

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

HELENA TURON BALBINO

**Avaliação de modelos fotoquímicos de qualidade do ar e estudo das circulações
atmosféricas nos processos de dispersão de poluentes**

v.1

São Paulo

2008

HELENA TURON BALBINO

**Avaliação de modelos fotoquímicos de qualidade do ar e estudo das circulações
atmosféricas nos processos de dispersão de poluentes**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Departamento de Ciências Atmosféricas como
condição parcial para obtenção do título de
Mestre em Ciências Atmosféricas.

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Dias de Freitas

v.1

São Paulo

2008

AGRADECIMENTOS

À Natureza por ser tão bela.

Aos professores dos Cursos de graduação e de Pós-Graduação do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas pela dedicação, especialmente ao Edmilson e à Maria de Fátima.

Aos colegas e amigos que contribuíram para o desenvolvimento da dissertação.

A minha família pelo carinho recebido.

Ao Grupo de Previsão do Tempo do CPTEC-INPE pelas valorosas discussões.

À Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) pelo fornecimento das medidas de concentração de poluentes obtidos em sua rede operacional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil – pela bolsa concedida no período inicial de execução deste trabalho (Processo nº 131591/2005-3).

"Que a nossa mensagem seja a nossa própria vida".

Mahatma Gandhi.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiv
1. Introdução.....	16
1.1. Poluição Fotoquímica e Formação do Ozônio.	17
1.2. Aspectos importantes no tratamento numérico do ozônio.....	21
1.3. Enfoque e objetivos deste trabalho.....	22
2. Descrição e avaliação dos modelos de qualidade do ar.....	23
2.1. Formulação dos modelos.....	23
2.1.1. O modelo BRAMS.....	23
2.1.2. O módulo SPM acoplado ao modelo BRAMS.....	24
2.1.3. O modelo CIT.....	24
2.1.4. Configuração dos Modelos.....	25
2.2. Avaliação dos módulos fotoquímicos.....	27
2.2.1. Resultados Qualitativos.....	28
2.2.2. Resultados Quantitativos.....	41
2.2.3. Avaliação do modelo CIT.....	43
2.2.4. SPM-BRAMS.....	45
2.3. Conclusões sobre a validação dos modelos fotoquímicos.....	46
3. Estudo das circulações durante períodos críticos na concentração de ozônio.....	48
3.1. O mês de janeiro de 2006.....	49
3.1.1. Período de ZCAS.....	51

3.1.2. Período sem a presença da ZCAS.....	53
3.2. Estudo de circulações locais no mês de janeiro de 2006.....	56
3.3. Análise da ocorrência de picos secundários noturnos.	90
3.3.1. Pico noturno do dia 03 de agosto de 1999.....	94
3.3.2. Pico noturno do dia 26 de setembro de 2004.....	100
3.3.3. Picos noturnos dos dias 02 e 03 de outubro de 2005.....	106
4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	118
4.1. Sugestões para trabalhos futuros.	121
Referências Bibliográficas.....	122

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1: Concentração do ozônio (ppbv) em algumas estações da CETESB durante o período de 01 a 04 de agosto de 1999. A linha pontilhada indica o PNQA para o ozônio (igual a 80 ppbv)..... 27
- Figura 2.2 – Estações da CETESB: 1° Lapa (LA), 2° Diadema (DIA), 3° Cubatão (CUB), 4° Ibirapuera (IBI), 5° São Miguel Paulista (SMP), 6° Parque Dom Pedro (PP), 7° São Caetano do Sul (SCS), 8° Osasco (OSA), 9° Mauá (MAUA), 10° Moóca (MO), 11° Santana (S). O fundo está preenchido com altura do relevo, em metros..... 28
- Figura 2.3: Corte Vertical da concentração de O₃ (ppbv) e altura da CLP (m) nas coordenadas correspondentes à estação de Osasco, durante os três dias de simulação, segundo os modelos CIT (a) e SPM-BRAMS (b). 29
- Figura 2.4: Evolução temporal das concentrações de ozônio medidas nas estações da rede da CETESB (verde), simuladas com o modelo CIT (rosa) e com o SPM-BRAMS (azul)... 30
- Figura 2.5: Campo do vento e concentrações de O₃ (ppbv) de acordo com os modelos SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração (15 HL) para o 1° dia de simulação. 34
- Figura 2.6: Campo do vento e concentrações de NO₂ (μg m⁻³) obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 1° dia analisado. 34
- Figura 2.7: Campo do vento e concentrações de CO (ppmv)(topo), NO (μg m⁻³)(base) obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 1° dia analisado. 35
- Figura 2.8: Campo do vento e concentrações de NO₂ (μg m⁻³), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 2° dia analisado. 36
- Figura 2.9: Campo do vento e concentrações de O₃ (ppbv), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração (15 HL) para o 2° dia analisado. 36
- Figura 2.10: Campo do vento e concentrações de CO (ppmv)(topo), NO (μg m⁻³)(base), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 2° dia analisado. 37
- Figura 2.11: Campo do vento e concentrações de O₃ (ppbv), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração (15 HL) para o 3° dia analisado. 38
- Figura 2.12: Campo do vento e concentrações de NO₂ (μg m⁻³), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 3° dia analisado. 38

- Figura 2.13: Campo do vento e concentrações de CO (ppmv)(topo) e NO ($\mu\text{g m}^{-3}$) (base), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 3º dia analisado. 39
- Figura 2.14: Campo do vento e concentrações de O₃ (ppbv) de acordo com os modelos SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, no horário do pico secundário de concentração, 03 HL, em 03 de agosto de 1999. 39
- Figura 2.15: Campo do vento e concentrações de NO ($\mu\text{g m}^{-3}$), obtidas pelo SPM-BRAMS à esquerda e CIT à direita, no horário do pico secundário de concentração de ozônio, 03 HL de 03 de agosto de 1999. 40
- Figura 2.16: Campo do vento e concentrações de CO (ppmv)(topo) e NO₂ ($\mu\text{g m}^{-3}$)(base), obtidas pelo SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, no horário do pico secundário de concentração de ozônio, 03 HL de 03 de agosto de 1999. 41
- Figura 2.17: Medidas dos erros médios ME, MNB e do erro absoluto MANGE, referentes ao ozônio simulado pelo modelo CIT. 43
- Figura 2.18: Visualização dos critérios propostos por Pielke calculados para as concentrações de ozônio obtidas com o modelo CIT. 44
- Figura 2.19: Medidas dos erros médios ME, MNB e do erro absoluto MANGE, referentes às concentrações de ozônio simuladas pelo modelo SPM-BRAMS. 45
- Figura 2.20: Visualização dos critérios propostos por Pielke calculados para as concentrações de ozônio obtidas com o modelo SPM-BRAMS. 46
- Figura 3.1: Precipitação acumulada em 24 horas (mm, acima), temperatura do ar às 12, 18 e 00 UTC ($^{\circ}\text{C}$, centro) e umidade relativa às 18 UTC (% , abaixo) na estação Mirante de Santana, para o mês de janeiro de 2006 - Fonte: INMET. 50
- Figura 3.2: Média da altura geopotencial (em m), em: 500 hPa (a) e 850 hPa (b) para o período de 01 a 08 (esquerda) e para o período de 09 a 24 de janeiro de 2006 (direita). Fonte: reanálise NOAA/NCEP. 51
- Figura 3.3: Concentração do ozônio (ppbv) e a indicação do PNQA, em estações da CETESB, na RMSP, durante o período de ZCAS, de 01 a 08 de janeiro de 2006. 52
- Figura 3.4: Linhas de Corrente e Anomalia do Vento Zonal (m s^{-1}) em 850 hPa, média do período de ZCAS, de 01 a 08 de janeiro de 2006. Fonte: GPT-CPTEC/INPE 53
- Figura 3.5: Linhas de Corrente e Anomalia do Vento Meridional (m s^{-1}) em 850 hPa, média do período de ZCAS, de 01 a 08 de janeiro de 2006. Fonte: GPT-CPTEC/INPE. 53
- Figura 3.6:- Concentração do ozônio e a marca do PNQA, em estações da CETESB, na RMSP, durante o período seco, de 09 a 17 de janeiro de 2006. 54
- Figura 3.7: Idem a Figura 3.6, mas para 17 a 25 de janeiro de 2006. 54
- Figura 3.8: Linha de Corrente e Anomalia do Vento Zonal (m s^{-1}) em 850 hPa, média do período de não ZCAS, de 09 a 24 de janeiro de 2006. Fonte GPT-CPTEC/INPE. 55

- Figura 3.9: Linha de Corrente e Anomalia do Vento Meridional (m s^{-1}) em 850 hPa, média do período de não ZCAS, de 09 a 24 de janeiro de 2006. Fonte GPT-CPTEC/INPE..... 55
- Figura 3.10: Concentração de NO_2 , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 01 (a), 02(b), 03(c) e 04(d) de janeiro de 2006. 56
- Figura 3.11: Concentração de NO , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 01 (a), 02(b), 03(c) e 04(d) de janeiro de 2006. 57
- Figura 3.12: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 01 (a), 02(b), 03(c) e 04(d) de janeiro de 2006. 58
- Figura 3.13: Série temporal, de 1 a 5 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana. A linha pontilhada verde representa os valores observados pela rede da CETESB e a linha contínua azul representa os valores simulados com o SPM-BRAMS..... 59
- Figura 3.14: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 01 (a), 02(b), 03(c) e 04(d) de janeiro de 2006. 61
- Figura 3.15: Concentração de NO_2 , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 05 (a), 06 (b), 07 (c) e 08 (d) de janeiro de 2006. 62
- Figura 3.16: Concentração de NO , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 05 (a), 06 (b), 07 (c) e 08 (d) de janeiro de 2006. 63
- Figura 3.17: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 05 (a), 06 (b), 07 (c) e 08 (d) de janeiro de 2006. 64
- Figura 3.18: Série temporal, de 5 a 9 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana..... 65
- Figura 3.19: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 05 de janeiro de 2006 (a), 06 de janeiro de 2006 (b), 07 de janeiro de 2006 (c), e 08 de janeiro de 2006 (d)..... 67
- Figura 3.20: Concentração de NO_2 , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 09 (a), 10 (b), 11 (c) e 12 (d) de janeiro de 2006. 68
- Figura 3.21: Campo de concentração de NO , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 09 (a), 10 (b), 11 (c) e 12 (d) de janeiro de 2006. 69
- Figura 3.22: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 09 (a), 10 (b), 11 (c) e 12 (d) de janeiro de 2006. 70
- Figura 3.23: Série temporal, de 9 a 13 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana..... 71
- Figura 3.24: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 09 de janeiro de 2006 (a), 10 de janeiro de 2006 (b), 11 de janeiro de 2006 (c), e 12 de janeiro de 2006 (d)..... 72

- Figura 3.25: Concentração de NO₂, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 13 (a), 14 (b), 15 (c) e 16 (d) de janeiro de 2006. 73
- Figura 3.26: Concentração de NO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 13 (a), 14 (b), 15 (c) e 16 (d) de janeiro de 2006. 74
- Figura 3.27: Concentração de COVs, em ppmv, modelada, às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 13 (a), 14 (b), 15 (c) e 16 (d) de janeiro de 2006. 75
- Figura 3.28: Série temporal, de 13 a 17 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera c) Santana. 76
- Figura 3.29: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 13 de janeiro de 2006 (a), 14 de janeiro de 2006 (b), 15 de janeiro de 2006 (c), e 16 de janeiro de 2006 (d)..... 78
- Figura 3.30: Concentração de NO₂, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 17 (a), 18 (b), 19 (c) e 20 (d) de janeiro de 2006. 79
- Figura 3.31: Concentração de NO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 17 (a), 18 (b), 19 (c) e 20 (d) de janeiro de 2006. 80
- Figura 3.32: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 17 (a), 18 (b), 19 (c) e 20 (d) de janeiro de 2006. 81
- Figura 3.33: Séries temporais, de 17 a 21 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana..... 82
- Figura 3.34: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 17 de janeiro de 2006 (a), 18 de janeiro de 2006 (b), 19 de janeiro de 2006 (c), e 20 de janeiro de 2006 (d)..... 83
- Figura 3.35: Concentração de NO₂, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 21 (a), 22 (b), 23 (c) e 24 (d) de janeiro de 2006. 85
- Figura 3.36: Concentração de NO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 21 (a), 22 (b), 23 (c) e 24 (d) de janeiro de 2006. 86
- Figura 3.37: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 21 (a), 22 (b), 23 (c) e 24 (d) de janeiro de 2006. 87
- Figura 3.38: Série temporal, de 21 a 24 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana..... 88
- Figura 3.39: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 21 de janeiro de 2006 (a), 22 de janeiro de 2006 (b), 23 de janeiro de 2006 (c) e 24 de janeiro de 2006 (d)..... 89
- Figura 3.40: Altura geopotencial (em mgp) às 06 UTC (03 HL), em: 500 hPa (a) e 850 hPa (b) para 03 de agosto de 1999 (esquerda) e 26 de setembro de 2004 (direita). Fonte: reanálise do NOAA/NCEP. 92

- Figura 3.41: Altura geopotencial (em m_g) às 06 UTC (03 HL), em: 500 hPa (a) e 850 hPa (b) para 02 de outubro de 2005 (esquerda) e 03 de outubro de 2005 (direita). Fonte: reanálise do NOAA/NCEP. 93
- Figura 3.42: Imagem de satélite no horário das 06 UTC do dia 03 de agosto de 1999 (acima esquerda), das 07 UTC dos dias 26 de setembro de 2004 (acima direita), 02 de outubro de 2005 (abaixo esquerda) e 03 de outubro de 2005 (abaixo direita), fonte INPE/DSA. 94
- Figura 3.43: Comparação da evolução das concentrações de O₃ (ppbv) em superfície para o período das 14 HL do dia 01 de agosto de 1999 às 14 HL do dia 03 de agosto de 1999 para Cubatão (a) e Osasco (b). 95
- Figura 3.44: Campos do vento e temperatura em °C (a) e de umidade relativa em porcentagem (b), em 925 hPa, às 21 HL de 02 de agosto de 1999 (00 UTC de 03 de agosto de 1999) - esquerda e 03 HL (06 UTC) de 03 de agosto de 1999 - direita, extraídos das análises do CPTEC. 96
- Figura 3.45: Campos de altura geopotencial, em m_g, em 925 hPa, às 21 HL de 02 de agosto de 1999 (00 UTC de 03 de agosto de 1999), acima, e 03 HL (06 UTC) de 03 de agosto de 1999, abaixo. 97
- Figura 3.46: Perfil vertical da concentração de ozônio (ppbv) e do vetor (u,w*10), m s⁻¹, modelado pelo SPM-BRAMS, às 00 UTC, 03 UTC e às 06 UTC de 03 de agosto de 1999, na latitude 23,53° S. 98
- Figura 3.47: Concentração de O₃ (ppbv) e vento às 21 HL (00 UTC) de 02 de agosto de 1999, coluna esquerda, às 00 HL (03 UTC), coluna do meio, e 03 HL (06 UTC) de 03 de agosto de 1999, coluna direita, nos níveis verticais do domínio modelado: a) 14 m, b) 868 m, c) 1315 m, d) 1608 m, e) 2362 m. 99
- Figura 3.48: Comparação da evolução das concentrações de O₃ (ppbv) em superfície para o período das 14 HL do dia 24 de setembro de 2004 às 14 HL do dia 26 de setembro de 2004 Moóca e Diadema. 101
- Figura 3.49: Campos do vento e temperatura em °C (a) e de umidade relativa em porcentagem (b), em 925 hPa, às 21 HL de 25 de setembro de 2004 (00 UTC de 26 de setembro de 2004) - esquerda e 03 HL (06 UTC) de 26 de setembro de 2004 - direita, extraídos das análises do CPTEC. 102
- Figura 3.50: Campos do vento e de altura geopotencial (em m_g) em 925 hPa, às 21 HL de 25 de setembro de 2004 (00 UTC de 26 de setembro de 2004) - esquerda e 03 HL (06 UTC) de 26 de setembro de 2004 - direita, extraídos das análises do CPTEC. 103
- Figura 3.51: Perfil vertical da concentração de ozônio (ppbv) e do vetor (u,w*10), em unidades de m s⁻¹, às 00 UTC, 03 UTC, e às 06 UTC de 26 de setembro de 2004 na latitude de 23,53°S. 104
- Figura 3.52: Concentração de O₃ (ppbv) e vento às 21 HL (00 UTC) de 25 de setembro de 2004, coluna esquerda, às 00 HL (03 UTC), coluna do meio, e 03 HL (06 UTC) de 26 de setembro de 2004, coluna direita, nos níveis verticais do domínio modelado: a) 14 m, b) 868 m, c) 1315 m, d) 1608 m, e) 2362 m. 105

- Figura 3.53: Evolução das concentrações de O₃ (ppbv) em superfície para o período das 14 HL do dia 01 de outubro de 2005 às 14 HL do dia 03 de outubro de 2005 nas estações de (a) Diadema e (b) Santana. 107
- Figura 3.54: Campos do vento e temperatura em °C (acima) e de umidade relativa em porcentagem (abaixo), em 925 hPa, às 21 HL de 01 de outubro de 2005 (00 UTC de 02 de outubro de 2005), à esquerda, e 09 HL (12 UTC) de 02 de outubro de 2005, à direita, extraídos das análises do CPTEC. 108
- Figura 3.55: Altura geopotencial em mgp, em 925 hPa, acima, e 750 hPa, abaixo, às 21 HL de 01 de outubro de 2005 (00 UTC de 02 de outubro de 2005), à esquerda, e 09 HL (12 UTC) de 02 de outubro de 2005, à direita, extraídos das análises do CPTEC. 109
- Figura 3.56: Campos do vento e temperatura em °C (acima) e de umidade relativa em porcentagem (abaixo), em 925 hPa, às 21 HL de 02 de outubro de 2005 (00 UTC de 03 de outubro de 2005) - esquerda e 09 HL (12 UTC) de 03 de outubro de 2005 - direita, extraídos das análises do CPTEC. 110
- Figura 3.57: Altura geopotencial em mgp, em 925 hPa, acima, e 750 hPa, abaixo, às 21 HL de 02 de outubro de 2005 (00 UTC de 03 de outubro de 2005) (esquerda) e 09 HL (12 UTC) de 03 de outubro de 2005 (direita), extraídos das análises do CPTEC. 111
- Figura 3.58: Perfil vertical da concentração de ozônio (ppbv) e do vetor (u,w*10), m s⁻¹, modelado pelo SPM-BRAMS, na latitude 23,53°S, às 21 UTC, 22 UTC de 01 de outubro de 2005 (a), às 23 UTC de 01 de outubro de 2005 e 00 UTC de 02 de outubro de 2005 (b), 01UTC e 02 UTC de 02 de outubro de 2005 (c)..... 112
- Figura 3.59: Mesmo que na Figura 3.58, mas para 03 UTC e 04 UTC (a), 05 UTC e 06 UTC de 02 de outubro de 2005 (b)..... 113
- Figura 3.60: Concentração de O₃ (ppbv) e vento às 21 HL (00 UTC) de 01 de outubro de 2005, coluna esquerda, às 00 HL (03 UTC), coluna do meio, e 03 HL (06 UTC) de 02 de outubro de 2005, coluna direita, nos níveis verticais do domínio modelado: a) 14 m, b) 868 m, c) 1315 m, d) 1608 m, e) 2362 m. 114
- Figura 3.61: Perfil vertical da concentração de ozônio (ppbv) e do vetor (u,w*10), em m s⁻¹, a) 00 UTC, b) 03 UTC, e c) 06 UTC de 03 de outubro de 2005 na latitude: 23,53°S. 116
- Figura 3.62: Concentração de O₃ (ppbv) e vento às 21 HL (00 UTC) de 02 de outubro de 2005, coluna esquerda, às 00 HL (03 UTC), coluna do meio, e 03 HL (06 UTC) de 03 de outubro de 2005, coluna direita, nos níveis verticais do domínio modelado: a) 14 m, b) 868 m, c) 1315 m, d) 1608 m, e) 2362 m. 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Índices “d” e “r” com relação ao CIT e estações da CETESB	44
Tabela 2.2: Índices “d” e “r” com relação ao SMP-BRAMS e estações da CETESB:	45
Tabela 3.1: Nebulosidade (0-10) na Estação Mirante de Santana. Fonte: Normais Climatológicas (1961-1990), INMET, 1992.	48
Tabela 3.2: Insolação Total (Horas) na Estação Mirante de Santana. Fonte: Normais Climatológicas (1961-1990), INMET, 1992.	48
Tabela 3.3: Número de dias com ultrapassagem do padrão de ozônio na RMSP (CETESB, 2007).	48

LISTA DE ABREVIATURAS

BRAMS	<i>Brazilian Regional Atmospheric Modeling System</i>
C ₂ H ₆	Etano
CET	Companhia de Engenharia de Tráfego
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CGE	Centro de Gerenciamento de Emergências
CH ₄	Metano
CIT	<i>California Institute of Technology</i> – modelo fotoquímico
CLP	Camada Limite Planetária
CM	Camada de Mistura
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Composto orgânico volátil
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
GOES	<i>Geostationary Operational Environmental Satellite</i>
HC	Hidrocarbonetos
HO	Radical hidroxila
HO ₂	Peroxi-radical
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HONO	Ácido Nitroso
JBN	Jato de Baixos Níveis
JST	Jato Sub Tropical
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
N ₂	Nitrogênio
NCEP	<i>National Centers for Environmental Prediction</i>
NH ₃	Amônia
NMHC	Hidrocarboneto Não Metano
NO	Óxido de nitrogênio
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio (NO + NO ₂)

