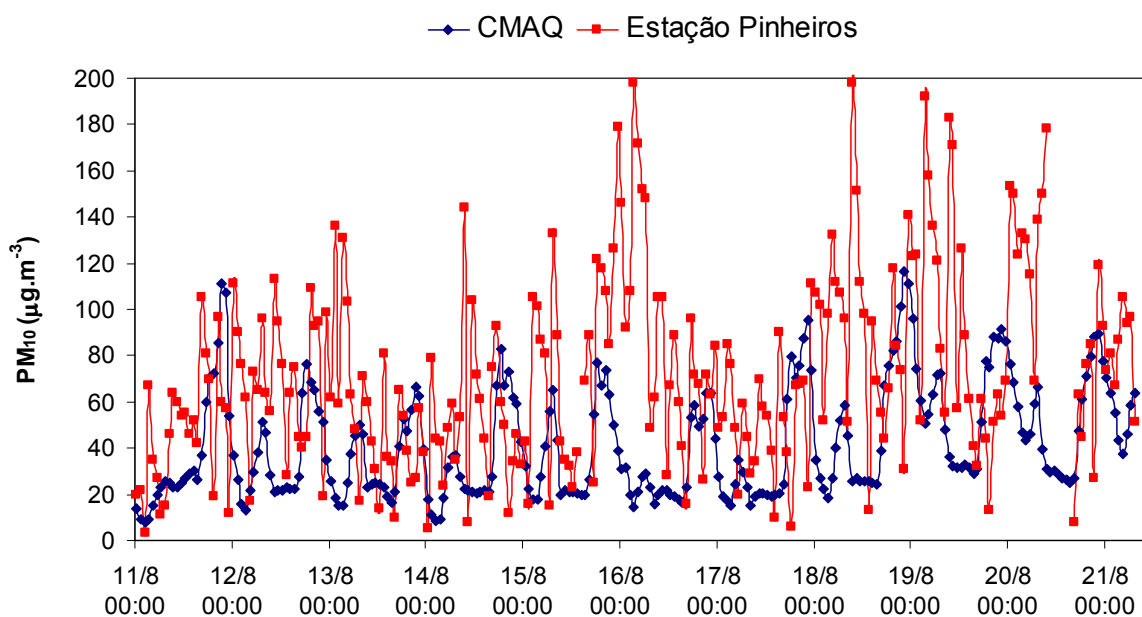


Figura 9.8: Evolução horária da concentração de PM_{10} medido na estação da CETESB em Pinheiros durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

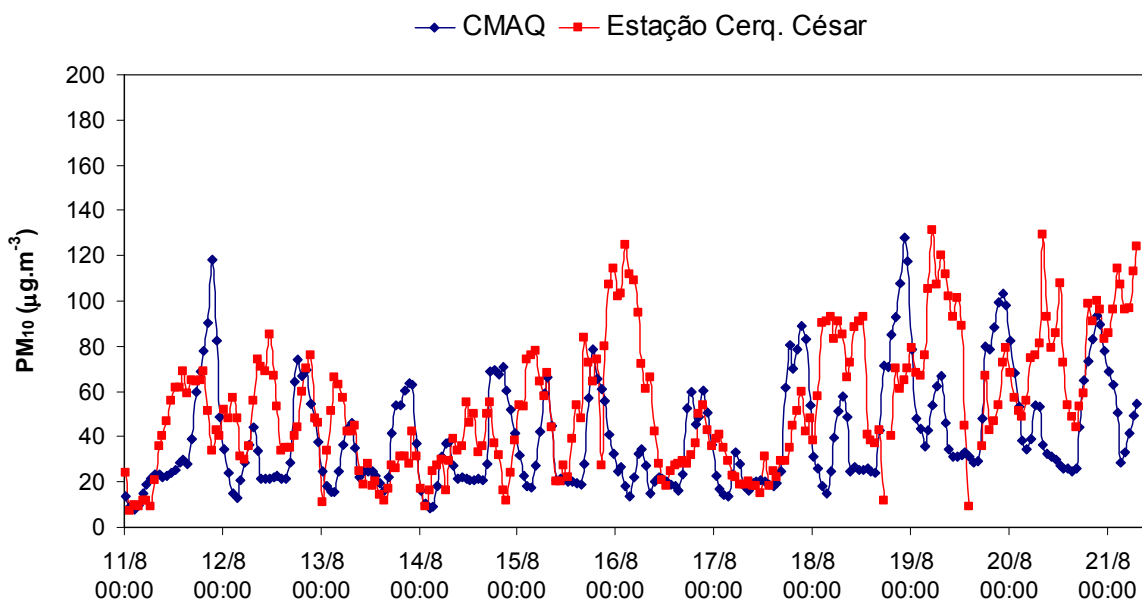


Figura 9.9: Evolução horária da concentração de PM_{10} medido na estação da CETESB Cerqueira César durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

Tabela 9.2: Estatística de acurácia e precisão das simulações numéricas para o Material Particulado Inalável (PM₁₀).

Índices Estatísticos - PM ₁₀	ICB/USP	Ibirapuera	Pinheiros	Cerqueira César
N° de Observações	18	248	248	248
Média CMAQ (µg/m⁻³)	41,19	39,79	41,62	40,22
Média Observada (µg/m⁻³)	64,48	45,86	72,16	53,60
RATIO	0,67	1,11	0,92	0,95
BIAS Médio (µg/m⁻³)	-23,29	-4,03	-28,50	-12,73
FBIAS(%)	-42,35	-2,74	-36,72	-23,21
NMB (%)	-0,33	-9,20	-40,64	-24,05
MNB (%)	-33,39	10,92	-8,09	-5,46
ERR (µg/m⁻³)	23,36	23,16	41,82	26,92
FERROR (%)	42,58	58,05	76,13	55,74
NME (%)	36,23	52,86	59,64	50,84
MNE (%)	33,63	57,15	70,46	51,29
Coefficiente de Correlação (r)	0,69	0,24	0,09	0,24

Para avaliar a performance do modelo em representar os aerossóis finos inorgânicos durante o período do experimento, utilizou-se os dados de concentração em massa do PM_{2.5} coletados no experimento ICB/USP juntamente com as concentrações do aerossol inorgânico determinadas através da cromatografia e da fluorescência de raio-X dos filtros analisados.

Verifica-se que o PM_{2.5} assim como o PM₁₀ foi, em média, bem representado pelo modelo CMAQ. Porém, apresentando na maioria dos dias analisados, concentrações abaixo das medidas durante o experimento (figura 9.10). Como o modelo meteorológico WRF subestimou a precipitação durante os dias analisados e superestimou a velocidade do vento, já era esperado que a acurácia do modelo de qualidade do ar fosse abaixo da desejada. Outro fator limitante para a acurácia do modelo CMAQ foi à falta de um inventário de emissões detalhados, considerando não só as fontes veiculares, mas também as fontes industriais, biogênicas entre outras mais relevantes. Em linhas gerais o modelo conseguiu representar melhor as concentrações diurnas, observa-se também a existência de um aumento das concentrações medidas durante o período noturno. Este comportamento o modelo CMAQ não conseguiu representar.

A variação do aerossol oriundo de carbono elementar (AEC), também conhecido como *Black Carbon*, foi subestimado pelo modelo principalmente durante o período mais poluído desta semana (18-19 de agosto de 2008), figura 9.11.

Com relação aos aerossóis inorgânicos, estes foram mais bem representados quando apresentavam as maiores concentrações ambientais medidas durante o experimento. Logo, na figura 9.12, observa-se uma boa representação do modelo para o aerossol fino de sulfato, o qual obteve uma concentração máxima medida de $9,25\mu\text{g.m}^{-3}$ no dia 20 de agosto, e a concentração máxima simulada foi de $3,27\mu\text{g.m}^{-3}$ durante o dia 19 de agosto (período diurno).

A participação na moda fina do aerossol amônio e nitrato (figuras 9.13 e 9.14) foi cerca de duas vezes menor do que a fração de sulfato. A concentração máxima do aerossol de amônio observada durante o experimento foi de $2,7\mu\text{g.m}^{-3}$ na noite do dia 13 e também durante o período noturno do dia 20 de agosto. A concentração máxima simulada do nitrato foi no dia 21 de agosto ($4,39\mu\text{g.m}^{-3}$) e a máxima medida foi durante o período noturno do dia 18 de agosto no valor de aproximadamente $1,5\mu\text{g.m}^{-3}$, dia este que coincide com as máximas obtidas para os poluentes $\text{PM}_{2,5}$, PM_{10} , AEC.

A tabela 9.3 apresenta as estatísticas de acurácia do modelo para os aerossóis finos inorgânico, BC e $\text{PM}_{2,5}$. Verifica-se que em termos médios o aerossol de amônio foi melhor representado pelo modelo, apresentando as menores diferenças entre o previsto e o observado.

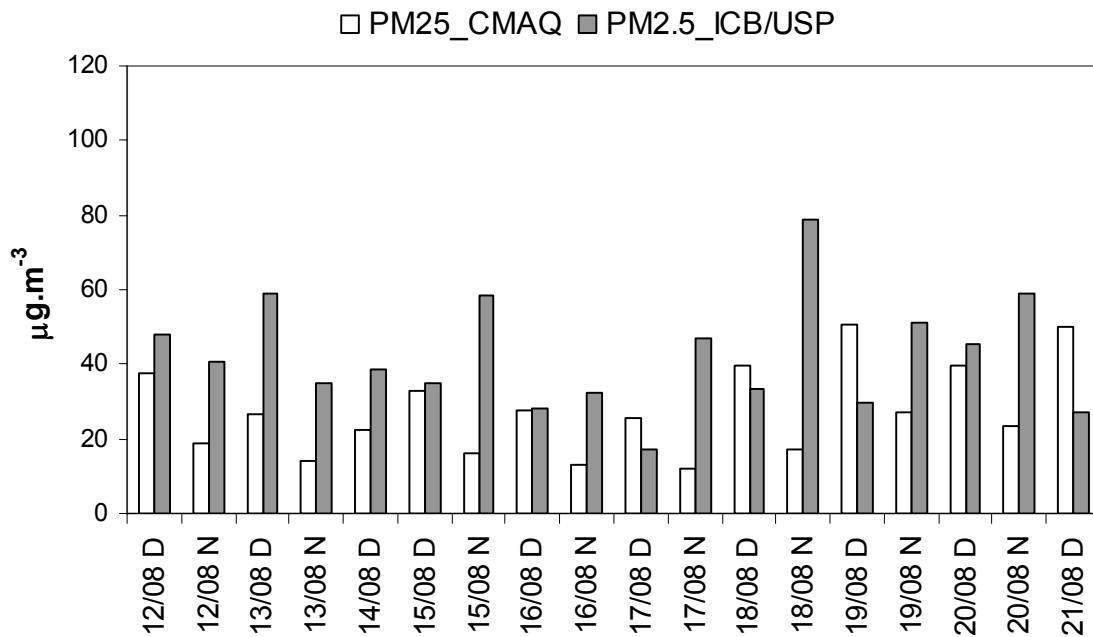


Figura 9.10: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do PM_{2,5} medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.

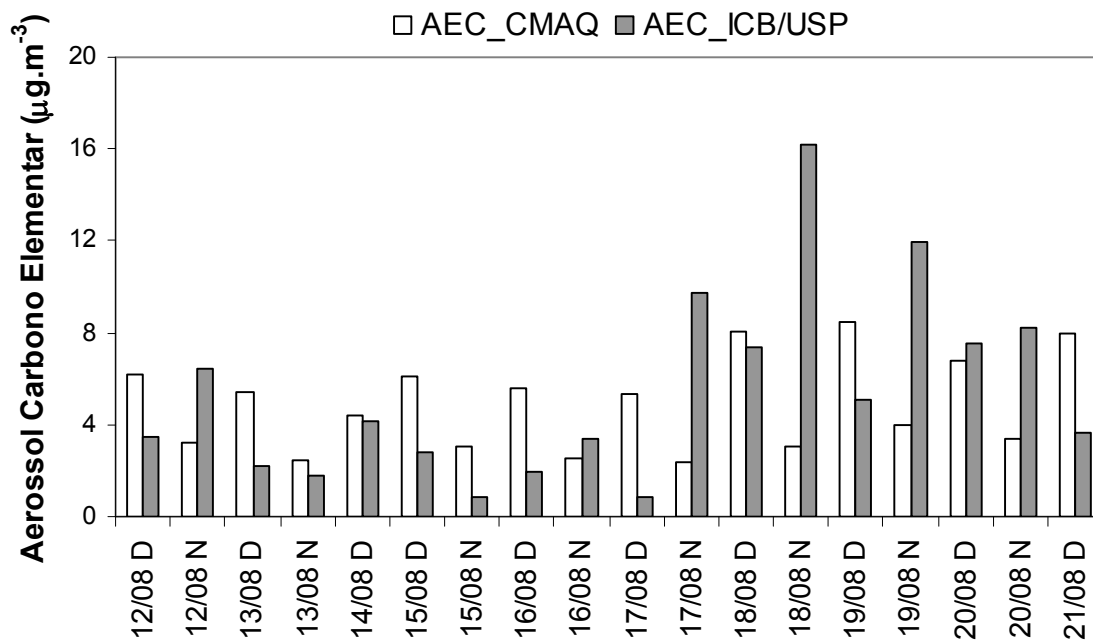


Figura 9.11: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do AEC (aerossol de carbono elementar) medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.

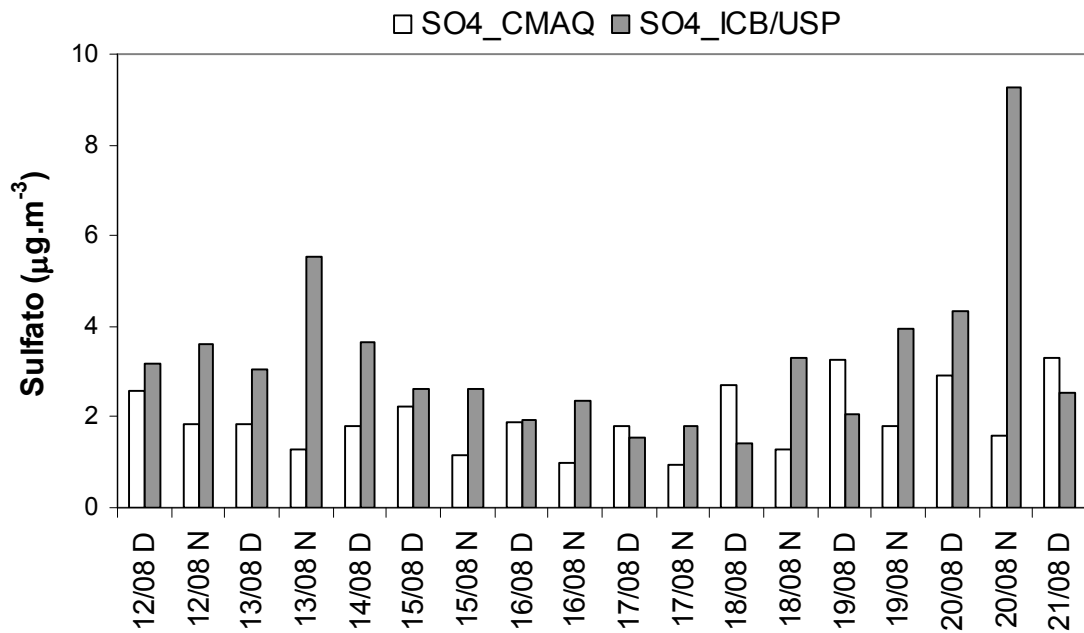


Figura 9.12: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do SO₄ (sulfato fino) medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.

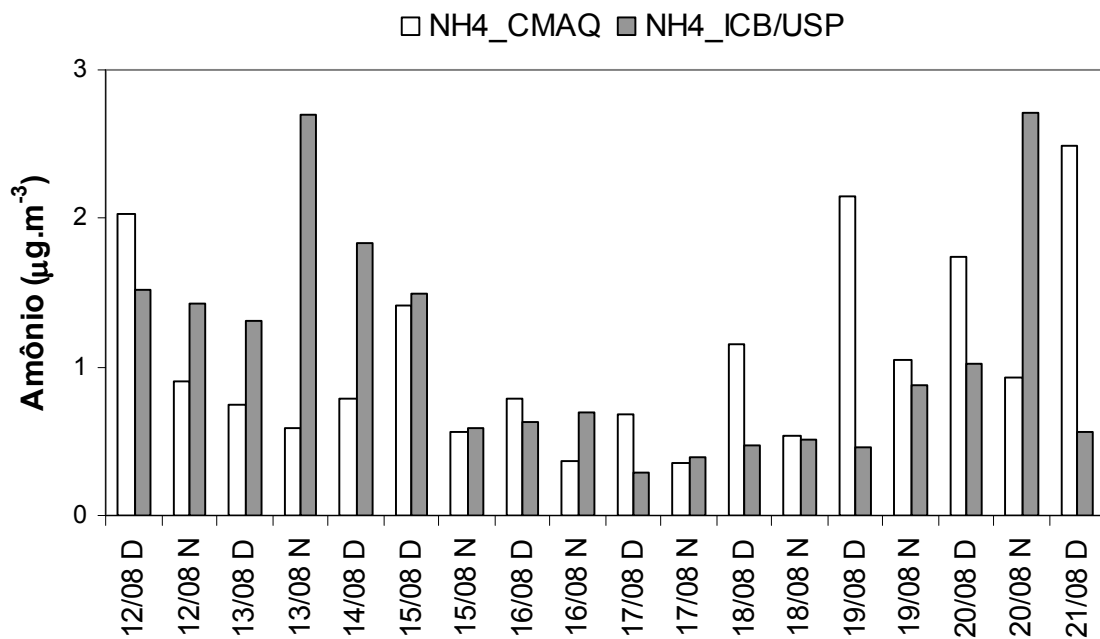


Figura 9.13: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do NH₄ (amônio fino) medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.

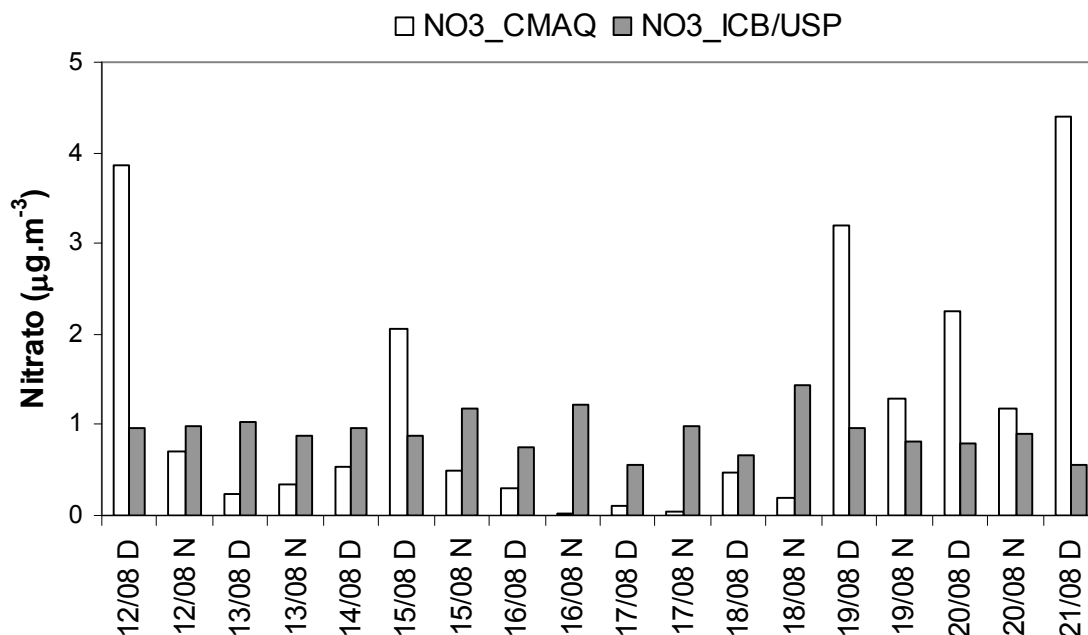


Figura 9.14: Evolução temporal da concentração média diurna e noturna do NO₃ (nitrate fino) medido durante o experimento no ICB e Modelada pelo CMAQ.

Tabela 9.3: Estatística de acurácia e precisão do Material Particulado Fino (PMF)

Índices Estatísticos para o PMF	AEC	NH ₄	NO ₃	SO ₄	PM _{2.5}
Número de Obs	18	18	18	18	18
Média CMAQ	4,90	1,07	1,21	1,95	27,51
Média ICB/USP	5,42	1,08	0,92	3,27	42,41
RATION	1,65	1,45	1,51	0,75	0,77
BIAS (µg.m ⁻³)	-0,52	-0,01	0,29	-1,31	-14,90
FBIAS (%)	10,70	3,52	-29,60	-42,60	-41,94
MNB (%)	-9,59	-1,03	31,40	-40,24	-35,13
ERR (µg.m ⁻³)	3,71	0,71	1,09	1,70	21,43
FERROR (%)	71,43	57,48	99,76	59,12	60,74
MNE (%)	68,45	65,56	118,44	52,15	50,52

Com o objetivo de avaliar a formação do ozônio pelo CMAQ foram utilizados dados das estações da CETESB do IPEN, Ibirapuera e Pinheiros para validar as simulações, as quais podem ser observadas nas figuras 9.15, 9.16, 9.17.

O ozônio medido apresenta na maioria dos dias apresentados, concentrações abaixo do padrão de qualidade do ar, exceto no dia 19 de agosto, onde todas as concentrações foram maiores e o ozônio ultrapassou os 0,08ppm. O modelo representou bem a evolução da formação do ozônio, porém superestimou os máximos

que ocorreram no dia 19 de agosto para todas as estações. A estação que foi mais bem representada pelo modelo CMAQ foi a do IPEN, apresentado o menor erro médio (0,015ppm) e o maior coeficiente de correlação ($r = 0,669$), como verifica-se na tabela 9.4. Ao contrário do PM_{10} o modelo conseguiu reproduzir o dia de máxima concentração de ozônio na RMSP, o qual foi igual para todas as estações (19 de agosto). Os máximos alcançados pelas estações foram de 0,092 ppm no IPEN, 0,072 ppm na estação do Ibirapuera e de 0,065 ppm na estação de Pinheiros. Com relação aos máximos simulados foram de 0,115 ppm no IPEN, 0,115 ppm na estação de Pinheiros e 0,113 na estação do Ibirapuera.

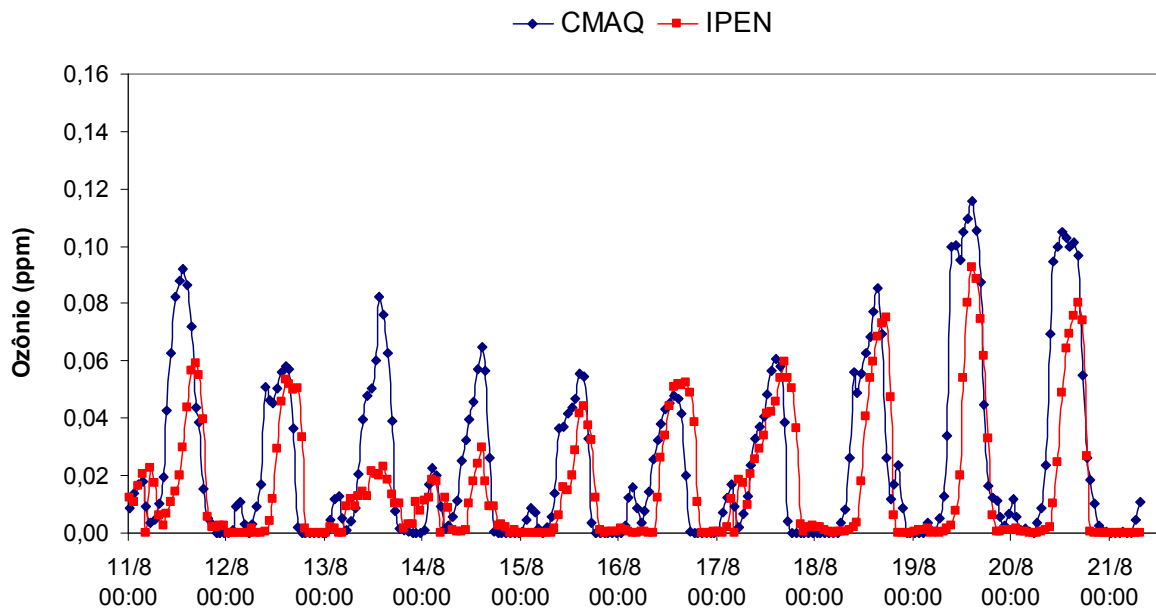


Figura 9.15: Evolução horária da concentração de O_3 medido na estação da CETESB localizada no IPEN durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

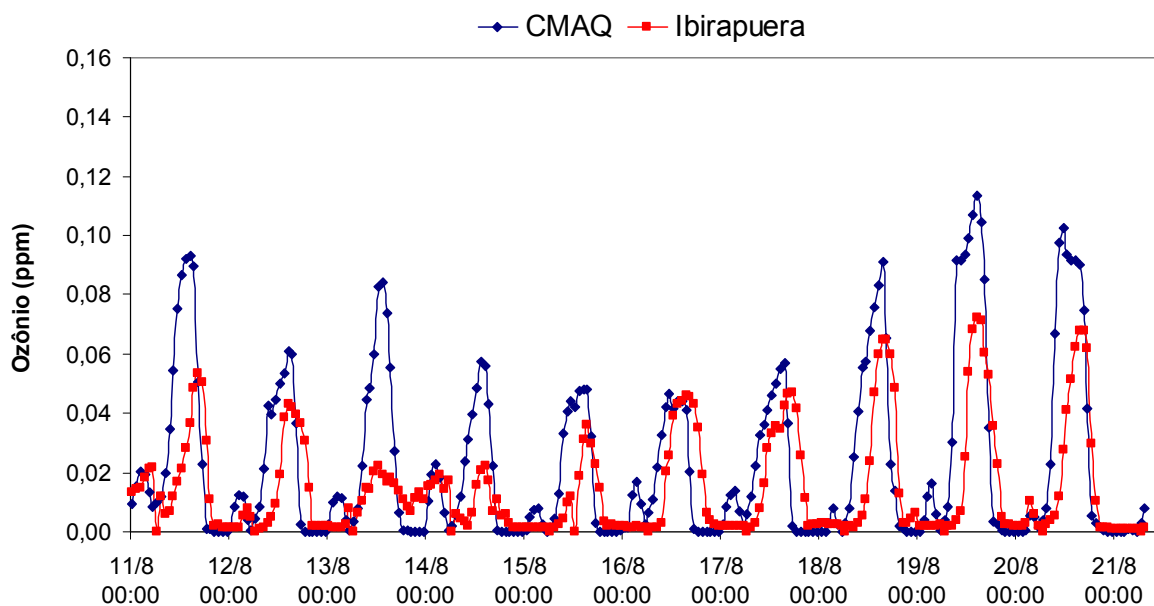


Figura 9.16: Evolução horária da concentração de O_3 medido na estação da CETESB no Ibirapuera durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

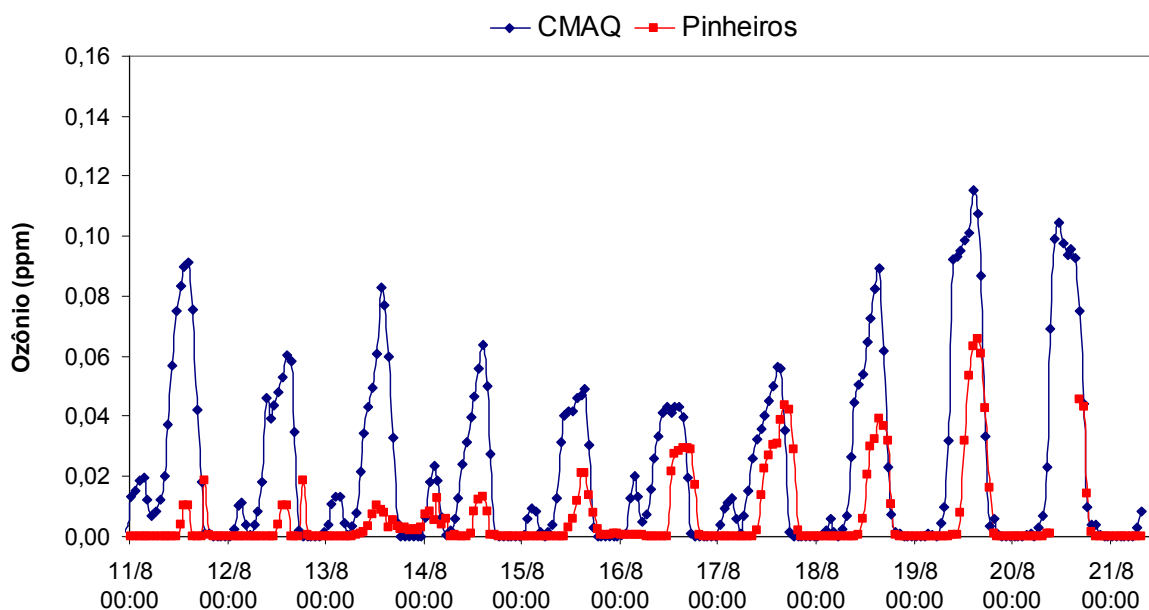


Figura 9.17: Evolução horária da concentração de O_3 medido na estação da CETESB em Pinheiros durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

Tabela 9.4: Índices de avaliação estatística de Acurácia do Ozônio.