O	Oxigênio atômico
O ₂	Oxigênio molecular
O ₃	Ozônio
PAN	Peróxi Acetil Nitrato
PNQA	Padrões Nacionais de Qualidade do Ar
ppbv	partes por bilhão por volume
ppmv	partes por milhão por volume
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RO/RO ₂	Radicais orgânicos
SAPRC	<i>Statewide Air Pollution Research Center</i>
SPM-BRAMS	<i>Simple Photochemical Module – Brazilian Regional Atmospheric Modeling System</i>
TEB	<i>Town Energy Budget</i>
USP	Universidade de São Paulo
UTC	<i>Universal Time Coordinated</i>
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul

RESUMO

BALBINO, H. T. **Avaliação de modelos fotoquímicos de qualidade do ar e estudo das circulações atmosféricas nos processos de dispersão de poluentes. 2008.** 125 f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

Neste trabalho foram estudados, através de simulações numéricas e medidas de concentração de poluentes próximo à superfície, algumas situações meteorológicas que determinaram episódios de destaque com relação ao poluente ozônio que ocorreram na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) entre 1999 e 2006. Primeiramente, foram avaliados dois modelos fotoquímicos, CIT e SPM-BRAMS, quanto à formação de ozônio e a correta representação dos processos de dispersão de poluentes na região. Após a avaliação dos modelos, foram determinadas características do escoamento atmosférico durante a ocorrência de episódios críticos do ponto de vista da qualidade do ar. Os resultados obtidos mostraram que a variabilidade nas concentrações do ozônio pode ser bem representada pelos modelos utilizados. Em geral, as concentrações simuladas com o SPM-BRAMS concordam bem com as observações em termos da fase do ciclo diurno, sendo os valores das concentrações um pouco subestimados com relação aos máximos observados. O modelo CIT, por sua vez, apresentou concentrações mais altas, principalmente nos horários de máximo, tendo também representado adequadamente o ciclo diurno. Nas simulações, com ambos os modelos, foi constatado que nos pontos referentes às estações de monitoramento localizadas na porção sudeste da RMSP, foram obtidos os piores resultados em termos de parâmetros estatísticos comumente utilizados na avaliação de resultados modelados. Com o SPM-BRAMS foram também realizadas simulações abrangendo o mês de janeiro de 2006, através das quais foram estudadas as condições atmosféricas em grande e mesoescala e o comportamento das concentrações de ozônio associadas. Durante este mês houve períodos de intensa atividade convectiva, relacionados a episódios de ZCAS, bem como períodos mais secos em que a atmosfera apresentava-se mais estável. Observou-se que durante episódios de chuva intensa há uma superestimativa das concentrações pelo modelo; no entanto, os resultados são bem próximos às observações em situações de céu claro e com ventos menos intensos. Os picos secundários noturnos na concentração de ozônio, observados com certa frequência nos dados medidos, nem sempre foram bem representados pelo modelo, embora os picos máximos diurnos fossem bem representados. Os dias em que os picos noturnos foram simulados adequadamente pelo SPM-BRAMS foram caracterizados por alta pressão desde a superfície até níveis médios, com maior subsidência e estabilidade na atmosfera, favorecendo o

transporte de ozônio a partir de níveis mais altos da atmosfera para a superfície. Os picos noturnos com concentrações acima de 20 ppbv foram os mais bem representados.

Palavras-Chave: Ozônio troposférico, CIT, BRAMS, picos noturnos.

ABSTRACT

BALBINO, H. T. **Evaluation of air quality photochemical models and atmospheric circulations in the pollution dispersion processes. 2008.** 125 p. MSc Dissertation – Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences, University of São Paulo, São Paulo, 2008.

Throughout numerical simulations and near to surface measurements of pollutants concentrations, in this work some meteorological situations of relevance for high ozone concentrations episodes over the Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP) were studied., between 1999 and 2006. Firstly, two photochemical models, CIT and SPM-BRAMS, were evaluated in the sense of the correct representation of ozone formation and the pollutant dispersion processes over the region. After the models evaluation, some characteristics of the atmospheric flow were determined during the occurrence of critical events from the air quality point of view. The results showed that the ozone concentrations variability was relatively well represented by the used models. In general, the concentrations simulated by the SPM-BRAMS agree well with observations, in terms of the diurnal cycle phase, but the concentrations values were slightly underestimated compared to the observed maximum. The CIT model showed higher concentrations, especially during diurnal maximum peaks. The diurnal cycle was also adequately represented by this model. In simulations with both models, it was found that in the monitoring stations located in the southeastern portion of the MASP, the worst results were obtained in terms of statistical parameters commonly used in the evaluation of models results. The SPM-BRAMS was also used for simulations throughout the whole month of January 2006. With these simulations the atmospheric conditions in large and meso scales and the associated ozone concentrations behavior were studied. During this month periods of intense convective activity occurred, associated with SACZ episodes. Dry periods in which the atmosphere was more stable, were also observed during this month. It was observed that during episodes of intense precipitation, there is a tendency of concentration overestimation by the model; however, the results are very close to the observations in situations of clear sky and with milder winds. The nocturnal secondary peaks in the ozone concentration observed with some frequency in the measured data, were not always well represented by the model, while the maximum day time peak were well represented. The days when the nocturne peaks were properly simulated by SPM-BRAMS, were characterized by high pressure from the surface to mid-level, with more atmospheric subsidence and stability, promoting the transport of ozone from higher levels of the

atmosphere to the surface. The nocturnal peaks with concentration above 20 ppbv were most well represented.

Keywords: Tropospheric Ozone, CIT, BRAMS, nocturnal peaks.

1. Introdução

A atmosfera é um sistema complexo onde ocorrem simultaneamente processos físicos e químicos. Na troposfera, camada da atmosfera que se estende desde a superfície até aproximadamente dez quilômetros de altitude, existem muitos oxidantes altamente reativos como ozônio (O_3), dióxido de nitrogênio (NO_2), Peróxi Acetil Nitrato (PAN) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo que a maior concentração destes encontra-se próxima à superfície. Estes e muitos outros poluentes são produzidos diretamente pela ação da luz solar nas emissões dos óxidos de nitrogênio (NO_x) e indiretamente por gases orgânicos reativos, ou compostos orgânicos voláteis (COVs). Os COVs e NO_x emitidos para a atmosfera, são resultantes, principalmente, dos processos de combustão e das emissões naturais da vegetação (SEINFELD e PANDIS, 1998). Estas reações fotoquímicas na atmosfera (ativadas pela luz solar), também conhecidas como *smog* fotoquímico, são alguns dos maiores problemas da industrialização moderna.

Os poluentes primários, emitidos diretamente pelas fontes, são controláveis, já os poluentes secundários, formados na atmosfera, são funções das concentrações dos demais poluentes, do transporte, da taxa de fotólise, da altura e da estabilidade na Camada Limite Planetária (CLP), fatores que podem estar inter-relacionados, motivando a modelagem fotoquímica.

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está localizada aproximadamente na latitude de $23,5^0$ S e na longitude de $46,5^0$ W e ocupa uma área de 8051 km^2 numa extensa planície de inundação com altitude média de 720 m, tendo uma população superior a 20 milhões de habitantes e aproximadamente 2000 indústrias. Os maiores responsáveis pela emissão dos poluentes primários, precursores do ozônio troposférico, são os veículos. A RMSP possui um quinto da frota total nacional, correspondendo a aproximadamente 7,4 milhões de veículos. Está a 60 km de distância do oceano Atlântico e é o terceiro maior conglomerado urbano do mundo, segundo relatório da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 2007). A umidade relativa média do ar na RMSP varia entre 74%, nos meses secos e 80% nos meses de verão, com mais nebulosidade (DNM, 1992). Máximos de precipitação ocorrem em diferentes épocas devido a influência dos sistemas frontais, menos importantes no inverno, mas de grande importância no verão, associados à variabilidade da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). Há também a influência

orográfica das Serras do Mar e da Mantiqueira, principalmente sobre eventos extremos de precipitação.

Além da sua localização em uma área complexa, a imensa urbanização contribui para a formação de uma ilha de calor, conforme identificado por Lombardo (1984), Xavier et al. (1994), entre outros. Alguns dos efeitos causados pela ilha de calor urbana da RMSP, pela topografia da região e pela brisa marítima foram estudados por Freitas (2003), Freitas e Silva Dias (2004a e 2004b) e Freitas et al. (2007). Nesses trabalhos foi verificado que tempestades são formadas através do levantamento forçado das parcelas de ar oriundas do oceano, cuja intensidade não é distribuída de forma homogênea, mas modulada conforme o relevo e proximidade da área urbana (FREITAS e SILVA DIAS, 2004b). A cidade contribui para a formação de zonas de convergência e divergência, para uma maior extensão da CLP, diminuição da velocidade do vento diurno e intensificação deste à noite (FREITAS, 2003; FREITAS e SILVA DIAS, 2005). A presença da região urbana da RMSP também é responsável pela modificação na propagação da brisa marítima sobre a região. Segundo Freitas et al. (2007), a ilha de calor urbana contribui para uma propagação mais rápida da frente de brisa até que esta atinja o centro da região urbana. Em seguida, a convergência gerada pela ilha de calor, faz com que fortes ventos de noroeste na região norte da área urbanizada se oponham e impeçam a propagação desta frente, intensificando as correntes ascendentes sobre a área urbana e, eventualmente, contribuindo para um maior transporte de umidade e poluentes para níveis superiores.

1.1. Poluição Fotoquímica e Formação do Ozônio.

O ozônio é um gás reativo que ataca as ligações duplas das moléculas orgânicas muito rapidamente. Absorve a radiação ultravioleta e parte da radiação na faixa do visível. Na estratosfera o ozônio é benéfico por filtrar esta radiação solar mais energética e prejudicial à vida. Entretanto, concentrações elevadas desse gás na baixa atmosfera (ozônio troposférico) são nocivas à saúde humana, às plantas e aos animais (SEINFELD e PANDIS, 1998). O ozônio absorve, também, radiação infravermelha em aproximadamente $0,9 \mu\text{m}$, sendo também um gás participante do efeito estufa e uma das fontes primárias do radical hidroxila (TOMPSON et al., 2001).

Nos seres humanos o efeito do ozônio é mais prejudicial às crianças, idosos e pessoas que apresentam problemas respiratórios, como a asma e a bronquite. Porém, pode afetar também pessoas fortes e saudáveis, dependendo do tempo de exposição. Há um risco maior para pessoas que exercem atividades físicas ao ar livre, pois estas respiram mais profunda e

rapidamente, tendo um nível mais elevado de exposição ao gás do que aquelas que são menos ativas fisicamente (EPA, 2003).

No Brasil foi estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1990) em 80 ppbv a concentração (média horária) do ozônio troposférico, a qual não deve ser excedida mais de uma vez por ano. Este é o Padrão Nacional de Qualidade do Ar (PNQA) para a concentração do poluente que, ultrapassado, poderá afetar a saúde. Abaixo deste valor prevê-se o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. As ultrapassagens do padrão para o ozônio troposférico ocorrem com maior frequência entre as 13 e 15 horas (Hora Local) e com duração uma ou duas horas.

Embora o PNQA para o ozônio seja 80 ppbv, Bulbovas (2004) verificou que uma concentração de 30 ppbv reduz as trocas gasosas e o crescimento da soja Tracajá. Concluiu que estes danos são maiores em áreas afetadas pelas queimadas da Amazônia e que na estação seca a concentração de ozônio aumenta significativamente. Vendrasco (2006) verificou que a poluição fotoquímica na RMSP sofre influência da queima da cana-de-açúcar ao norte do estado.

Sobre a RMSP, a maior ocorrência de altas concentrações do O_3 ocorre no período compreendido entre o final do inverno e o início do verão, de agosto a dezembro (CETESB, 2000). Durante o inverno o Sudeste sofre grande influência do fenômeno de veranico, que causa temperaturas com valores típicos de verão por volta de uma a três semanas, em virtude de uma circulação anticiclônica em médios níveis que atua sobre os sistemas frontais, impedindo que estes avancem sobre o continente em latitudes inferiores a $30^\circ S$, promovendo seca em grandes porções do Brasil tropical e subtropical.

Padilha (2005) estudou a estagnação de massa de ar quente e seco sobre a região central do Brasil, que ocorre entre os meses de junho a setembro, atingindo também a RMSP. O fenômeno é descrito com a seguinte estrutura troposférica: em 200 hPa observa-se o jato mais ao sul da região, com orientação noroeste-sudeste ou zonal; em 500 hPa observa-se uma crista ou uma circulação anticiclônica sobre a América do Sul e em superfície os ventos são de norte no Paraguai, Rio Grande do Sul e até Mato Grosso do Sul em alguns casos, alimentando a alta pressão sobre a região. O autor também concluiu que o posicionamento dos ventos em altitude (com máxima velocidade mais ao sul) desfavorece a entrada de sistemas de latitudes médias sobre a região nestes episódios.

Não somente a dinâmica da CLP, incluindo as condições de estabilidade, quantidade de mistura e turbulência, influencia na concentração de ozônio em áreas metropolitanas e

proximidades. Há também a remoção do ozônio e de seus precursores por deposição seca e úmida, a advecção do ozônio e de seus precursores de/para outras regiões. As concentrações de fundo de COVs e NO_x na região também podem influenciar a concentração de ozônio. Outro aspecto é a redução da concentração do ozônio estratosférico nos últimos anos que tem permitido que uma quantidade maior de radiação ultravioleta seja transmitida à troposfera (KERR e MCELROY, 1993; KIRCHHOFF et al., 1997), provocando aumento na taxa de foto dissociação na troposfera (TANG e MADRONICH, 1995).

Os COVs referem-se a hidrocarbonetos (HC) e derivados destes que se vaporizam facilmente e reagem fotoquimicamente na atmosfera. Em toda baixa troposfera, especialmente em áreas urbanas, as reações químicas dos COVs biogênicos ou antropogênicos e as emissões antropogênicas dos NO_x dominam sobre aquelas do metano e dos produtos de sua degradação. Os compostos orgânicos voláteis incluem os hidrocarbonetos com exceção do metano (SEINFELD e PANDIS, 1998). Constituem uma classe de poluentes do ar que são predominantemente emitidos na atmosfera através de processos de combustão (emissões veiculares e queimadas), pelo armazenamento e transporte de combustíveis fósseis, uso de solventes, emissões industriais e outros processos (SAWYER et al., 2000; PLACET et al., 2000). Podem ser gerados, também, por processos metabólicos de alguns vegetais. A emissão das plantas, principalmente pelas florestas tropicais, bem como a dos ruminantes e do fito plâncton marinho, são COVs de origem biogênica que, em atmosferas limpas, podem servir como eficientes núcleos de condensação de vapor d'água para a formação das nuvens (AQUINO, 2006).

Uma das maiores fontes de NO_x são as emissões veiculares, que, na RMSP, respondem por 97% da emissão de HC e 96% de NO_x emitidos para a atmosfera. Desses totais, os veículos leves são responsáveis por aproximadamente 80% da emissão de CO e HC e de 20% de NO_x, ficando os veículos pesados responsáveis por aproximadamente 20% da emissão de CO e HC e de 80% de NO_x (CETESB, 2000). Nas florestas tropicais há emissões biogênicas de NO_x pelo solo (SEINFELD e PANDIS, 1998).

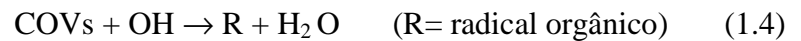
A formação de oxidantes fotoquímicos na atmosfera ocorre quando uma molécula absorve um fóton, fica num estado de energia mais excitado e se dissocia, tornando-se uma fonte de radicais. A taxa de fotólise de uma espécie química é função da irradiância solar incidente, secção de choque, rendimento quântico e absorvância. A irradiância solar incidente está associada à latitude geográfica do local, hora do dia, estação do ano, condições atmosféricas e quantidade de aerossóis. A secção de choque e o rendimento quântico estão relacionados ao

comprimento da onda incidente e a absorvância está associada à espécie química que se foto dissocia.

O ozônio formado na troposfera tem como principal fonte a interação de NO_x e COVs em presença de radiação solar. A relação NO/NO_2 determina a velocidade de formação e consumo do ozônio. Com as reações a seguir as concentrações permanecem em estado estacionário:



Em atmosferas urbano-industriais há muita emissão de NO, o qual pode converter-se em NO_2 sem consumir ozônio. Em atmosferas em que há uma concentração muito alta desse gás, pode haver um aumento na concentração de ozônio:



O OH é proveniente das reações de fotólise do O_3 , ácido nitroso (HONO), Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2). Por exemplo,

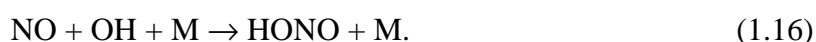


A formação do O_3 pode ser entendida como uma competição entre os COVs e os NO_x pelos radicais hidroxila. Assim, quando temos uma razão entre as concentrações de COVs e NO_x de aproximadamente 5:1 (razão limitante) as taxas de reação destes gases com o radical OH são iguais (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Numa atmosfera com COVs/NO_x maior que o limitante a formação do ozônio é controlada basicamente pela concentração de NO_x . Neste caso, os radicais formados durante a oxidação do NO_x reagem com O_3 ou com outros radicais diminuindo a produção líquida de O_3 :



Se a relação COVs/NO_x for menor que o limitante, a produção de ozônio é controlada pela concentração de COVs. Neste caso, para diminuir a concentração de ozônio deve-se diminuir a emissão dos compostos orgânicos, pois o OH reage preferencialmente com os NO_x, reduzindo a concentração de radicais e, desta maneira, a produção de O₃:



As informações disponíveis na literatura divergem na definição dos limites dos sistemas e de maneira geral sistemas COVs-limitante são aqueles onde a razão COVs/NO_x é menor que 8. Razões de 8 a 15, caracterizam locais intermediários onde tanto o controle de COVs quanto de NO_x são efetivos na diminuição do ozônio. Locais com razões acima de 15 são considerados NO_x-limitante (MARTINS, 2007). Como consequência desta característica pode-se esperar que numa atmosfera rica em NO_x um erro no inventário de COV possa influir muito na previsão da concentração de O₃ (YNOUE, 1999).

1.2. Aspectos importantes no tratamento numérico do ozônio.

Centenas de compostos orgânicos e milhares de reações estão envolvidas na formação do ozônio na atmosfera. Para simulações de poluentes secundários é muito importante que o módulo fotoquímico seja completo e que os poluentes precursores estejam bem representados. Como o tratamento explícito de todos os compostos presentes na atmosfera, e respectivas reações, é de uma complexidade proibitiva do ponto de vista numérico, a maioria dos mecanismos fotoquímicos trata as reações químicas dos compostos orgânicos em grupos que contêm reações envolvendo espécies orgânicas com características semelhantes (*lumping*). No caso específico da RMSP, devido à sua grande complexidade com relação ao relevo, tipo de uso do solo e tipos de fontes, há a necessidade de modelos fotoquímicos que possuam uma representação adequada dos mecanismos que controlam a variabilidade diurna do ozônio na superfície. No caso dos modelos conhecidos por “off-line” as variáveis meteorológicas usadas são: 1) o campo de vento tridimensional, utilizado para estimar os termos de advecção, calcular os parâmetros para a deposição na camada de superfície e diagnosticar os coeficientes de difusão, e; 2) a umidade absoluta e a temperatura, que são utilizadas para avaliar as taxas

das reações dentro do módulo fotoquímico. Um exemplo desse tipo de modelo é o CIT (California Institute of Technology), utilizado neste trabalho. É necessário também que o modelo contemple o maior número possível de processos físicos envolvidos. Campos de vento são especialmente críticos, pois determinam o transporte e o tempo de residência das espécies. Neste contexto, a utilização de um modelo como o *Brazilian Regional Atmospheric Modeling System* (BRAMS), que possui uma representação de processos oriundos da atividade humana, tais como os fluxos de calor sensível e latente de origem veicular e industrial/residencial, o módulo TEB-BRAMS (FREITAS et al., 2007), representa um grande benefício. Outro aspecto relevante no uso deste modelo é que o mesmo possui também uma parametrização simplificada dos processos de formação do ozônio troposférico e seus precursores, o módulo SPM-BRAMS (*Simple Photochemical Module*, FREITAS et al., 2005).

Dentro da Camada de Mistura, onde a convecção promove uma mistura efetiva do ar, uma grande quantidade de ozônio é formada e levada para níveis mais altos ou até mesmo para outras regiões. A estratificação vertical noturna inibe a mistura vertical e o ozônio existente dentro e acima da Camada Residual pode retornar no próximo dia.

1.3. Enfoque e objetivos deste trabalho.

O objetivo geral do presente trabalho foi investigar o comportamento das concentrações de ozônio e de alguns de seus precursores, considerando o ajuste orográfico do escoamento atmosférico local através das simulações numéricas em alta resolução espaço-temporal.

Como objetivos específicos, buscou-se:

- Avaliar dois modelos fotoquímicos, CIT e SPM-BRAMS, quanto à formação do ozônio e dos processos de dispersão de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) em comparação às medidas de concentração de ozônio em superfície, obtidas pela rede operacional da CETESB.
- Determinar as características do escoamento atmosférico durante a ocorrência de episódios críticos do ponto de vista da qualidade do ar.

2. Descrição e avaliação dos modelos de qualidade do ar

2.1. Formulação dos modelos.

Em áreas complexas, com inúmeras fontes móveis e estacionárias, deve-se considerar a utilização de modelos de qualidade do ar que incluam o tratamento dos processos químicos atmosféricos. São os modelos de qualidade do ar fotoquímicos, os quais podem ser on-line, quando as integrações das reações químicas são realizadas simultaneamente às equações que descrevem os movimentos atmosféricos como o SPM-BRAMS, ou off-line, quando o módulo fotoquímico é integrado separadamente, após o fornecimento das informações de campos meteorológicos de outras fontes, as quais podem ser fornecidas em pontos de grade por um modelo meteorológico ou interpoladas a partir de medidas de estações meteorológicas em superfície e ar superior, como o CIT. Em geral, nesses modelos as emissões veiculares são feitas com base nos inventários disponíveis e fornecidos por órgãos como a CETESB, sendo as mesmas distribuídas nas áreas relativas às vias de maior circulação de veículos ou dentro de toda a área urbana de maneira uniforme.

2.1.1. O modelo BRAMS.

O BRAMS (Contribuições Brasileiras ao *Regional Atmospheric Modeling System*, RAMS, PIELKE et al., 1992, COTTON et al., 2003) é um código numérico versátil adaptado às condições brasileiras por pesquisadores da Universidade de São Paulo (USP), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e outros centros de pesquisa do Brasil, a partir do RAMS, que foi desenvolvido por cientistas da Universidade do Estado do Colorado para simular e prever os campos meteorológicos, principalmente em mesoescala.

O modelo possui um grande número de opções físicas e numéricas, além das parametrizações de Radiação (CHEN e COTTON, 1983), de microfísica de nuvens (WALKO et al., 1995), convecção (KUO, 1974; GRELL, 1993; GRELL e DEVENYI, 2002), o modelo possui uma complexa representação dos processos que ocorrem nas interfaces entre solo, superfície e atmosfera, da qual é obtida a condição de fronteira inferior para o modelo. Para esta representação o BRAMS utiliza o LEAF-3 (*Land Ecosystem-Atmosphere Feedback model*, WALKO et al., 2000). O LEAF-3 é uma representação dos aspectos da superfície, incluindo vegetação, solo, lagos, oceanos, cobertura de neve, e suas influências uns sobre os outros e sobre a atmosfera.

Para áreas urbanas, como uma sub-rotina do LEAF-3, o BRAMS utiliza o *Town Energy Budget* (TEB – MASSON, 2000). No esquema TEB é utilizada uma geometria de *canyon* local em vez da usual representação de solo nu ou da modificação dos parâmetros da vegetação para a representação de áreas urbanizadas, permitindo o refinamento dos balanços radiativos bem como momento, calor turbulento e fluxos da superfície, através de um tratamento fisicamente apropriado. O módulo considera que todas as edificações têm as mesmas dimensões, e que estas estão localizadas ao longo de ruas idênticas, das quais o comprimento é considerado bem maior que a largura; o espaço entre as faces de duas construções é definido como *canyon*. Qualquer orientação das ruas é possível e todas existem com a mesma probabilidade. São representados dois fluxos turbulentos de calor: através dos telhados e através do sistema do *canyon*, que representam o aquecimento doméstico e as sucessivas reflexões nas faces dos prédios. Estes são mediados com relação às suas áreas relativas. Nos centros urbanos, grandes quantidades de calor e umidade são liberadas para a atmosfera como uma consequência da atividade humana. O TEB considera os fluxos de calor sensível e latente produzidos pela atividade industrial ou residencial e pelo tráfego de veículos.

2.1.2. O módulo SPM acoplado ao modelo BRAMS.

O BRAMS possui uma parametrização simplificada dos processos de formação e transporte do ozônio troposférico e de seus precursores, o módulo SPM-BRAMS (*Simple Photochemical Module*, FREITAS et al., 2005). O SPM-BRAMS usa quinze reações químicas (10 inorgânicas e 5 orgânicas) escolhidas para representar a formação do ozônio sem detalhar a especiações dos HC. As reações foram selecionadas com base no mecanismo químico da fase gasosa SAPRC-99 (*Statewide Air Pollution Research Center*) descrito em Carter (2000). O SAPRC-99 é o mecanismo usado também no modelo CIT e simula a formação do ozônio e outros constituintes da poluição fotoquímica para aplicação urbana, agrupando os compostos orgânicos em classes de acordo com a estrutura e reatividade das espécies.

2.1.3. O modelo CIT.

Desenvolvido no *California Institute of Technology* e *Carnegie Institute of Technology* na *Carnegie Mellon University*, o CIT é um modelo para o estudo da formação e do transporte de poluentes fotoquímicos na CLP.

As variáveis meteorológicas são obtidas das observações ou extraídas de outros modelos e interpoladas para a grade de interesse utilizada no CIT. A determinação dos coeficientes de

difusividade está relacionada às classes de estabilidade atmosférica de Pasquill e utiliza a teoria da similaridade local de Monin-Obukhov (STULL, 1980) como parametrização das propriedades mecânicas.

O CIT usa uma altura fixa, geralmente a altura média da CM, como o topo do modelo, mas em algumas condições há dificuldades no estabelecimento das fronteiras superiores. Algum ozônio preso acima da CM pode retornar no próximo dia, portanto, exigindo que se incluam células acima da CM.

A solução da equação de difusão atmosférica necessita da especificação dos campos iniciais de concentração que são extrapolados a todas as células do domínio. Cardoso (1997), utilizando o modelo CIT, observou que a partir do segundo dia de simulação os resultados eram predominantemente governados pelas emissões locais dos poluentes e não mais pelas condições iniciais. Entretanto, quando foram assumidos valores típicos de uma “atmosfera limpa” para a condição de fronteira, observou-se inibição dos picos de ozônio, mostrando a importância das condições de fronteira durante todo o período de simulação.

As fontes superficiais de emissão têm uma altura inferior à célula da grade. Mais de 90% dos poluentes em estudo provêm de fontes móveis (emissões veiculares superficiais). Cada espécie química tem sua posição descrita sobre a grade e são especificadas taxas de emissão do período. Conforme mencionado anteriormente, os mecanismos químicos da fase gasosa para o estudo da produção fotoquímica usam a versão condensada do mecanismo LCC (LURMANN et al., 1987), o SAPRC-99.

2.1.4. Configuração dos Modelos.

O BRAMS foi iniciado com os campos do modelo global do CPTEC - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos – disponíveis em intervalos de 6 horas. As integrações com o modelo foram realizadas num sistema de processamento paralelo (um aglomerado, ou *cluster*, de PC's). Utilizou-se uma grade horizontal de 80 x 80 pontos, espaçados em 5 km. O espaçamento temporal foi de 12 segundos, com 32 níveis verticais (sendo o primeiro nível a 14,3 m). A área consistiu na região de maior densidade demográfica do Estado de São Paulo, sendo composta pela RMSP, Região Metropolitana da Baixada Santista, São José dos Campos e Campinas.

Posteriormente, o CIT foi processado na plataforma Windows de um PC. A grade horizontal constou de 60 pontos na direção longitudinal, 30 pontos na direção latitudinal e espaçamento horizontal de 5 km, igual ao do BRAMS, compreendendo a área correspondente à Região Metropolitana de São Paulo. Os níveis verticais foram cinco: 47,04; 190,12; 439,04;

868,28; 1960,0 m, correspondendo aos 2°, 5°, 8°, 11°, e 15° níveis do SPM-BRAMS. Os modelos fotoquímicos foram avaliados no nível de 47,04 m, comum aos dois.

Os campos tridimensionais fornecidos ao CIT, assimilados a cada hora, em cada ponto de grade, foram: os três componentes do vento (zonal, meridional e vertical) obtidos do BRAMS; Também são fornecidas a altura da Camada de Mistura, a radiação solar total e a radiação ultravioleta. Os campos bidimensionais fornecidos ao CIT, também assimilados a cada hora em cada ponto de grade, são a temperatura e a concentração de vapor de água. Como variáveis de “superfície”, além da topografia, também são informados ao modelo: tipo de vegetação e uso do solo, rugosidade da superfície e fração de terra/água.

Para os dois modelos utilizados os valores de emissão dos poluentes primários foram baseados no inventário da CETESB de 2002 (CETESB, 2003) e originados de uma base anual de $1,7259 \times 10^6$ toneladas de CO, $404,8 \times 10^3$ toneladas de HC, $404,8 \times 10^3$ toneladas de NO_x, 66×10^3 toneladas de material particulado e $38,2 \times 10^3$ toneladas de SO_x.

Para representarem o ciclo diurno, as emissões na RMSP foram ajustadas por uma dupla gaussiana no SPM-BRAMS (FREITAS, 2003), buscando representar os picos de congestionamento diário, observados na maior parte das regiões urbanas. A emissão neste modelo também é diferenciada nos finais de semana, sendo utilizados 80% da emissão observada durante os dias da semana no sábado e 50% destas no domingo. Há também uma diferenciação com relação ao tipo de ocupação urbana, sendo consideradas duas áreas principais. A primeira, localizada no centro da RMSP, com alta taxa de urbanização, em que são considerados valores iguais a 70% das emissões, e uma área menos urbanizada, em que são considerados os 30% restantes dos totais emitidos na RMSP.

Ynoue (2003) ajustou no CIT os dois picos de congestionamento para representar os veículos leves, e mais uma terceira curva intermediária, centrada ao meio dia, representando os veículos pesados. Sendo assim, os valores das emissões partem do mesmo inventário, mas são diferenciados tanto espacialmente como temporalmente. Além disso, no CIT há apenas uma área urbana.

Todas as simulações foram iniciadas com três horas de antecedência com relação ao horário de interesse para possibilitar alguma estabilização do modelo com relação às concentrações observadas e para possibilitar as comparações em hora local. As simulações foram realizadas durante 75 horas com o SPM-BRAMS, iniciadas às 00 UTC do dia 01 de agosto de 1999 (domingo).

2.2. Avaliação dos módulos fotoquímicos.

Para a avaliação dos módulos fotoquímicos os modelos foram alimentados com os mesmos campos meteorológicos. Em ambos os modelos não há incremento de ozônio por transporte troposférico através das fronteiras, portanto, a única possibilidade de aumento nas concentrações é a produção química local ou transporte no interior do domínio modelado. Também, não estiveram disponíveis nos modelos mecanismos de deposição úmida. Considerando essa última limitação, a avaliação foi feita durante o período de 01 a 03 de agosto de 1999, um período seco e quente e sem ocorrência de precipitação sobre a RMSP, segundo informações fornecidas pelo INMET, com base nas observações realizadas na estação Mirante de Santana. Observou-se pelos dados da CETESB que neste período houve ultrapassagem do padrão em relação ao ozônio troposférico em várias estações da RMSP, conforme ilustra a Figura 2.1.

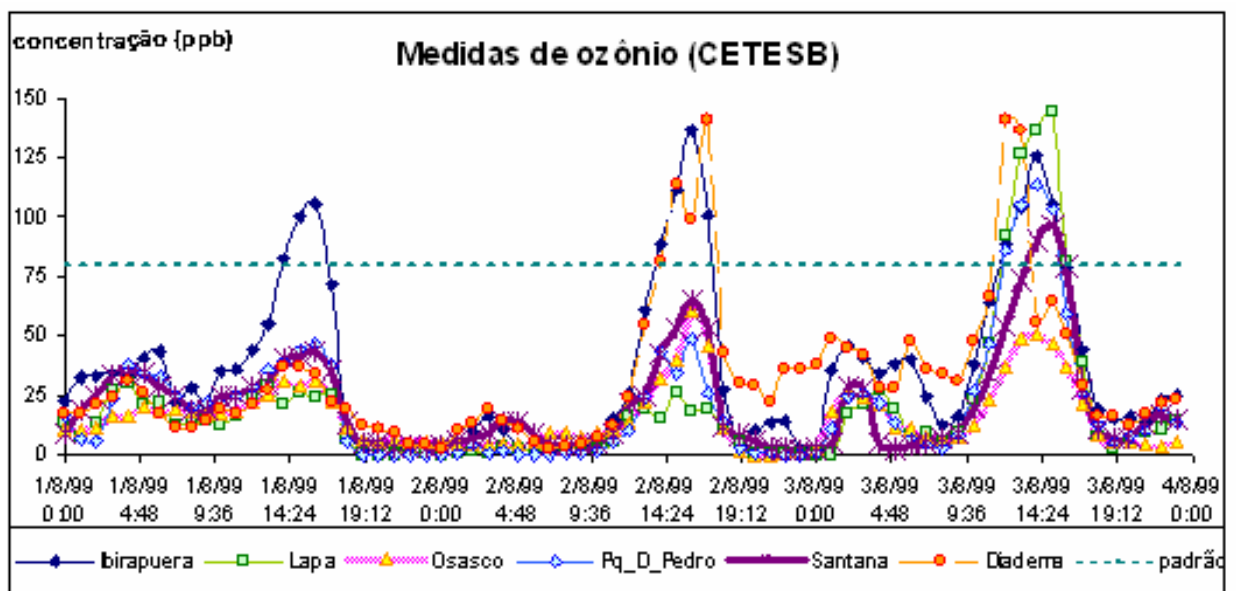


Figura 2.1: Concentração do ozônio (ppbv) em algumas estações da CETESB durante o período de 01 a 04 de agosto de 1999. A linha pontilhada indica o PNQA para o ozônio (igual a 80 ppbv)

O mês de agosto de 1999 foi marcado por falta de chuvas em todo o Brasil Central, com desvios negativos de precipitação e positivos de temperatura média em São Paulo. Na maior parte da Região Sudeste observaram-se baixos índices de umidade relativa do ar. Os Sistemas Frontais se deslocavam para o Oceano Atlântico. A alta subtropical do Atlântico Sul esteve mais intensa que a média e ligeiramente deslocada para oeste. No dia 2, a primeira frente fria teve um deslocamento pelo litoral das Regiões Sul e Sudeste. Esse sistema se enfraqueceu no

dia 4 em Campos (RJ). No litoral dessas regiões ocorreram nebulosidade e chuvas fracas (Climanálise, setembro de 1999).

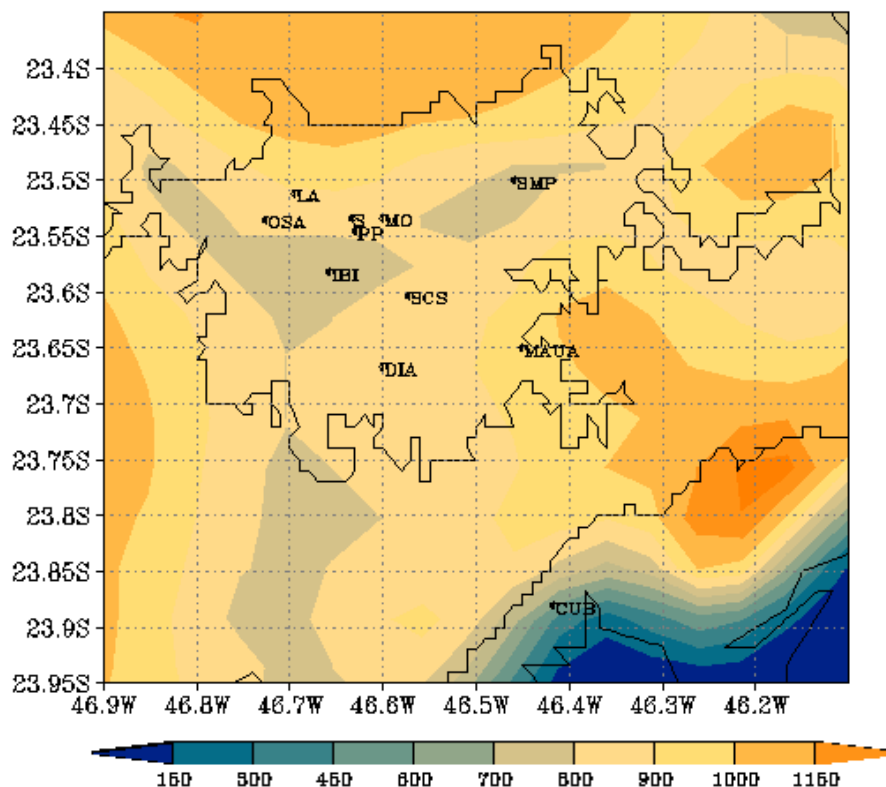


Figura 2.2 – Estações da CETESB: 1º Lapa (LA), 2º Diadema (DIA), 3º Cubatão (CUB), 4º Ibirapuera (IBI), 5º São Miguel Paulista (SMP), 6º Parque Dom Pedro (PP), 7º São Caetano do Sul (SCS), 8º Osasco (OSA), 9º Mauá (MAUA), 10º Moóca (MO), 11º Santana (S). O fundo está preenchido com altura do relevo, em metros.

A Figura 2.2 mostra a localização das estações de monitoramento de qualidade do ar na RMSP, com dados disponíveis no período entre 00 HL de 01 de agosto e 00 HL de 04 de agosto de 1999. Nesta figura também é mostrada a altura do relevo na região.

2.2.1. Resultados Qualitativos.

A Figura 2.3 ilustra a variabilidade do ciclo diurno da concentração de ozônio e da altura da CLP, simulados pelos modelos CIT e SPM-BRAMS, num ponto correspondente às coordenadas da estação de monitoramento de Osasco (altitude: 745 m, latitude: 23,53° S e longitude: 46,79° W), durante o período estudado.

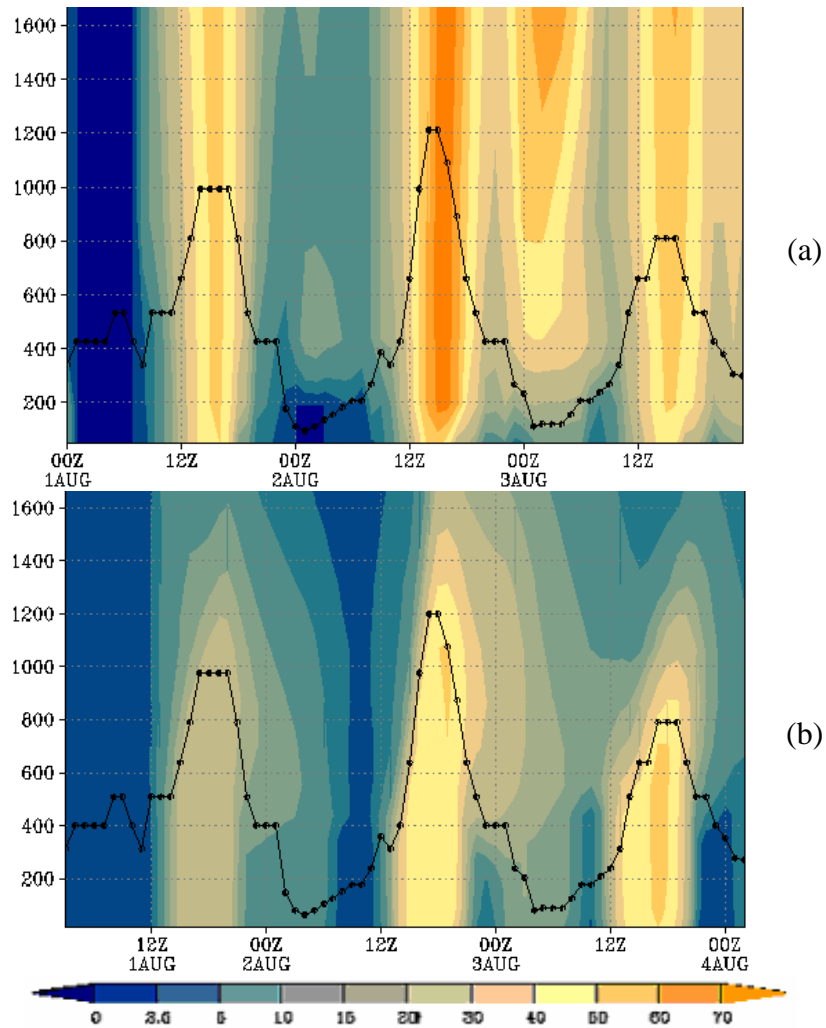


Figura 2.3: Corte Vertical da concentração de O_3 (ppbv) e altura da CLP (m) nas coordenadas correspondentes à estação de Osasco, durante os três dias de simulação, segundo os modelos CIT (a) e SPM-BRAMS (b).

Da Figura 2.3 verifica-se que ambos os modelos representam satisfatoriamente o aumento da concentração durante os horários do pico diurno, o que pode ser confirmado na Figura 2.4. Entretanto, em virtude do tipo de condição de fronteira superior (gradiente nulo) usada no CIT, apenas o SPM-BRAMS permite uma identificação clara da região definida como Camada de Mistura (CM), porção da CLP em que a convecção promove uma mistura efetiva. Portanto, os resultados obtidos com o SPM-BRAMS foram mais próximos ao esperado, ou seja, as maiores concentrações sendo encontradas dentro da CLP, ficando a atmosfera livre uma região com concentrações relativamente mais baixas.