Índices - Ozônio	IPEN	Ibirapuera	Pinheiros
N° de Observações	248	248	248
Média CMAQ (ppm)	0,024	0,023	0,023
Média Observada (ppm)	0,016	0,015	0,006
RATIO	4,64	2,460	10,50
Bias Médio (ppm)	0,008	0,008	0,02
FBIAS (%)	49,58	-6,304	130,50
NMB (%)	52,47	56,624	287,42
MNB (%)	359,19	146,011	949,35
ERR (ppm)	0,015	0,016	0,02
FERROR (%)	130,120	121,684	167,52
NME (%)	94,65	107,714	320,88
MNE (%)	415,97	217,967	996,20
Coeficiente de Correlação (r)	0,67	0,64	0,56

As figuras 9.18, 9.19 e 9.20 apresentam as concentrações do monóxido de carbono (CO) medidas e simuladas nas estações do Ibirapuera, Cerqueira César e Pinheiros, respectivamente. Apesar de todos os ajustes e aprimoramentos realizados no inventário de emissão para melhor representar a atual condição de qualidade do ar da RSMP, o poluente CO não foi bem representado pelo modelo. Observa-se que a ausência de precipitação na simulação meteorológica durante os dias 13 e 14 de agosto afetou não só as concentrações das partículas como também a dos gases. Visto que, tanto as concentrações de ozônio quanto às de CO não acompanharam o declínio observado nas concentrações ambientais médias nas estações de superfície durante estes dois dias. Esta falta de aderência das concentrações simuladas e medidas de CO pode ser também observada através dos testes estatísticos apresentados na tabela 9.5. Onde observam-se as piores correlações obtidas para este experimento numérico. Porém, em termos de concentração média o modelo mostrou-se eficiente na sua representação, principalmente para a estação Cerqueira César, a qual apresentou o menor *bias* fracional (-0,06 ppm), melhor coeficiente de correlação e menor erro fracional (69,08%).

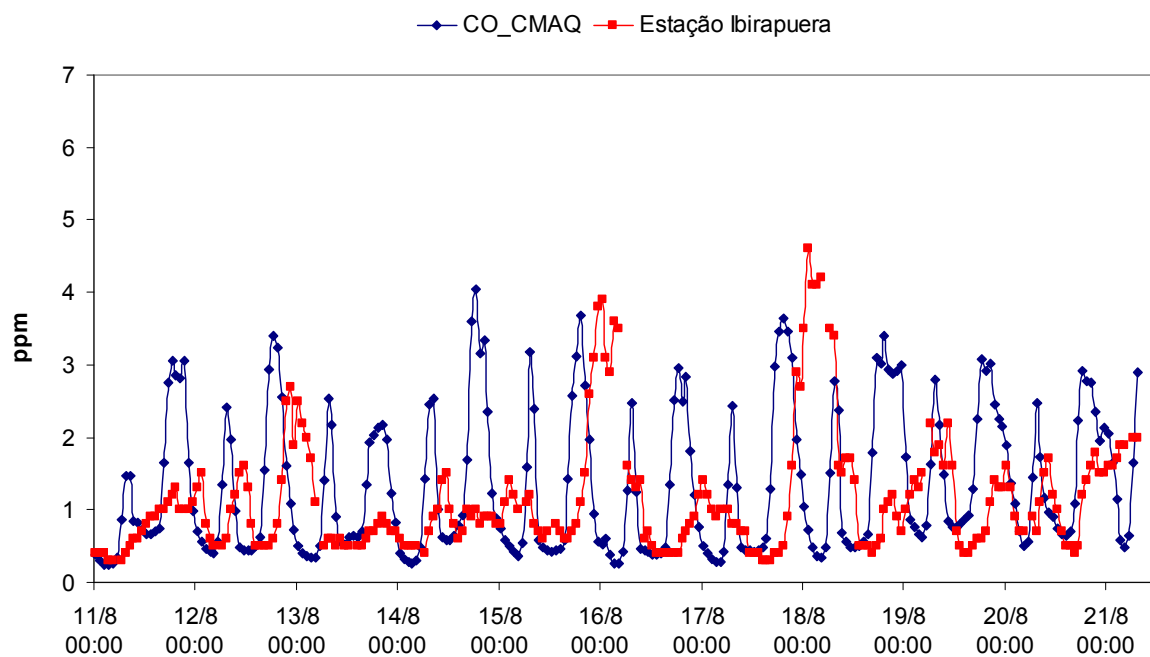


Figura 9.18: Evolução horária da concentração de CO medido na estação do Ibirapuera da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

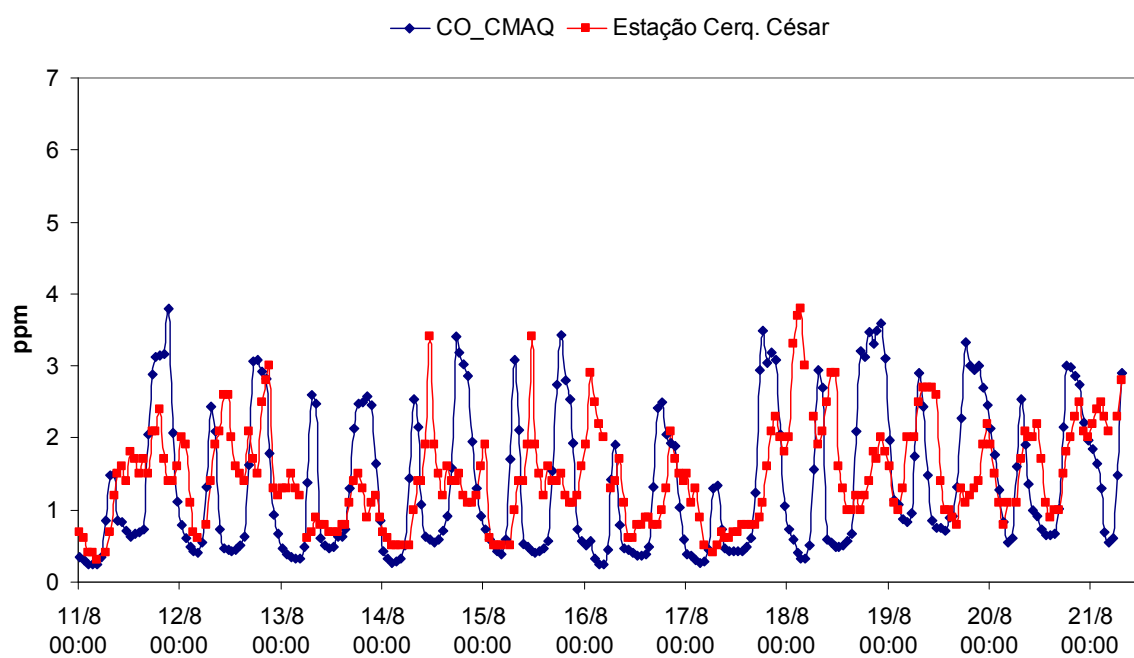


Figura 9.19: Evolução horária da concentração de CO medido na estação Cerqueira César da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

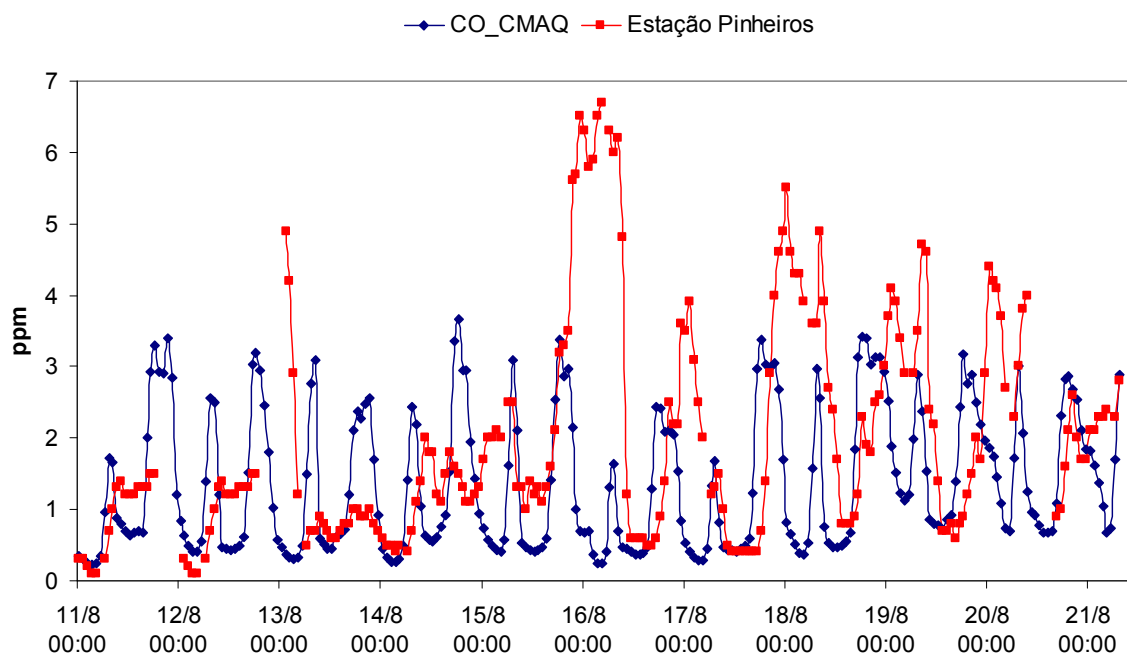


Figura 9.20: Evolução horária da concentração de CO medido na estação Pinheiros da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

Tabela 9.5: Estatística de acurácia e precisão do CO.

Índices Estatísticos - CO	Ibirapuera	Pinheiros	Cerqueira César
N° de Observações	248	248	248
Média CMAQ (ppm)	1,33	1,37	1,34
Média Observada (ppm)	1,14	1,99	1,47
RATIO	1,69	1,14	1,07
BIAS Médio (ppm)	0,25	-0,39	-0,06
FBIAS(%)	20,30	1,77	-10,73
NMB (%)	23,37	-21,92	-4,55
MNB (%)	68,68	13,70	7,04
ERR (ppm)	0,98	1,30	0,88
FERROR (%)	76,51	87,11	69,08
NME (%)	90,75	74,11	62,30
MNE (%)	109,28	77,22	64,31
Coefficiente de Correlação (r)	-0,08	0,06	0,16

Assim com o monóxido de carbono, os óxidos de nitrogênio também foram difíceis de serem representados com as condições atuais inseridas no modelo numérico de qualidade do ar. As figuras 9.21, 9.22 e 9.23 apresentam a variação horária das

concentrações dos gases NO, NO₂ e NO_x, respectivamente, medidos na estação do IPEN operada pela CETESB comparadas com as concentrações simuladas pelo modelo numérico. Verifica-se que o NO₂ foi o poluente melhor representado pelo CMAQ, apresentando os melhores índices estatísticos entre os três poluentes apresentados na tabela 9.6. Obtendo o maior coeficiente de correlação (0,31) e menor erro fracional (75,92%).

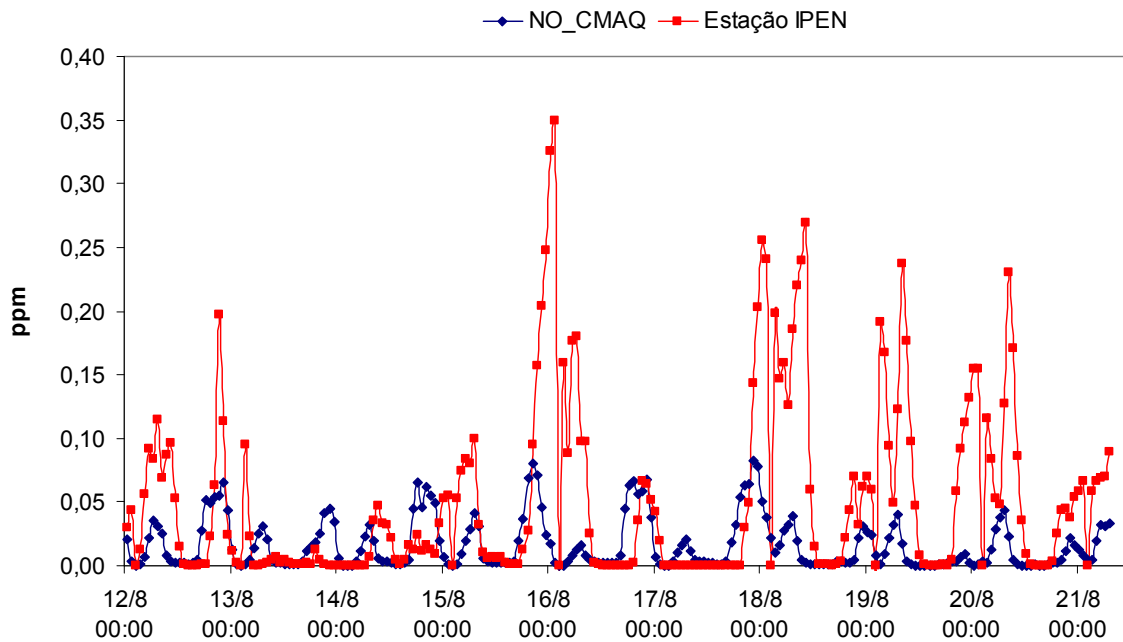


Figura 9.21: Evolução horária da concentração de NO medido na estação IPEN da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

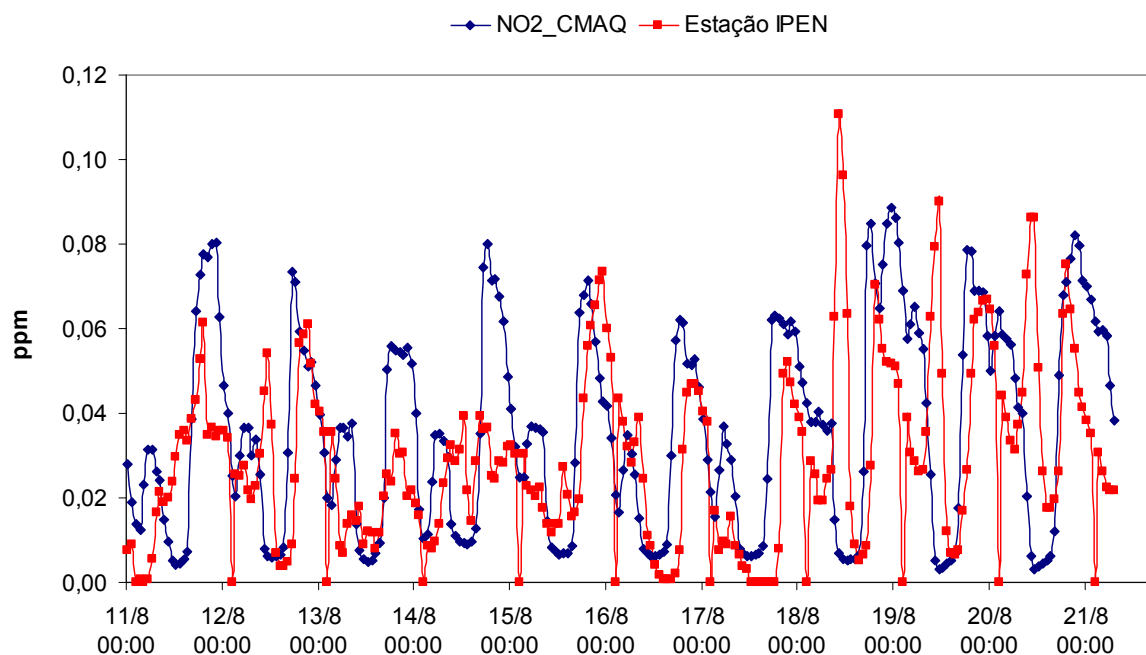


Figura 9.22: Evolução horária da concentração de NO_2 medido na estação IPEN da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

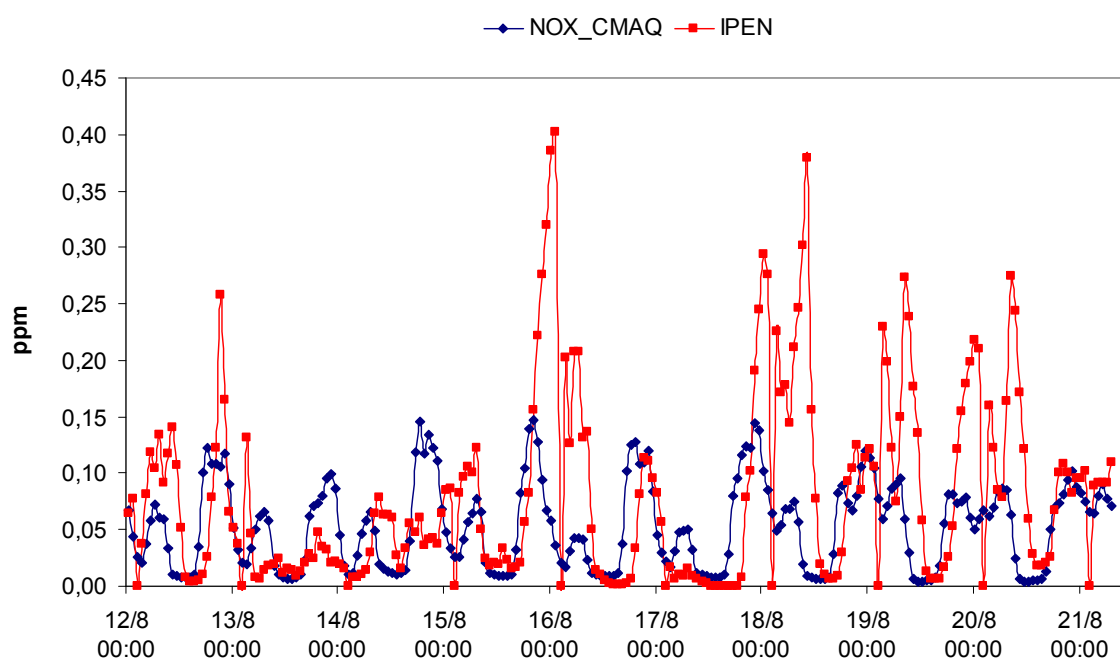


Figura 9.23: Evolução horária da concentração de NO_x medido na estação IPEN da CETESB durante o período do experimento e modelada pelo CMAQ.

Tabela 9.6: Estatística de acurácia e precisão dos óxidos de nitrogênio.

Índices Estatísticos - IPEN	NO_x	NO	NO₂
N° de Observações	224	224	248
Média CMAQ (ppm)	0,05	0,02	0,04
Média Observada (ppm)	0,08	0,05	0,03
RATIO	1,99	2,10	2,34
BIAS Médio (ppm)	-0,03	-0,03	0,01
FBIAS (%)	-2,01	-3,63	26,80
NMB (%)	-33,03	-67,07	25,83
MNB (%)	98,70	109,85	133,54
ERR (ppm)	0,06	0,05	0,02
FERROR (%)	90,62	138,33	75,92
NME (%)	71,99	90,03	71,81
MNE (%)	163,68	219,53	167,92
Coefficiente de Correlação (r)	0,24	0,21	0,31

10 CENÁRIOS NUMÉRICOS DE REDUÇÃO DE EMISSÃO

Modelos numéricos que simulam a qualidade do ar são ferramentas importantes para avaliar efeitos de controle de emissão de poluentes precursores na formação de poluentes secundários como o ozônio e os aerossóis inorgânicos. Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através da elaboração de cenários de emissão, com diferentes estratégias de controle dos gases precursores (SO_2 , NO_x , NH_3) e das partículas de sulfato e nitrato. Logo, será observado que mudanças nas emissões de gases e partículas podem diferir significativamente nos seus efeitos para com a formação das partículas finas inorgânicas e estratégias de controle visando reduzir uma potencial formação do $\text{PM}_{2.5}$.

Apresenta-se nesta seção os resultados correspondentes aos 7 cenários de emissão apresentados na tabela 7.2. O primeiro cenário é considerado o caso base utilizando as emissões apresentadas na tabela 7.3, e os outros seis referem-se a cenários futuros de qualidade do ar com reduções de emissão. As condições meteorológicas e demais arquivos de entrada para o modelo CMAQ não sofreram alterações nas simulações com os diferentes cenários. Assim foi possível avaliar quais impactos as reduções na emissão do SO_2 acarretariam na formação do material particulado inorgânico, principalmente nas partículas de sulfato, nitrato e amônio.

As análises apresentadas neste capítulo foram realizadas a partir dos resultados horários de duas simulações realizadas com o modelo de qualidade do ar: um cenário considerado o caso atual A e o cenário futuro (com as modificações), cenário B, para o período de 10 a 21 de agosto de 2008. Com o objetivo de facilitar a visualização do leitor e de apresentar um resultado direto e objetivo, serão apresentados apenas os cenários de máximas concentrações para cada um dos sete cenários simulados, sendo que para todos os testes foram aplicados os índices estatísticos de avaliação entre o caso base e cenário futuro. Este cenário de máxima concentração representa a primeira máxima concentração de cada célula, independente do dia e da hora. Logo foram

comparadas as máximas concentrações do cenário atual (A) com as máximas concentrações do cenário futuro (B), aplicando a seguinte fórmula:

$$PROPORÇÃO = \left(\frac{(B - A)}{A} \right) \times 100\% \quad (10.1)$$

Com isso foi possível avaliar a porcentagem da máxima redução nas concentrações ambientais (percentuais negativos) e a máxima porcentagem com relação aos maiores acréscimos nas concentrações dos poluentes mediante as estratégias de controle de emissão adotadas nos seis cenários modificados. Aplicando a estatística de proporção entre os cenários de máxima é possível avaliar a situação mais crítica em grade numérica. Isso significa que seria possível identificar a maior consequência na formação do PM que seria causada caso fossem reduzidas as emissões dos precursores.

- 1) Proporção entre o caso base (A) e o cenário (B) onde 50% das emissões do SO₂ foram reduzidas.

A figura 10.1 apresenta o cenário de máxima diferença entre o caso base e o cenário hipotético, para o qual foi considerada uma redução de 50% na emissão do SO₂ do inventário atual. Logo se observa que reduzindo em 50% as emissões do dióxido de enxofre as concentrações ambientais do SO₂ reduzirão no máximo 57,6% (regiões em azul escuro). Esta porcentagem equivale a uma redução de 3 ppb na concentração máxima do SO₂. É importante observar que as regiões com as maiores reduções são aquelas onde ocorrem as maiores emissões, como pode ser observada no mapa de emissões do capítulo 7. À medida que se afasta da área de maior emissão observa-se um acréscimo bem pequeno na concentração cerca de 0,02% o que equivale a menos 1 ppb. Lembrando que estas porcentagens possuem um limiar máximo e mínimo de variação, visto que as células possuem máximos diferentes. Portanto, o aumento na concentração do SO₂, representados pelas células rosadas, pode variar entre 0 a 0,02%. Contudo, o benefício causado para o SO₂ através desta estratégia de redução é bastante válida.

Resultados apresentados por West et al. (1999) mostraram que reduções nas concentrações ambientais de sulfato podem causar uma resposta não linear do $PM_{2.5}$ inorgânico, com a transferência do gás ácido nítrico para a fase aerossol. Quando isso ocorre, reduções nas emissões do SO_2 serão bem menos efetiva do que a esperada na redução o $PM_{2.5}$, devido ao aumento do aerossol nitrato.

Em um sistema de aerossol inorgânico contendo sulfato, nitrato, amônio e água, o sulfato e nitrato competem pela disponibilidade do gás amônia. Devido à amônia neutralizar preferencialmente o sulfato, o parcionamento do nitrato é deslocado para a fase gasosa quando a concentração de sulfato é alta, e deslocado para a fase aerossol quando a concentração ambiental de sulfato for baixa (Seinfeld e Pandis, 1998). Baseados nesta teoria serão avaliados a seguir os aerossóis de sulfato, nitrato e amônio, em conjunto com os gases de amônia e ácido nítrico para tentar identificar qual é o comportamento dominante na região de estudo.

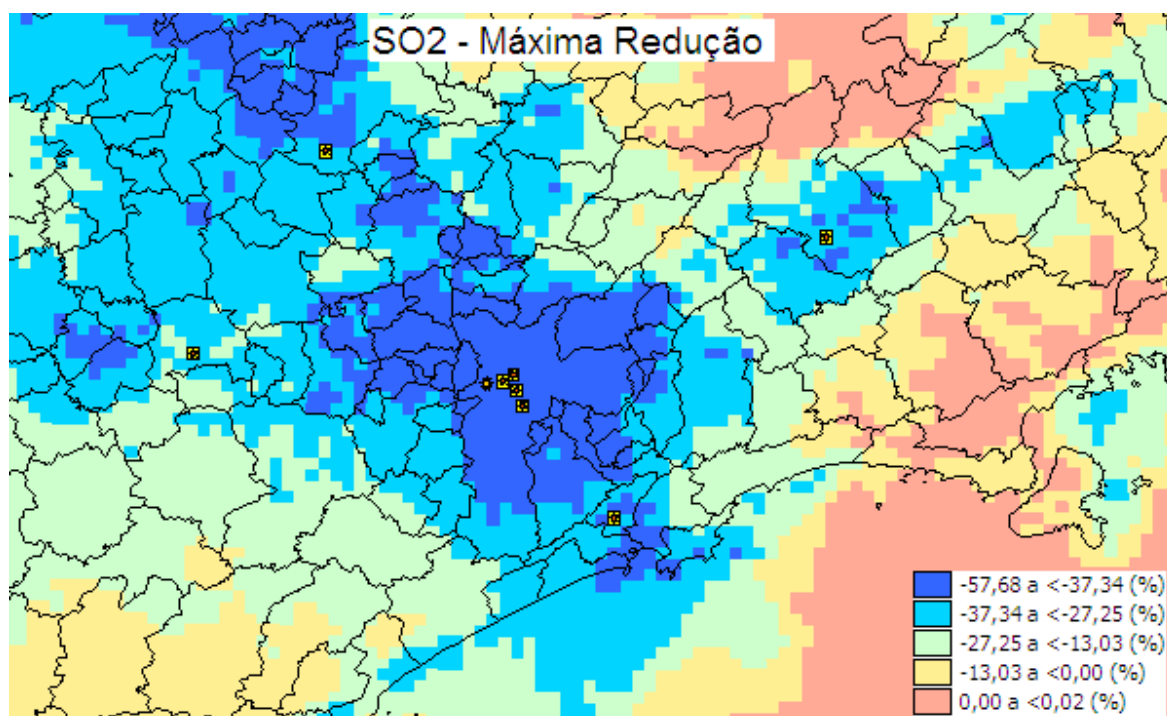


Figura 10.1: Máxima redução da concentração do SO_2 após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

Como foi visto no capítulo 6, no modelo CMAQ a forma considerada para representar a distribuição de tamanho de partículas é a superposição de sub

distribuições de três modas lognormais chamadas de modas. Logo, o modelo assume que as partículas finas com diâmetros menores que $2,5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) são representados por duas modas (Whitby, 1978) chamadas de Moda de Aitken e Moda de acumulação. A moda de Aitken, também conhecida como Moda de Nucleação, possui partículas com diâmetros de aproximadamente $0,1\mu\text{m}$ e a moda de Acumulação possui partículas que variam entre $0,1$ a $2,5\mu\text{m}$ de diâmetro. Whitby (1978) também incluiu a moda grossa na função de distribuição de tamanho das partículas, as quais são partículas maiores que $2,5\mu\text{m}$ e menores que $10\mu\text{m}$. Contudo, o PM_{10} é representado pela soma das massas nas modas de Aitken, Acumulação e Grossa ($d < 10\mu\text{m}$).

A seguir serão apresentados os resultado do cenário de redução para os aerossóis inorgânicos representados pelas modas de Aitken, que serão identificados pela letra *i*, e moda de Acumulação, que serão identificado pela letra *j*. Em conjunto serão apresentados as proporções para o $\text{PM}_{2.5}$ e PM_{10} .

A figura 10.2 apresenta o cenário de máxima redução do aerossol sulfato para a moda de Aitken (SO_4 i). Verifica-se que reduzindo as emissões de SO_2 , existem áreas que reduzem em até 90% a formação de novas partículas de sulfato, este valor corresponde a um decréscimo de até $0,22\mu\text{g}/\text{m}^3$. Na RMSP, mais especificamente sobre as células onde se encontram as estações analisadas, verifica-se que existe uma diminuição máxima de 8% na formação de novas partículas de sulfato, após a redução da emissão do SO_2 , isto é equivalente a $-0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Conceitualmente, dentro do grupo dos aerossóis finos, as partículas menores da moda de Aitken (i) representam as partículas novas, recém formadas por processos de nucleação, ou oriundas de emissões diretas, enquanto que as partículas maiores da moda de Acumulação (j) representam partículas velhas, pré-existentes (Binkowski e Roselle, 2003). Portanto, ao reduzir as emissões de SO_2 , o qual é um gás precursor para a formação de novas partículas de sulfato, esperava-se uma maior redução na formação das partículas de sulfato da moda de Aitken principalmente sobre a RMSP.

Apesar de que conceitualmente esperar-se-ia que reduzindo as emissões de SO_2 as partículas finas de sulfato diminuiriam, o modelo apresentou várias regiões na área modelada, com aumento de até 30% da concentração dessas novas partículas de sulfato. Das estações identificadas pelos símbolos, apenas a região de Sorocaba que

apresentou este aumento máximo das partículas de Aitken de sulfato. Mas este acréscimo corresponde a um aumento de concentração de $0,005 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

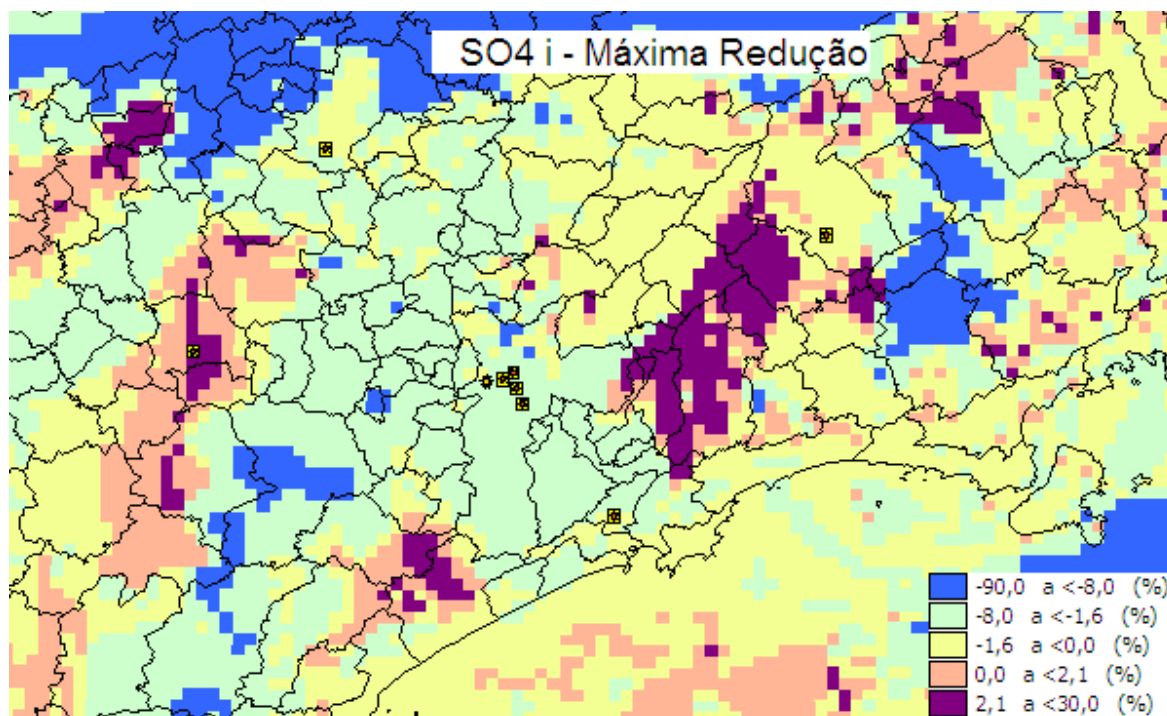


Figura 10.2: Máxima redução da concentração do $\text{SO}_4 \text{ i}$ após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

A moda de acumulação apresentou uma resposta diferente com relação à redução da concentração de sulfato, após a implementação das reduções de SO_2 . Houve redução de concentração em praticamente toda a grade modelada, com exceção de algumas poucas células representadas pela cor rosa que apresentou um aumento de no máximo 1,8% ($0,010 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A redução máxima encontrada foi de 84,5% nas concentrações das partículas de sulfato da moda de Acumulação, isto significa que as concentrações podem ser reduzidas em até $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na grande área em azul escuro. Nas células localizadas na RMSP a redução máxima foi de no máximo $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nas demais cidades representadas pelos símbolos fora da RMSP, a cidade de Cubatão foi a que apresentou uma maior redução, cerca de até 40%, o que corresponde a $0,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

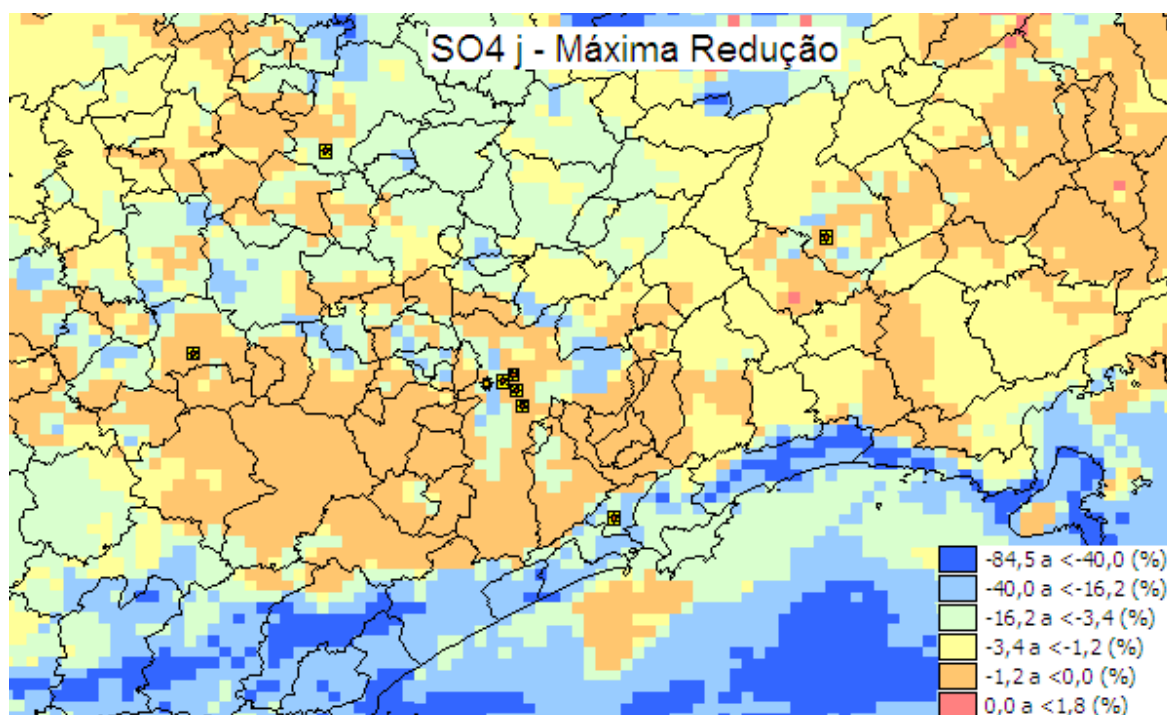


Figura 10.3: Máxima redução da concentração do SO_4 j após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

Recordando um pouco do capítulo 8, onde foram apresentadas as concentrações ambientais e simuladas dos aerossóis finos inorgânicos, foi visto que a fração inorgânica era composta principalmente dos aerossóis de sulfato, seguidos dos aerossóis de amônio e em menor concentração os aerossóis nitrato. Outra importante característica para se ter em mente ao analisar estas figuras é que a amônia gasosa irá preferencialmente contribuir para a formação de sulfato, caso haja amônia suficiente para neutralizar os sulfatos e nitratos, ocorrerá a formação desses tipos de aerossóis, acarretando em um aumento do $\text{PM}_{2.5}$. Logo considerou-se necessária a apresentação das concentrações da amônia para auxiliar o entendimento da formação dos aerossóis de amônio e nitrato.

A figura 10.4 apresenta reduções máximas de 90% de partículas de amônio na moda de Aitken para as áreas em azul escuro. Esta porcentagem corresponde a uma redução de $0,063 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na RMSR a redução máxima foi de 6% ($0,004 \mu\text{g}/\text{m}^3$). As áreas roxas significam um aumento de no máximo 28% o qual corresponde à cerca de $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

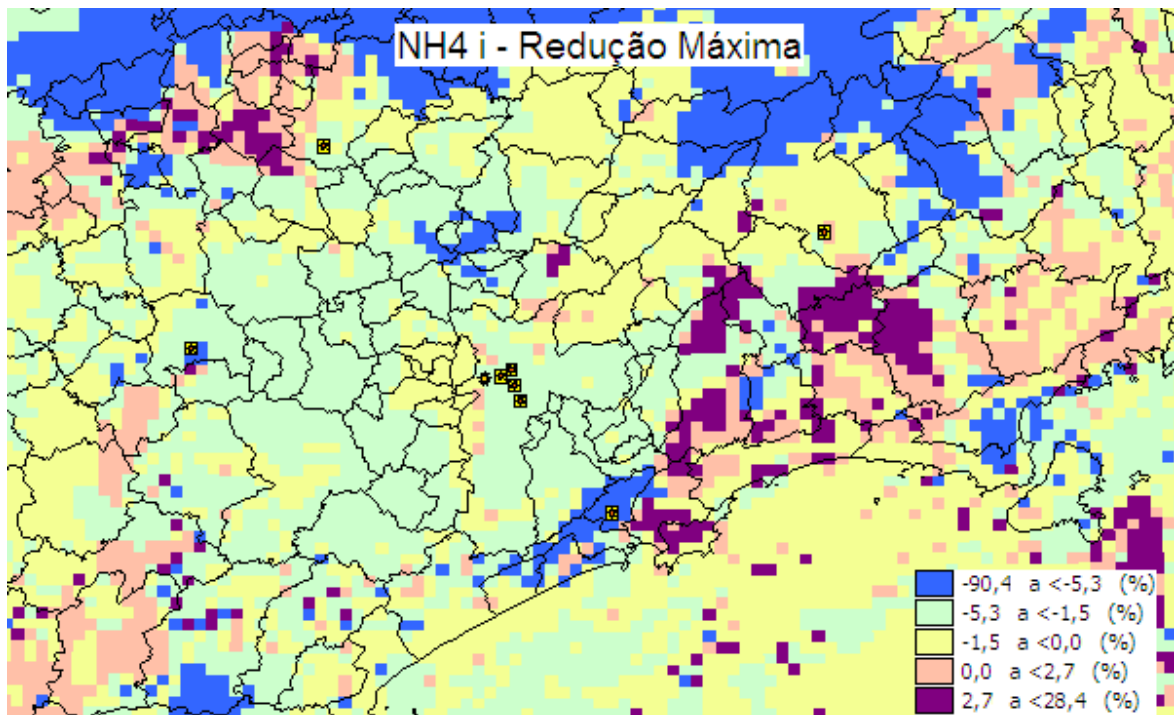


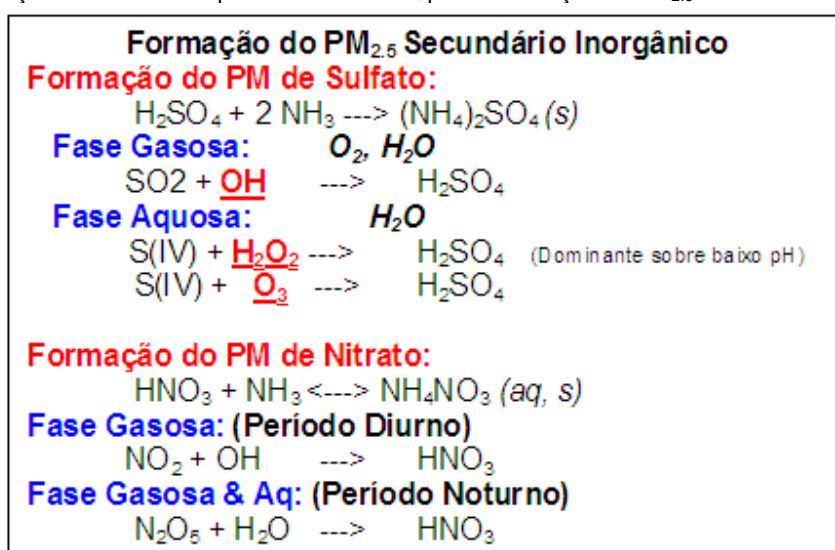
Figura 10.4: Máxima redução da concentração do $\text{NH}_4 \text{i}$ após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

As partículas de amônio apresentaram uma redução máxima de aproximadamente 94% nas concentrações da área sombreada em azul, a qual equivale a $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 10.5). Esta redução foi observada principalmente na região litorânea, incluindo a área de Cubatão. Na grande área em verde a redução da concentração das partículas foi de até $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Curioso notar que sobre as células analisadas neste estudo dentro da RMSP ocorreu um acréscimo em até 15% na concentração das partículas de amônio na moda de acumulação, o que equivale a $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para entender melhor este resultado, torna-se importante lembrar da tabela 6.3, que apresenta informações das relações de equilíbrio e constantes para os aerossóis inorgânicos dentro do CMAQ. Logo, foi visto que a única forma que o modelo considera para formar o aerossol de amônio é através da mudança de fase da amônia gasosa para amônia aquosa, que por sua vez irá reagir com o vapor d'água para formar o aerossol de amônio em meio aquoso.

Para avaliar melhor o comportamento da formação das partículas de amônio, a figura 10.6 apresenta o campo de subtração das máximas concentrações obtidas do gás amônia entre o cenário futuro (B) e o cenário atual (A). Com isso foi possível

identificar se a disponibilidade de amônia aumentou entre os dois cenários avaliados. Como mencionado, a condição de equilíbrio para a formação do amônio ocorre através da reação da amônia com o vapor d'água. Portanto, quanto maior a concentração de amônia maior a probabilidade de haver formação do aerossol amônio. Lembrando que a amônia irá preferencialmente neutralizar os sulfatos para formar o sulfato de amônio como apresentado no quadro 10.1.

Quadro 10.1: Reações consideradas pelo modelo CMAQ para a formação do PM_{2.5} Secundário Inorgânico.



O H₂SO₄(g) formado através das fases aquosa e gasosa vai reagir rapidamente com a amônia (NH₃) disponível na atmosfera para formar o aerossol sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄]. Porém, com a redução da emissão do SO₂ a quantidade de sulfato disponível para esta reação será menor. A presença da amônia permite também a formação do aerossol nitrato de amônio [(NH₄)NO₃] e sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄]. Porém com o déficit de sulfato, a disponibilidade de amônia e a presença significativa do HNO₃ haverá uma maior formação do aerossol nitrato. Esse conjunto de reações e implicações faz com que a redução do PM_{2.5} seja menor do que o esperado.

Este comportamento pode ser verificado na figura 10.5, que mostra que as reduções nas emissões do SO₂ acarretaram em um aumento de até 2ppb da amônia na grande área amarela. Esta área coincide com a redução encontrada nas concentrações do aerossol de sulfato na moda de acumulação (figura 10.3). Logo, com a diminuição das emissões de SO₂, ocorreu uma maior disponibilidade da amônia no ambiente

(figura 10.6), a qual proporcionou um aumento do aerossol de amônio em parte da RMSP (figura 10.5).

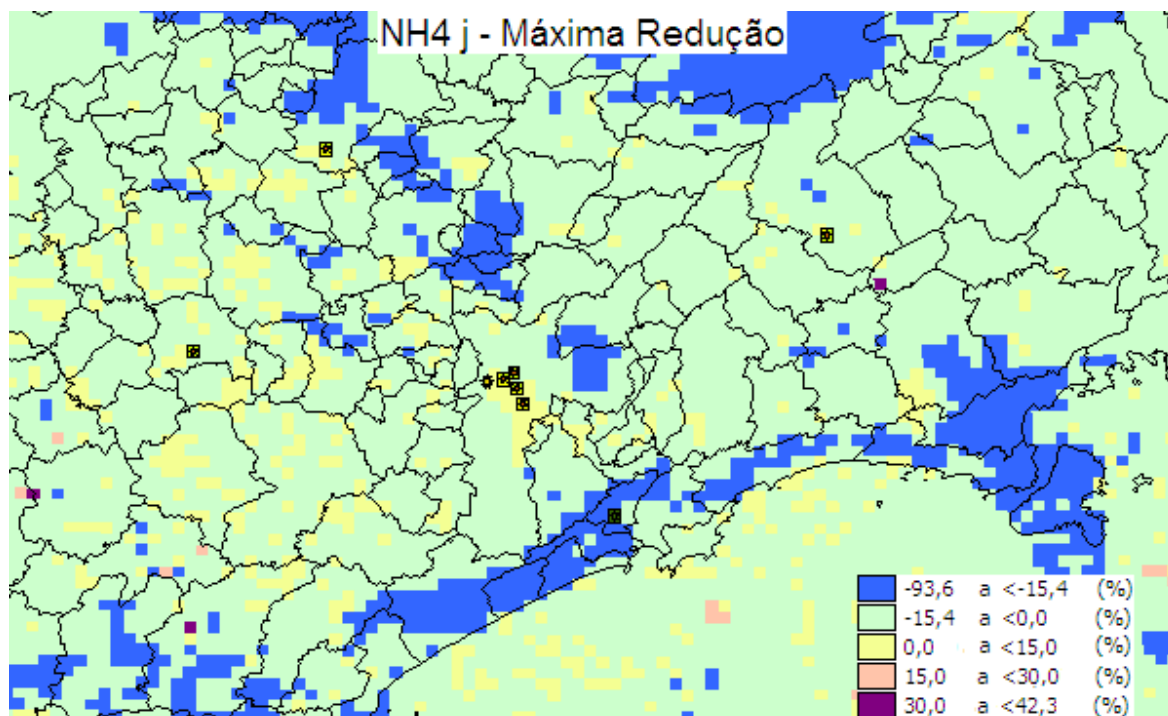


Figura 10.5: Máxima redução da concentração do $\text{NH}_4 \text{j}$ após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

As máximas reduções nas concentrações da amônia gasosa foram de 4ppb, nos mesmos locais onde houve também uma redução nas concentrações do aerossol de amônio na moda de Aitken. Este comportamento era esperado visto que a moda de Aitken é composta principalmente por partículas novas recém emitidas.

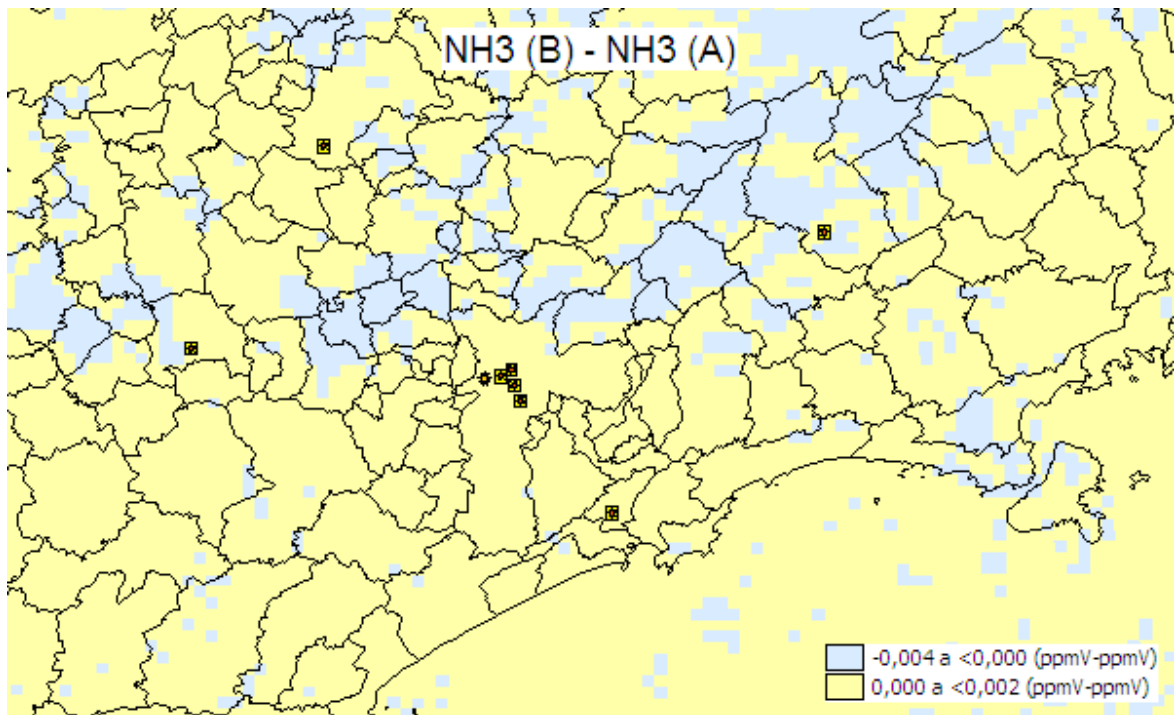


Figura 10.6: Subtração entre as máximas concentrações de NH_3 obtidas nos cenários A e B, após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

A moda de Aitken do aerossol de nitrato apresentou o mesmo comportamento dos demais aerossóis avaliadas para as partículas com diâmetros menores que $0,1\mu\text{m}$. Houve redução em toda a área metropolitana, inclusive as cidades de Sorocaba, Campinas e Cubatão apresentaram uma redução significativa de até 50% nas concentrações do aerossol de nitrato, este decréscimo corresponde a uma redução de $0,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ na concentração do particulado de amônio. Em contrapartida a região de São José dos Campos apresentou um aumento de até 10% em suas concentrações ambientais de nitrato na moda de Aitken, o que corresponde a $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$ de acréscimo nas concentrações ambientais.

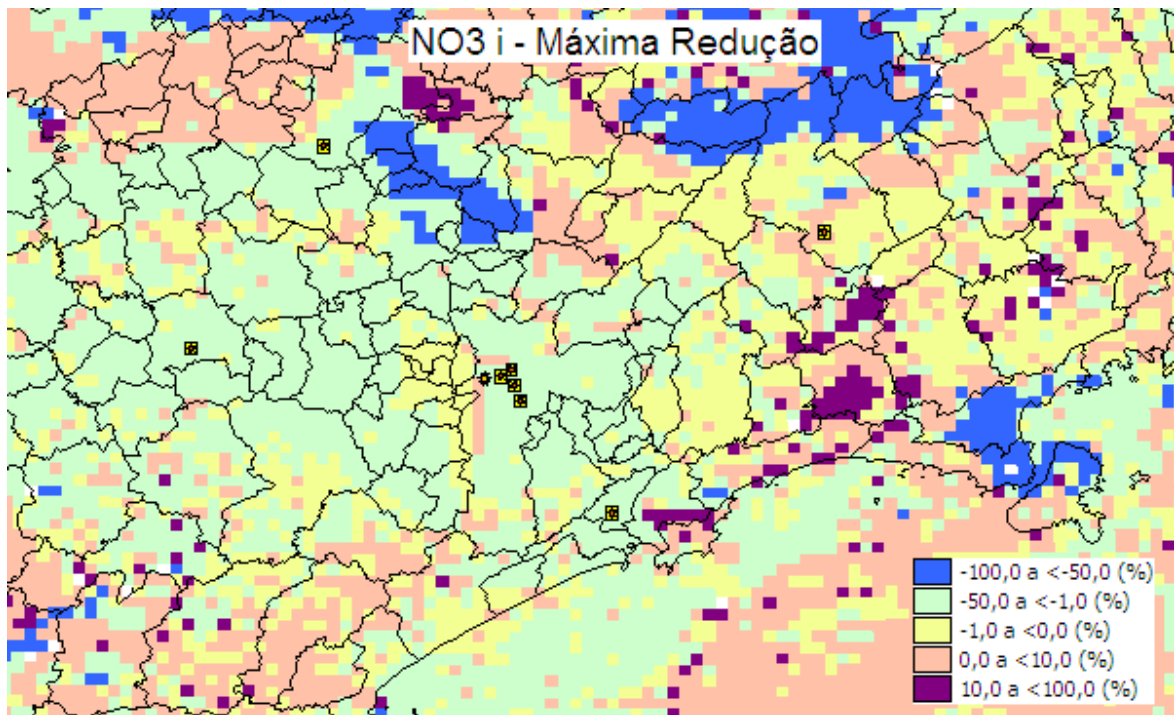


Figura 10.7: Máxima redução da concentração do NO₃i após a redução de 50% na emissão de SO₂.

A moda de acumulação (figura 10.8) apresentou um aumento máximo de 10% em praticamente toda a área modelada que corresponde a $0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$. Algumas áreas isoladas apresentaram aumento de até 100%, que é equivalente a $0,52\mu\text{g}/\text{m}^3$. Todas as estações analisadas se enquadram dentro do percentual de 10% de acréscimo, o que em concentração é muito pouco. Porém, é preciso recordar que as concentrações de nitrato simuladas foram muito baixas, logo é mais apropriado trabalhar com a escala de porcentagem do que avaliar as concentrações em si. A célula referente à Cubatão e praticamente para toda a baixada santista, apresentou um decréscimo significativo na concentração do aerossol de nitrato. A redução máxima foi de $7\mu\text{g}/\text{m}^3$, o equivalente a 50% de redução.

Para melhor avaliar este comportamento em Cubatão, será preciso voltar um pouco nas figuras apresentadas para SO₂, SO₄ (i, j), NH₄ (i, j), NH₃, juntamente com a figura 10.9, a qual apresenta o campo de subtração entre as máximas concentrações do ácido nítrico (HNO₃) dos dois cenários apresentados. Considerando a relação de equilíbrio entre o sistema de aerossol inorgânico (SO₄, NH₄, NO₃) apresentado, seria esperado que na área de Cubatão houvesse um aumento nas concentrações do NO₃,

visto que, após a diminuição nas emissões do SO_2 , e com a conseqüente redução na formação do SO_4 , haveria aumento da disponibilidade de amônia naquela região. Porém, houve um grande decréscimo do NO_3 . Isso ocorreu devido ao decréscimo na concentração do ácido nítrico em 10 ppb, o que corresponde a aproximadamente 30% de redução. Esse balanço levou a redução dos aerossóis inorgânicos na região, porém, como conseqüência da não formação das partículas, houve um aumento de 10% nas concentrações atmosféricas do gás amônia, já que esta não foi utilizada em nenhuma reação no modelo.

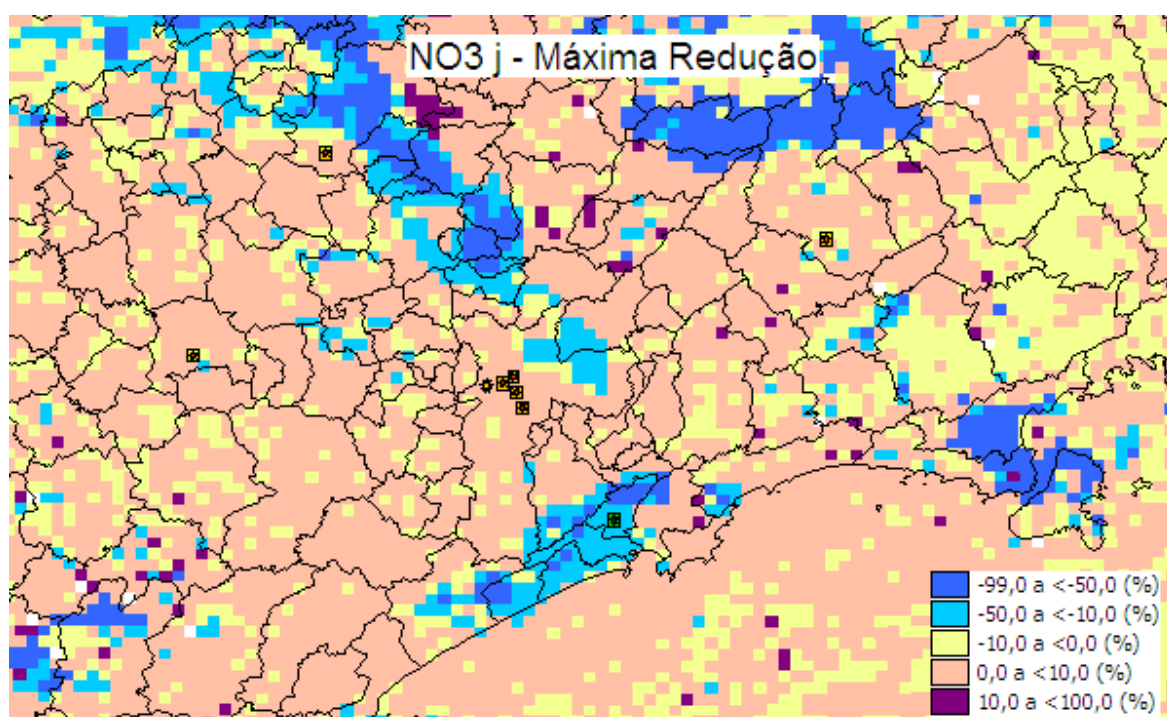


Figura 10.8: Máxima redução da concentração do NO_3i após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

Resultados similares foram obtidos por West et al. (1999) para os EUA e por San Martin et al. (2005) para a cidade do México. Eles relataram que em regiões ácidas onde as concentrações do aerossol de nitrato são muito pequenas, normalmente existe uma quantidade significativa de ácido nítrico na fase gasosa em torno destas partículas. Logo, ao reduzir as emissões de SO_2 , e reduzindo assim as partículas de sulfato, parte deste HNO_3 pode converter-se para a fase aerossol, devido à disponibilidade de amônia e ácido nítrico na região. Este comportamento não foi observado na presente simulação

devido à diminuição do HNO_3 . Portanto, houve um excesso de NH_3 na região de Cubatão.

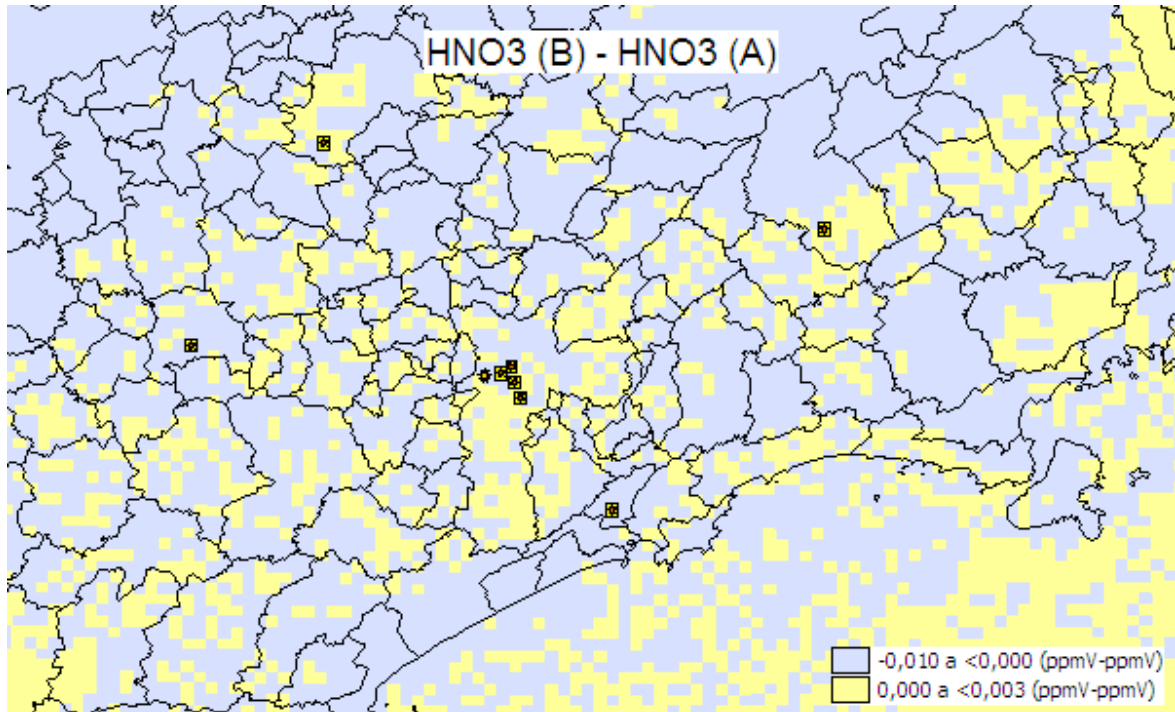


Figura 10.9: Subtração entre as máximas concentrações de HNO_3 obtidas nos cenários A e B, após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

As figuras anteriores apresentaram os resultados simulados para as partículas subdivididas em função do seu tamanho, sendo estes apresentados para a moda de Aitken e de Acumulação separadamente, fracionada por cada espécie que compõe o aerossol inorgânico fino. Todo este esforço está sendo feito para tentar entender qual será a resposta do $\text{PM}_{2.5}$ às reduções de emissão de SO_2 para a atmosfera. A figura 10.10 apresenta as máximas reduções obtidas na concentração do $\text{PM}_{2.5}$ caso haja uma redução em 50% nas emissões de SO_2 .