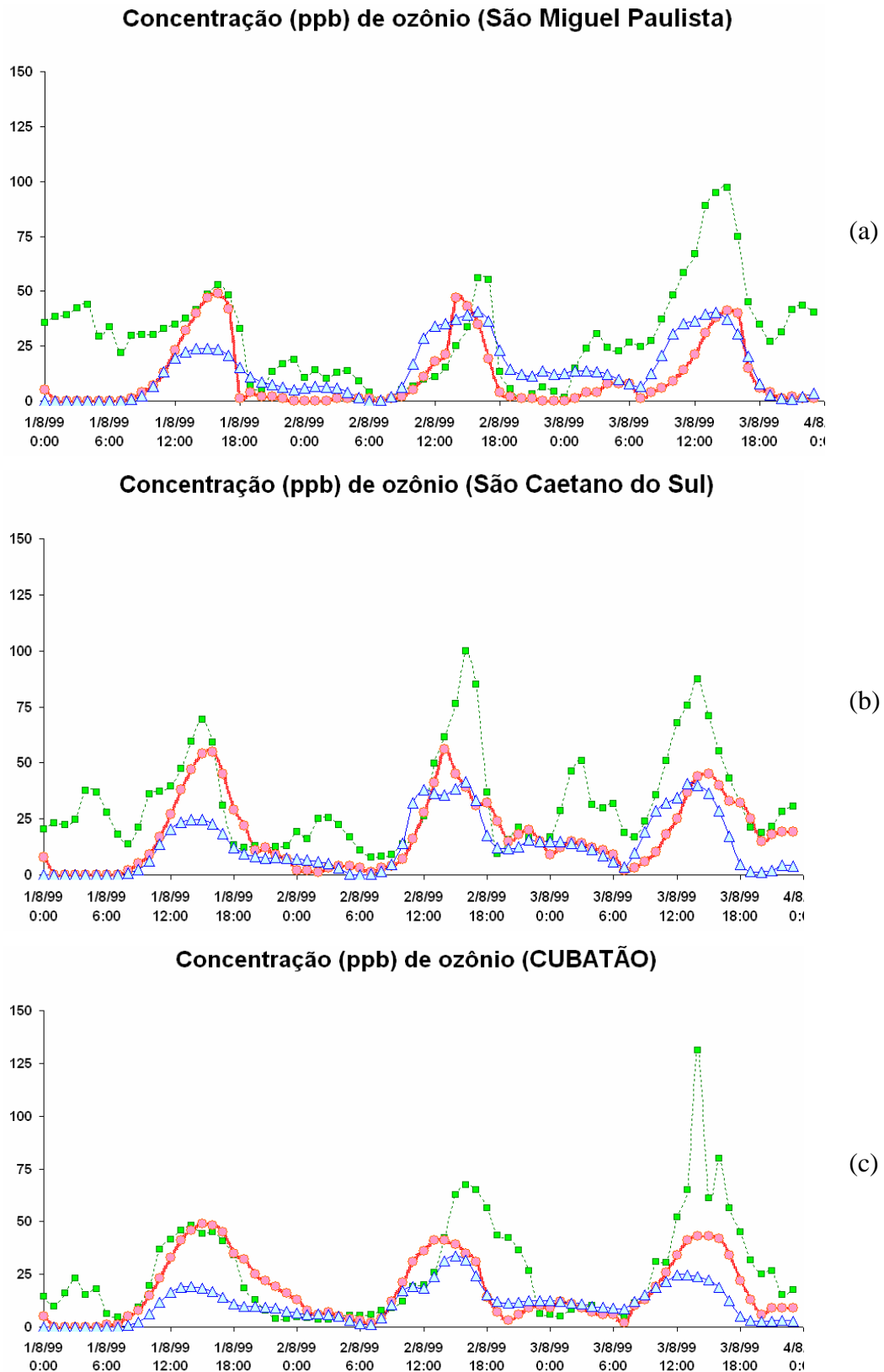


Figura 2.4: Evolução temporal das concentrações de ozônio medidas nas estações da rede da CETESB (verde), simuladas com o modelo CIT (rosa) e com o SPM-BRAMS (azul).

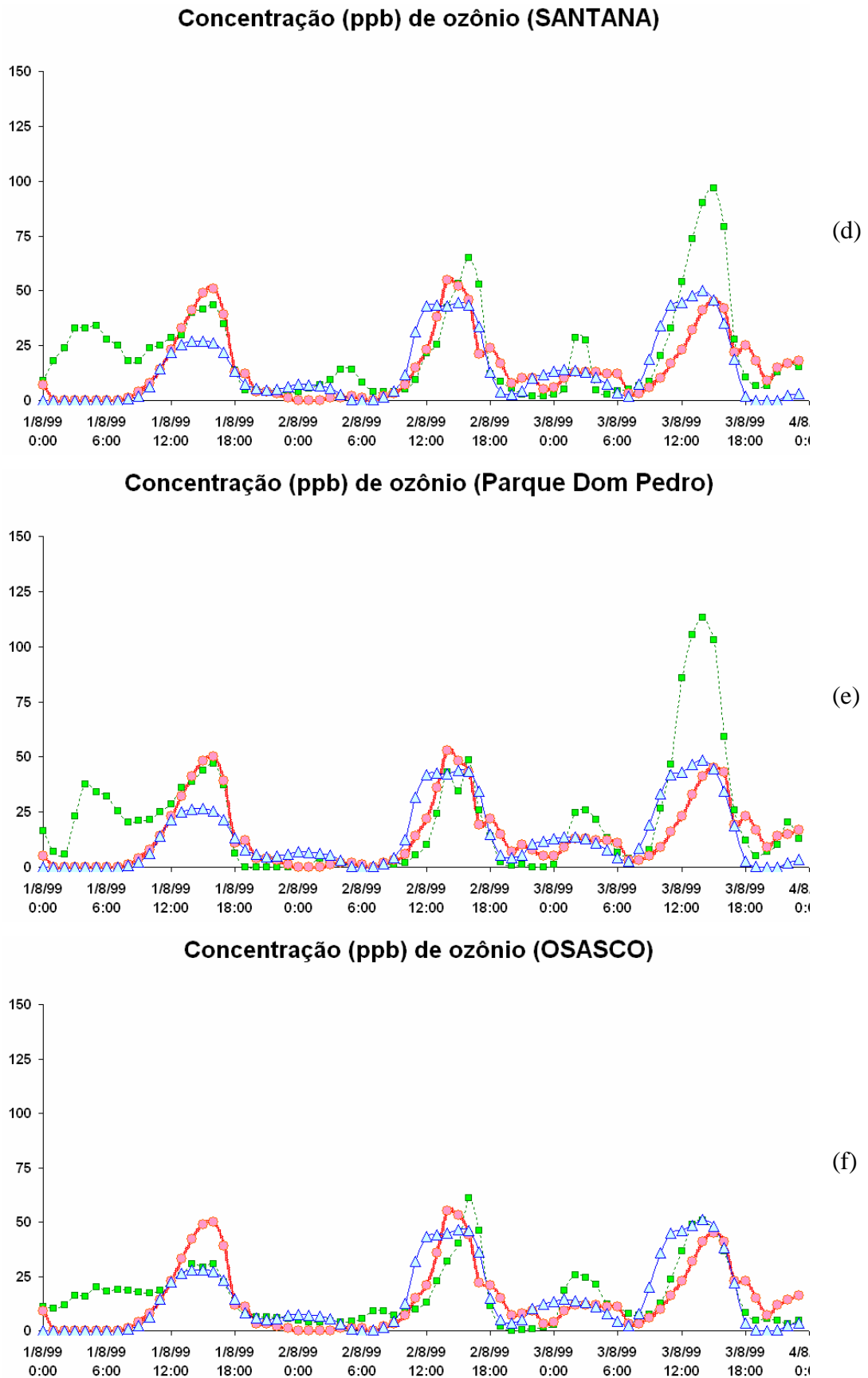


Figura 2.4: Continuação.

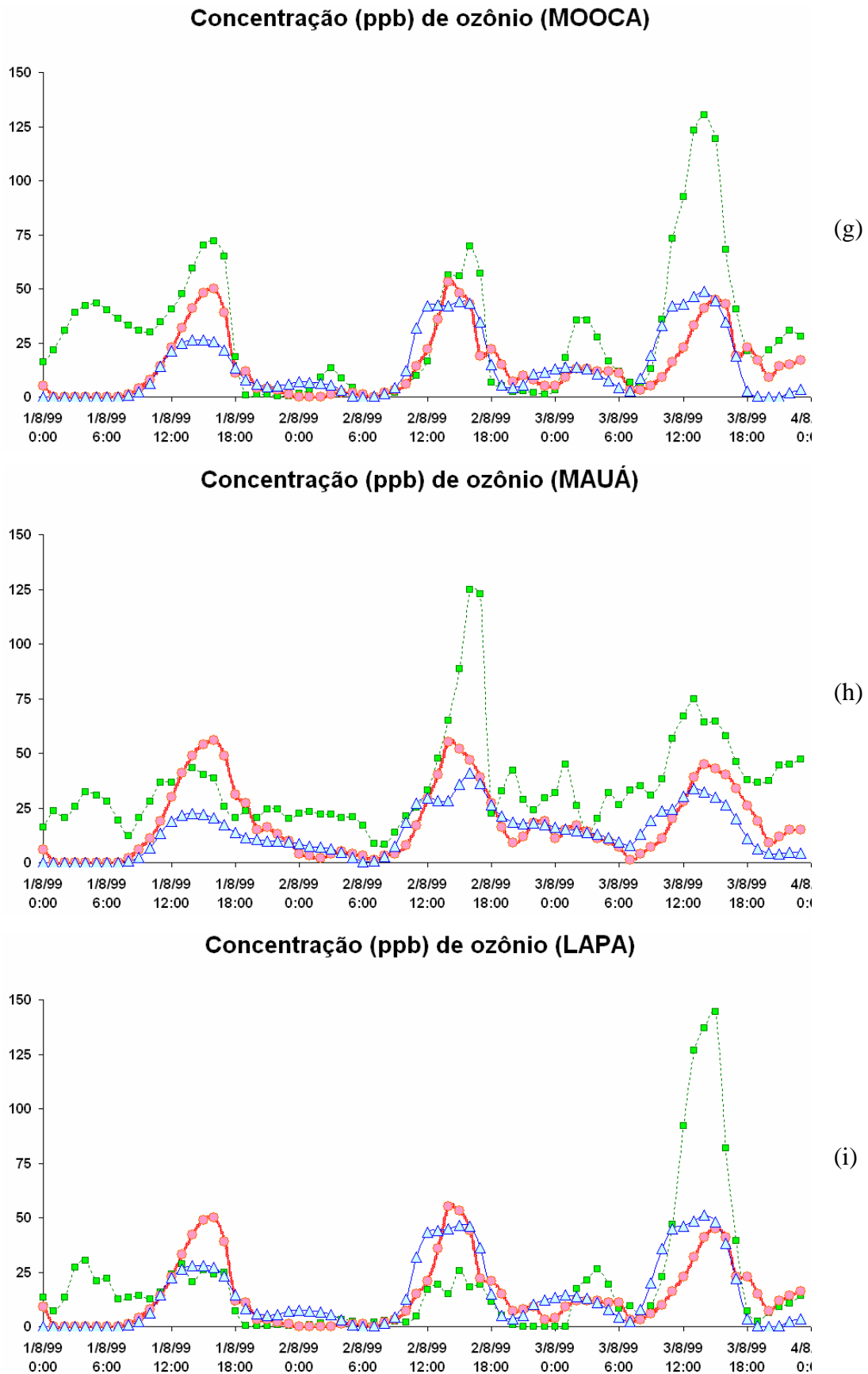


Figura 2.4: Continuação.

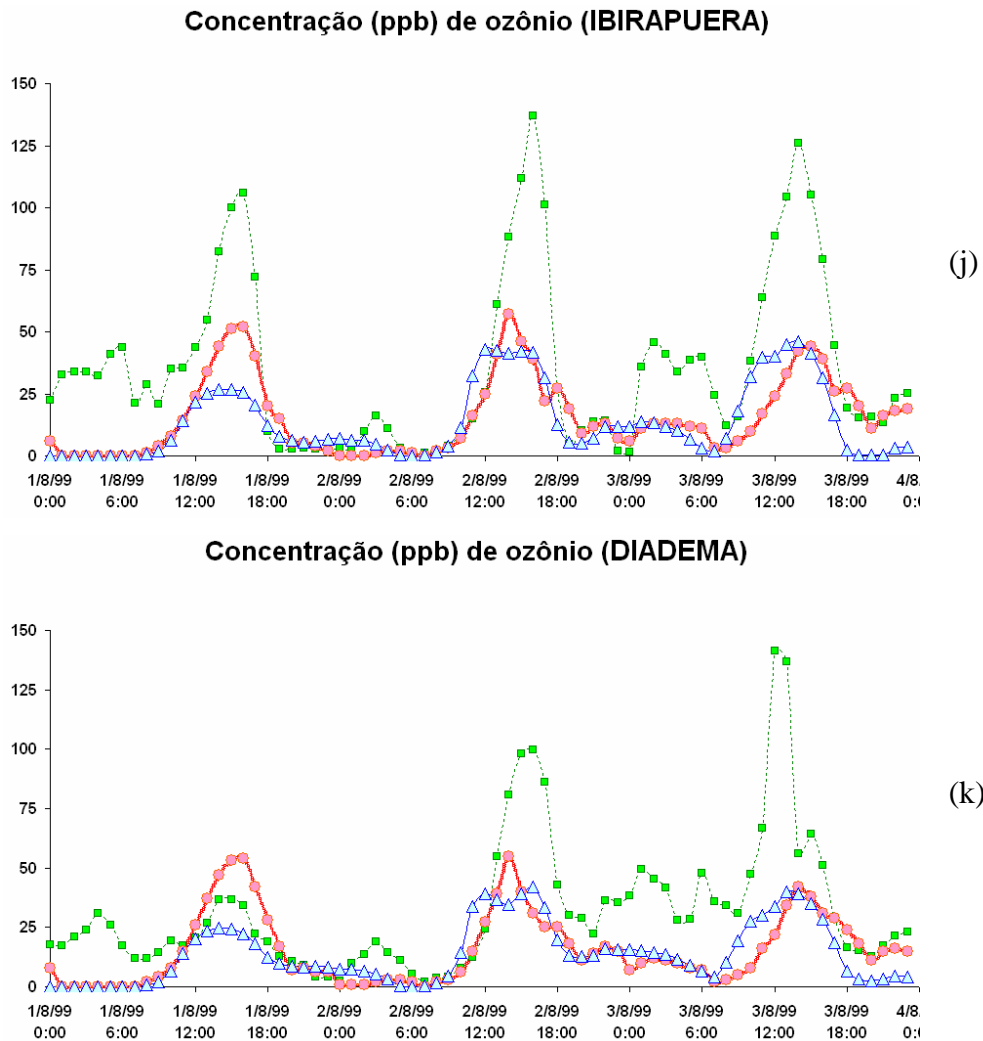


Figura 2.4: Conclusão.

A concentração de ozônio pode ser considerada bem representada na modelagem. Os picos diurnos foram identificados por volta das 15 HL e um pouco subestimados em algumas estações, em ambos os modelos. Houve a representação do pico noturno observado por volta das 03 HL no dia 03 de agosto de 1999 (Figura 2.4). Os modelos concordaram melhor entre si do que com a CETESB. Isso se deve, em grande parte, ao fato que estes utilizam campos meteorológicos semelhantes e enfatiza a importância da correta representação dos mesmos nos modelos de qualidade do ar. Conforme esperado, eventos extremos localizados não foram bem representados, pois esses dependem de vários fatores, como por exemplo, congestionamentos em alguns pontos, distribuição mais heterogênea de fontes ou mesmo a exposição de instrumentos nas estações de monitoramento perto de fontes significativas. Além disso, é importante destacar que os modelos consideram a concentração média no volume da célula computacional e a medida realizada pela CETESB é mais pontual e próxima à superfície.

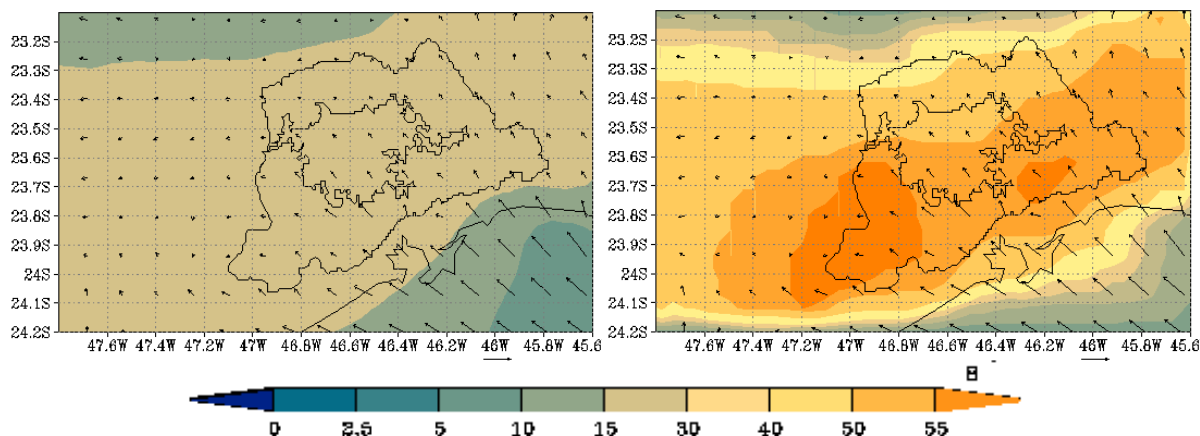


Figura 2.5: Campo do vento e concentrações de O_3 (ppbv) de acordo com os modelos SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração (15 HL) para o 1º dia de simulação.

O pico diurno de concentração de ozônio teve maior intensidade no modelo CIT no primeiro dia analisado (Figura 2.5). A menor concentração no modelo SPM-BRAMS, neste dia, é esperada, pois aos domingos este modelo coloca somente 50% da emissão média para os dias da semana. O CIT não considera este fato.

A maior dispersão da pluma foi identificada no modelo CIT. Vale observar que este modelo possui uma melhor discriminação dos mecanismos químicos, mas não representa adequadamente o estado da atmosfera, uma vez que os campos meteorológicos são mantidos constantes a cada atualização (geralmente, realizada em intervalos de uma hora). A distribuição espacial da poluição fotoquímica é semelhante nos dois modelos. Isso se deve ao fato de que a concentração do NO_2 tenha sido representada de maneira bem semelhante nos dois modelos (Figura 2.6), ao contrário do que aconteceu com as concentrações NO e CO (Figura 2.7), e a fotólise deste gás ser grande responsável pela formação do ozônio troposférico.

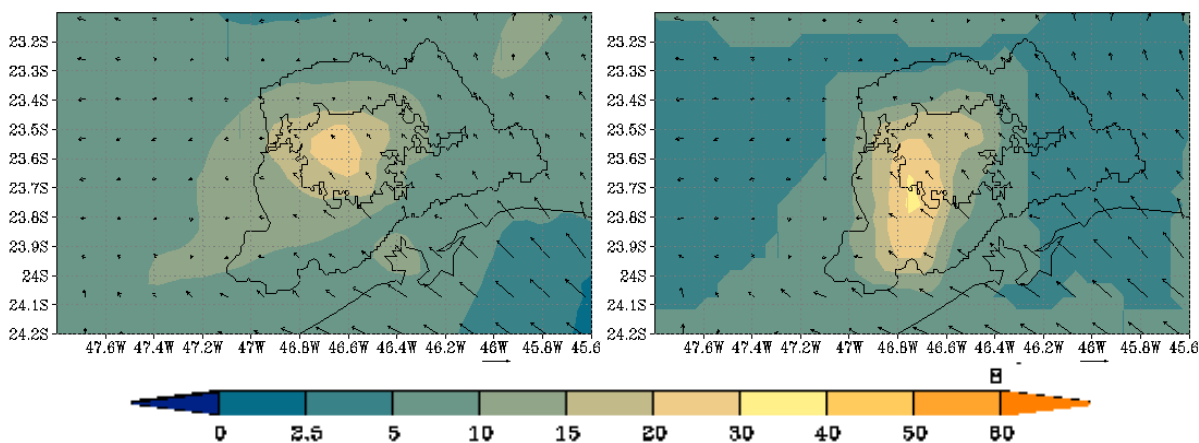


Figura 2.6: Campo do vento e concentrações de NO_2 ($\mu g m^{-3}$) obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 1º dia analisado.

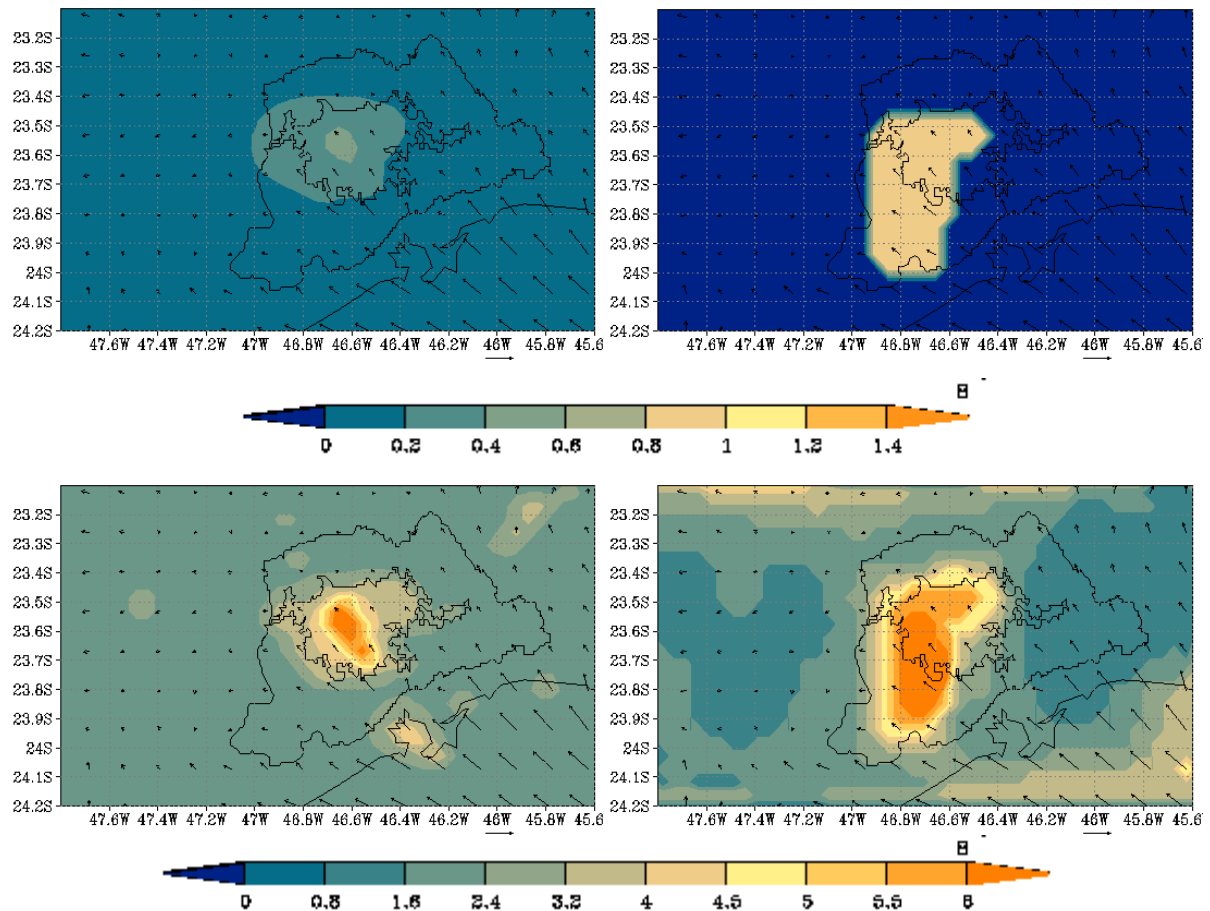


Figura 2.7: Campo do vento e concentrações de CO (ppmv)(topo), NO ($\mu\text{g m}^{-3}$)(base) obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 1º dia analisado.

As concentrações de CO e NO (Figura 2.7) tiveram maior intensidade no modelo CIT, que diferencia as emissões dos veículos pesados (rica em NO_x) daquela dos veículos leves (com mais COVs) no primeiro dia de simulação analisado. O SPM-BRAMS coloca as concentrações de CO e NO espalhadas de forma a preencher todo o vale em que se encontra a RMSP. As maiores concentrações são observadas sobre a área mais urbanizada, identificada pelo SPM-BRAMS. No modelo CIT estas concentrações estão bem intensas sobre o centro oeste da RMSP e atenuadas no entorno, consistente com o escoamento e com a barreira da Serra da Cantareira (Figura 2.7).

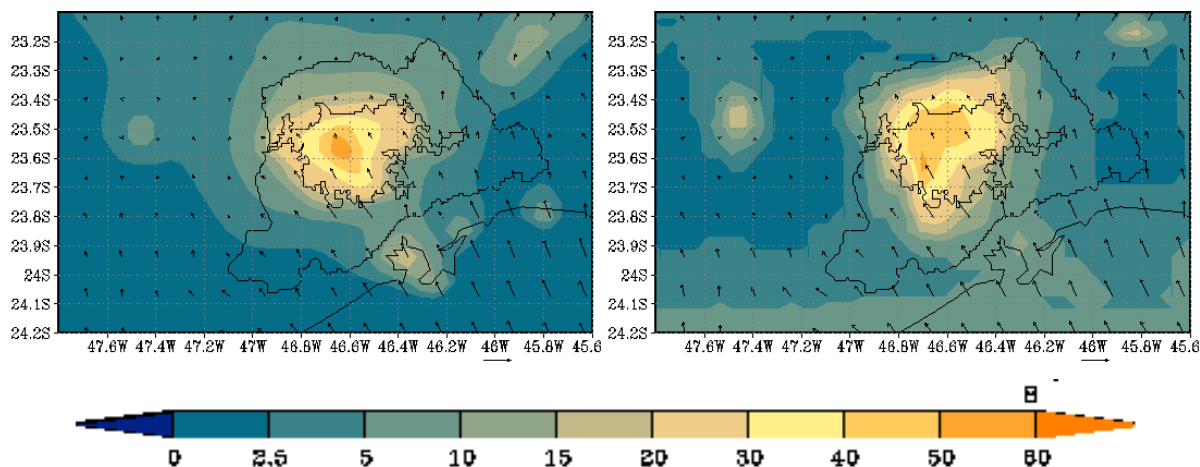


Figura 2.8: Campo do vento e concentrações de NO_2 ($\mu\text{g m}^{-3}$), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 2º dia analisado.

A concentração do NO_2 obtida dos dois modelos foi muito mais semelhante no segundo dia de simulação (Figura 2.8). Em ambos os modelos houve intensidade significativa nesta concentração, sobre a RMSP, na tarde anterior ao pico secundário noturno na concentração de ozônio, mostrando a grande quantidade de ozônio formado até o anoitecer, com potencial para ser transportado para níveis mais altos da atmosfera e para outras regiões do domínio simulado.

Pode-se imaginar uma parcela de ar limpo entrando na cidade, recebendo as emissões veiculares e industriais, quando o ozônio começa a se formar. Esta parcela sai da cidade com o máximo de concentração dos precursores, os quais por reações e deposições começam a declinar e, havendo uma realimentação de hidrocarbonetos, o ozônio não diminui.

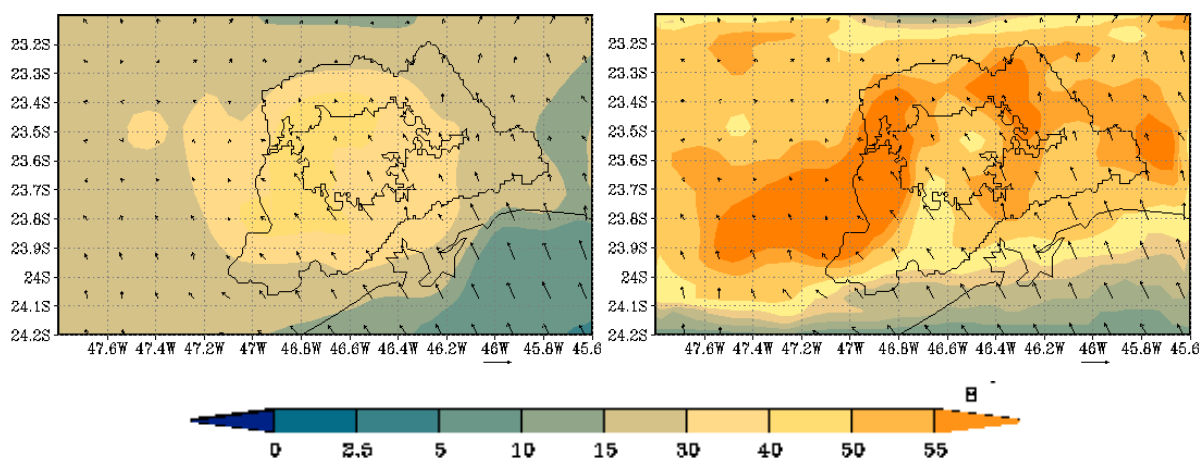


Figura 2.9: Campo do vento e concentrações de O_3 (ppbv), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração (15 HL) para o 2º dia analisado.

A concentração de ozônio no 2º dia analisado continuou com maior intensidade e dispersão no modelo CIT (Figura 2.9). Sobre o oceano a concentração é menor no modelo SPM-BRAMS.

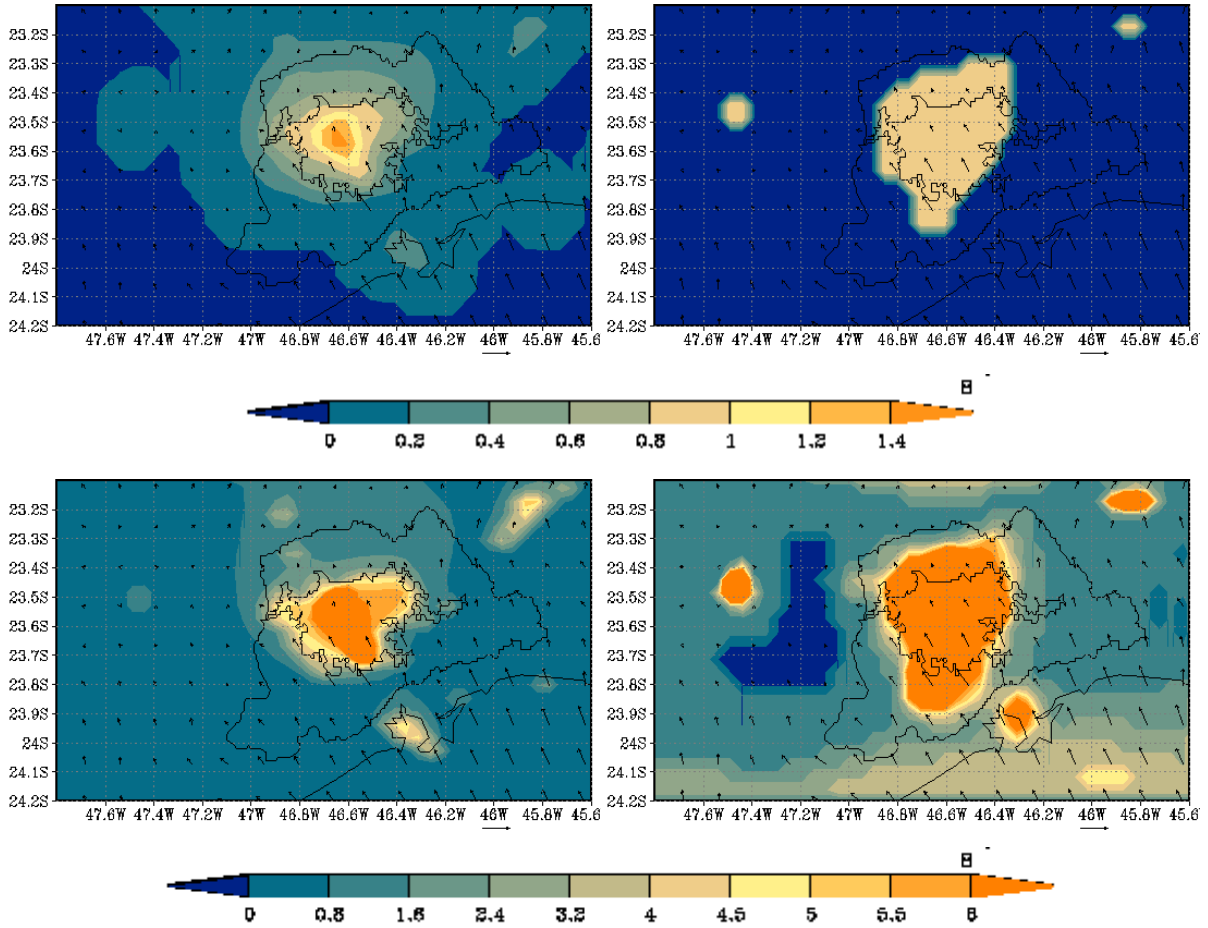


Figura 2.10: Campo do vento e concentrações de CO (ppmv)(topo), NO ($\mu\text{g m}^{-3}$)(base), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 2º dia analisado.

No modelo SPM-BRAMS a concentração de NO foi mais homogênea no entorno da RMSP que a concentração de CO. No modelo CIT estas concentrações foram mais intensas em alguns locais (Figura 2.10).

Em ambos os módulos fotoquímicos houve também grande intensidade nas concentrações de CO e de NO, sobre a RMSP, na tarde anterior ao pico secundário noturno na concentração de ozônio.

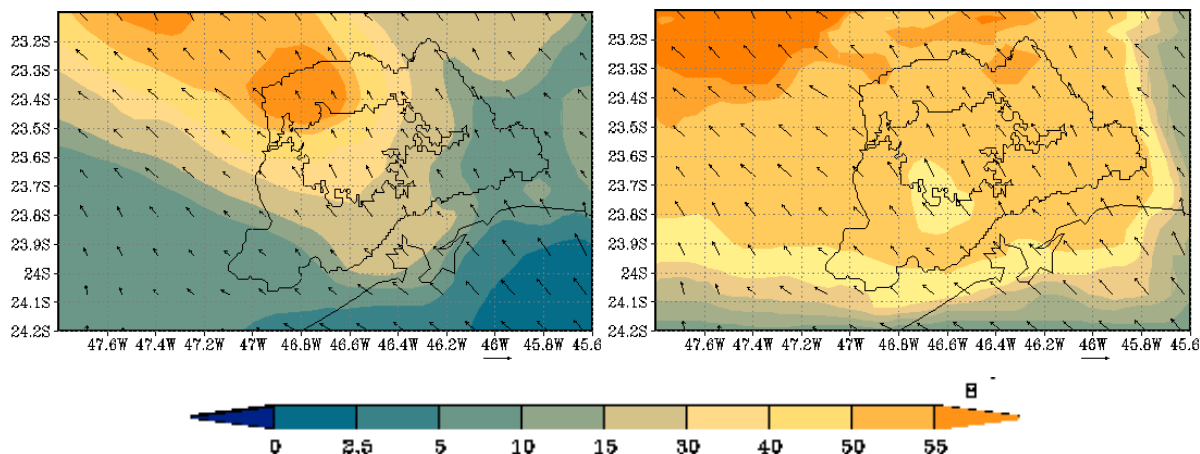


Figura 2.11: Campo do vento e concentrações de O_3 (ppbv), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração (15 HL) para o 3º dia analisado.

No modelo SPM-BRAMS nota-se a melhor definição na advecção da pluma de ozônio às 15 HL de 03 de agosto de 1999 (Figura 2.11). Sobre o oceano a concentração continua bem menor no modelo SPM-BRAMS.

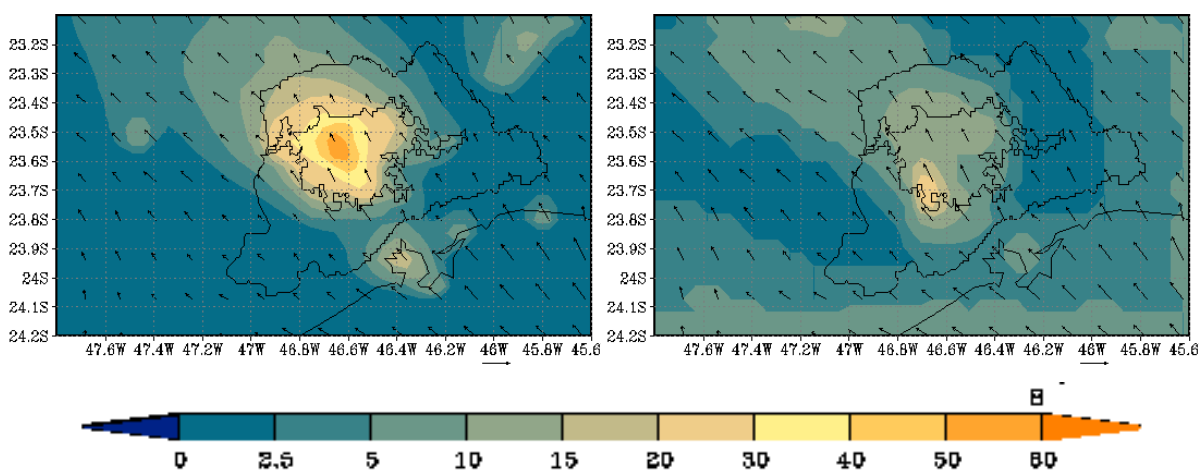


Figura 2.12: Campo do vento e concentrações de NO_2 ($\mu g m^{-3}$), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 3º dia analisado.

Semelhantemente ao identificado com relação à pluma do ozônio, observa-se claramente a advecção da pluma do NO_2 no modelo SPM-BRAMS, às 15 HL de 03 de agosto de 1999. Na concentração do NO_2 do modelo CIT também há uma tendência a esta característica (Figura 2.12). Nota-se, também, a definição na advecção da pluma do CO semelhante àquela encontrada na concentração de ozônio, no modelo SPM-BRAMS. A concentração de NO foi

mais intensa no CIT nesta tarde e manteve a mesma tendência da pluma no sentido sudeste-noroeste que aquela mostrada pelo SPM-BRAMS (Figura 2.13).

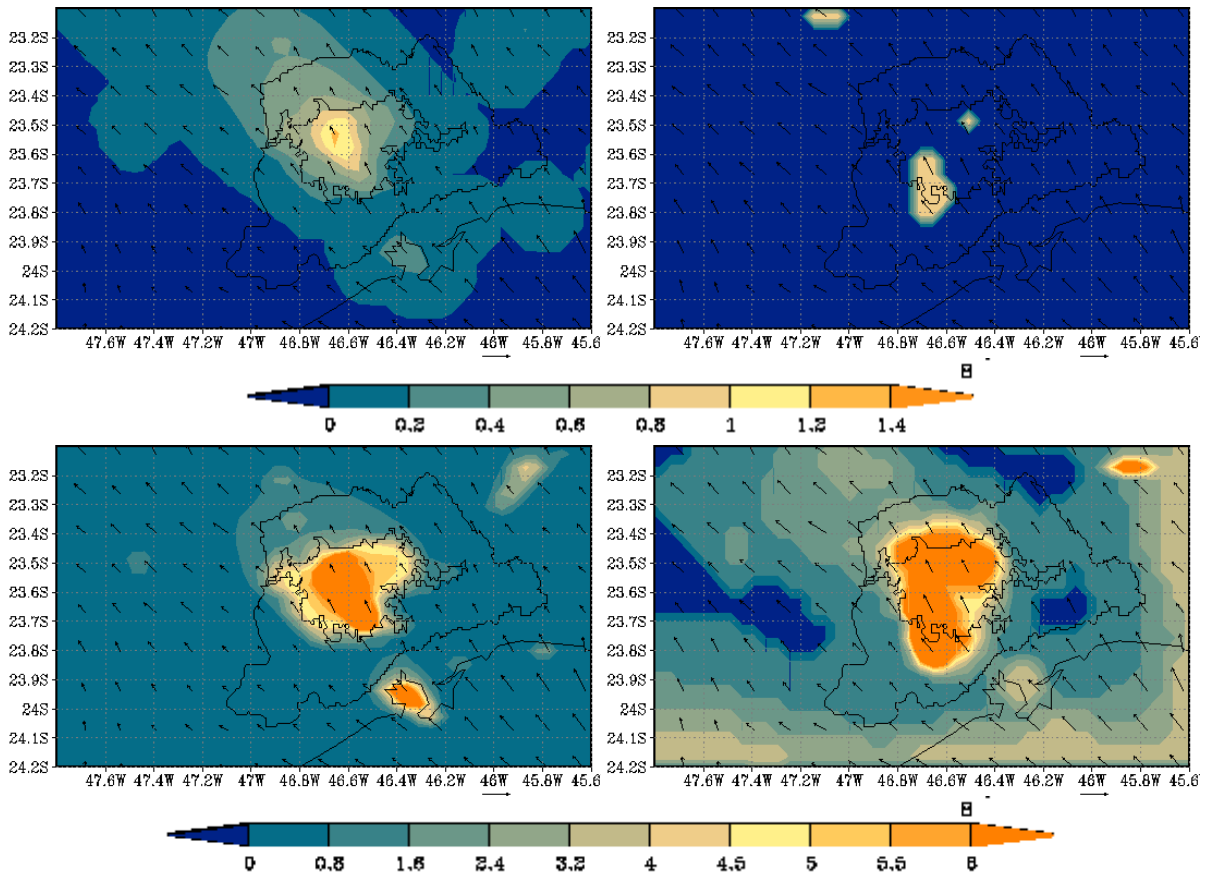


Figura 2.13: Campo do vento e concentrações de CO (ppmv)(topo) e NO ($\mu\text{g m}^{-3}$) (base), obtidos do SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, próximo ao horário de máxima concentração de ozônio (15 HL) para o 3º dia analisado.

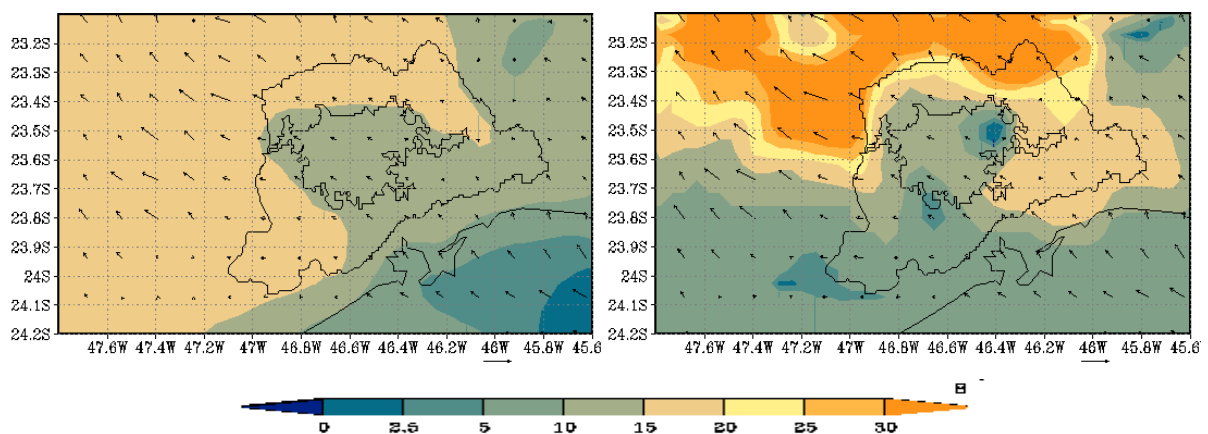


Figura 2.14: Campo do vento e concentrações de O_3 (ppbv) de acordo com os modelos SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, no horário do pico secundário de concentração, 03 HL, em 03 de agosto de 1999.