Observa-se uma redução máxima de 2% em toda área clara (amarelo), região esta onde estão localizadas todas as estações que estão sendo analisadas neste trabalho, exceto a estação de Cubatão. Esta apresentou uma redução máxima em torno de 23%, o que corresponde a aproximadamente $20\mu\text{g}/\text{m}^3$. As outras áreas em azul apresentam reduções que podem atingir em até 92%. Este percentual da máxima redução corresponde a uma concentração de $38\mu\text{g}/\text{m}^3$. Algumas poucas células

apresentaram um aumento máximo na concentração do $PM_{2.5}$ de 7,4%, que equivale a $1,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aumento na concentração.

Este tipo de resultado enfatiza os resultados de outros autores já citados neste trabalho, os quais afirmam que quando as reduções nas emissões do SO_2 não são tão eficientes quanto esperadas para o controle do $PM_{2.5}$, é preciso que haja uma combinação de estratégias de controle sobre as emissões do SO_2 em conjunto com os óxidos de nitrogênio ou amônia, ou controle sobre os orgânicos, para que ocorra uma redução mais efetiva do $PM_{2.5}$.

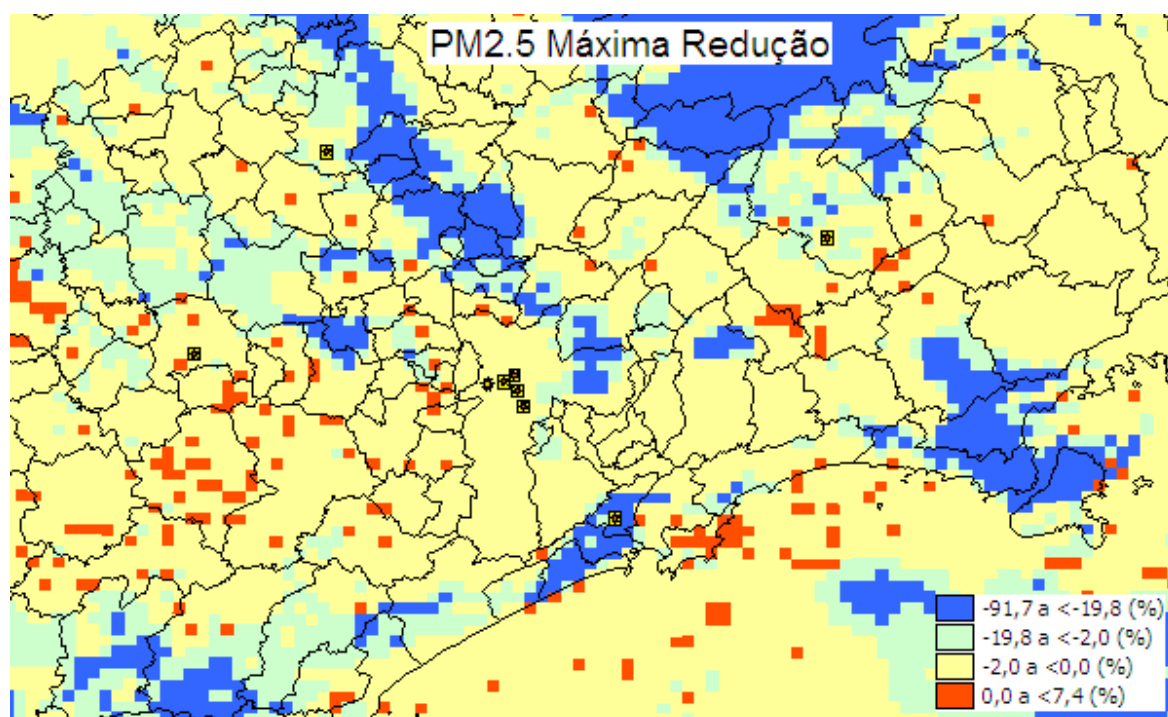


Figura 10.10: Máxima redução da concentração do $PM_{2.5}$ após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

O material particulado inalável (PM_{10}) apresentou-se menos afetado com relação às reduções implementadas neste cenário (Figura 10.11). Observa-se que a máxima redução pode ser no máximo em 50%, o que corresponde a $37\mu\text{g}/\text{m}^3$. As células localizadas na RMS e nas cidades de Campinas, SJC e Sorocaba apresentaram uma redução em aproximadamente 0,02% ($0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$). Apenas a região de Cubatão que apresentou uma redução máxima de 20% ($20\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pouquíssimas células apresentaram aumento na concentração do PM_{10} , que foi no máximo de 0,4% ($0,16\mu\text{g}/\text{m}^3$).

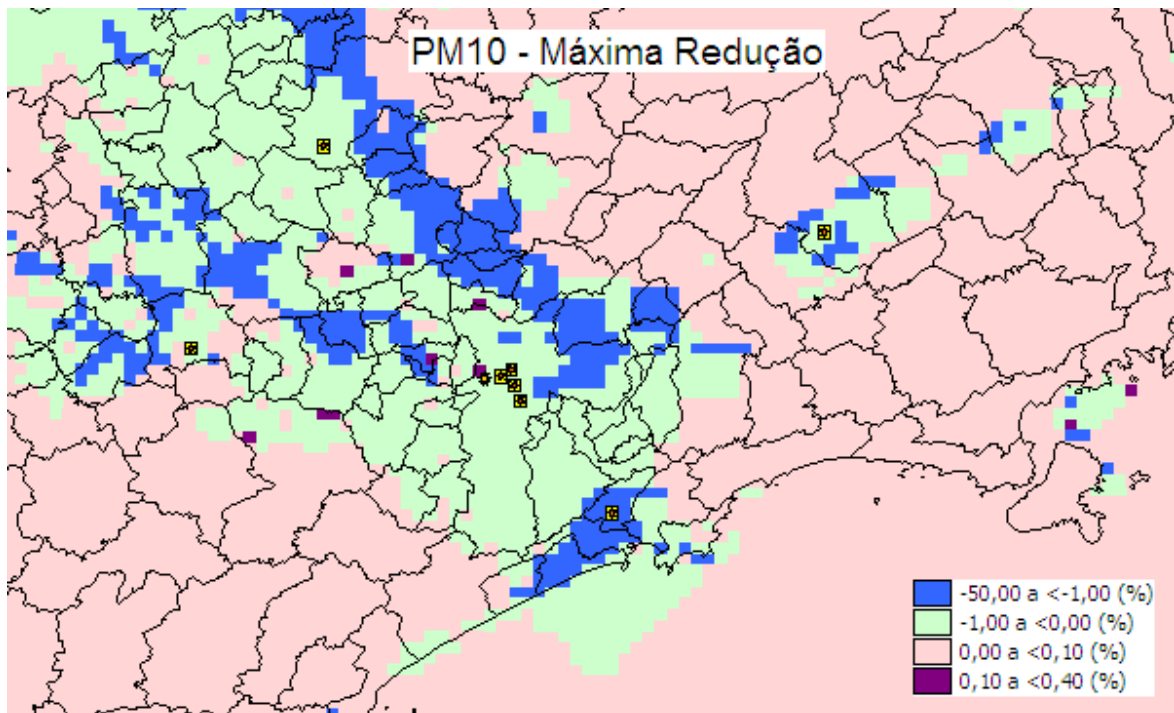


Figura 10.11: Máxima redução da concentração do PM_{10} após a redução de 50% na emissão de SO_2 .

- 2) Proporção entre o caso base e o cenário com os gases SO_2 , NO_x e NH_3 reduzidos em 50% de emissão.

A concentração de SO_2 neste cenário apresentou uma redução máxima de aproximadamente 43%, o que equivale a 3ppb. Em termos de concentração esta redução foi equivalente ao cenário anterior (figura 10.12). Porém em termos de área, verifica-se que este cenário mostrou-se menos eficaz na redução das concentrações do SO_2 , a qual esteve cerca de 14% inferior a redução máxima obtida no cenário anterior.

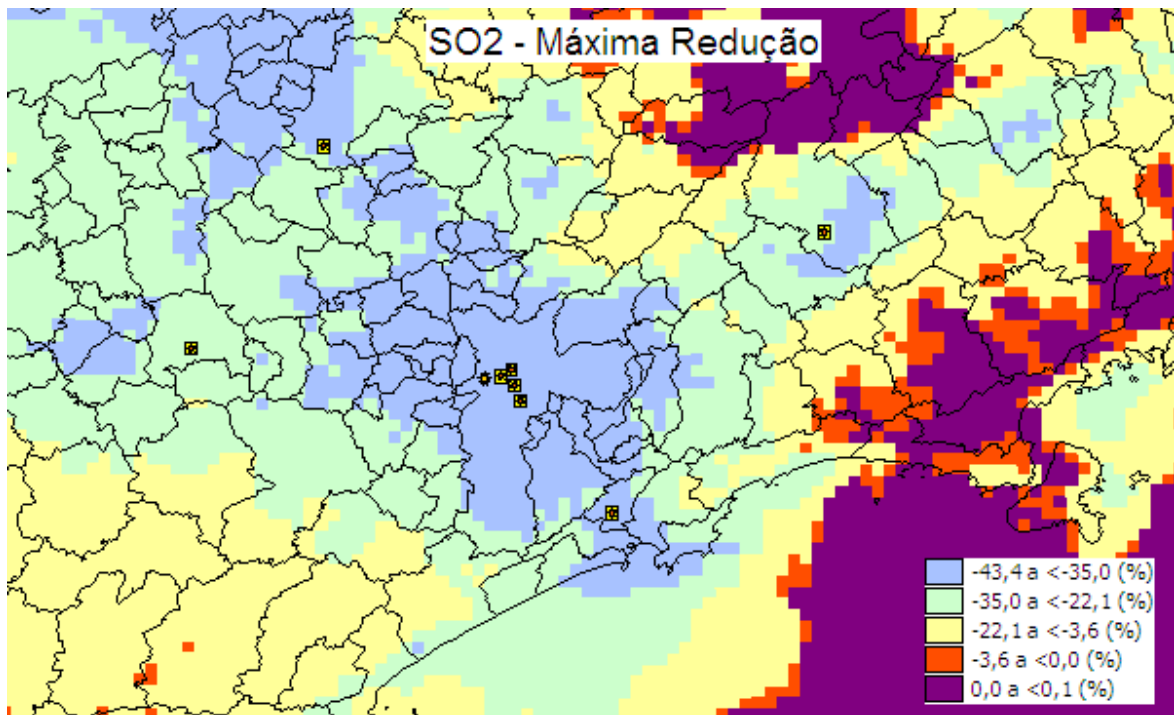


Figura 10.12: Máxima redução da concentração do SO₂ após a redução de 50% na emissão dos gases SO₂, NO_x e NH₃.

A figura 10.13 apresenta a análise de proporção entre cenário e caso base para as partículas de sulfato da moda de aitken. Apesar das visíveis diferenças percentuais entre este resultado e o resultado apresentado no cenário anterior, observa-se que na RMSP houve uma redução de cerca de 10% nas concentrações, o que equivale a 0,02µg/m³. Dentre as outras cidades analisadas, apenas a região de Sorocaba chamou atenção, visto que no cenário anterior esta área apresentou um aumento que poderia variar entre 2 e 30%. No atual cenário, esta área apresentou uma redução de 14% nas concentrações simuladas para a região, o que representa uma redução de 0,03µg/m³.

A moda de acumulação apresentou uma redução máxima de aproximadamente 59% na concentração do sulfato, o que representa uma redução de 5µg/m³ (figura 10.14). A RMSP e as demais estações analisadas apresentaram uma redução máxima de 1µg/m³, variando de 2 a 5% de redução nas concentrações obtidas com o novo cenário. Ao contrário do cenário anterior, verifica-se uma grande área com aumento na concentração do aerossol de sulfato na moda de acumulação, cuja porcentagem máxima está em torno de 25% de aumento nas concentrações ambientais. Como se trata de áreas afastadas dos grandes centros, esse percentual em termos de

concentração equivale a apenas $0,6\mu\text{g}/\text{m}^3$ acima da concentração obtida no cenário base. Nesta situação verifica-se que com a diminuição de todos os gases precursores em um mesmo cenário, ocorre o já mencionado caminho prioritário que a amônia faz, o qual é de neutralizar primeiro o sulfato, favorecendo a formação de sulfato de amônio.

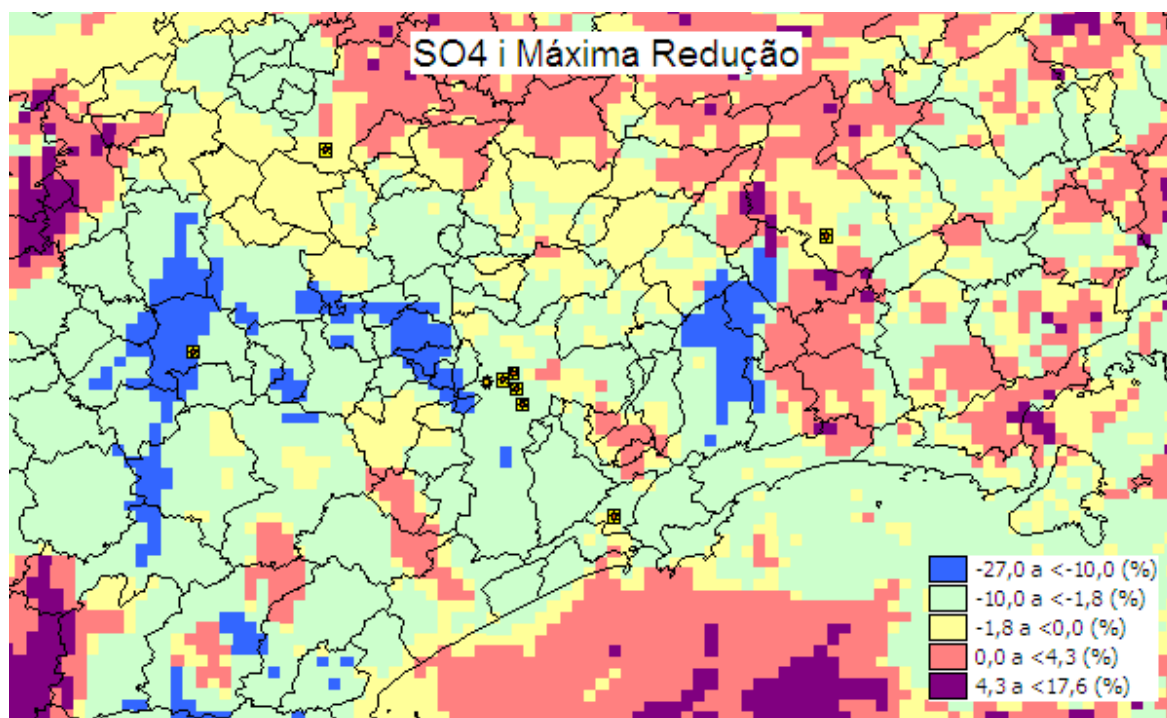


Figura 10.13: Máxima redução da concentração do SO_{4i} após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .

A figura 10.15 apresenta o cenário de máxima redução para o aerossol de amônio na moda de Aitken. Observa-se que na RMSP ocorre uma redução máxima de 58% nas concentrações de amônio, o que equivale a uma redução em $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$. Apesar da porcentagem de redução ser menor em termos de área, do que a apresentada no cenário anterior, verifica-se que em termos de concentração ocorreu uma maior redução no cenário onde as emissões dos três gases foram reduzidas.

Poucas células apresentaram aumento em suas concentrações máximas, logo, estes casos isolados apresentaram um aumento de até 8% nas concentrações máximas, o que corresponde a $0,006\mu\text{g}/\text{m}^3$. Contudo, verifica-se que o cenário atual mostrou-se mais eficaz no controle da formação dos aerossóis de amônio na moda de Aitken.

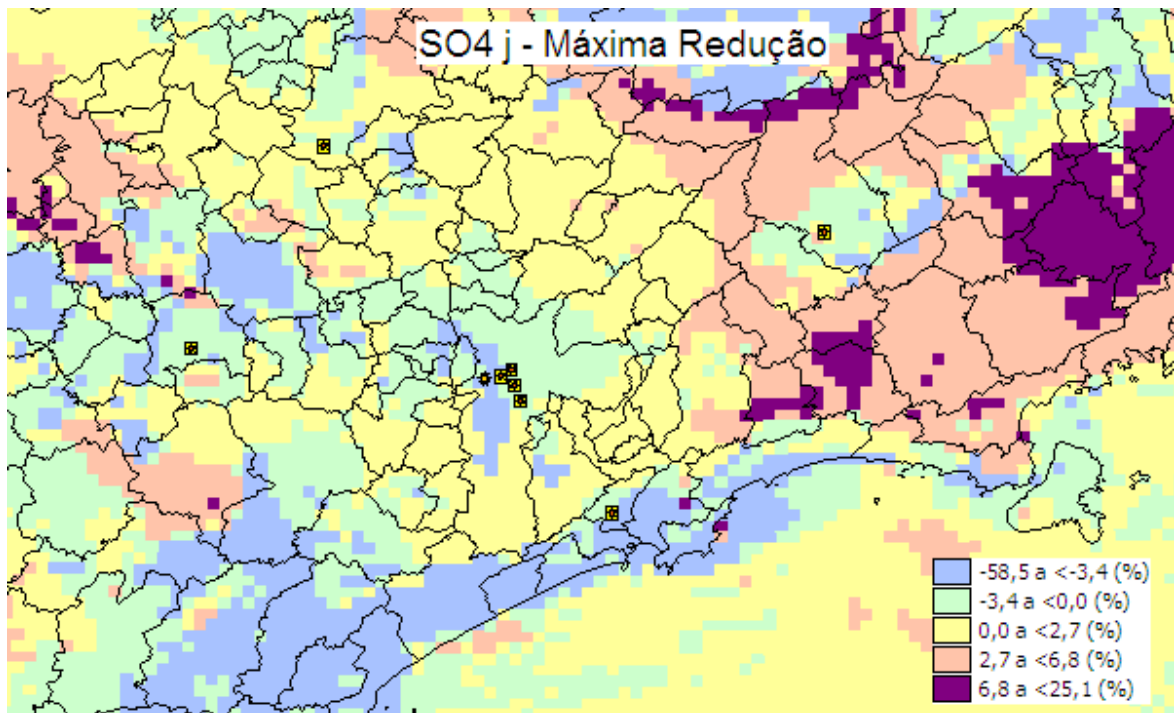


Figura 10.14: Máxima redução da concentração do SO₄ j após a redução de 50% na emissão dos gases SO₂, NO_x e NH₃.

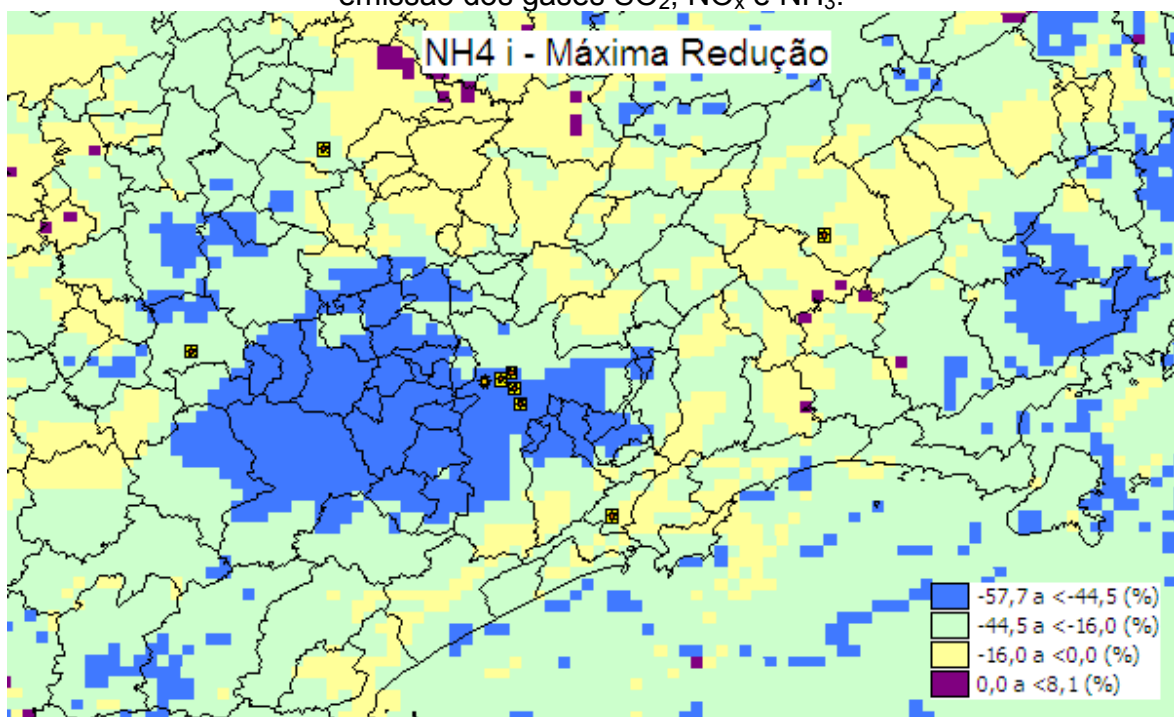


Figura 10.15: Máxima redução da concentração do NH₄ i após a redução de 50% na emissão dos gases SO₂, NO_x e NH₃.

A figura 10.16 apresenta a máxima redução do aerossol de amônio para a moda de acumulação. Verifica-se que em toda a área simulada houve reduções significativas, inclusive na RMSP, de até 50%, o que corresponde a $2,6\mu\text{g}/\text{m}^3$. A região de Cubatão também obteve uma redução de 50%, correspondendo a $3\mu\text{g}/\text{m}^3$. As demais estações analisadas apresentaram uma menor redução, porém com valores significativos em torno de 30% de redução, o que corresponde a um decréscimo um pouco abaixo de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$. Avaliando espacialmente as reduções apresentadas neste cenário foram mais eficazes do que as do cenário anterior.

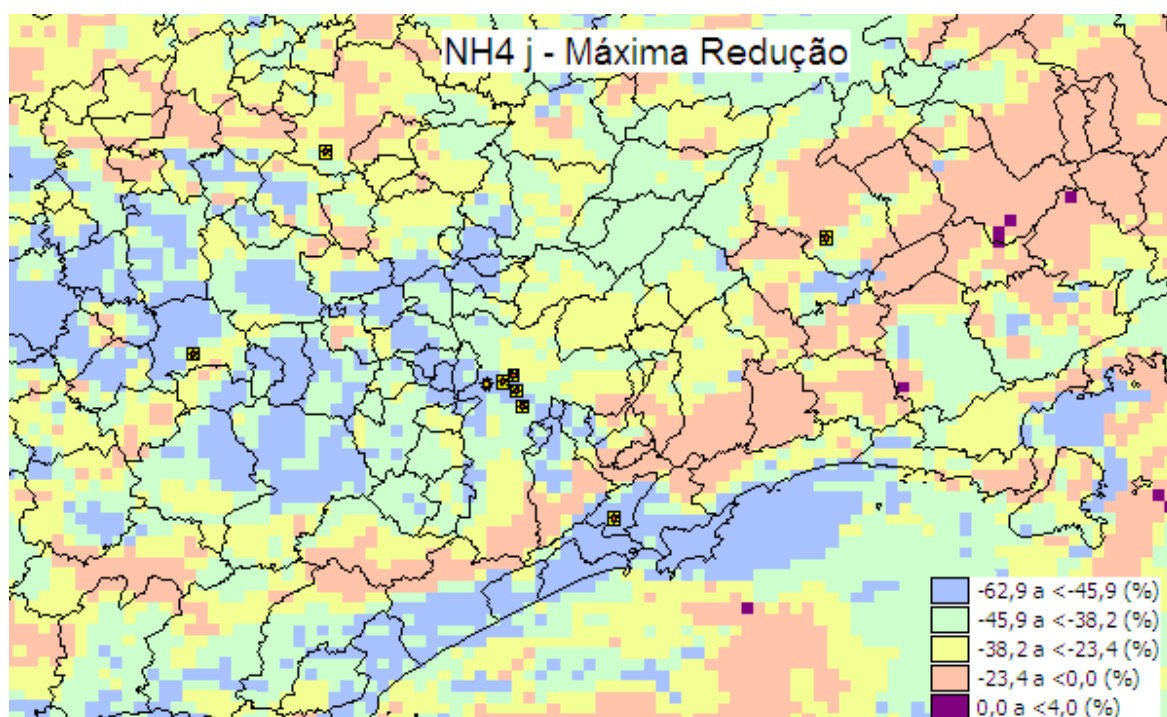


Figura 10.16: Máxima redução da concentração do NH_4j após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .

Para complementar esta análise, a figura 10.17 apresenta a subtração entre as máximas concentrações simuladas no cenário reduzindo as emissões dos três gases (B) e as máximas concentrações de amônia obtidas pelo cenário base. E o que se observa é uma redução de até 6ppb nas concentrações de amônia. Em nenhuma área da grade foi encontrado aumento nas concentrações simuladas de amônia. Com isso era de se esperar que as concentrações do aerossol de amônio fossem menores para as duas modas analisadas. Com relação ao campo de subtração de amônia apresentado no cenário anterior, nota-se um grande avanço nas reduções das

concentrações deste gás. Não apenas pela ausência de acréscimos nas concentrações da amônia, mas também pelo aumento da taxa de redução máxima em suas concentrações.

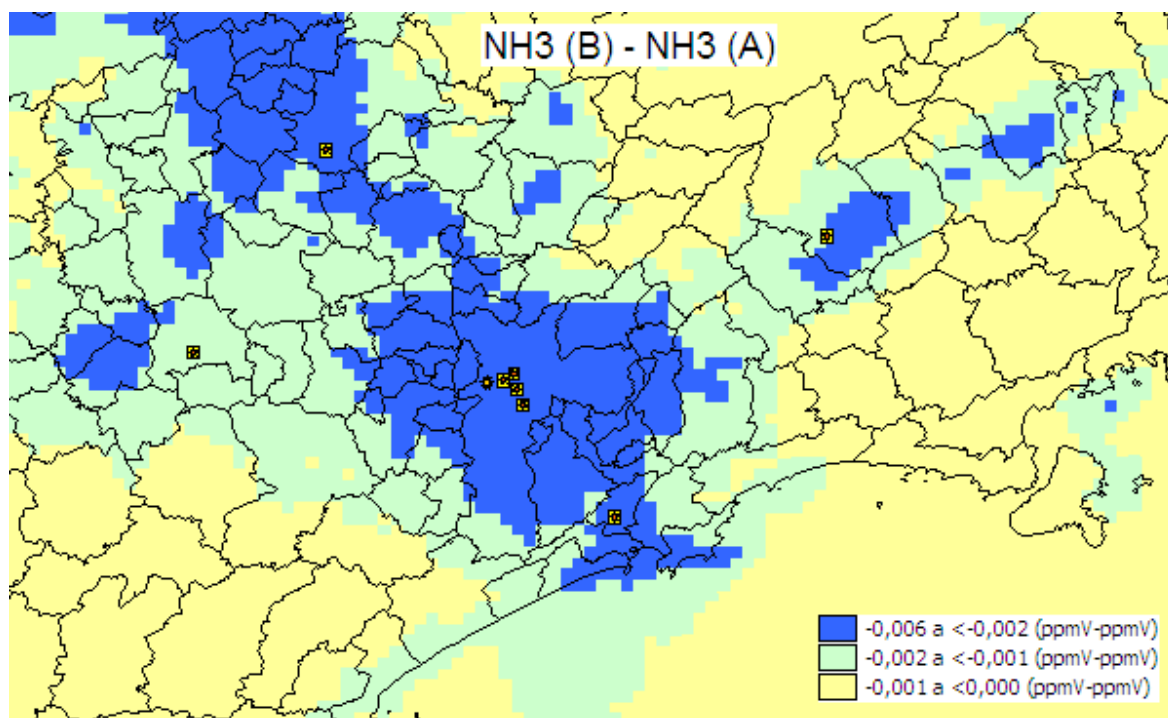


Figura 10.17: Subtração entre as máximas concentrações de NH₃ obtidas nos cenários A e B, após a redução de 50% na emissão dos gases SO₂, NO_x e NH₃.

As reduções dos precursores mostraram-se bastante eficaz na redução das concentrações obtidas para o nitrato na moda de Aitken, chegando a um máximo de 70% na RSMP e na região de Cubatão, o que corresponde a 0,25µg/m³ na RMSPP e de 0,16µg/m³ para a área de Cubatão (figura 10.18). As estações localizadas em SJ, Sorocaba e Campinas apresentaram as maiores reduções de até 80% em suas concentrações, aplicando a presente estratégia de controle de emissões. Esta porcentagem corresponde a uma redução máxima de 0,09µg/m³.

As áreas que apresentaram um aumento de até 100% nas suas concentrações estão bem afastadas dos locais de fontes, e esse aumento corresponde a 0,004µg/m³.