A concentração de ozônio teve maior intensidade no modelo CIT, também durante a noite de 03 de agosto de 1999 às 03 HL (Figura 2.14), horário do pico noturno na concentração do ozônio.

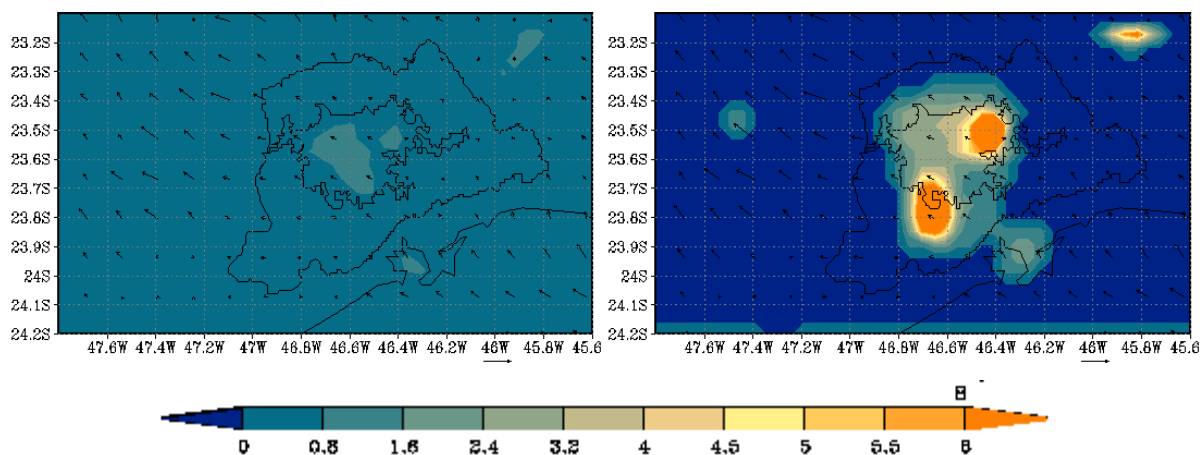


Figura 2.15: Campo do vento e concentrações de NO ($\mu\text{g m}^{-3}$), obtidas pelo SPM-BRAMS à esquerda e CIT à direita, no horário do pico secundário de concentração de ozônio, 03 HL de 03 de agosto de 1999.

Nota-se que a concentração de NO (Figura 2.15) mais homogênea sobre a RMSP, no SPM-BRAMS, resultou na concentração de ozônio também mais homogênea, neste modelo, às 03 HL. No CIT a concentração de NO mais restrita à RMSP degradou a concentração do ozônio na região com esta característica espacial, durante a madrugada, mostrando a influência deste gás na regulação da concentração noturna do ozônio. Sem a radiação solar cessa a formação do ozônio e, próximo à superfície, o ozônio é consumido pelo NO, formando o NO_2 , seguindo a reação (1.3), apresentada no capítulo anterior. No dia seguinte o ozônio preso na camada residual é misturado na CLP que se regenera, alimentando o segundo dia de reações fotoquímicas, mesmo fora da região das fontes emissoras.

As concentrações de CO e NO tiveram maior intensidade e ficaram mais localizadas sobre a RMSP no modelo CIT, sendo a concentração de NO_2 a mais semelhante nos dois modelos. Entretanto, a pluma de NO_2 continuou sendo advectada com forma mais definida no SPM-BRAMS (Figura 2.16).

A distribuição espacial e temporal nas concentrações dos poluentes primários é bem diferenciada nos dois módulos fotoquímicos. O diagnóstico do transporte e a dispersão da concentração do ozônio foram modelados de forma diferenciada com o CIT e SPM-BRAMS.

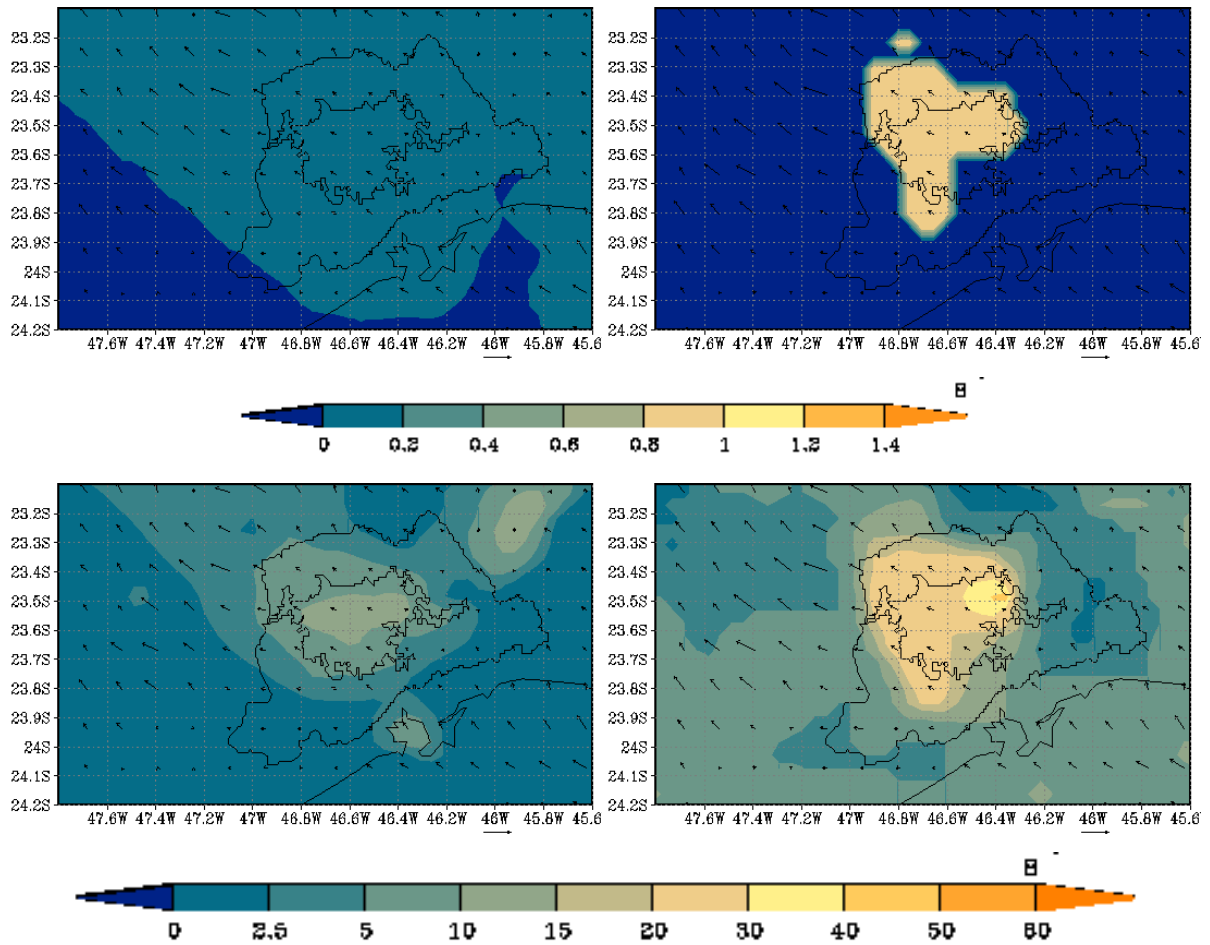


Figura 2.16: Campo do vento e concentrações de CO (ppmv)(topo) e NO₂ (µg m⁻³)(base), obtidas pelo SPM-BRAMS, à esquerda, e CIT, à direita, no horário do pico secundário de concentração de ozônio, 03 HL de 03 de agosto de 1999.

2.2.2. Resultados Quantitativos.

Nesta seção, alguns métodos estatísticos são utilizados para avaliar as simulações realizadas com os dois módulos fotoquímicos. Como referência para as análises são utilizadas medidas de concentrações de poluentes gentilmente fornecidas pela CETESB.

Nos dados amostrais a variância envolve a soma de quadrados, portanto, é expressa em unidades diferentes da original. Assim, para obter uma medida da variabilidade ou dispersão com as mesmas unidades que os valores originais toma-se a raiz quadrada da variância e obtém-se o desvio padrão. Este é sempre positivo e quanto maior a variabilidade da série maior será o seu valor. Assim, definem-se o desvio padrão da previsão (σ_{prev}) e o desvio padrão observado (σ_{obs}) como:

$$\sigma_{prev} = \left\{ \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^n [(Prev_k - \overline{Prev})]^2 \right\}^{1/2} \quad e \quad \sigma_{obs} = \left\{ \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^n [(Obs_k - \overline{Obs})]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.1)$$

Nessas expressões, Prev e Obs indicam, respectivamente, os valores previstos e observados no instante ou tempo k e \overline{Prev} e \overline{Obs} , os valores médios das N previsões ou observações.

O cálculo das correlações entre observações e simulações para cada estação é uma indicação da relação linear existente entre essas duas séries de dados. O método utilizado nesta análise foi a correlação linear de Pearson, dada pela razão entre a covariância existente entre duas variáveis, no caso, os valores observados nas estações e os valores simulados por cada um dos modelos, e o produto de seus desvios padrão, ou seja:

$$r_{prev,obs} = \frac{cov(prev, obs)}{\sigma_{prev}\sigma_{obs}} = \frac{\left| \sum_{i=1}^n (Prev_i - \overline{Prev})(Obs_i - \overline{Obs}) \right|}{\left\{ \sum_{i=1}^n (Prev_i - \overline{Prev})^2 \right\}^{1/2} \left\{ \sum_{i=1}^n (Obs_i - \overline{Obs})^2 \right\}^{1/2}} \quad (2.2)$$

Outro parâmetro estatístico bastante utilizado na avaliação de modelos é o índice de concordância ou, simplesmente, índice d, dado por:

$$d = 1 - \frac{\sum_{k=1}^n (Prev_k - Obs_k)^2}{\sum_{k=1}^n (|Prev_k - \overline{O}| + |Obs_k - \overline{O}|)^2} \quad (2.3)$$

O erro médio (ME), leva em conta o desvio presente na previsão. É definido pela diferença entre a média das simulações e a média das observações e expressa o desvio médio da simulação. É representativo de toda a série de simulações, não fornecendo informações sobre erros individuais. ME positivo (negativo) é encontrado em simulações que em média são maiores (menores) que as observações. Para a medida da acurácia das simulações utiliza-se o erro médio quadrático (MSE). Este é a média quadrática das diferenças entre pares de simulações e observações. Valores elevados de MSE indicam alto nível de discrepância entre simulações e observações. Esses dois parâmetros são dados por:

$$ME = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n Prev_k - Obs_k \quad (2.4)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (Prev_k - Obs_k)^2 \quad (2.5)$$

A raiz quadrada do MSE (RMSE) tem as mesmas dimensões das previsões e observações, podendo ser considerada como a magnitude típica dos erros das simulações.

Pielke (2002) apresenta outro parâmetro (RMSE_{UB}) para avaliar a habilidade (*skill*) de uma simulação:

$$RMSE_{UB} = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{k=1}^n \left[(\text{Pr } ev_k - \overline{\text{Pr } ev}) - (\text{Obs}_k - \overline{\text{Obs}}) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.6)$$

que representa a raiz do erro médio quadrático após a remoção de um desvio médio.

Segundo Pielke (2002), o *skill* de uma simulação é demonstrado nas seguintes condições:

- 1) $\sigma_{prev} \cong \sigma_{obs}$; verificou-se com $(\sigma_{obs} - \sigma_{prev})$. Mostrou-se como D (o-p).
- 2) $RMSE < \sigma_{obs}$; verificou-se com $(\sigma_{obs} - RMSE)$. Mostrou-se como Do – R.
- 3) $RMSE_{UB} < \sigma_{obs}$; verificou-se com $(\sigma_{obs} - RMSE_{UB})$. Mostrou-se como Do – Rub.

Outros métodos estatísticos utilizados, obtidos na escala da observação, são os erros adimensionais MNB (Desvio médio) e MANGE (Erro estatístico grosseiro):

$$MNB = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\text{Pr } ev_i - \text{Obs}_i}{\text{Obs}_i} \quad (2.7)$$

$$MANGE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\text{Pr } ev_i - \text{Obs}_i|}{\text{Obs}_i} \quad (2.8)$$

Todos esses índices estatísticos foram utilizadas para a verificação da confiabilidade das previsões das concentrações de ozônio geradas pelos modelos apresentados neste trabalho, usando-se as medidas observadas próximo à superfície como representações da realidade.

Mostrou-se, também, o desvio padrão das observações (DPObs) e das previsões (DPPrev).

2.2.3. Avaliação do modelo CIT

Os erros para as concentrações de ozônio em todas as estações foram menores que a escala das observações e os maiores erros aconteceram nas estações Parque Dom Pedro (aproximadamente 8 ppbv) e Lapa (aproximadamente 10 ppbv) (Figura 2.17).

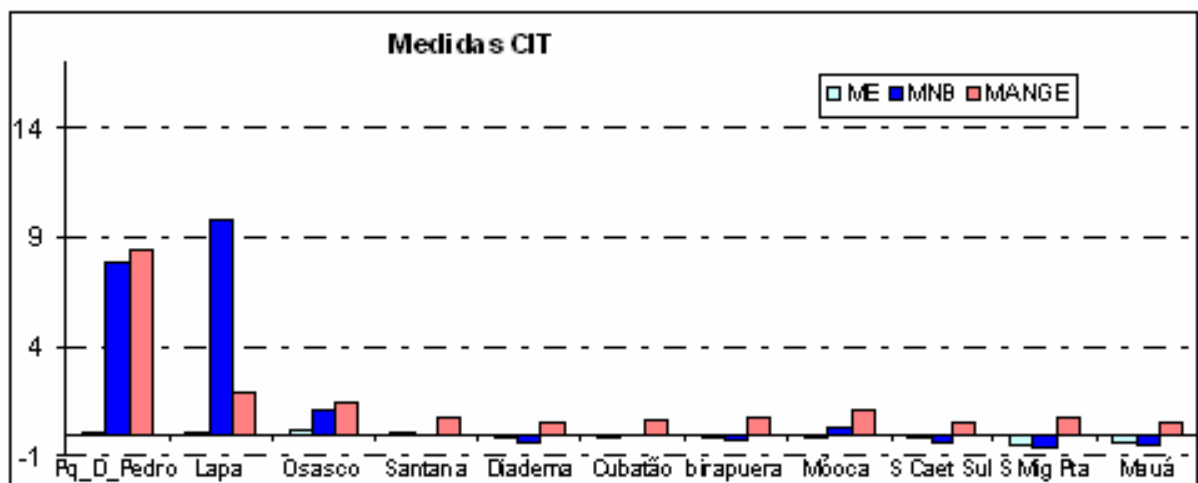


Figura 2.17: Medidas dos erros médios ME, MNB e do erro absoluto MANGE, referentes ao ozônio simulado pelo modelo CIT.

A concordância de fase entre os valores observados e simulados foi boa, pois “d” foi maior que 0,6 em todas as estações e “r” foi igual a 0,5 nas estações Lapa e Diadema e maior que 0,5 nas outras estações (Tabela 2.1). As concentrações nestas estações foram bem irregulares (Figura 2.3).

Tabela 2.1: Índices “d” e “r” com relação ao CIT e estações da CETESB

<u>Estação</u>	Moóca	Lapa	Osasco	Santana	Pq.D.Pedro	Ibirapuera
<u>d</u>	0,7	0,6	0,9	0,8	0,7	0,7
<u>r</u>	0,7	0,5	0,7	0,7	0,7	0,8
<u>Estação</u>	Cubatão	Diadema	S.Caet. Sul	S. Mig. Pta	Mauá	
<u>d</u>	0,8	0,6	0,7	0,6	0,6	
<u>r</u>	0,7	0,5	0,7	0,6	0,6	

O desvio padrão do dado observado maior que o do modelado já era esperado pela característica de concentração média no volume modelado. O desvio modelado foi igual a 15, em quase todas as estações, com um valor um pouco mais elevado apenas na estação Mauá. O desvio padrão do observado foi maior que 25, nas estações Lapa, Diadema, Ibirapuera, Moóca. A maior diferença, D (o-p), aconteceu na estação Ibirapuera e a exceção foi Osasco. Nesta estação o desvio observado foi menor que 15. A estação de Osasco obteve o menor desvio padrão e a série observada foi bem comportada.

A primeira e a terceira condições sugeridas por Pielke foram satisfatórias nas estações analisadas, mas, a primeira condição D(o-p) foi maior que 15 ppbv na estação Ibirapuera.

Na segunda condição de Pielke, Do-R foi negativa nas estações Diadema, São Miguel Paulista e Mauá, estações à montante da cidade de São Paulo. Nestas estações o desvio padrão das observações foi um pouco inferior ao RMSE (Figura 2.17).

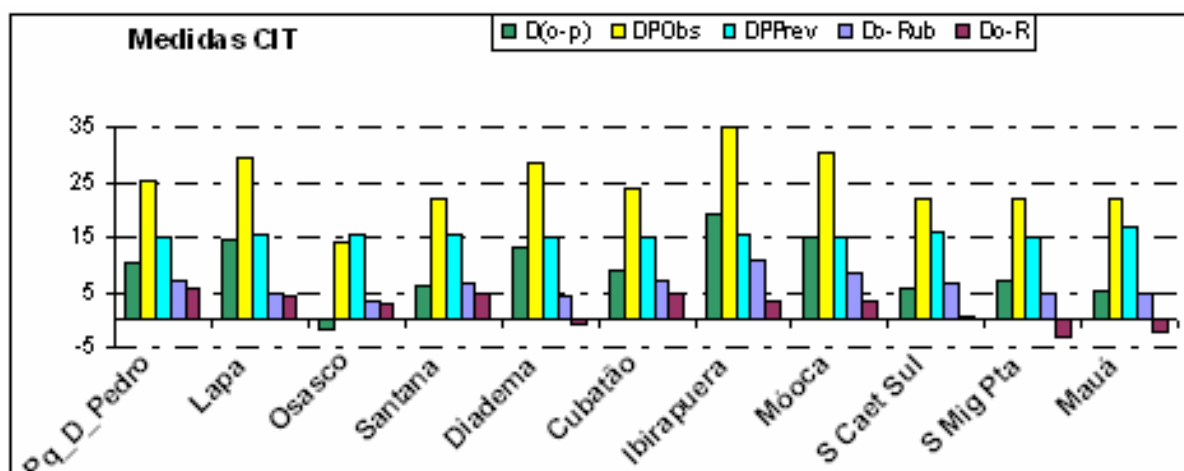


Figura 2.18: Visualização dos critérios propostos por Pielke calculados para as concentrações de ozônio obtidas com o modelo CIT.

2.2.4. SPM-BRAMS.

Os erros em todas as estações foram menores que a escala das observações. Como no CIT, as estações com maiores erros foram Parque Dom Pedro (aproximadamente 16 ppbv) e Lapa (aproximadamente 15 ppbv) (Figura 2.19).

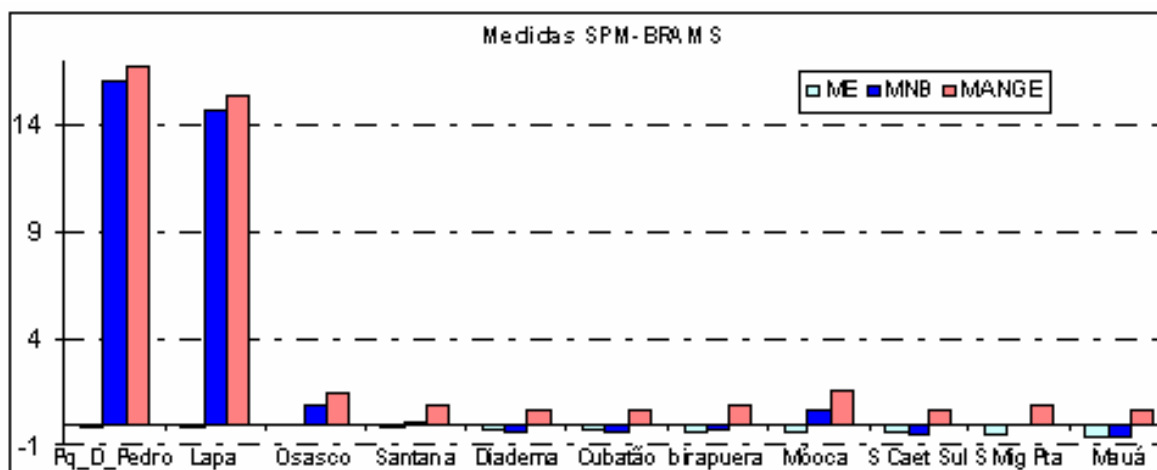


Figura 2.19: Medidas dos erros médios ME, MNB e do erro absoluto MANGE, referentes às concentrações de ozônio simuladas pelo modelo SPM-BRAMS.

Quanto à concordância de fase entre o observado e o simulado, “d” foi igual a 0,5 em Mauá e “r” foi igual a 0,5 na estação São Miguel Paulista, sendo que nas demais estações foram obtidos índices maiores (Tabela 2.2). As concentrações nestas estações, localizadas mais ao leste da RMSP, a montante da cidade de São Paulo (Figura 2.2), foram bem irregulares.