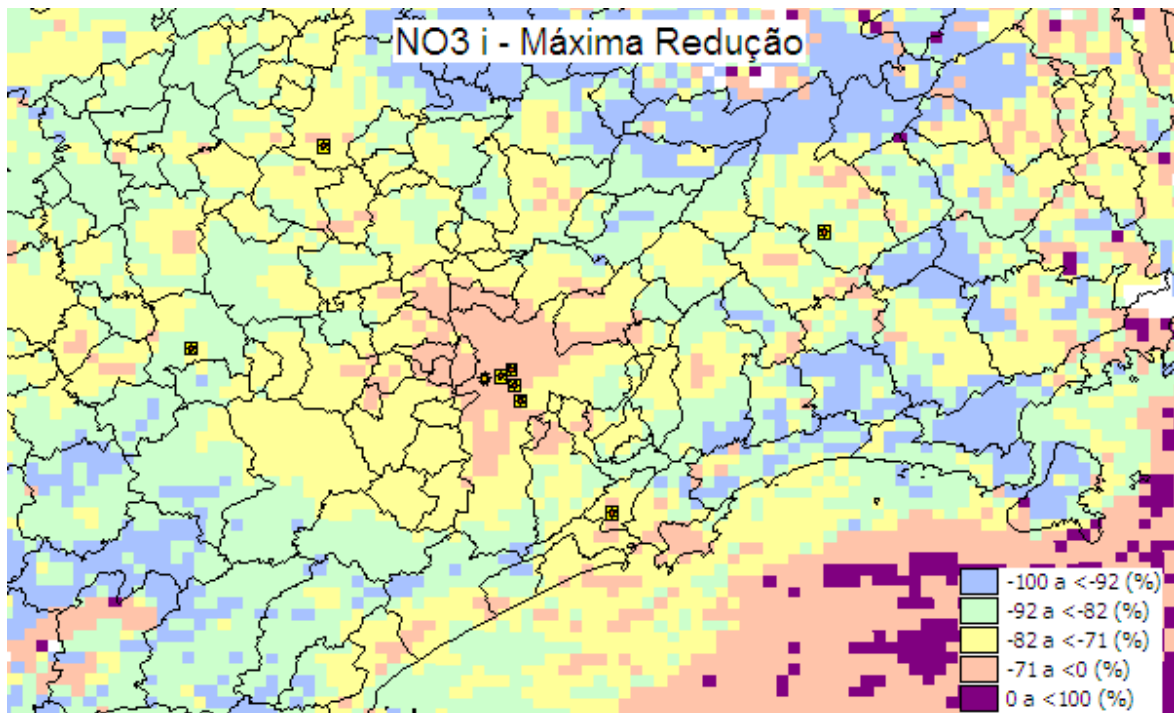


Figura 10.18: Máxima redução da concentração do NO_3 i após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .

Houve também reduções máximas para o aerossol de nitrato na moda de acumulação, após as reduções nas emissões dos três gases (figura 10.19). Estas chegaram a 100% de redução, o que corresponde a uma redução máxima de $11\mu\text{g}/\text{m}^3$. As estações analisadas apresentaram reduções de 70% para a RMSP e Cubatão, as quais correspondem a $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $8\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. As outras três estações apresentaram um comportamento semelhante entre si, apresentando reduções de cerca de 80%, o que corresponde a um máximo de $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ de decréscimo nas concentrações do aerossol de nitrato na moda de acumulação.

Analisando as diferenças entre as concentrações atuais de ácido nítrico e as concentrações do caso base, verifica-se que houve uma significativa redução das concentrações (figura 10.20). Porém, a redução máxima obtida entre esses dois cenários foi 8ppb, o cenário anterior apresentou uma redução máxima de 10 ppb, e os aumentos observados foram de 2ppb, em contrapartida o aumento obtido com esta nova simulação pode atingir 5ppb. É importante destacar que este aumento na concentração do ácido nítrico foi originado principalmente através da diminuição das concentrações de nitrato e amônio localizadas mais efetivamente na RMSP, fazendo

com que no atual cenário tenha uma maior quantidade de ácido nítrico disponível em torno desta área.

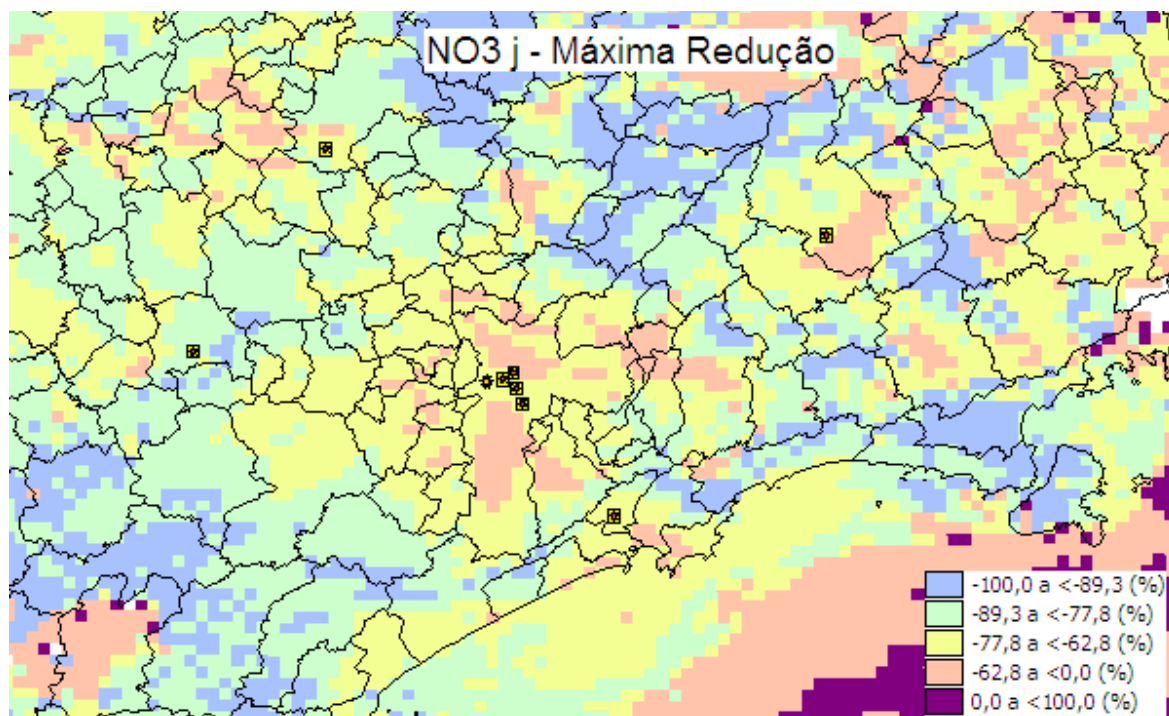


Figura 10.19: Máxima redução da concentração do NO₃ j após a redução de 50% na emissão dos gases SO₂, NO_x e NH₃.

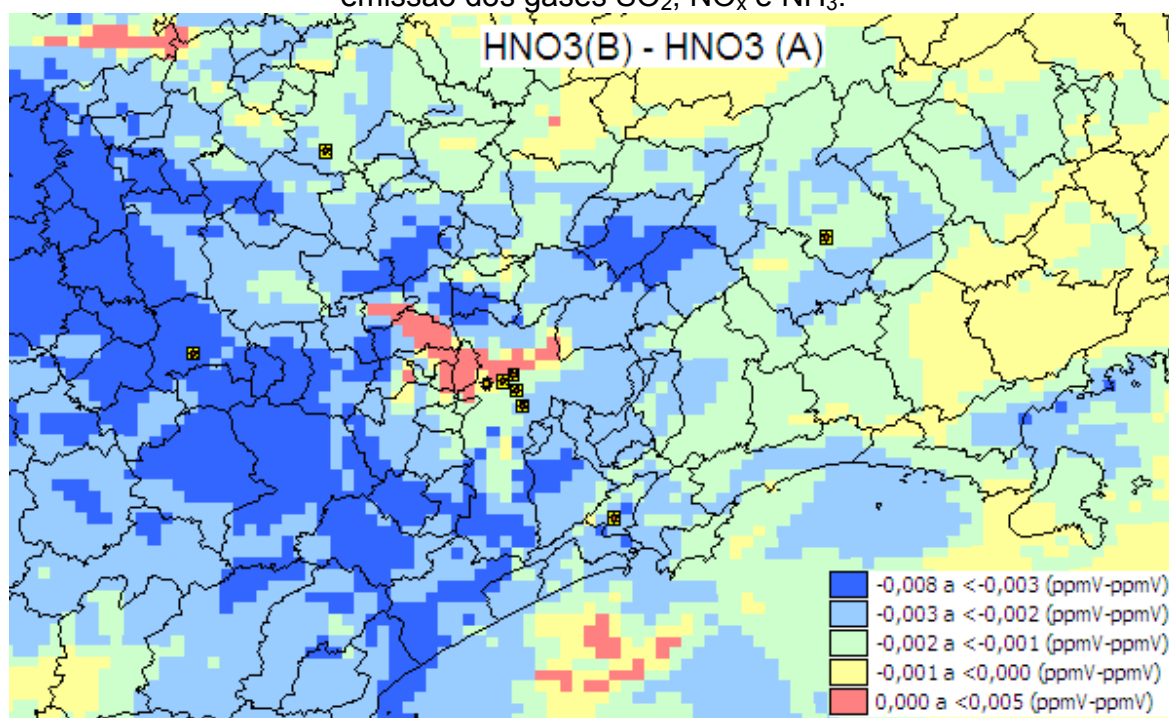


Figura 10.20: Subtração entre as máximas concentrações de HNO₃ obtidas nos cenários A e B, após a redução de 50% na emissão dos gases SO₂, NO_x e NH₃.

Apesar das figuras anteriores apresentarem significativas reduções nas concentrações de todos os aerossóis inorgânicos finos, verifica-se que as reduções obtidas pelo $PM_{2.5}$ foram menores do que as reduções apresentadas no cenário anterior (figura 10.21). As máximas reduções ocorridas neste cenário foram de 26,4% o que corresponde a um total de redução de $14,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nas concentrações do $PM_{2.5}$. A estação de Cubatão atingiu o máximo de redução, já as células localizadas na RMSP apresentaram uma redução de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a aproximadamente 12% de redução nas concentrações máximas de $PM_{2.5}$. Campinas e Sorocaba apresentaram uma redução máxima de $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e SJG apresentou uma redução máxima de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Apesar da menor redução obtida com este cenário de emissão, o aumento máximo apresentado foi de apenas $0,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pouco significativo frente a concentração média do $PM_{2.5}$.

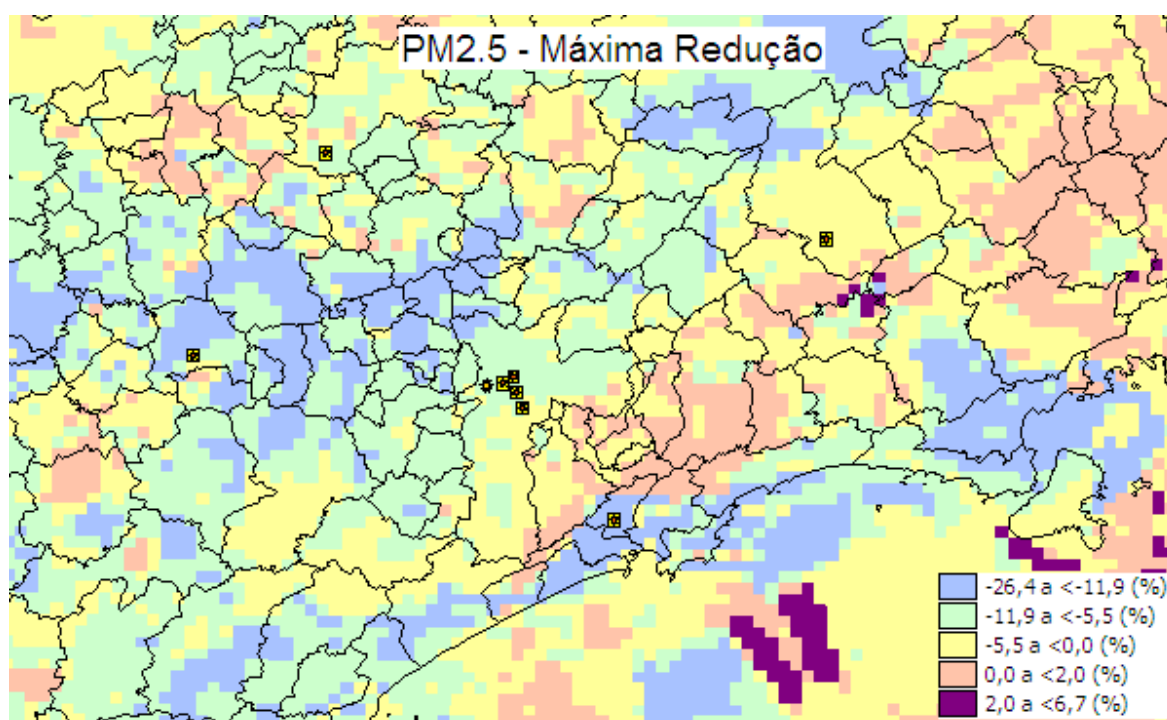


Figura 10.21: Máxima redução da concentração do $PM_{2.5}$ após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .

A figura 10.22 apresenta as máximas reduções obtidas para o PM_{10} após a implementação de uma estratégia de controle de emissão dos gases precursores dos aerossóis inorgânicos (SO_2 , NO_x , NH_3). Observa-se uma pequena redução na área escura da figura, com máximo de 18%, que corresponde a uma concentração de $14,4 \mu g/m^3$.

As células localizadas na RMSP apresentaram uma redução de até 7% ($10 \mu g/m^3$), as cidades de SJG e Sorocaba apresentaram uma redução de 2 e 1%, respectivamente. Cubatão apresentou uma redução máxima de 13% ($14 \mu g/m^3$). E Campinas apresentou um acréscimo de 0,3% ($0,2 \mu g/m^3$).

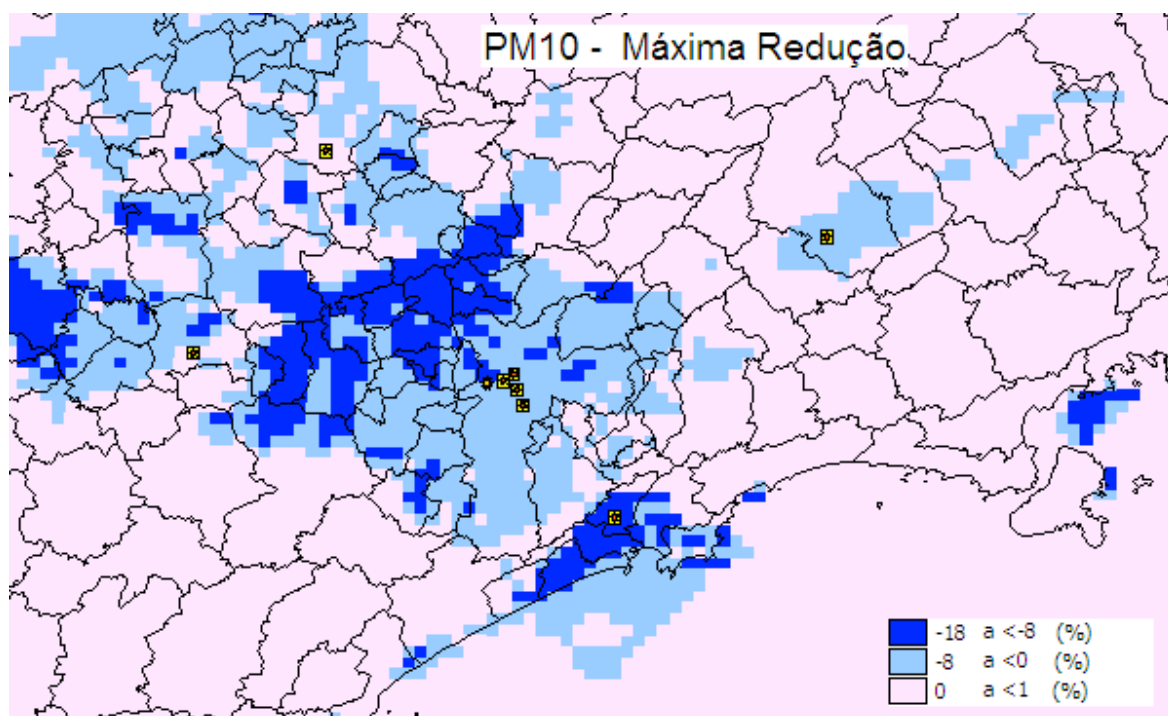


Figura 10.22: Máxima redução da concentração do PM_{10} após a redução de 50% na emissão dos gases SO_2 , NO_x e NH_3 .

Considerando as reduções obtidas entre os dois cenários analisados, o segundo cenário (reduzindo em 50% as emissões dos NO_x , SO_2 e NH_3), apresentou-se mais eficaz em reduzir o material particulado de uma forma geral, na RMSP.

3) Proporção entre o caso base e o cenário PNO_3 e PSO_4 zerados

Para a obtenção do cenário atual (PNO_3 , $\text{PSO}_4 = 0$), foi gerado um novo cenário de emissão, onde a quantidade de toneladas por ano de poluentes emitida continuou a mesma. O que foi modificado neste cenário foi apenas o fracionamento do PM_{10} emitido, conforme indicado na figura 10.23, que apresenta dois gráficos de pizza, um referente ao fracionamento do PM_{10} no cenário base (A) e o fracionamento do PM_{10} excluindo as partículas de sulfato e nitrato. Isso significa que a mesma quantidade de PM_{10} foi emitida, porém a participação do sulfato e nitrato considerada na fração do PM_{FINE} ($\text{PM}_{2.5}$).

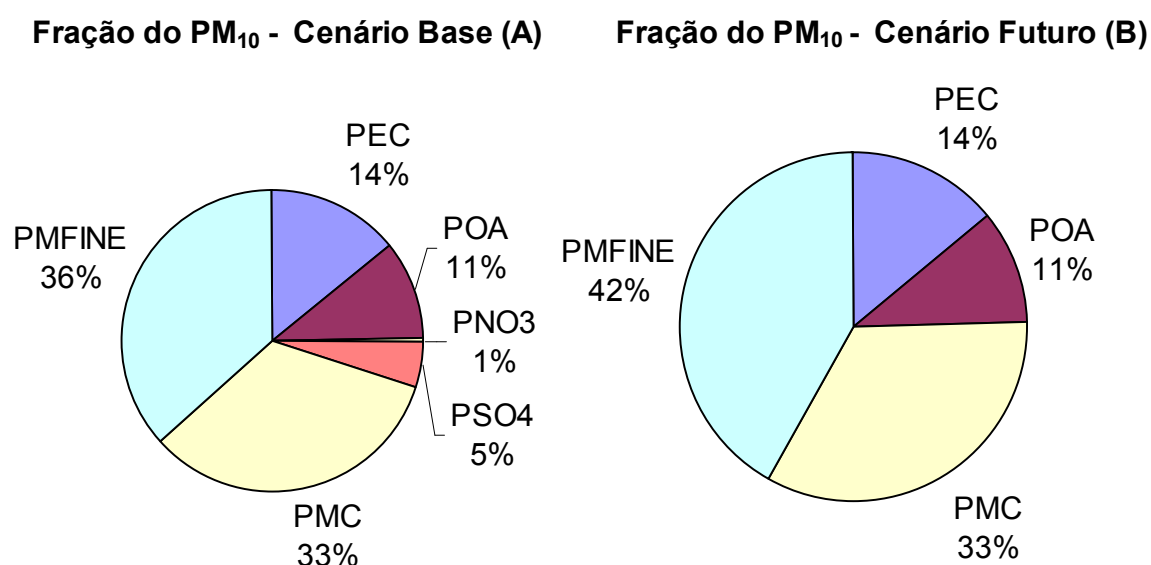


Figura 10.23: Fracionamento do PM_{10} para o cenário base (A) e cenário futuro (B). As siglas representam: PM_{FINE} refere-se ao $\text{PM}_{2.5}$; PMC refere-se as partículas da moda grossa ($2,5\mu\text{m} < dp < 10\mu\text{m}$); PEC refere-se as partículas de carbono elementar (BC); POA refere-se as partículas de aerossóis orgânicos; PNO_3 refere-se as partículas de nitrato; PSO_4 refere-se as partículas de sulfato.

Este cenário foi criado para observar qual a influência da emissão direta de partículas de sulfato e nitrato já formadas. A figura 10.24 apresenta a proporção entre o cenário base e o cenário atual para o dióxido de enxofre. Apesar da alta taxa de redução do SO_2 (43%), esta redução é apenas equivalente a 2ppb. Lembrando que existe uma variação entre uma redução de 0 a 43%, o que significa que para muitas células não ocorreu mudança alguma com esta alteração de cenário. As células em azul representam uma área onde a concentração média varia de 0 a 1ppb. A área clara apresenta um aumento de até 1%, o qual pode variar de 0 a 1%, este aumento máximo é equivalente a um aumento menor do que 1ppb nas concentrações de SO_2 em toda a

região. Verificando os valores das células, observou-se que na maioria das células não houve variação, inclusive as estações analisadas. Portanto, verifica-se que o cenário do SO₂ não apresentou alterações com a exclusão da participação das partículas de sulfato e nitrato na emissão.

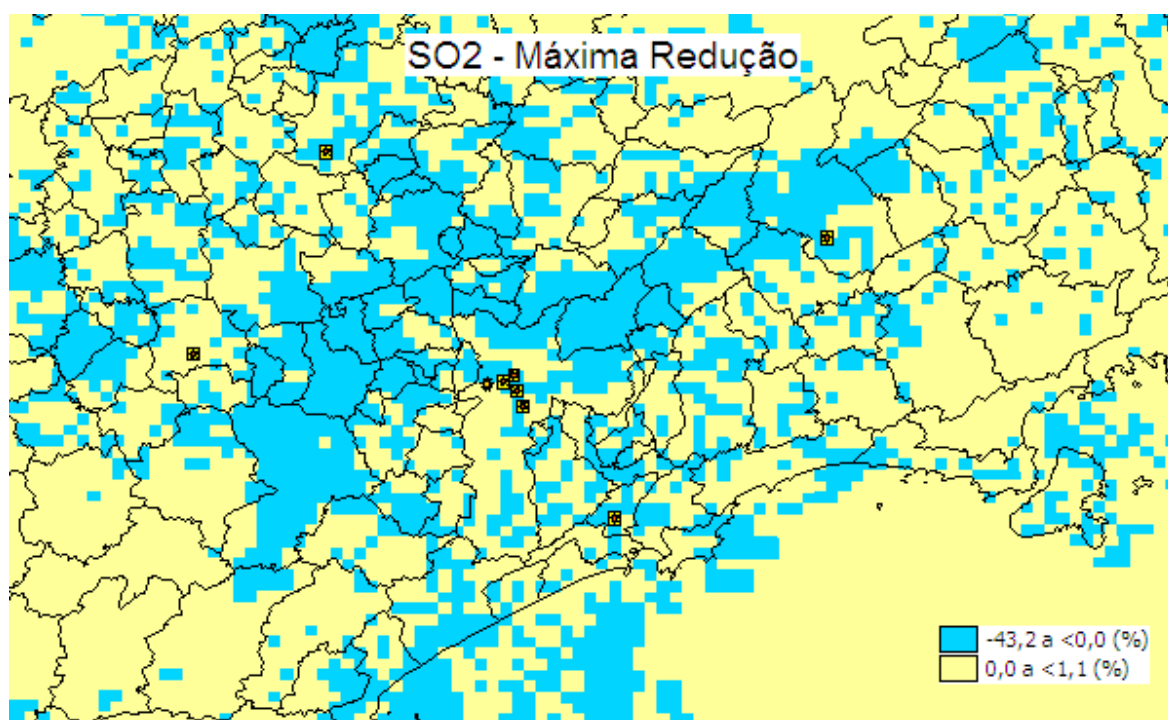


Figura 10.24: Máxima redução da concentração do SO₂ após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM₁₀.

A figura 10.25 apresenta os resultados desse cenário para as partículas de sulfato na moda de Aitken. Verifica-se que pode ocorrer uma redução máxima de 89% nas concentrações destas partículas, o que equivale a 0,2µg/m³. Uma grande área, próxima da cidade de Sorocaba apresenta um aumento nas concentrações em até 24%, este aumento corresponde a uma concentração de 0,053µg/m³. Todas as estações analisadas apresentaram um aumento nas concentrações de sulfato na moda de Aitken, com exceção das estações localizadas na RSMP que apresentaram uma redução 0,005µg/m³

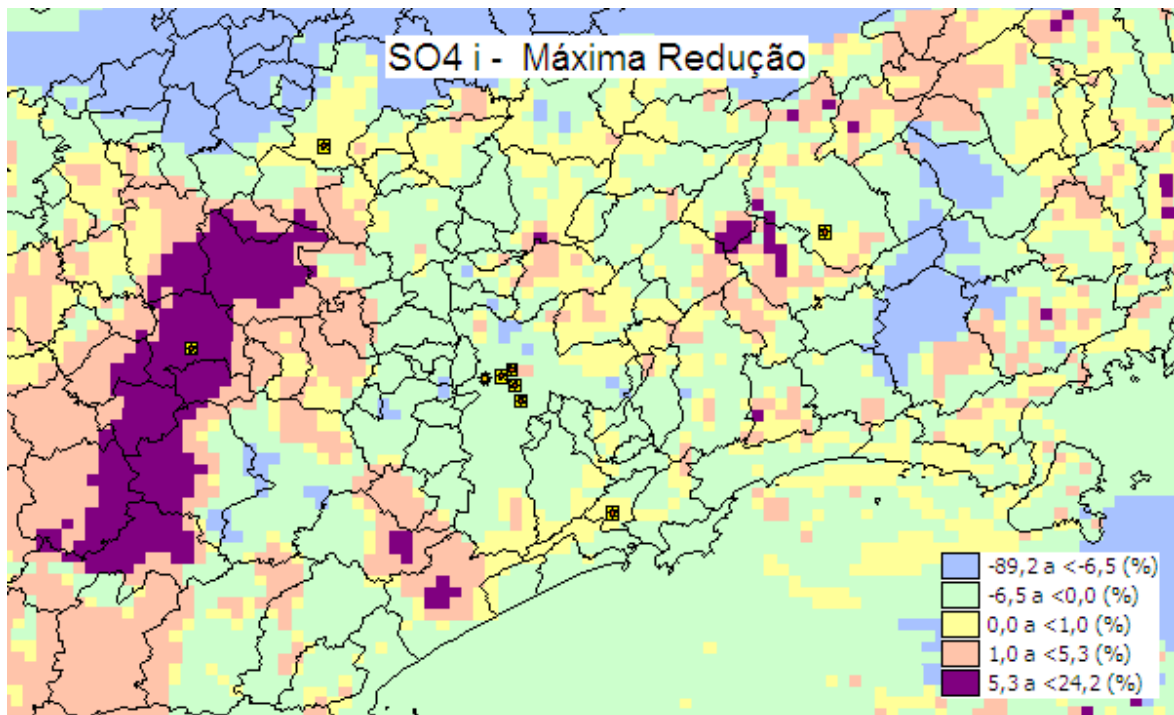


Figura 10.25: Máxima redução da concentração do SO₄ i após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM₁₀.

A figura 10.26 apresenta as máximas reduções esperadas para as partículas de sulfato caso ocorram reduções nas emissões de partículas de sulfato. Este cenário apresentou uma expressiva redução com relação ao particulado de sulfato do caso base. Máximas reduções de 92,5% equivalem a uma redução na concentração de 5,2µg/m³. A região que apresentou uma maior redução foi a RMSP com concentrações cerca de 80% menores que o caso base. Esta porcentagem equivale a um total de 5µg/m³. Cubatão obteve a segunda maior redução apresentando uma redução máxima de 45% das partículas, o que equivale a uma redução de 3µg/m³. Sorocaba, Campinas e SJC apresentaram reduções entre 41 a 45%, o que equivale a redução máxima de 1,5µg/m³. Verifica-se que nenhuma célula apresentou um aumento nas concentrações das partículas de sulfato na moda de acumulação. Este resultado indica que reduzir não somente os gases precursores dos aerossóis, mas também a emissão primária das próprias partículas de sulfato pode ser uma boa solução para obter uma redução mais efetiva do material particulado na RMSP.

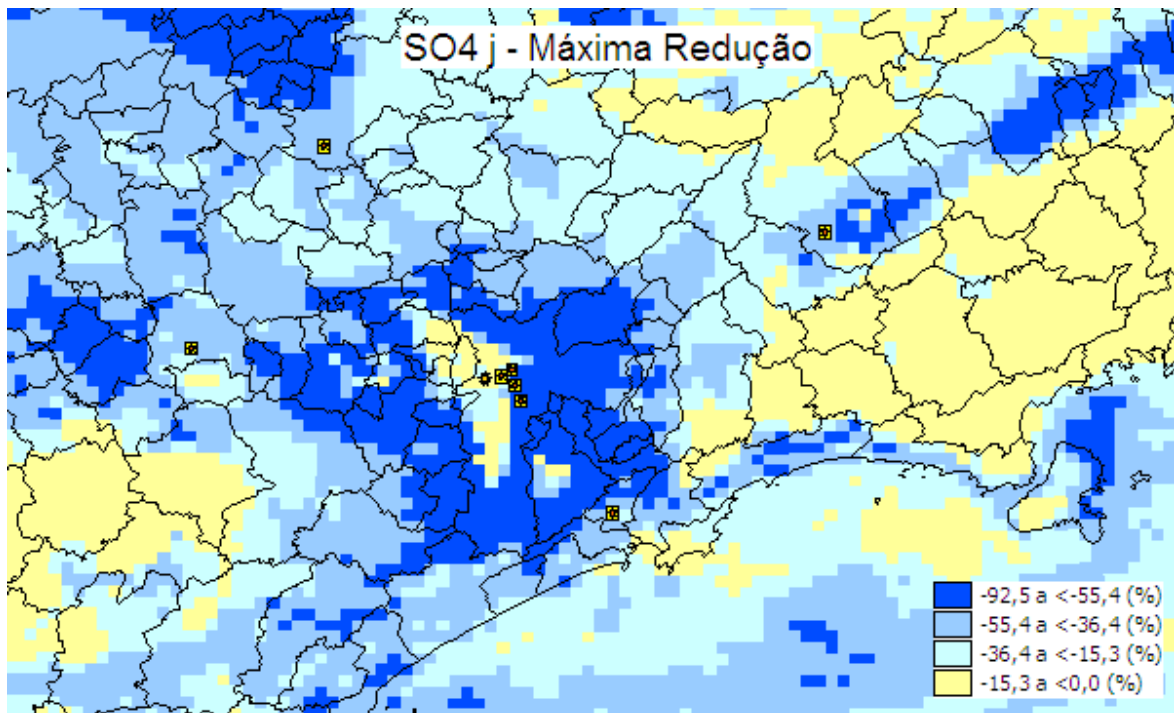


Figura 10.26: Máxima redução da concentração do $\text{SO}_4 \text{ j}$ após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .

A figura 10.27 apresenta o comportamento das partículas de amônio na moda de Aitken, e verifica-se um aumento em toda a grade simulada. A redução máxima encontrada foi de 90% que corresponde a $0,062 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e a porcentagem máxima de acréscimo observada foi de 100% o que corresponde a uma concentração de $0,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Isso mostra que retirando a emissão das partículas de sulfato e nitrato, as concentrações dessas partículas diminuirão na moda de acumulação, resultando em uma maior disponibilidade de amônia e ácido nítrico na atmosfera favorecendo a um aumento das partículas da moda de nucleação.

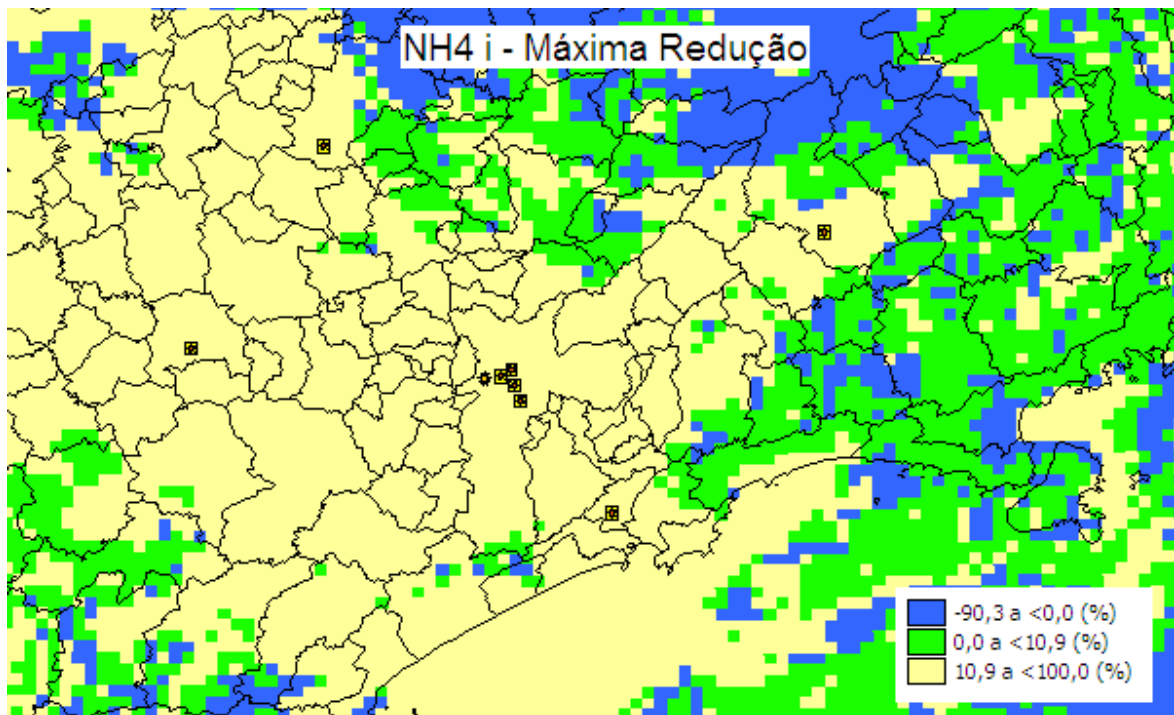


Figura 10.27: Máxima redução da concentração do $\text{NH}_4 \text{ i}$ após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .

Ao contrário da moda de Aitken, as partículas de amônio da moda de acumulação reduziram em toda a área modelada (figura 10.28). A máxima redução atingiu 94% o que corresponde a $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A RMSP, Cubatão e Campinas apresentaram reduções que variam entre 3 e $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Já Sorocaba e SJC apresentaram reduções menores variando entre 1 a $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Para melhor compreender a formação dos aerossóis apresentados neste cenário, a figura 10.29 apresenta o campo de subtração entre o cenário atual e o cenário base para o gás amônia. Verifica-se que houve um grande aumento em toda a área modelada, principalmente na RMSP alcançando um aumento máximo de 5ppb. Este aumento na concentração da amônia foi causado devido à redução na emissão das partículas de sulfato, fazendo com que houvesse um excesso de amônia no ambiente, o que provavelmente possa ter aumentado a concentração de nitrato.

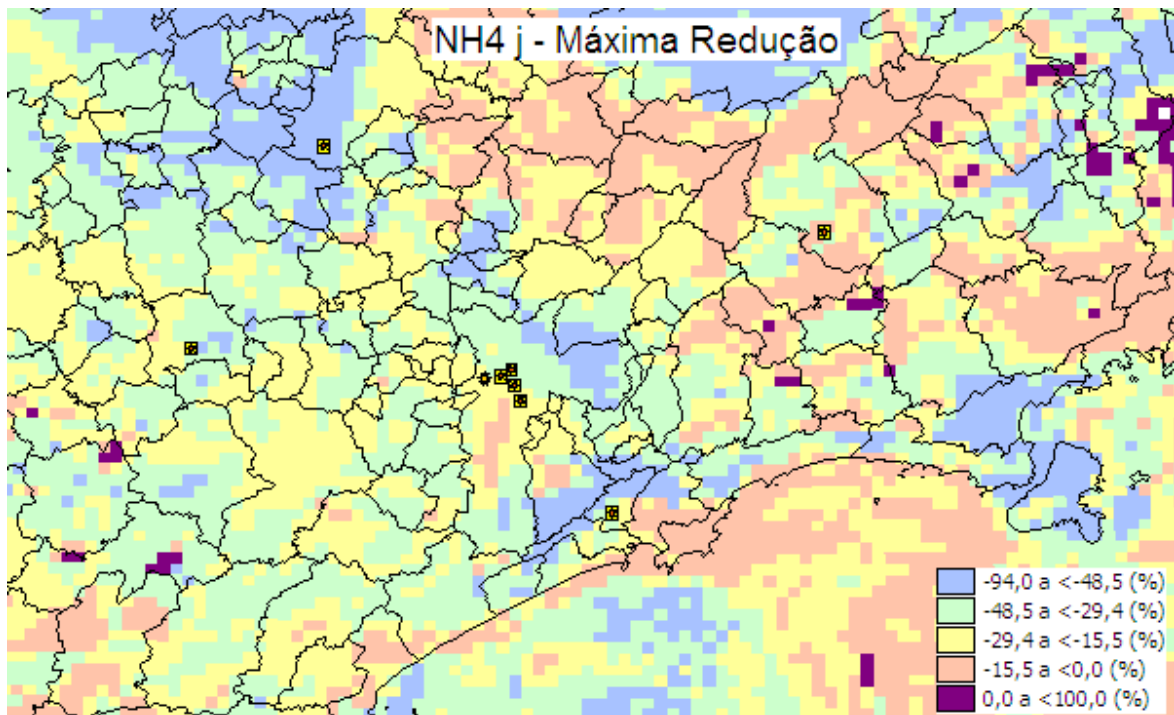


Figura 10.28: Máxima redução da concentração do NH₄ j após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM₁₀.

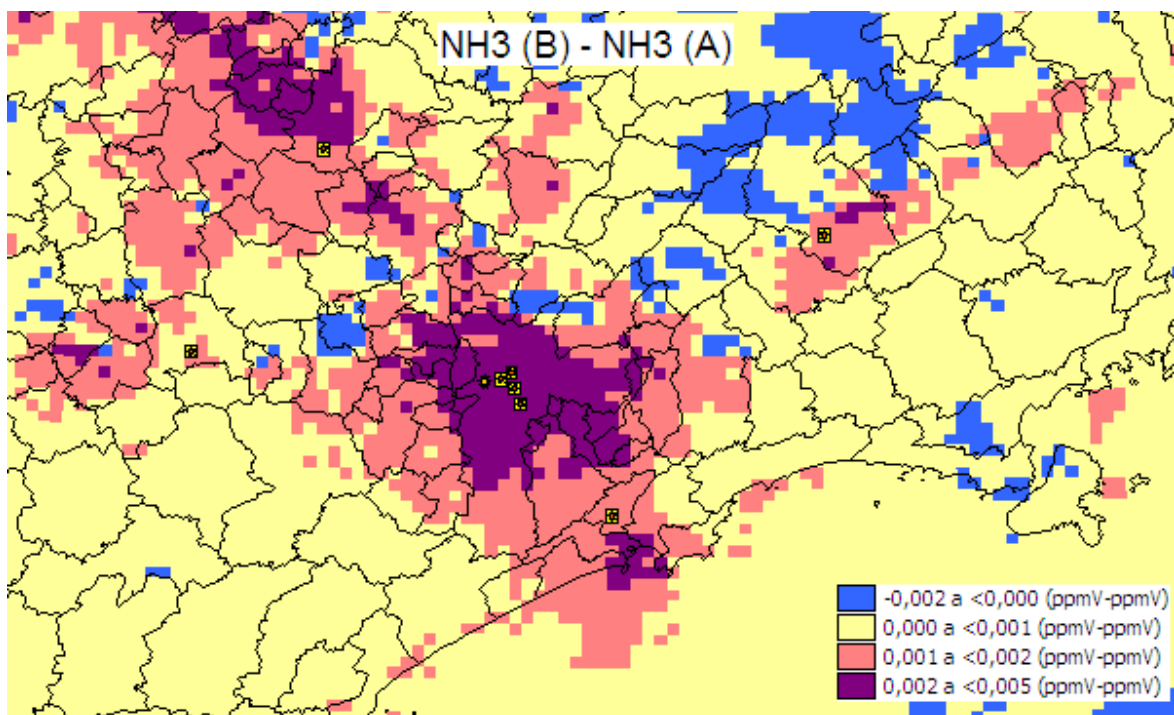


Figura 10.29: Subtração entre as máximas concentrações de NH₃ obtidas nos cenários A e B, após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM₁₀.

Apesar da redução das emissões de partículas de sulfato e amônio, verifica-se um grande aumento na concentração das partículas de nitrato na moda de Aitken em praticamente toda a área grade modelada (figura 10.30). Este aumento corresponde a um total de 100% nas concentrações de nitrato, o que equivale a um máximo de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O aumento médio em toda a área rosa foi de 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Já a máxima redução foi apenas de 0,09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

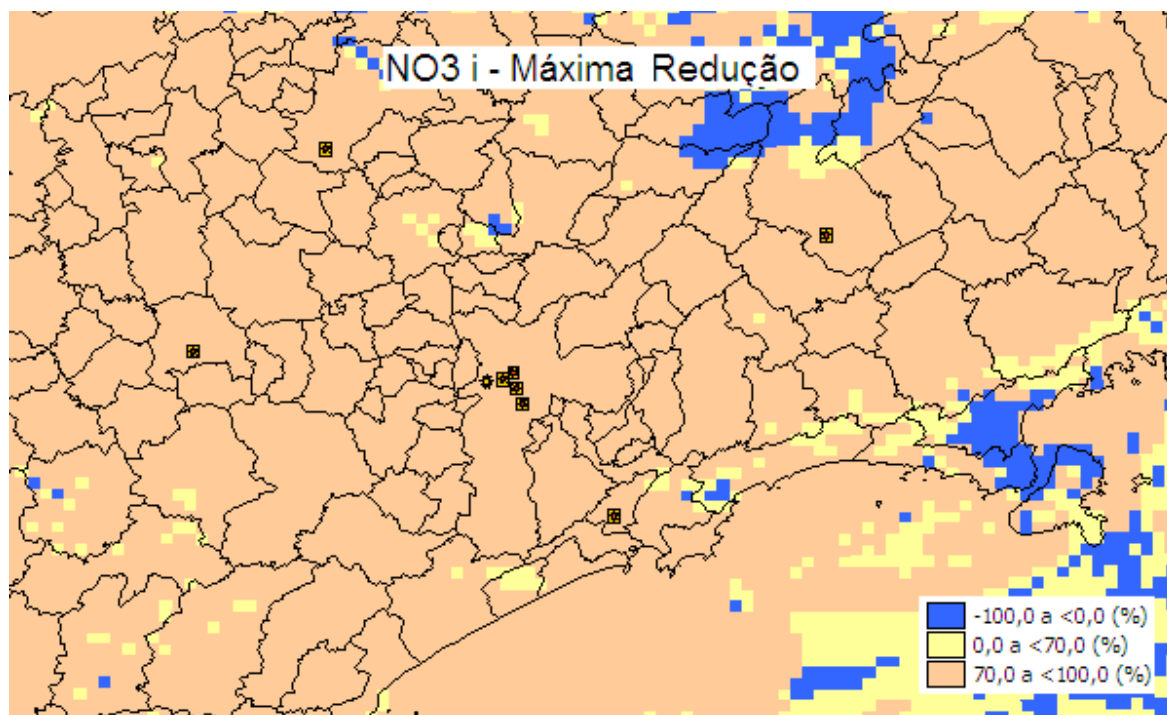


Figura 10.30: Máxima redução da concentração do $\text{NO}_3 \text{ i}$ após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .

Houve uma redução de 98% nas concentrações da moda de acumulação no novo cenário, isso corresponde a uma redução de 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nas concentrações dos aerossóis de nitrato (figura 10.31). Porém, a grande maioria da área modelada apresentou um aumento nas concentrações em até 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Este aumento é bastante significativo para a região, visto que essas áreas apresentam concentrações ambientais de nitrato baixíssimas. A figura 10.32 apresenta a subtração entre as concentrações de ácido nítrico do caso base e do caso atual, e o que se observou foi que na maioria da área modelada houve uma redução muito pequena ou quase nenhuma mudança. Apenas duas áreas apresentaram situações diferentes, as quais foram Campinas que apresentou um acréscimo de até 3ppb em suas concentrações e Cubatão que

apresentou um decréscimo de até 10ppb. Como o cenário do ácido nítrico não apresentou mudanças significativas e houve uma maior disponibilidade da amônia, esta situação favoreceu um aumento nas concentrações dos aerossóis de nitrato, tanto na moda de Aitken quanto na moda de acumulação.

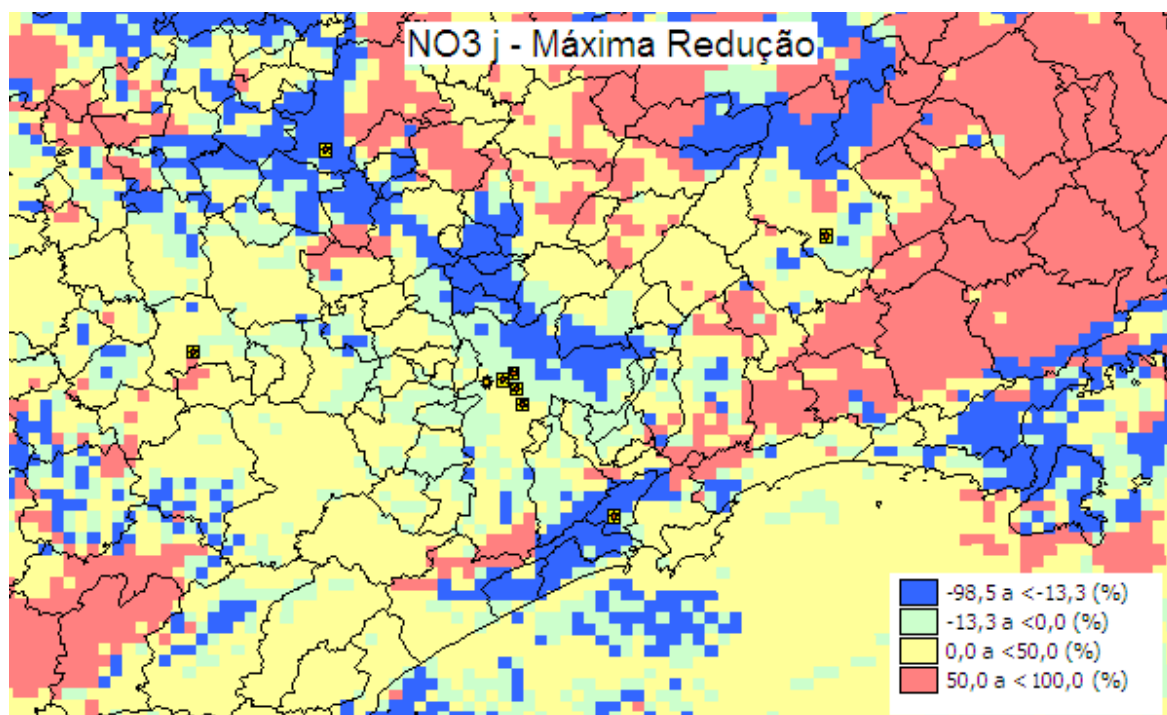


Figura 10.31: Máxima redução da concentração do $\text{NO}_3 \text{ j}$ após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .

As máximas reduções nas concentrações do $\text{PM}_{2.5}$ obtidas através da estratégia de redução das emissões das partículas de sulfato e nitrato apresentaram um máximo de aproximadamente 92% (figura 10.33). Estas reduções equivalem a um máximo de concentração de $37\mu\text{g}/\text{m}^3$, que são expressivas. A máxima redução dentre as estações apresentadas foi de 20% para Cubatão, isto equivale a um decréscimo de até $15\mu\text{g}/\text{m}^3$. Campinas apresentou uma redução máxima de 7%, o que corresponde a uma redução de $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ nas concentrações do $\text{PM}_{2.5}$. A região de SJC apresentou um decréscimo de até 3% ($1\mu\text{g}/\text{m}^3$) e Sorocaba não apresentou alterações (0%). Em contrapartida, a RMSF apresentou um aumento nas máximas de suas concentrações de até 4% o que corresponde a um total de $3\mu\text{g}/\text{m}^3$.

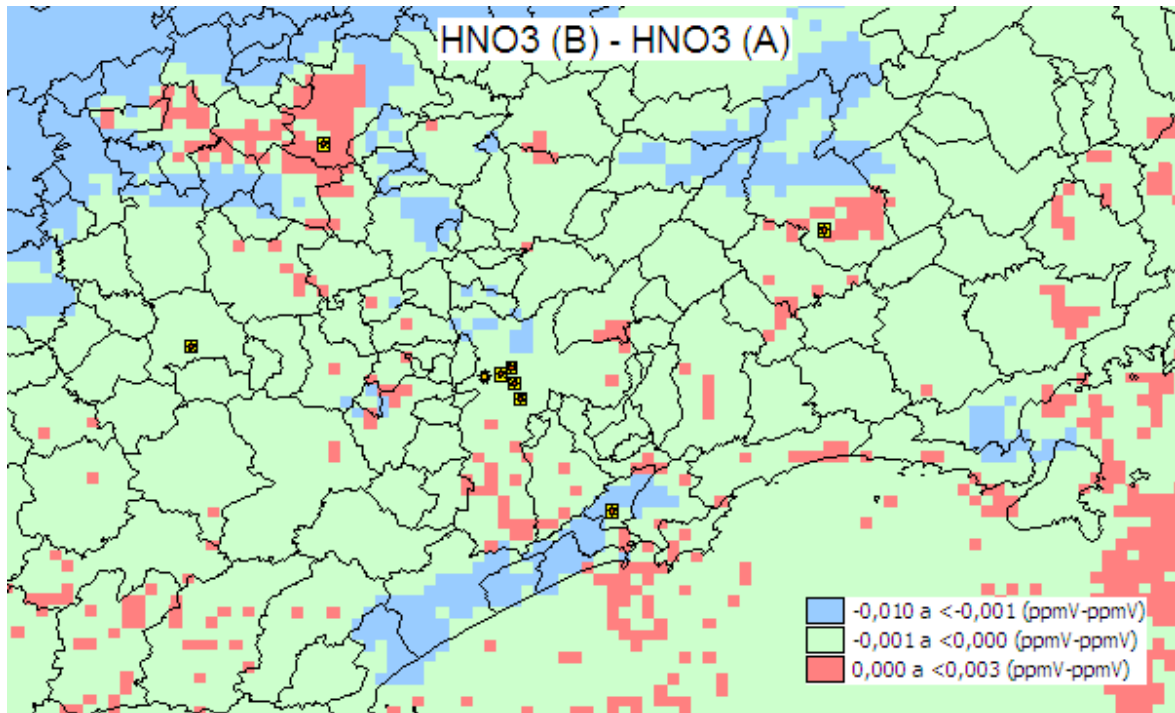


Figura 10.32: Subtração entre as máximas concentrações de HNO₃ obtidas nos cenários A e B, após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM₁₀.

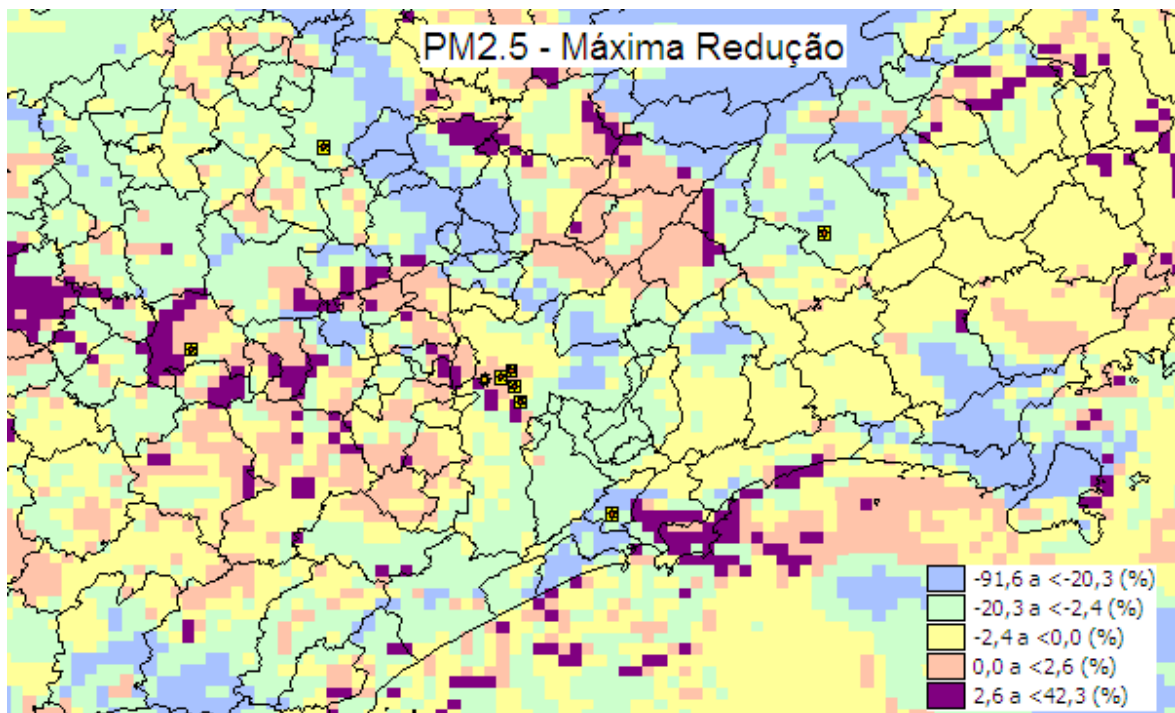


Figura 10.33: Máxima redução da concentração do PM_{2.5} após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM₁₀.

As concentrações de PM_{10} apresentaram um aumento de 1% em grande parte da área modelada, este aumento corresponde a uma concentração máxima de apenas $0,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ (figura 10.34). O maior decréscimo observado ocorreu na região de Cubatão, com 15%, o que corresponde a $20\mu\text{g}/\text{m}^3$. As regiões de SJG e Campinas apresentaram uma redução máxima em torno de 1%, o que equivale a um total de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$. Em Sorocaba mais uma vez não foram observadas mudanças nas concentrações, em contrapartida nas células analisadas dentro da RMSP houve um aumento máximo nas concentrações de até 2%, o que corresponde a um total de $2\mu\text{g}/\text{m}^3$. Apesar do pequeno aumento apresentado nestes cenários para as concentrações de PM_{10} o mesmo apresentou-se bastante eficaz apenas na redução das partículas de sulfato da moda de acumulação.

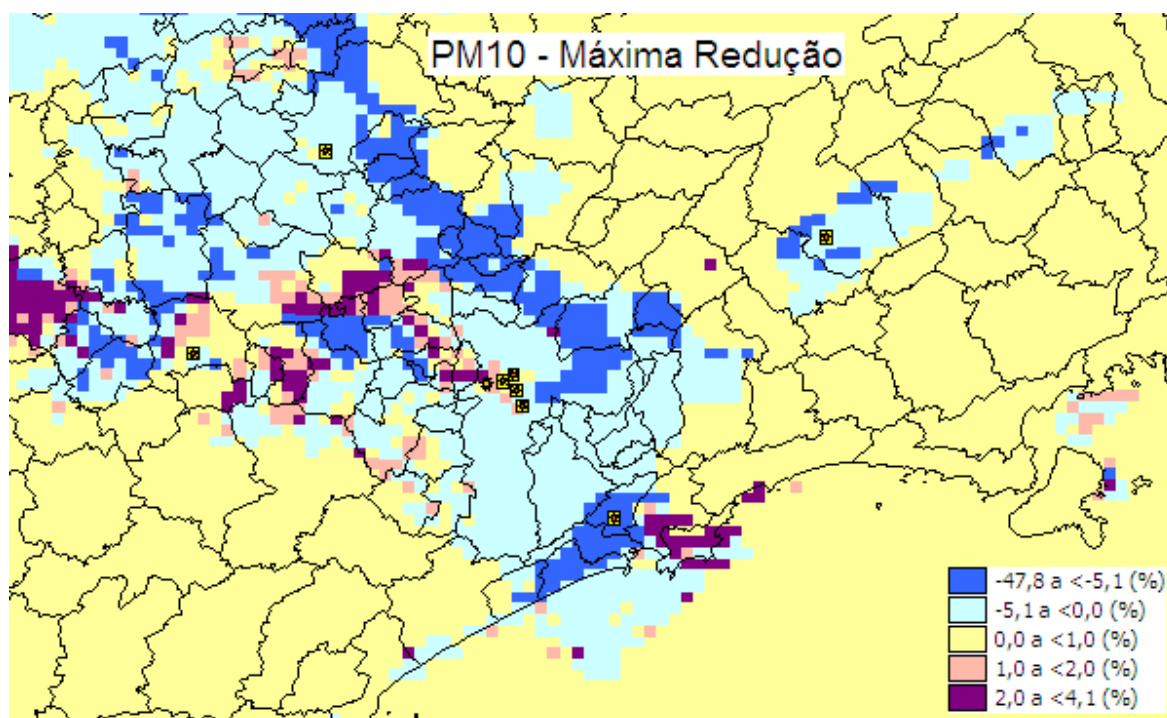


Figura 10.34: Máxima redução da concentração do $PM_{2.5}$ após a exclusão das partículas de sulfato e nitrato na emissão do PM_{10} .

A seguir serão apresentados os três últimos cenários de uma forma mais resumida, visto que eles foram gerados apenas como forma de avaliar alguns efeitos que possam ter sido mascarados. Logo foi gerado um quarto cenário onde apenas as partículas de sulfato foram excluídas do fracionamento do material particulado inalável

a fim de isolar o efeito causado apenas pela redução na emissão de partículas de sulfato (figura 10.35). O quinto cenário apresenta os resultados de proporção entre o cenário base e o cenário onde as partículas de nitrato foram excluídas do fracionamento do PM₁₀ (figura 10.37). E por fim será apresentado o cenário que permitirá avaliar as conseqüências de reduções drásticas nas emissões do SO₂, assumindo que a emissão do SO₂ seja nula (figura 10.39). Este cenário se torna importante, ao lembrar da figura 2.3, a qual apresenta as concentrações anuais de SO₂ e nela observa-se uma forte redução nas concentrações do dióxido de enxofre ao longo dos últimos anos. Com a implementação do novo teor de enxofre nos combustíveis brasileiros, espera-se que esta curva tenda ainda mais a uma concentração próxima de zero.

Tabela 10.1: Cenário 4 - Proporção entre o caso base e o um cenário considerando como nula a fração de PSO₄.

SO ₂	Redução máxima de 43%. Aumento máximo de 1%.	PM _{2.5}	Redução máxima de 92%. Aumento máximo de 45%.
SO _{4 i}	Redução máxima 90%. Aumento máximo de 25%.	SO _{4 j}	Redução máxima de 92%.
NH _{4 i}	Aumento máximo de 100%.	NH _{4 j}	Redução máxima de 94%.
NO _{3 i}	Aumento máximo de 100%.	NO _{3 j}	Redução máximo de 98%. Aumento máxima de 100%.

Verifica-se que apenas o aerossol de sulfato apresenta uma redução significativa nas duas modas. Os aerossóis de amônio e nitrato apresentam um grande aumento das partículas da moda de Aitken. Em contrapartida, o aerossol de nitrato, sulfato e amônio da moda de acumulação apresentaram reduções máximas acima de 90%.

Figura 10.35: Proporção entre o caso base e o cenário considerando como nula a fração de PSO4. Cenários para os poluentes SO₂, PM_{2.5}, SO₄ i, SO₄ j.