Tabela 2.2: Índices “d” e “r” com relação ao SMP-BRAMS e estações da CETESB:

<u>Estação</u>	Moóca	Lapa	Osasco	Santana	Pq.D.Pedro	Ibirapuera
<u>d</u>	0,6	0,7	0,9	0,8	0,8	0,6
<u>r</u>	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7
<u>Estação</u>	Cubatão	Diadema	S.Caet. Sul	S. Mig. Pta	Mauá	
<u>d</u>	0,6	0,7	0,6	0,6	0,5	
<u>r</u>	0,8	0,7	0,8	0,5	0,7	

A terceira condição sugerida por Pielke foi satisfatória nas estações analisadas, mas na segunda condição Do-R foi negativo nas estações São Caetano do Sul, São Miguel Paulista e Mauá (Figura 2.20). O desvio padrão simulado variou de 7 em Cubatão a 16 em Osasco. Diferenças maiores que 15 entre o desvio padrão observado e o modelado ocorreram nas estações Ibirapuera, Diadema, Cubatão e Moóca, referentes à primeira condição, D (o-p).

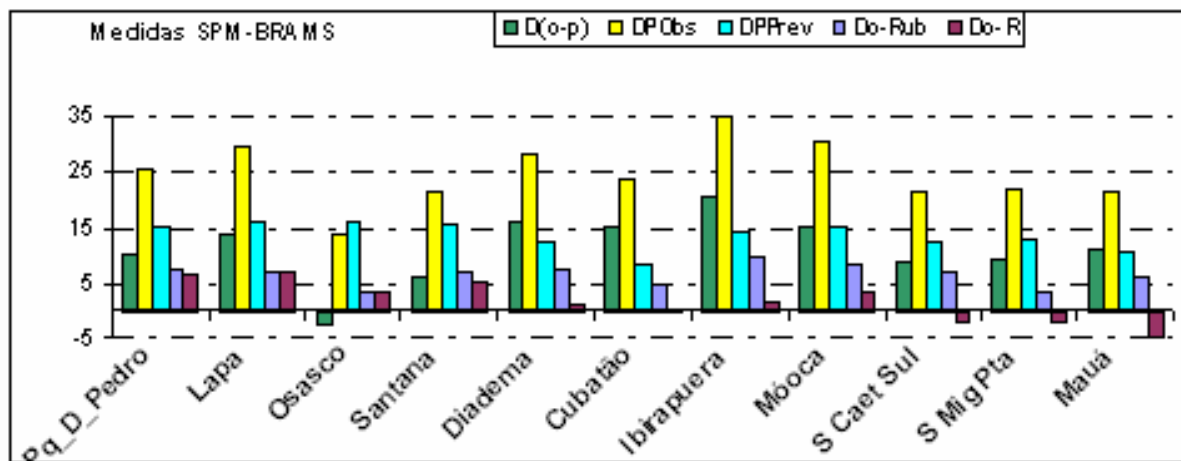


Figura 2.20: Visualização dos critérios propostos por Pielke calculados para as concentrações de ozônio obtidas com o modelo SPM-BRAMS.

Nota-se que nos pontos correspondentes às estações de Mauá e São Miguel Paulista os índices continuam inadequados, como no CIT.

2.3. Conclusões sobre a validação dos modelos fotoquímicos.

A partir dos resultados apresentados neste capítulo, algumas conclusões podem ser destacadas:

- A distribuição vertical das concentrações de ozônio simuladas pelos dois modelos mostram que o SPM-BRAMS é capaz de representar de maneira bem mais realista o comportamento geralmente observado na Camada Limite Planetária. Através das concentrações de ozônio, é possível verificar a variação diurna desta camada. Nos resultados obtidos com o modelo CIT, tais aspectos não são observados, indicando uma das vantagens da utilização de um modelo on-line.
- No terceiro dia de simulação verifica-se a pluma advectada a noroeste da RMSP, de forma mais definida no SPM-BRAMS.
- As concentrações de ozônio modeladas acompanharam as tendências dos picos medidos pelas estações de qualidade do ar da CETESB. Os picos ocorreram por volta das 15 HL e no dia 03 de agosto de 1999 houve um pico noturno por volta das 03 HL, em acordo com as observações.
- Embora o SPM-BRAMS e o CIT utilizem a mesma estimativa da CETESB para as emissões dos poluentes primários, essas são realizadas de forma diferenciada, tanto espacialmente como temporalmente, o que contribui em parte para as diferenças encontradas nos resultados apresentados.

- Os resultados estatísticos obtidos através da comparação entre os valores simulados no nível de aproximadamente 47 metros acima da superfície são semelhantes para os dois modelos, não indicando benefícios claros na utilização de um ou outro.

3. Estudo das circulações durante períodos críticos na concentração de ozônio

Neste capítulo serão apresentados os resultados de simulações realizadas durante períodos críticos nas concentrações de ozônio em superfície sobre a RMSP. Os campos meteorológicos foram obtidos com o SMP-BRAMS, durante o período de 1 a 24 de janeiro de 2006, dividido em integrações de cinco dias em que as concentrações da simulação para o período anterior foram usadas como condição inicial e de fronteira para a simulação seguinte. As concentrações de ozônio resultantes foram comparadas com aquelas obtidas próximo à superfície pela rede automática da CETESB.

Geralmente, nos meses mais quentes, como dezembro e janeiro, observa-se uma redução na frequência de episódios de ultrapassagens do PNQA para o ozônio troposférico, em comparação com os meses da primavera. Tal fato pode ser explicado pelo aumento da nebulosidade no decorrer do dia, nos meses de dezembro a janeiro (Tabela 3.1), o que reduz a radiação incidente nos baixos níveis da atmosfera (Tabela 3.2).

Tabela 3.1: Nebulosidade (0-10) na Estação Mirante de Santana. Fonte: Normais Climatológicas (1961-1990), INMET, 1992.

Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Ano
8,1	7,5	7,7	7,4	6,6	6,2	6,1	6,2	7,2	7,7	7,7	8,2	7,2

Tabela 3.2: Insolação Total (Horas) na Estação Mirante de Santana. Fonte: Normais Climatológicas (1961-1990), INMET, 1992.

Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Ano
148	144	144	140	152	145	164	156	125	135	144	130	1732

Tabela 3.3: Número de dias com ultrapassagem do padrão de ozônio na RMSP (CETESB, 2007).

<u>Mês</u>	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total
<u>2002</u>	5	5	17	7	4	0	0	7	5	23	6	11	90
<u>2003</u>	6	19	9	9	1	4	2	5	6	8	4	4	77
<u>2004</u>	3	6	10	4	0	0	0	6	17	3	7	7	63
<u>2005</u>	2	10	6	7	0	1	0	2	3	10	4	6	51
<u>2006</u>	13	7	7	4	2	0	0	1	4	2	3	3	46

Nota-se redução no número total de ultrapassagens ao longo dos anos (Tabela 3.3). Entretanto, estes dados devem ser analisados com cuidado, pois, representam em grande parte

variações das condições meteorológicas. Isto pode ser confirmado pelas diferenças significativas entre os mesmos meses em diferentes anos. Por exemplo, o ano de 2006 foi o que apresentou o pior janeiro e o melhor outubro em comparação aos quatro anos anteriores (CETESB, 2007).

Um fenômeno característico nos meses de verão é a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) que pode ser definida como uma persistente (mais de quatro dias) faixa de nebulosidade orientada no sentido noroeste-sudeste, associada a uma zona de convergência na baixa troposfera, estendendo-se do sul da Amazônia ao Atlântico Sul-Central. Aparece com o Jato Sub Tropical (JST), em altos níveis, fluindo em latitudes subtropicais. O escoamento em baixos níveis (850 hPa) de ar quente e úmido, que começa ao longo da encosta leste dos Andes e se estende para a região Sudeste na forma de um jato de baixos níveis (JBN), intensifica a convergência de umidade e influencia a geração da convecção. O JST aumenta a divergência em altitude, influenciando a geração de instabilidade convectiva (ROCHA e GANDU, 1996). O JBN está associado aos ventos alísios que entram pela Bacia Amazônica e defletem nos Andes. Seguem para as regiões Sudeste ou Sul, onde se elevam conforme o conceito de “esteira transportadora úmida”. Esta circulação apresenta fortes ventos de oeste/noroeste entre o Centro-Oeste e o Sudeste. A ZCAS fortalece a região de subsidência em sua borda sul.

Neste capítulo analisaremos as concentrações de ozônio simuladas pelo SPM-BRAMS entre os dias 01 e 24 de janeiro de 2006, durante os quais houve um período de ZCAS, do dia 01 ao dia 08, e um período quente e seco, do dia 09 ao dia 24. Também, são analisados picos noturnos relativos na concentração de ozônio.

3.1. O mês de janeiro de 2006.

O mês de janeiro de 2006 foi caracterizado por anomalias negativas de precipitação e positivas de temperatura máxima em grande parte do Brasil. Na região Sudeste foram observadas temperaturas bem elevadas. Na primeira semana (do dia 01 ao dia 08) e na última (do dia 25 ao dia 31) aconteceram episódios de ZCAS que trouxeram chuvas para o Sudeste. Intercalando-os houve um período seco e quente, entre os dias 09 e 24, em que as frentes frias cruzaram o Sul do Brasil e se deslocaram em direção ao oceano Atlântico, segundo as reuniões mensais do Grupo de Previsão do Tempo (GPT) do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC - INPE).

Estes períodos apresentaram grandes diferenças nas condições meteorológicas que favorecem a formação do ozônio.

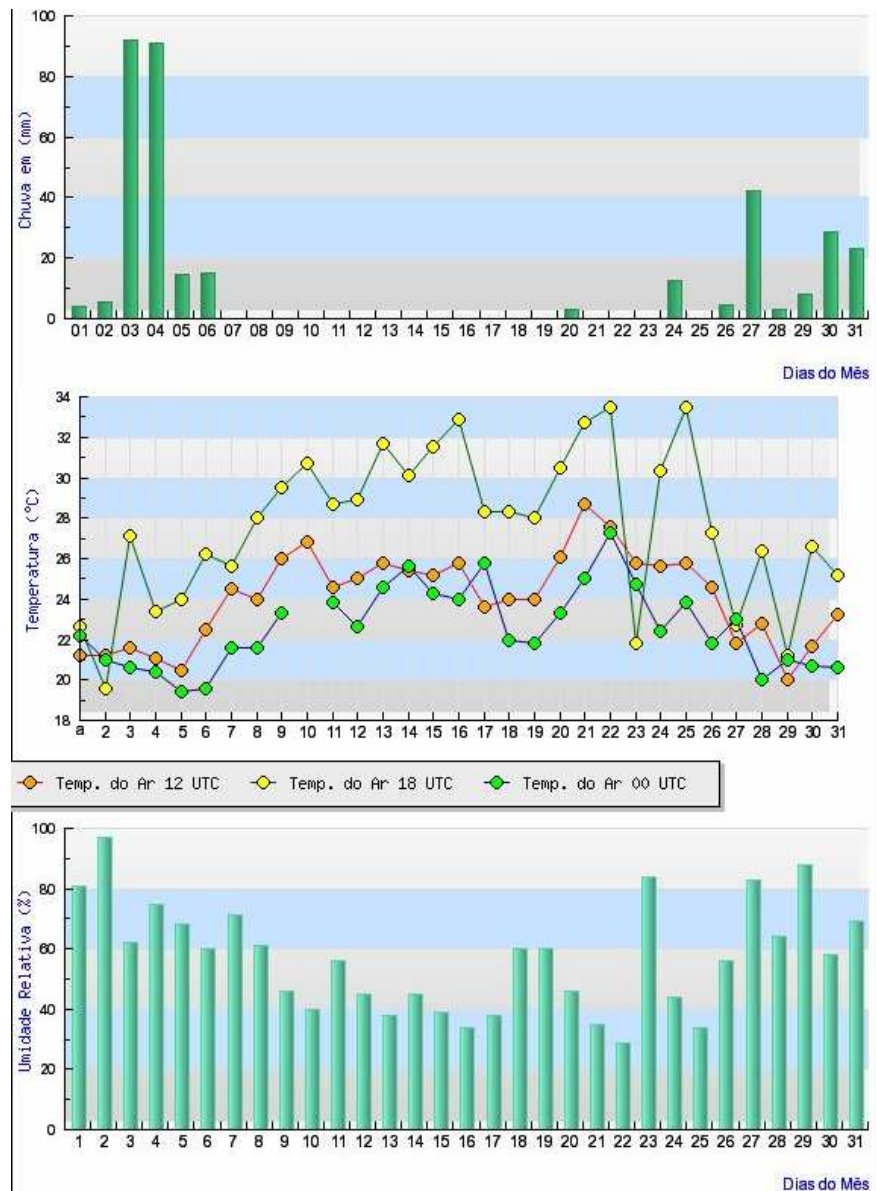


Figura 3.1: Precipitação acumulada em 24 horas (mm, acima), temperatura do ar às 12, 18 e 00 UTC ($^{\circ}$ C, centro) e umidade relativa às 18 UTC (% , abaixo) na estação Mirante de Santana, para o mês de janeiro de 2006 - Fonte: INMET.

Os registros do INMET de janeiro de 2006, na estação Mirante de Santana, mostram a precipitação diária, a temperatura do ar e a umidade relativa às 15 HL (18 UTC), geralmente a menor umidade relativa do dia, pois está associada ao horário em que geralmente ocorre a maior temperatura e incidência de radiação solar (Figura 3.1). No período de ZCAS (do dia 01 ao dia 08) houve aumento de precipitação em São Paulo e diminuição de temperatura máxima. No período relativamente seco e quente (do dia 09 ao dia 24) para a Região Sudeste as chuvas foram escassas, a umidade relativa foi baixa e as temperaturas máximas foram bem elevadas na RMSP.

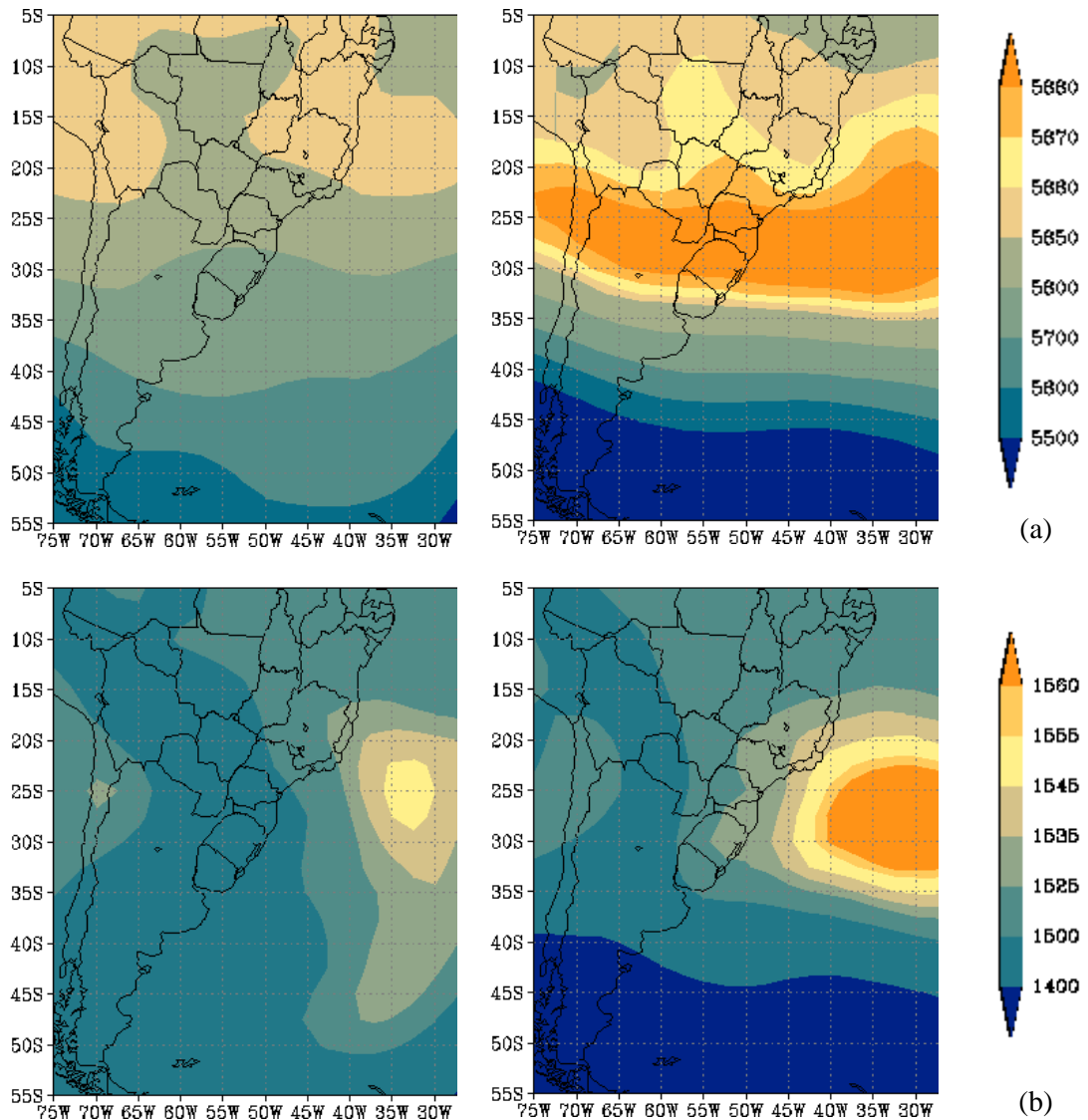


Figura 3.2: Média da altura geopotencial (em mgp), em: 500 hPa (a) e 850 hPa (b) para o período de 01 a 08 (esquerda) e para o período de 09 a 24 de janeiro de 2006 (direita).
Fonte: reanálise NOAA/NCEP.

Sobre a RMSP (aproximadamente $46,5^{\circ}$ W e $23,5^{\circ}$ S) ocorreu um aumento significativo do geopotencial no período em que não houve ZCAS, mostrando o aumento da estabilidade atmosférica nesta ocasião, promovendo o movimento descendente em larga escala, o que facilita o acúmulo do ozônio e de seus precursores na superfície (Figura 3.2).

3.1.1. Período de ZCAS.

No período de ZCAS os fatores que contribuem para a diminuição das concentrações do ozônio e seus precursores na superfície são:

- A nebulosidade, associada às tempestades, diminui a incidência de radiação solar na superfície e a produção fotoquímica.

- Os ventos intensos transportam os poluentes, diminuindo suas concentrações.
- A convecção profunda aumenta a mistura vertical.
- A chuva promove a deposição úmida e processos químicos.

De 01 a 08 de janeiro as concentrações medidas nas estações da CETESB ultrapassaram o PNQA nos dias 07 e 08 (Figura 3.3). Neste final de semana não foi registrada precipitação na estação do INMET e nem pelo Centro de Gerenciamento de Emergências da Prefeitura do Município de São Paulo, mostrando que a ZCAS já não estava atuando sobre a região.

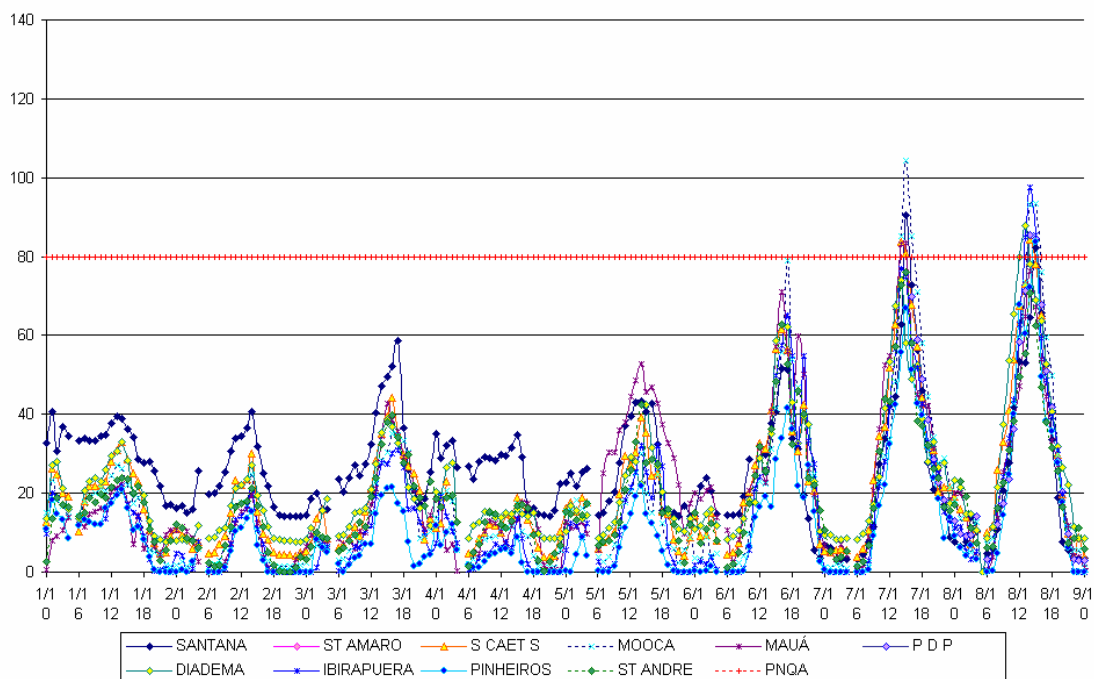


Figura 3.3: Concentração do ozônio (ppbv) e a indicação do PNQA, em estações da CETESB, na RMSP, durante o período de ZCAS, de 01 a 08 de janeiro de 2006.