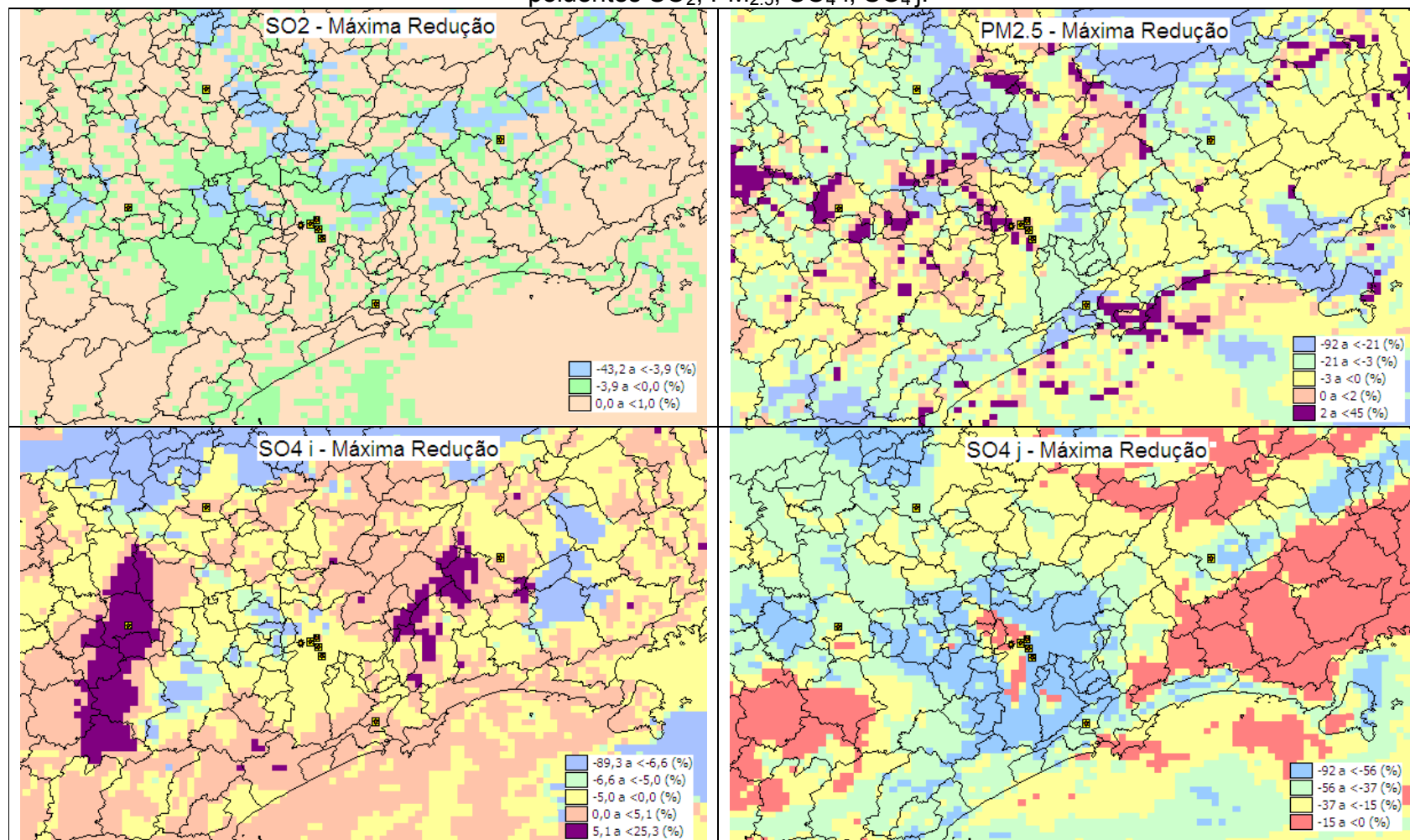


Figura 10.36: Proporção entre o caso base e o cenário considerando como nula a fração de PSO4. Cenários para os aerossóis de NH₄ i, NH₄ j, NO₃ i, NO₃ j.

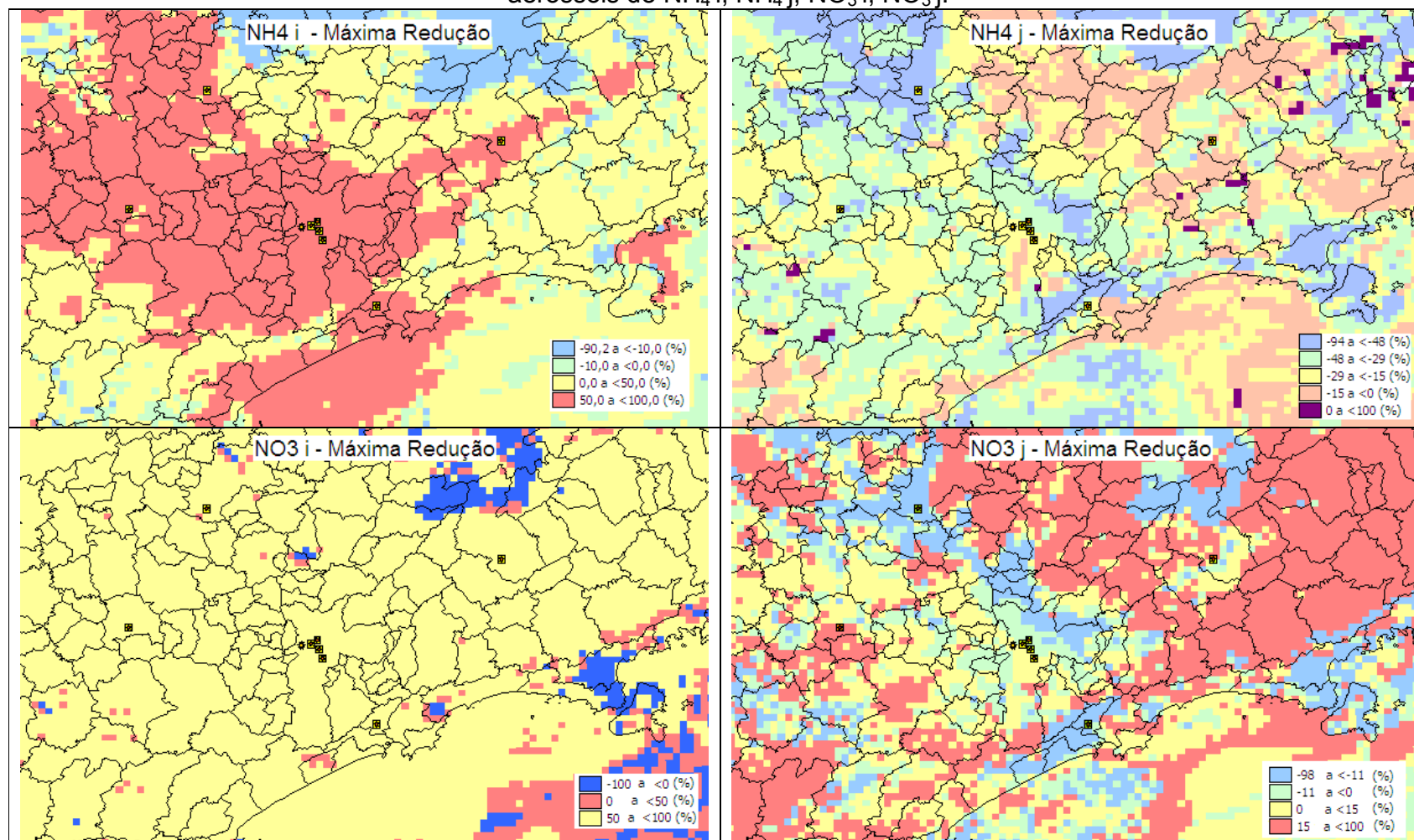


Tabela 10.2: Cenário 5 - Proporção entre o caso base e cenário considerando como nula a fração de PNO₃.

SO ₂	Não apresenta alterações significativas	PM _{2.5}	Aumento máximo de 8,6%.
SO _{4i}	Aumento máximo de 18,7%.	SO _{4j}	Não apresenta alterações significativas.
NH _{4i}	Aumento máximo de 26%.	NH _{4j}	Redução máxima de 10%.
NO _{3i}	Redução máxima de 93%. Aumento máximo de 100%.	NO _{3j}	Redução máxima de 10%. Aumento máximo de 100%.

O cenário 5 apresentou poucos benefícios para a redução dos aerossóis inorgânicos e do PM_{2.5} de uma forma geral, mostrando que a diminuição de partículas de nitrato de uma forma isolada não trará os benefícios esperados para um programa de controle de emissões eficaz.

Figura 10.37: Proporção entre o caso base e um cenário considerando como nula a fração de PNO3. Cenários para os poluentes SO₂, PM_{2.5}, SO₄ i, SO₄ j.

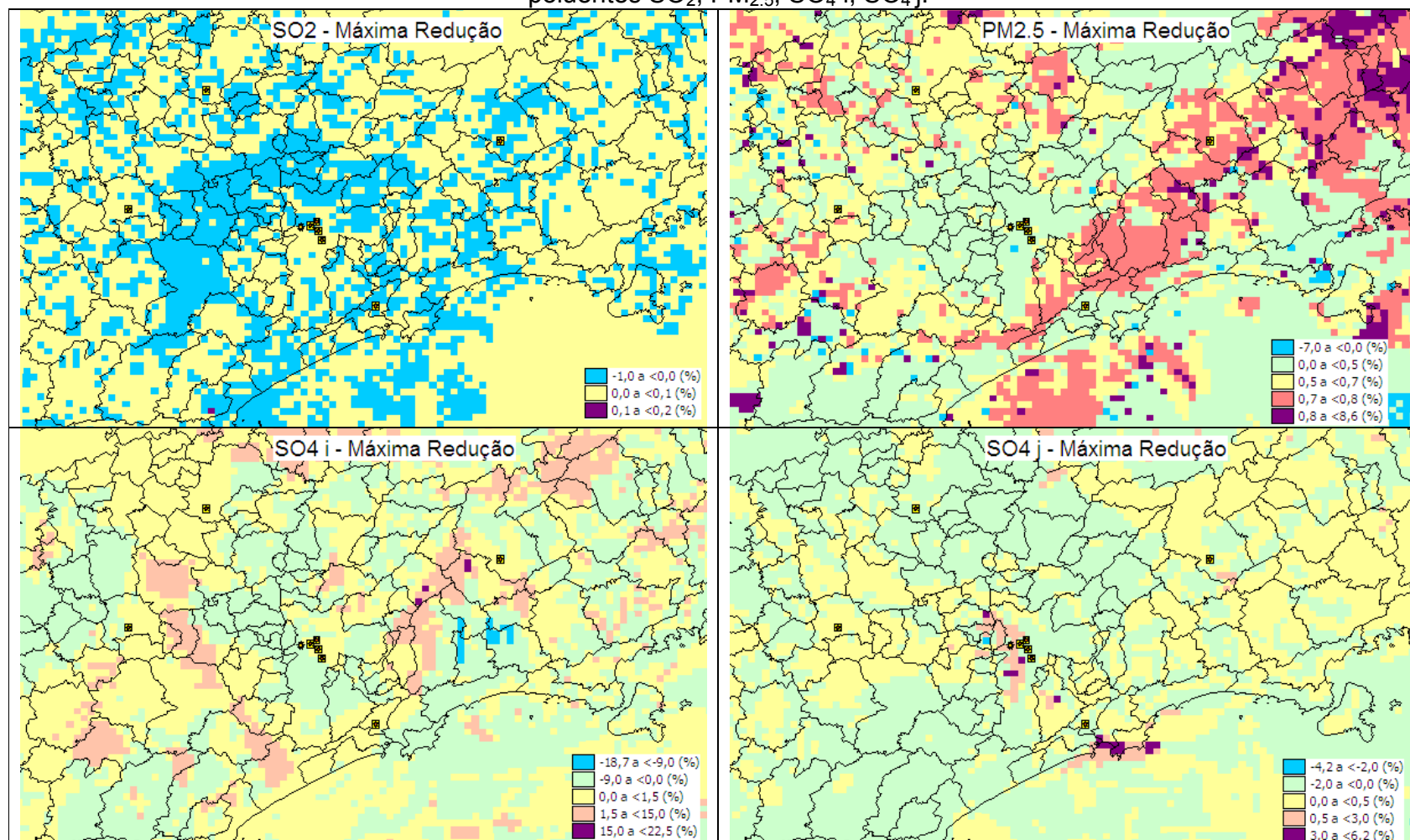


Figura 10.38: Cenário de proporção entre o caso base e o cenário considerando como nula a fração de PNO₃. Cenários para os aerossóis de NH₄ i, NH₄ j, NO₃ i, NO₃ j.

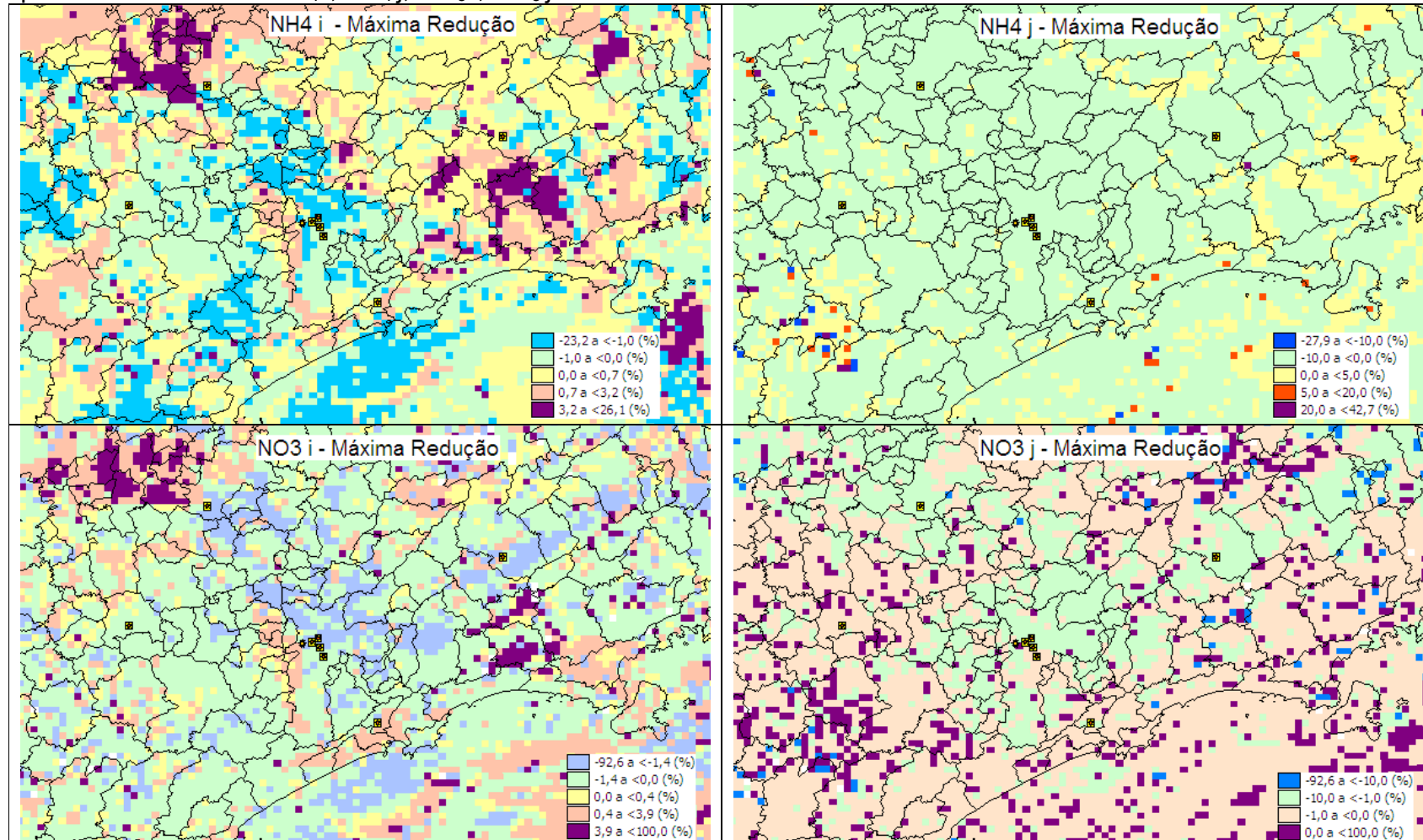


Tabela 10.3: Cenário 6 - Proporção entre o caso base e o cenário sem emissão de SO₂

SO ₂	Redução máxima de 81%.	PM _{2.5}	Redução máxima de 9%. Aumento máximo de 6%.
SO ₄ i	Redução máxima de 30%. Aumento máximo de 15%.	SO ₄ j	Redução máxima de 49%.
NH ₄ i	Redução máxima de 25%. Aumento máximo de 22%.	NH ₄ j	Redução máxima de 10%. Aumento máximo de 42%.
NO ₃ i	Redução máxima de 93%. Aumento máximo de 100%.	NO ₃ j	Redução máxima de 93%. Aumento máximo de 100%.

Reduzir drasticamente as emissões de SO₂ trará benefícios na redução das concentrações do SO₂, e das partículas de sulfato. Porém, com o aumento da disponibilidade da amônia na atmosfera ocorrerá um aumento do aerossol de nitrato, principalmente em regiões que possuam a presença do ácido nítrico. Isto fará com que as concentrações do PM_{2.5} apresentem reduções desprezíveis nas suas concentrações. Estes resultados confirmam a não linearidade da resposta do PM_{2.5} em reduzir suas concentrações após grandes reduções nas emissões do SO₂.

Figura 10.39: Proporção entre o caso base e o cenário sem emissão de SO₂. Cenários para os poluentes SO₂, PM_{2,5}, SO_{4i}, SO_{4j}.

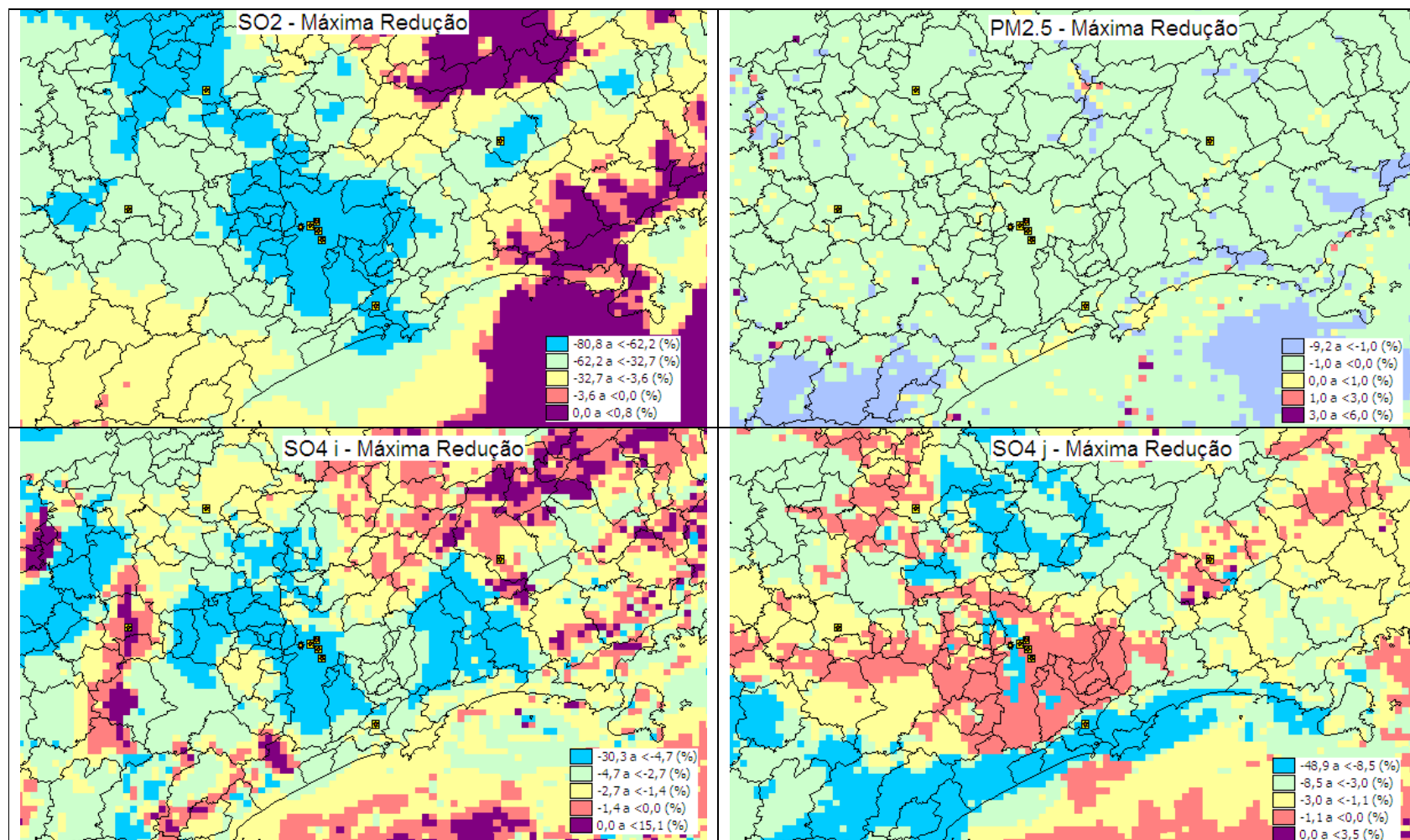
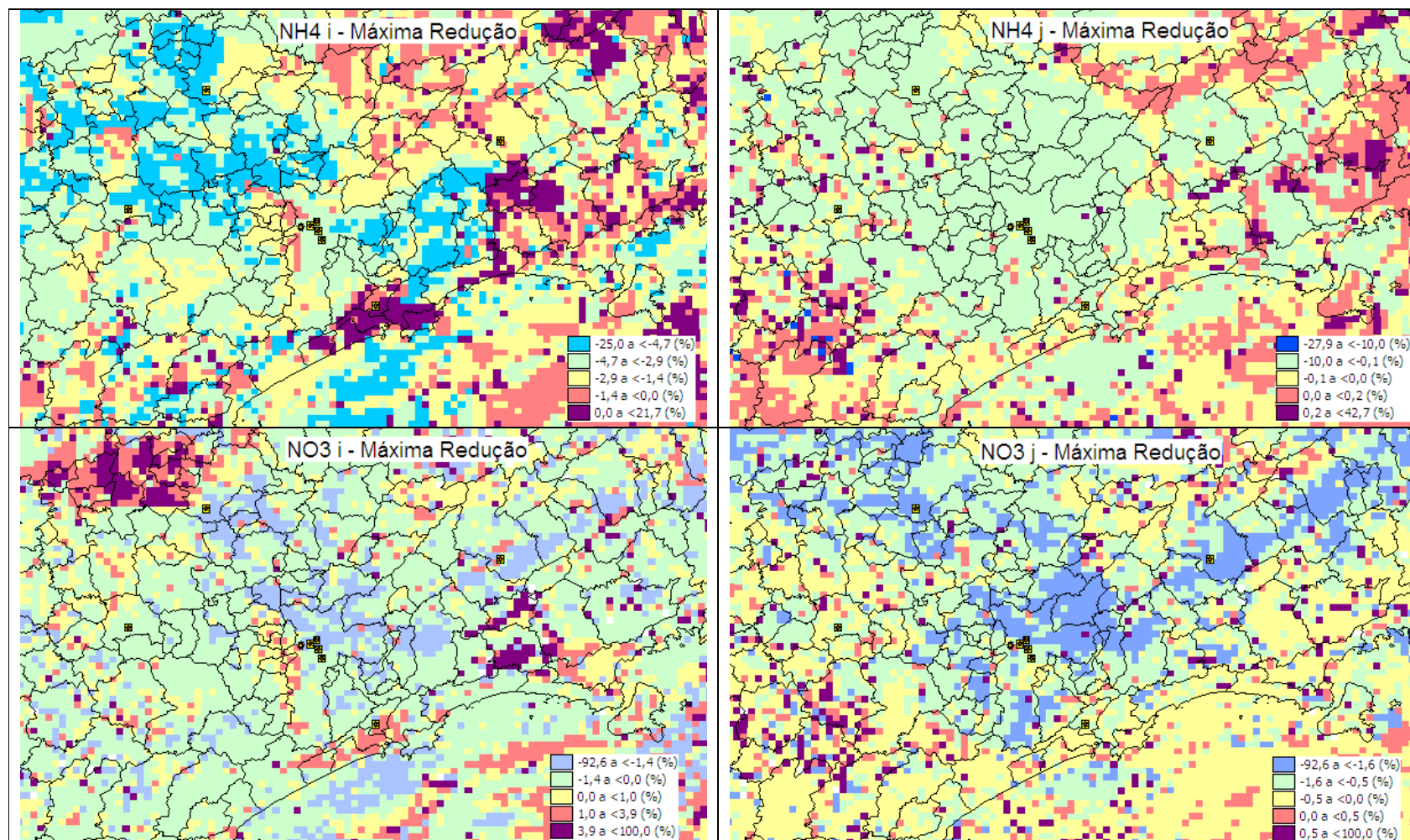


Figura 10.40: Cenário de proporção entre o caso base e o cenário sem emissão de SO₂. Cenários para os aerossóis de NH₄i, NH₄j, NO₃i, NO₃j.



Os resultados dos cenários apresentados neste capítulo mostraram que mudanças nas emissões de um ou mais poluente podem acarretar em alterações nas concentrações de outros poluentes, podendo ser mudanças positivas para efeito de controle das concentrações ambientais como podem ser mudanças negativas que venham a aumentar as concentrações de outros poluentes. As simulações mostraram que o uso de medidas de controle que levam a decréscimos de partículas de sulfato têm um grande potencial em aumentar as concentrações do NH_4NO_3 , e por conseqüência, estas políticas de controle não apresentam uma resposta eficaz para reduzir as concentrações do $\text{PM}_{2.5}$. O cenário onde foi a redução de 50% nas emissões dos gases precursores dos aerossóis inorgânicos (NO_x , NH_3 , SO_2) foi mais eficaz no controle das concentrações ambientais dos aerossóis inorgânicos tanto para a moda de Aitken quanto a moda de acumulação. Apesar destas reduções obtidas na fração inorgânica do $\text{PM}_{2.5}$, não foram observadas reduções significativas em nenhum dos cenários apresentados.

Na Tabela abaixo são indicados os principais resultados nos diferentes cenários, de uma forma resumida.

Tabela 10.4: Reduções nas emissões dos poluentes e suas respectivas alterações causadas para cada poluente.

Reduções nas Emissões dos Poluentes	Mudanças nos Respectivos Poluentes							
	SO_2	$\text{SO}_4 \text{ i}$	$\text{SO}_4 \text{ j}$	$\text{NH}_4 \text{ i}$	$\text{NH}_4 \text{ j}$	$\text{NO}_3 \text{ i}$	$\text{NO}_3 \text{ j}$	$\text{PM}_{2.5}$
SO_2 em 50%	↓	↓↑	↓	↓↑	↓↑	↑↓	↑↓	↓↑
SO_2 , NO_x , NH_3 em 50%	↓	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	↓	↓↑
PSO4 e PNO3 zerados	↑↓	↓↑	↓	↑↓	↓↑	↑↓	↑↓	↑↓
PSO4 = 0	↑↓	↓↑	↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↓↑
PNO3 = 0	(--)	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓↑	(--)
$\text{SO}_2 = 0$	↓	↓↑	↓	↓↑	↑↓	↑↓	↑↓	(--)

As direções das setas significam aumento (↑) ou decréscimo (↓) das concentrações. O tamanho das setas indica a intensidade da mudança. (--) indicam que foram obtidas respostas negligenciáveis.

11 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a sensibilidade da formação dos aerossóis inorgânicos finos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) ao controle da emissão de seus precursores, os gases SO₂, NO_x e NH₃. Buscou-se avaliar a eficácia da implementação de diferentes estratégias de controle das emissões atmosféricas na RMSP, objetivando reduzir as concentrações atmosféricas do PM_{2.5} fazendo uso das ferramentas de modelagem. Foram quantificadas as mudanças nas concentrações do PM_{2.5} ocorridas em consequência das reduções nas emissões do SO₂, NO_x, NH₃, PSO₄ (Sulfato particulado), PNO₃ (nitrato particulado), buscando explicar as relações existentes entre o sistema de aerossol sulfato – nitrato – amônio. Foram utilizados três modelos como ferramenta nesse estudo: o modelo meteorológico WRF (Weather and Research Forecast), o modelo de emissão de poluentes SMOKE (Sparse Matrix Operator Kernel Emissions) e o modelo de qualidade do ar CMAQ (Community Multiscale Air Quality Model).

No inverno de 2008 (de 12 a 23 de agosto) foi realizada uma campanha para amostragem do aerossol atmosférico na RMSP. Os dados coletados foram utilizados para a descrição do comportamento dos poluentes atmosféricos e na identificação da fração majoritária do PM_{2.5} entre os compostos de sulfato, nitrato e amônio. Todas estas informações foram também utilizadas para a validação da modelagem numérica de qualidade do ar.

O nível dos poluentes primários tem decrescido ao longo dos últimos vinte anos, relacionado ao controle das emissões veiculares, que são as fontes mais significativas nas regiões metropolitanas brasileiras. A partir da década de 80, observa-se um perfil de queda da concentração de SO₂ em São Paulo, associado à substituição em caldeiras do óleo combustível com alta concentração de enxofre por um óleo mais limpo. Deve-se destacar também a obrigatoriedade da utilização de um diesel mais limpo, com menos teor de enxofre, nas áreas metropolitanas brasileiras.

Para melhorar a qualidade do ar e reduzir as emissões de partículas, muitos programas vêm sendo implantados, sendo que os principais envolvem o controle das

emissões dos veículos a diesel, que são as principais fontes das partículas finas. Sabe-se que a concentração de enxofre no diesel brasileiro é atualmente de 500 ppm nas regiões metropolitanas e de 2 mil ppm nas áreas rurais. Porém, com a nova Resolução 315 do CONAMA a ser implementada em 2012, determina uma redução da concentração de enxofre no diesel sem distinção entre veículos novos e antigos para apenas 50 ppm, sendo que há o compromisso dessa participação ser ainda menor, em 10 ppm. Essas medidas reduzirão ainda mais as concentrações do SO₂ atmosférico.

Os resultados deste trabalho mostraram que reduzir drasticamente as emissões de SO₂ trará benefícios na redução das concentrações atmosféricas do SO₂, e também ajudará na redução das partículas de sulfato. Porém, devido à interação existente entre o sistema de aerossol sulfato – nitrato – amônio em conjunto com seus reagentes limitantes (NO₃ e HNO₃), essa estratégia acarretará no aumento da disponibilidade da amônia na atmosfera, ocorrendo com isso um aumento da formação do aerossol nitrato. Isto fará com que as concentrações do PM_{2.5} apresentem reduções desprezíveis nas suas concentrações. Estes resultados confirmam a não linearidade do PM_{2.5} em reduzir suas concentrações após grandes reduções nas emissões do SO₂.

Nos últimos anos muitos estudos para a RMSP apontaram para uma significativa participação da emissão veicular na massa de partículas finas, principalmente na concentração de *black carbon* e carbono orgânico, os quais podem responder por até 60% das concentrações de PM_{2.5} da cidade de São Paulo. Sabe-se que os óxidos de nitrogênio e os VOCs, precursores tanto do ozônio quanto de uma fração do PM (NO₃⁻ e orgânicos secundários), também influenciam indiretamente na formação de outros compostos secundários do PM, como o SO₄⁼. Portanto, através desses relatos em conjunto com os resultados apresentados no presente trabalho, conclui-se que a melhor estratégia a ser implantada para reduzir a concentração de partículas finas em suspensão na atmosfera seria adotando controle sobre um conjunto de emissões, não apenas na redução da emissão do SO₂. Para o bom funcionamento dessas estratégias de controle torna-se essencial considerar o papel dos aerossóis secundários e as interações das emissões com as diversas fontes na formação das partículas.

É importante salientar que existe a falta de informação precisa relacionada com o inventário de emissões na RMSP, principalmente com relação à estimativa da variação

espacial e temporal das emissões veiculares, a qual é a grande fonte de incerteza na modelagem da formação e do transporte do aerossol atmosférico de São Paulo. Outro fator a ser considerado com relação ao inventário é a limitação de informações sobre o comportamento e a total falta de conhecimento sobre as concentrações ambientais dos compostos orgânicos, devido à ausência de medidas ambientais desses compostos na RMSP.

Apesar das incertezas no modelo de qualidade do ar CMAQ, este se mostrou uma ferramenta eficaz em produzir as concentrações ambientais dos poluentes atmosféricos. Comparações entre dados da concentração dos aerossóis medidos durante o experimento, dos gases fornecidos pelas estações de qualidade do ar da CETESB, e dados de modelagem mostraram boa concordância, principalmente com relação ao PM_{10} e ozônio.

A eficiência na simulação dos cenários de emissão apresentada pelo modelo mostra que ele pode ser considerado para estratégias de controles de emissão por agências ambientais com o objetivo de melhoria da qualidade do ar. O modelo representou de forma satisfatória as interações entre os poluentes quando foram feitas políticas de abatimento das concentrações ambientais. A modelagem se mostrou eficiente em descrever interações entre os constituintes atmosféricos.

Os diferentes cenários de redução na emissão dos poluentes atmosféricos mostraram que as mudanças nas emissões de um ou mais poluentes podem acarretar em alterações nas concentrações de outros poluentes. Reduzir drasticamente as emissões de SO_2 trará benefícios significativos apenas na redução das concentrações do SO_2 e das partículas de sulfato. Como o aerossol nitrato de amônio é um composto semivolátil formado através da reação entre o HNO_3 e NH_3 , as concentrações desse composto tendem a crescer com o aumento das emissões de NH_3 , e através da produção fotoquímica do HNO_3 (pelo NO_x), e a baixas temperaturas. Medidas de controle que levam a decréscimos nas concentrações de partículas de sulfato têm um grande potencial em aumentar as concentrações do NH_4NO_3 . Contudo, os resultados mostraram que tanto o HNO_3 quanto a NH_3 pode ser um reagente limitante na formação do NH_4NO_3 . Portanto, as ferramentas de modelagem podem ser usadas para estimar a sensibilidade das concentrações de NH_4NO_3 com relação às emissões de NH_3 e NO_x ,

assim como sua sensibilidade para mudanças nas concentrações de sulfato. A disponibilidade de dados satisfatórios sobre as emissões, composição das partículas, e concentrações de gases (especialmente NH_3 e HNO_3) podem ajudar a assegurar a acurácia das concentrações modeladas.

O cenário utilizando a estratégia de controle com redução em 50% das emissões dos gases precursores dos aerossóis inorgânicos (NO_x , NH_3 , SO_2) obteve os melhores resultados no controle das concentrações ambientais dos aerossóis inorgânicos tanto para a moda de Aitken quanto a moda de acumulação. Apesar destas reduções obtidas na fração inorgânica do $\text{PM}_{2.5}$, não foram observadas reduções significativas do $\text{PM}_{2.5}$ em nenhum dos cenários apresentados. As concentrações dos poluentes estudados apresentaram variações espaciais significativas principalmente devido ao transporte dos poluentes, logo, estratégias de controle não irão funcionar de forma homogênea em todo o domínio.

A combinação de controles sobre as emissões dos VOCs, NO_x , SO_2 , NH_3 e partículas de BC possivelmente venham a ser mais efetiva na redução das concentrações do $\text{PM}_{2.5}$, principalmente devido a grande participação dos aerossóis orgânicos e das partículas de BC na fração fina do aerossol atmosférico de São Paulo.

Este trabalho mostra que muito deve ser feito para melhorar a representação do inventário de emissões em modelo de qualidade do ar e para isso é necessário um melhor conhecimento sobre as fontes de emissão e também a medida de aerossóis orgânicos secundários e seus precursores.

12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alapaty, K., Olerud, D., Schere, K., Hanna, A., 1995. Sensitivity of Regional Oxidant Model Predictions to Prognostic and Diagnostic Meteorological Fields. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/J-95/529. *Journal of Applied Meteorology* 34(8): 1787-1801.

Albuquerque, T. T.A., 2005. Distribuições de Tamanho, Composição Química e Identificação das Fontes do Aerossol Atmosférico de São Paulo: Um Estudo de Caso para o Inverno de 2003. Dissertação de Mestrado, IAG-USP.

Andrade, M. F. (1986). Caracterização da matéria particulada inalável do aerossol atmosférico de São Paulo. Dissertação de Mestrado, IF-USP.

Andrade, M. F. (1993). Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo. Tese de Doutorado, IF-USP.

Andrade, M. F., Orsini, C., Maenhaut, W. (1993). Receptor modeling for inhalable atmospheric particles in São Paulo, Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B75, 308-311.

Andrade, M. F., Orsini, C., Maenhaut, W. (1994). Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment* Vol 28, Nº 14: 2307-2315.

Andrade, M. F., Dias, M. A. F. S. (1999). Precipitation trends and the effects of aerosol: urban climate change in São Paulo. IN: *International Conference on Environmental Physics*. Brasília, Brasil.

Artaxo, P., Storms, H., Brunynseels, F., Van Grieken, R., Maenhaut, W. (1988). Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research* 93 (D2): 1605-1615.

Artaxo, P., Andrade, M. F., Maenhaut, W. (1990). Trace elements and receptor modelling of aerosols in the Antarctic Peninsula. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B49:383-387.

Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms, H., Van Grieken, R. (1990). Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season. *Journal of Geophysical Research* 95 (D10): 16971-16985.

Artaxo, P., Rabello, M., Maenhaut, W., Van Grieken, R. (1992). Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic Peninsula. *Tellus*, 44B:318-334.

ARW system, the *ARW User's Guide, 2008*. A Description of the Advanced Research WRF Version 3. Disponível em: http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/docs/arw_v3.pdf

Becker, R., Ihde, J. C., Sarquis, J. (2005). "Diário da Educação em Química". Vol. 69, p. 979-980.

Bertin, P.B. Principles and practice of x-ray spectrometric analysis. New York: Plenum Press, 1975. 1079p.

Binkowski, F. S., Shankar, U. (1995). The regional particulate model 1. Model description and preliminary results. *Journal Geophys. Res.*, 100, D12, 26191-26209.

Binkowski, F. S., and S. J. Roselle, Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model aerosol component, 1, Model description, *J. Geophys. Res.*, 108(D6), 4183, doi:10.1029/2001JD001409, 2003.

Blackadar, A. K., 1978. Modeling pollutant transfer during daytime convection, *Preprints, Fourth Symposium on Atmospheric Turbulence, Diffusion, and Air Quality*, Reno, Am. Meteor.Soc., 443-447.

Bott, A., 1989. A positive definite advection scheme obtained by nonlinear renormalization of the advective fluxes, *Mon. Wea. Rev.* 117: 1006-1015.

Bourotte, C.; Curi-Amarante, A.; Forti, M. C.; Pereira, L. A. A.; Braga, A. L.; Lotuffo, P. A.; *Atmos. Environ.* 2007, 41, 2036.

Braga, A., Pereira, L. A., Saldiva, P. H. N. (2002). Poluição atmosférica e seus efeitos na saúde humana. Trabalho apresentado no evento de sustentabilidade na geração e uso de energia, UNICAMP, 18 a 20 de fevereiro de 2002.

Carmichael G.R. e Peters, L.K., 1984a. An Eulerian transport/transformation/removal model for SO₂ and sulfate-I. Model development, *Atmos. Environ.* 18: 937-952.

Carmichael G.R. e Peters, L.K., 1984b: An Eulerian transport/transformation/removal model for SO₂ and sulfate-II. Model calculation of SO_x transport in the Eastern United States, *Atmos. Environ.* 20: 173-188.

Carmichael G.R., Peters, L.K., Saylor, R.D., 1991. The STEM-II regional scale acid deposition and photochemical oxidant model-I. An overview of model development and applications, *Atmos. Environ.* 25A: 2077-2090.

Castanho, A. D. A. (1999). A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, IF-USP.

Castanho, A. D. A., Artaxo, P (2001). Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, 35: 4889-4902.

Carter, W. P. L., 1990. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmos. Environ.*, 24A, 481-518.

Carter, W. P. L., 2000. Implementation of the SAPRC-99 chemical mechanism into the Models-3 Framework. Report to the U.S. Environmental Protection Agency, 29 January 2000. [Available online at <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm>.]

Ccoyllo, O. R. (2002). Identificação da contribuição das fontes locais e remotas de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo. Tese de Doutorado, IAG-USP.

Ccoyllo, O.R.S., Andrade, M. F. (2002). The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, 116: 257-263.

Celli, C. E., Marques, K. A., Teixeira, D., Bachiega, E., Machado, A. G., Bruno, R. L., Carvalho, W. M., Aguiar, M. L., Coury, J. R. (2003). Concentração de material particulado suspenso na atmosfera em São Carlos – São Paulo. *Ver. Eng Sanitária e Ambiental*, vol 8, nº 1 e 2: 6-12.

CETESB, 2009. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo referente ao ano de 2008. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, Brasil Série Relatórios ISSN-0103-4103.

Chang, J.S., Brost, R.A., Isaksen, I.S.A., Madronich, S., Middleton, P., Stockwell, W.R., Walcek, C.J., 1987. A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation." *J. Geophys. Res.* 92: 14681-14700

Chang, J.S., Middleton, P.B., Stockwell, W.R., Walcek, C.J., Pleim, J.E., Landsford, H.H., Madronich, S., Binkowski, F.S., Seaman, N.L., Stauffer, D.R., 1990. "The Regional Acid Deposition Model and Engineering Model." NAPAP SOS/T Report 4, in *National Acid Precipitation Assessment Program: State of Science and Technology, Volume 1*.

Chalita S. N. (1987). Cálculo do parâmetro horizontal de difusão turbulenta Sigma-Y para a região de Cubatão. Dissertação de mestrado, IFUSP.

Colella, P. e Woodward, P. L., 1984. The Piecewise Parabolic Method (PPM) for gasdynamical simulations, *J. Comput. Phys.* 54: 174-201.

Demerjian, K. L., Schere, K. L., Peterson, J. T., 1980. Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere, *Adv. Environ. Sci. Tech.*, 10, 369– 459.

Echalar, F. A. M. (1991). Estudo da estrutura de fonte de aerossóis em Cubatão com o uso de PIXE e modelos receptores. Dissertação de mestrado, IF – USP.

Ecodebate, 2009. Disponível em: <http://www.ecodebate.com.br/2009/01/07/enxofre-no-diesel-artigo-de-ricardo-abramovay/>

Eder, B.K., Coventry, D.H., Bollinger, C., Clark, T.L., 1986: RELMAP. A Regional Lagrangian Model of Air Pollution User's Guide. U.S. Environmental Protection Agency Report EPA/600/8-86/013, Research Triangle park, NC 146 pp.

EPA, 2007. Meteorological Monitoring Guidance for Regulatory Modeling Applications. United States Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC 27711. Office of Air Quality. Planning and Standards. EPA-454/R-99-005.

Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N. (1999). Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications. Academic Press, San Diego.

Fraser, M.P., Cass, G.R., 1998. Detection of excess ammonia emissions from in-use vehicles and the implications for fine particle control. *Environmental Science and Technology* 32:1053-1057.

Gear, C. W., 1971. Algorithm 407: DIFSUB for solution of ordinary differential equations [D2], *Communications of the ACM*, v.14 n.3, p.185-190.

Gong, S. L., Barrie, L. A., Blanchet, J.-P., von Salzen, K., Lohmann, U., Lesins, G., Spacek, L., Zhang, L. M., Girard, E., Lin, H., Leitch, R., Leighton, H., Chylek, P., and Huang P. 2003. Canadian Aerosol Module: A size-segregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models: 1. Module development, *J. Geophys. Res.*, 108(D1), 4007, doi:10.1029/2001JD002002, 2003.

Gouveia N, Fletcher T. 2000. Respiratory diseases in children and outdoor air pollution in Sao Paulo, Brazil: a time series analysis. *Occup Environ Med.* 2000;57(7):477-83.

Grell, G. A., Dudhia, J., and Stauffer, D.: A description of the fifth generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5), NCAR Technical Note, TN-398+STR, National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, 138 pp., 1994.

Giorgio, J. A. (1977). *Contaminacion Atmosferica: Métodos de medida y redes de vigilância*. Editora Alhambra.

Hering, S. V., Friedlander, S. K. 1982. Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles Basin. *Atmos. Environ.* 16, 2647-56.

Hinds, W. C. (1982). *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons, NY.

Husar, R. B., Whitby, K.T., Liu, B.Y.H. (1972). Physical mechanisms governing the dynamics of Los Angeles smog aerosol. *J. Colloid Interface Sci.*, 39, 211-224.

Honrath, R.E., Peterson, M.C., Dziobak, M.P., Dibb, J.E., Arsenault, M.A., Green, S.A., 2000. Release of NO_x from sunlight-irradiated midlatitude snow. *Geophysical Research Letters* 27, 2237- 2240.

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. Gráficos Climatológicos. Acesso em: 01 junho de 2010.

Indicadores Ambientais e Gestão Urbana: Desafios para a Construção da Sustentabilidade na Cidade de São Paulo (2008).

IBGE, 2005. Censos Demográficos e Contagem da População 2005.

Jacobson M. e. Turco, R. P, 1994. SMVGEAR: A Sparse-Matrix, vectorized Gear code for atmospheric models. *Atmos. Environ.* 28: 273-284.

Jacobson, Mark. Z. Atmospheric Pollution:History, Science and Regulation. 2002. Cambridge University Press. ISBN 0-521-81171-6 – ISBN 0-521-01044-6 (pb.)

John W., Wall S. M., Ondo J. L., Winklmayr W. 1989. Acidic aerosol size distributions during SCAQS. Final Report for the California Air Resources Board under Contract N° A6-112-32.

Joseph, J.H., W.J. Wiscombe, and J.A. Weinman, 1976. The delta-Eddington approximation for radiative flux transfer, *J. Atmos. Sci.*, 33, 2452-2459.

Jimenez, P, Baldasano, J.M., Dabdub, D. (2003). Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling. *Atmospheric Environment*, 37, 4179-4194.

Jun, M., Stein, M.L. (2004). Statistical comparison of observed and CMAQ modeled daily sulfate levels. *Atmospheric Environment*, 38: 4427-4436.

Kerr, A.A.F.S., Orsini, C. (1996). Análise do Particulado Inalável em Cubatão/V. Parisi, São Paulo, Brasil. *An. Acad. Bras. Ci.*, 68 (Supl.1).

Kim, Y. P., J. H. Seinfeld, and P. Saxena, Atmospheric gas-aerosol equilibrium, I, Thermodynamic model, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 157–181, 1993a.

Kim, Y. P., J. H. Seinfeld, and P. Saxena, Atmospheric gas-aerosol equilibrium, II, Analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 182 – 198, 1993b.

Kittelson, D. B., Engines and nanoparticles: a review, *K. Aerosol Sci.*, 29, 575-588, 1998.

Langner, J., Rodhe, H., 1991. A global threedimensional model for the tropospheric sulfur cycle. *Journal of Atmospheric Chemistry* 13, 225-263.

Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmitz, D., Misra C, J., Wang, M., Oberley, T. F., Froins, J., Nel, A., Ultrafine Particulate Pollutants Induce Oxidative Stress and Mitochondrial Damage. *Environmental Health Perspectives*, 111(4) 2003, 455-460.

Longo, K. M., Thompson, A. M., Kirchhoff, V. W. J. H., Remer, L. A., Freitas, S. R., Dias, M. A. F. S., Artaxo, P, Hart, W., Spinhirne, J. D., Yamasoe, M. A. (1999). Correlation between smoke and tropospheric ozone concentration in Cuiabá during Smoke, Clouds, and Radiation-Brazil (SCAR-B). *Journal of Geophysical Research*, Volume 104, Issue D10, 12113-12130.

Loreiro, A. L., Ribeiro, A. C. Artaxo, P., Yamasoe, M. A. (1994). Calibration of reflectometer system to measure black carbon and field intercomparison in the Amazon Basin. 5th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Berkley, Califórnia, USA.

Lurmann, F.W., Wexler, A.S., Pandis, S.N., Musarra, S., Kumar, N., Seinfeld, J.H., 1997. Modeling urban and regional aerosols – II: Application to California's South Coast Air Basin. *Atmospheric Environment* 31, 2695-2715.

Marple, V. A., Rubow, K. L., Ananth, G. P., Fissan, H. J. (1986). Micro-orifice uniform impactor. *Journal of Aerosol Science* 17: 489-494.

Martins M.H.R.B., Anazia R., Guardani M.L.G., Lacava C.I.V., Romano J., Silva S.R. (2004): Evolution of air quality in the São Paulo metropolitan area and its relation with public policies. *International Journal of Environmental and Pollution*, 2004, 430-440.

Martins, L. D. 2006. Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo. Tese de doutoramento, Departamento de Ciências Atmosféricas, IAG, USP.

Martins L.D., Andrade M.F., Freitas E.D., Pretto A., Gatti L.V., Albuquerque E.L., Tomaz E., Guardani M.L., Martins M.H.R., Junior O. M.A. (2006) Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling through Road Tunnels in São Paulo, Brazil. Aceito para publicação *Environmental Science and Technology*.

Martins, J. A., Martins, L. D., Freitas, E. D., Mazzoli, C. R., Hallak, R., Andrade, M. F. 2008. Aplicação de imagens de satélite no desenvolvimento de inventários de Emissão de alta resolução. Trabalho apresentado no XV CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, São Paulo, 2008.

Martins, L. D., Martins, J. A., Freitas, E. D., Mazzoli, C. R., Gonçalves, F. L. T., Ynoue, R. Y., Hallak, R., Albuquerque, T. T. A., Andrade, M. F. (2009). Potential health impact of ultrafine particles under clean and polluted urban atmospheric conditions: a model-based study. *Air Qual Atmos Health* (2010) 3:29–39. DOI 10.1007/s11869-009-0048-9

Martins, J. A., Mazzoli, C. R., Oliveira, M. G. L., Ynoue, R. Y., Andrade, M. F., Freitas, E. D., Martins, L. D. 2010. Desenvolvimento de inventários de emissão de alta resolução: Intensidade de luzes noturnas e distribuição espacial de veículos. Submetido ao XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA - 13/09/2010 a 17/09/2010 - Belém – PA.

McHenry, J.N., Dennis, R.L., 1994. The relative importance of oxidation pathways and clouds to atmospheric ambient sulfate production as predicted by the Regional Acid Deposition Model. *Journal of Applied Meteorology* 33, 890- 905.

McMurry, P.H., Woo, K.S., Weber, R., Chen, D.R., Pui, D.Y.H., 2000. Size distributions of 3-10 nm atmospheric particles: implications for nucleation mechanisms, *Philosophical Transactions of the Royal Society, London, Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 358, 2625- 2642.

Miguel, A., Eiguren-Fernandez, A., Sioutas, C., Mayo, P., Fine, P. M., Geller, M. (2005). Observations of Twelve USEPA Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aitken Size Range (10–32 nm Dp). *Aerosol Science & Technology*, Volume 39, Number 5, p 415 – 418.

Miranda, R.M., Andrade, M.F., Worobiec, A., Grieken, R. V. (2002). Characterization of Aerosol Particles in São Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* 36 345-352.

Miranda, R. M. (2001). Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. Tese de doutorado, IAG-USP.

Morris, R.E. e Myers, T.C., 1990. User's guide for the Urban Airshed Model. Volume 1. User's manual for UAM (CB-IV). Atmos. Environ- Chemicals Monitoring & Transport-- Air Quality-- Information Systems; Urban Areas-- Air Pollution; Historical Aspects; Manuals.

NARSTO (2004). Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment. P. McMurry, M. Shepherd, and J. Vickery, eds. Cambridge University Press, Cambridge, England. ISBN 0 52 184287 5.

ONU, 2005. UN World Urbanization Prospects (2005 revision).

Orsini, C., BouerES, L.C. (1977). A PIXE system for air pollution studies in South America. Nucl. Instr. Meth. Vol 142.

Orsini, C., Artaxo, P., Tabacniks, M. (1984). The São Paulo PIXE system and its use on a national monitoring air quality program. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B3, pp. 462-465.

Orsini, C., Tabacniks, M., Artaxo, P., Andrade, M. F., Kerr, A. (1986c). Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil. Atmospheric Environment 20, 2259-2269.

Pandis, S.N., Seinfeld, J.H., Pilinis, C., 1992. Heterogeneous Sulfate Production in an Urban Fog. Atmospheric Environment 26, 2509-2522.

Pielke, R. A. 2002. Mesoscale Meteorological Modeling. Second Edition. International Geophysics Series, vol 78. Academic Press.

Pleim J.E., e Chang, J.S., 1992. A non-local closure model in the convective boundary layer. *Atm Environ.*, 26A: 965-981.

Prospero, J. M., Charlson, R. J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delany, A. C., Moyers, J., Zoller, W., Rahn, K. (1983). The atmospheric aerosol system: an overview. Reviews of geophysics and space physics, 21(7): 1607 – 1629.

Raes, F., Dingenen, R. V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., Adams, P. (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. Atmospheric Environment 34, 4215 – 4240.

Richardson, D.H.S., Fox, H.F. and Richardson, R.M., 1992. A re-survey in 1991 to examine the distribution and elemental content of lichens growing around the Money Point electricity generating station. /Report to the Electricity Supply Board, Ireland/.

Richardson, D. H. S., M. Shore, R. Hartree and R. M. Richardson. 1995. The use of X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of plants, especially lichens, employed in biological monitoring. *Science of The Total Environment. * </science/journal/00489697>Volume 176, Issues 1-3, Pages 97-105.

Sanchez-Ccoyllo, O. R., Ynoue, R. Y., Martins, L. D., Andrade, M. F., 2006. Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in Sao Paulo Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 552-562.

Sánchez-Ccoyllo, O. R., Ynoue, R. Y., Martins, L. D., Astolfo, R., Miranda, R. M., Freitas, E. D., Borges, A. S., Fornaro, A., Freitas, H., Moreira, A., Andrade, M. F. 2008. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 1, p. 1.

San Martini, Federico M. West, J. Jason, Foy, Benjamin. Molina, Luisa T., Mario J. Molina, Sosa, Gustavo. McRae, Gregory. Modeling Inorganic Aerosols and Their Response to Changes in Precursor Concentration in Mexico City. *J. Journal of the Air & Waste Management Association* Volume 55: 803–815.

Schutz, L.W., Prospero, J.M., Buat-Menard, P., Carvalho, R.A., Cruzado, A., Harriss, R., Heidam, N.Z., Jaenicke, R., 1990. The Long- Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances. *NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences*, 297, 197-230, Kluwer Acad. Publ.

Seinfeld, J.H. (1986). *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley & Sons, NY.

Seinfeld, J.H., PANDIS, S.N., (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York.

Steiner, C.O., Khlystov, A.Y., Pandis, S.N. (2004). Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS). *Atmospheric Environment* 38, 3275–3284.

Sievering, H., Boatman, J., Gorman, E., Kim, Y., Anderson, L., Ennis, G., Luria, M., Pandis, S.N., 1992. Removal of sulfur from the marine boundary layer by ozone oxidation in sea-salt. *Nature* 360, 571-573.

Szwarcfiter L.; Mendes F.E.; La Rovere E.L. (2005): Enhancing the effects of the Brazilian program to reduce atmospheric pollutant emissions from vehicles. *Transport. Res. D-Tr. E.*, 10, 153-160.

SMOKE v2.3.2, 2007. Release Notes. Disponível em: http://www.smoke-model.org/version2.3.2/html/Release_Notes_v232.html#program

Stein, A.F., Lamb, D., 2000. The sensitivity of sulfur wet deposition to atmospheric oxidants. *Atmospheric Environment* 34, 1681-1690.

Stephens, G. L., 1978. Radiation Profiles in Extended Water Clouds. II: Parameterization Schemes. *Journal of the Atmospheric Sciences* Article: pp. 2123–2132.

Skamarock, W. C., J. B. Klemp, J. Dudhia, D. O. Gill, D. M. Barker, W. Wang, and J. G. Powers, 2005. A Description of the Advanced Research WRF Version 2. NCAR Technical Note NCAR/TN-468+STR, 88 pp.

Toon, O.B., C.P. McKay, and T.P. Ackerman, 1989. Rapid calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering atmospheres, *J. Geophys. Res.*, 94, 16287-16301.

Vasconcellos PC, Carvalho LRF, Pool CS (2005): Volatile organic compounds inside urban tunnels of Sao Paulo City, Brazil *Journal of the Brazilian chemical Society* 16 (6A): 1210-1216 NOV-DEC 2005.

Vermeylen J, Nemmar A, Nemery B, Hoylaerts MF. Ambient air pollution and acute myocardial infarction. *J Trombosis Haemostasis*. 2005;3(9):1955-61.

Venkatram, A.K. e Karamchandani, P.K., 1998. *The ADOM II Scavenging Module*. ENSR Consulting and Engineering Report 0780-004-205. Camarillo, CA.

Watson, J. G., Zhu, T., Chow, J. C., Engelbrecht, J., Fujita, E. M., Wilson, W. E. (2002). Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093-1136.

Wayne, R.P., 1991. The nitrate radical: Physics, chemistry and the atmosphere. *Atmospheric Environment* 25A, 1-203.

West, J.J, Ansari, A., Pandis, S.N., 1999. Marginal PM_{2.5} – Nonlinear aerosol mass response to sulfate reductions. *Journal of the Air and Waste Management Association* 49, 1415-1424.

Wexler, A. S. Lurmann, F. W., Seinfeld, J. H. (1994). Modeling urban and regional aerosols. Model development, *Atmos. Env.* 28A, 531-546.

Whitby, K. T., Liu, B. Y. H., Husar, R. B., Barsic, N. H. (1972a). The Minnesota aerosol analyzing system used in the Los Angeles smog project. *J. Colloid Interface Sci.*, 39, 136-164.

Whitby, K. T., Husar, R. B., Liu, B. Y. H. (1972b). The aerosol size distribution of Los Angeles smog. *J. Colloid Interface Sci.*, 39, 177-204.

Yamasoe, M. A. (1994). Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia. Dissertação de Mestrado, IF – USP

Yamartino, R.J., Scire, J.S., Carmichael, G.R., Chang, Y.S., 1993. The CALGRID mesoscale photochemical grid model - Part I. Model formulation, *Atmos. Environ.* 26A, 1493-1512.

Yarwood, G., Roa, S., Yocke, M., and Whitten, G.: Updates to the carbon bond chemical mechanism: CBo5. Final report to the US EPA, RT-0400675, available at <http://www.camx.com>, 2005.

Ynoue, R. Y. (2004). Modelagem numérica da formação, crescimento, e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. Tese de doutorado, IAG – USP.

Ynoue, R. Y., Andrade, M. F.(2004). Size-resolved mass balance of aerosol particles over the São Paulo Metropolitan Area of Brazil *Aerosol Science and Technology*.

Ynoue, R. Y., Albuquerque, T. T. A., Nascimento, E. S. 2010. Vehicular emission inventory using SMOKE in the Metropolitan Area of Sao Paulo – Brazil. Trabalho aceito no 2010 CMAS Conference. Chapel Hill – NC, USA.

Zhang, X.Q., McMurry, P.H., Hering, S.V., Casuccio, G.S., 1993. Mixing characteristics and water content of submicron aerosols in Los Angeles and the Grand Canyon. *Atmospheric Environment* 27A, 1593-1607.

Zang, K. M., Wexler, A. S. (2002). Modeling the number distributions of urban and regional aerosols: theoretical foundations. *Atmos. Env.* , 36, 1863-1874.

Zhang, K. M., E. M. Knipping, A. S. Wexler, P. V. Bhave, and G. S. Tonnesen, 2005. Size distribution of sea-salt emissions as a function of relative humidity. *Atmos. Environ.*, 39, 3373–3379.

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)