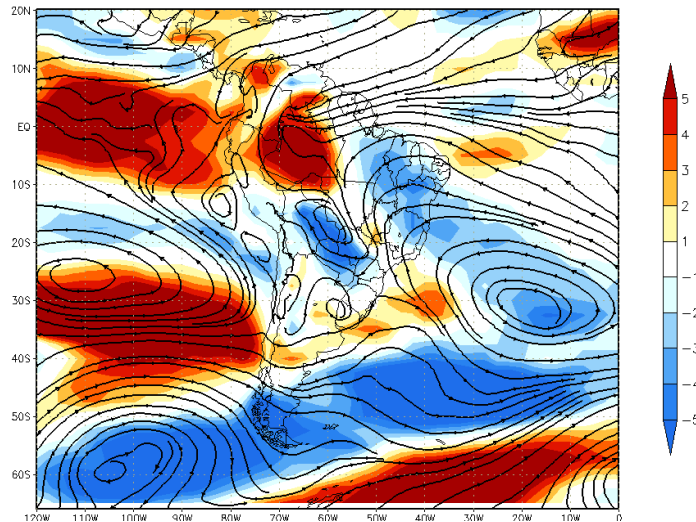


Figura 3.4: Linhas de Corrente e Anomalia do Vento Zonal ($m s^{-1}$) em 850 hPa, média do período de ZCAS, de 01 a 08 de janeiro de 2006. Fonte: GPT-CPTEC/INPE

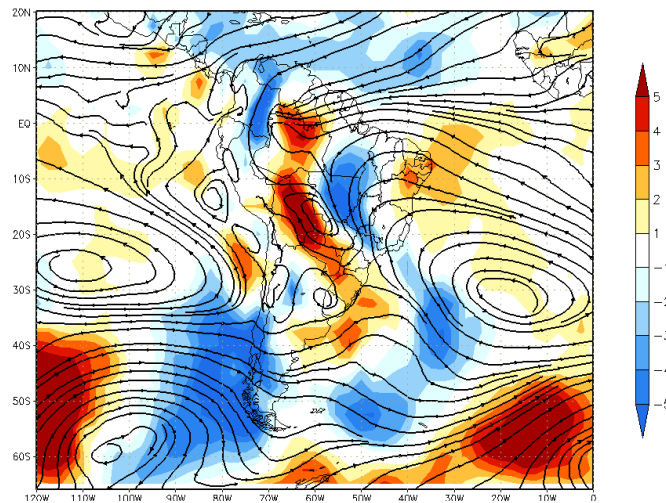


Figura 3.5: Linhas de Corrente e Anomalia do Vento Meridional ($m s^{-1}$) em 850 hPa, média do período de ZCAS, de 01 a 08 de janeiro de 2006. Fonte: GPT-CPTEC/INPE.

O vento zonal não apresenta anomalia significativa sobre a RMSF (Figura 3.4), mas nota-se a anomalia negativa do vento meridional, indicando que nesta região os ventos de norte foram mais intensos (Figura 3.5). A circulação no início do mês apresentou fortes ventos de noroeste sobre a RMSF. Este tipo de escoamento favorece a advecção de umidade em baixos níveis da Amazônia para a região.

3.1.2. Período sem a presença da ZCAS.

No período sem a presença da ZCAS (não ZCAS) os fatores favoráveis para o aumento nas concentrações do ozônio e seus precursores na superfície são:

- A elevada incidência de radiação solar favorece as reações fotoquímicas.
- Ventos com baixa velocidade confinam as concentrações perto das fontes.
- A alta pressão atmosférica deixa a atmosfera mais estável.

Entre os dias 09 e 24 as concentrações medidas nas estações da CETESB ultrapassaram o PNQA em 69% dos dias (Figuras 3.6 e 3.7). A estação Diadema atingiu 140 ppbv às 13 HL do dia 16. São Caetano do Sul, Moóca e Santo Amaro registraram níveis próximos a 120 ppbv e somente em Pinheiros o PNQA não foi ultrapassado neste dia.

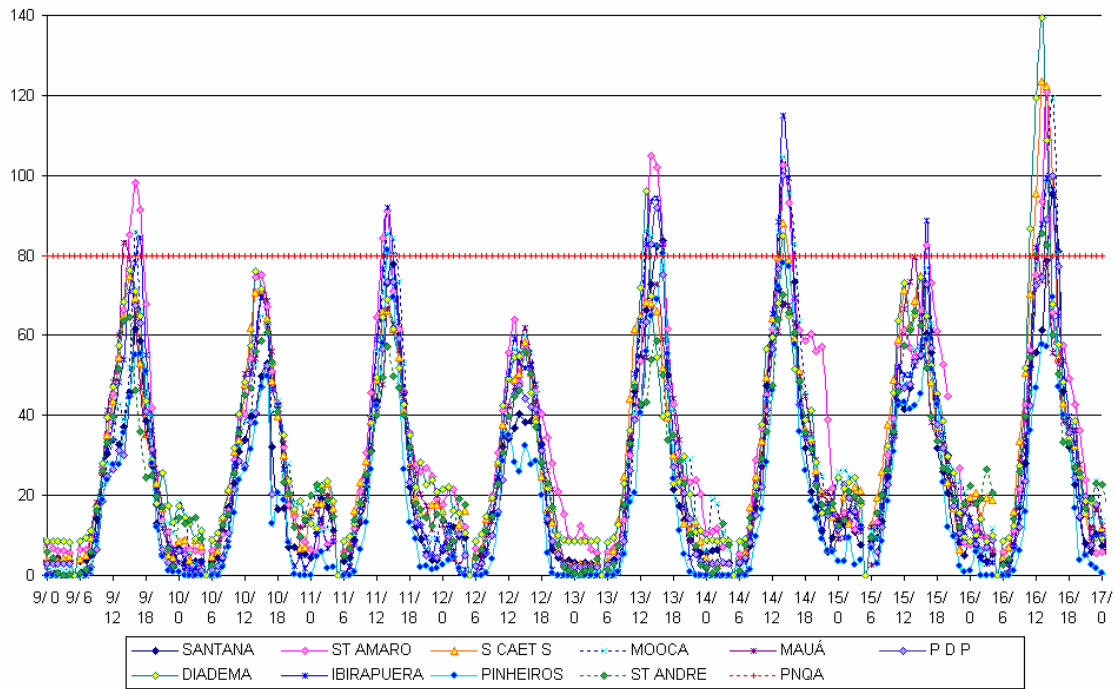


Figura 3.6:- Concentração do ozônio e a marca do PNQA, em estações da CETESB, na RMSP, durante o período seco, de 09 a 17 de janeiro de 2006.

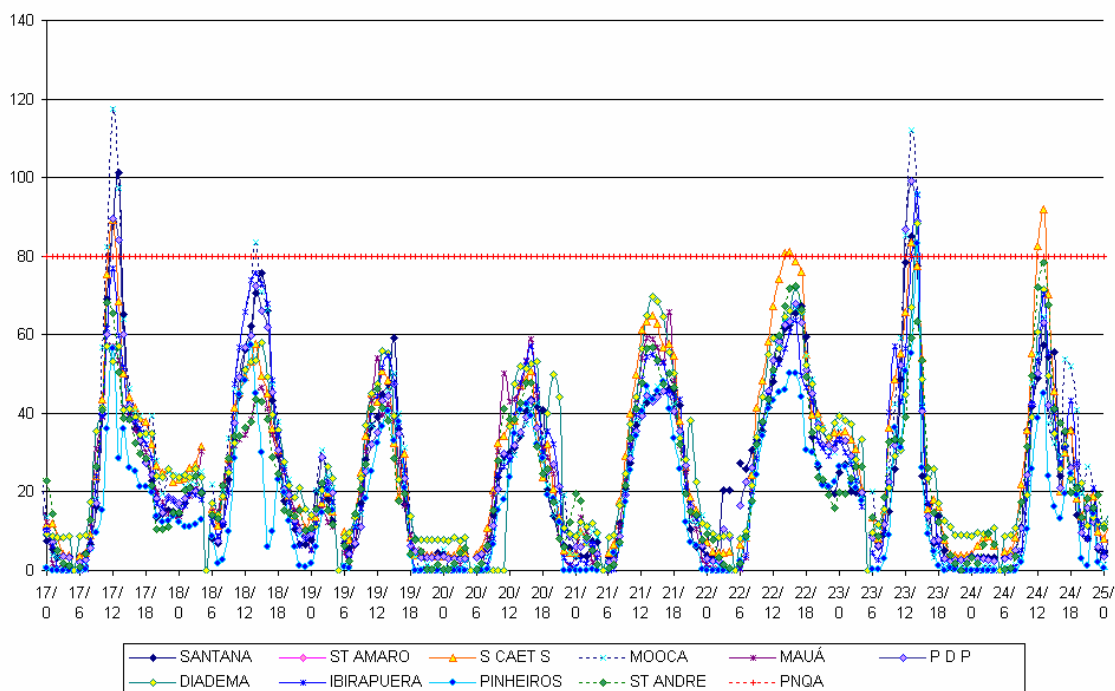


Figura 3.7: Idem a Figura 3.6, mas para 17 a 25 de janeiro de 2006.

Na RMSP choveu nos dias 19 e 20 de janeiro e no dia 24 ocorreram temporais. Houve aumento das temperaturas e abaixamento da umidade do ar nos dias 22 e 23. O dia 23 (segunda-feira) foi muito quente, com ocorrência de chuvas em algumas áreas da capital.

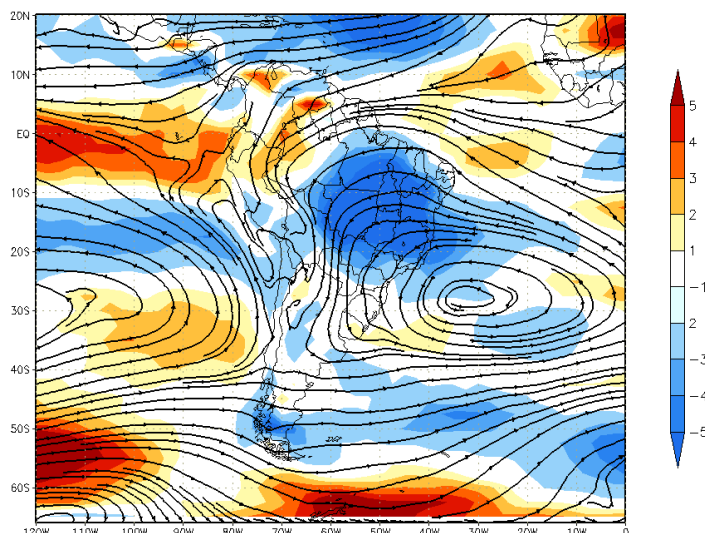


Figura 3.8: Linha de Corrente e Anomalia do Vento Zonal ($m s^{-1}$) em 850 hPa, média do período de não ZCAS, de 09 a 24 de janeiro de 2006. Fonte GPT-CPTEC/INPE

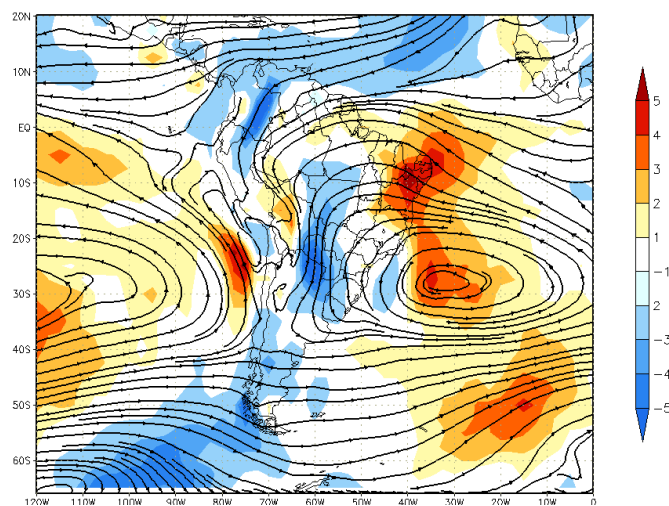


Figura 3.9: Linha de Corrente e Anomalia do Vento Meridional ($m s^{-1}$) em 850 hPa, média do período de não ZCAS, de 09 a 24 de janeiro de 2006. Fonte GPT-CPTEC/INPE

Nota-se a anomalia negativa do vento zonal sobre a RMSP (Figura 3.8), indicando o enfraquecimento dos ventos de oeste. A circulação no período quente e seco (Figura 3.9) apresenta vento de nordeste sobre a RMSP.

3.2. Estudo de circulações locais no mês de janeiro de 2006.

Nesta seção são analisados as concentrações de ozônio e seus precursores modelados pelo SPM-BRAMS, para os dias 01 a 24 de janeiro de 2006. As análises são feitas para o período chuvoso de 01 a 08, com ZCAS, e para o período quente e seco de 09 a 24, de não ZCAS. São apresentadas as concentrações para 06 UTC (03 HL) e 18 UTC (15 HL), horários que geralmente ocorrem os picos secundários e primários nas concentrações de ozônio, respectivamente. As simulações foram iniciadas em 01 de janeiro de 2006 (domingo).

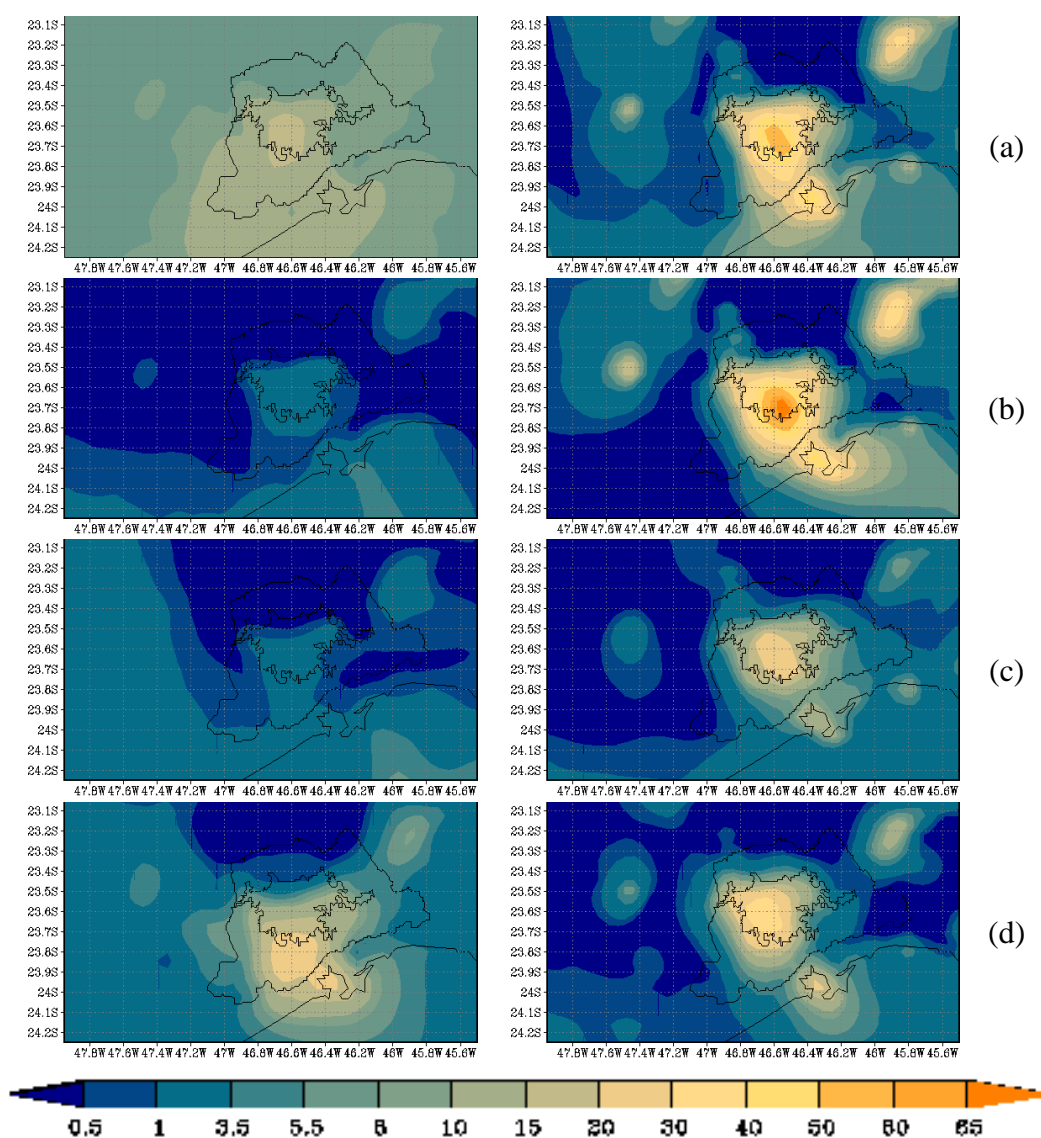


Figura 3.10: Concentração de NO_2 , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 01 (a), 02 (b), 03 (c) e 04 (d) de janeiro de 2006.

No segundo e no terceiro dia de simulação a concentração de NO_2 durante a madrugada estava baixa. Na tarde do terceiro dia a concentração foi mais baixa que nos outros dias (Figura 3.10). Por causa dos NO_x serem relativamente insolúveis na precipitação, estes podem ser ventilados para a alta troposfera pelas tempestades.

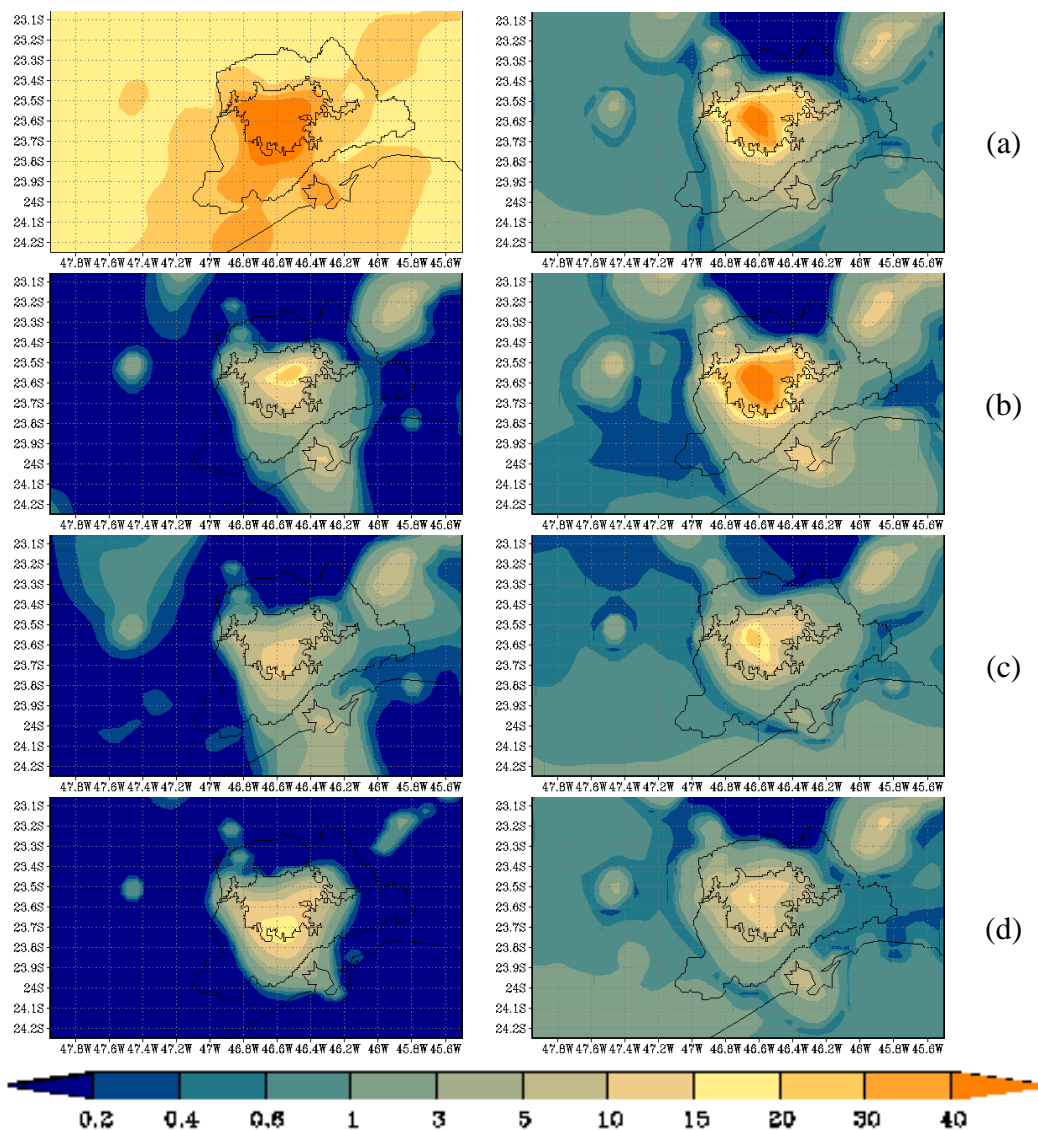


Figura 3.11: Concentração de NO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 01 (a), 02(b), 03(c) e 04(d) de janeiro de 2006.

A intensa concentração de NO nas primeiras horas de 01 de janeiro de 2006 mostra que a degradação do ozônio e as reações fotoquímicas estavam começando, já no início da integração. Como o NO é pouco solúvel em água as reações químicas representam seu principal sumidouro na baixa troposfera. Sua concentração significativa, que continuou nos dias seguintes (Figura 3.11), está coerente com as baixas concentrações de ozônio sobre a RMSP, pois, o ozônio é consumido em reação com óxido de nitrogênio, uma reação de alta velocidade, e, portanto, não é possível a coexistência sob altos valores para os dois gases (equação 1.3). É importante ressaltar que existem outras reações que não são tratadas no módulo e que consomem NO_x . Neste caso, a concentração de NO pode ser menor, mesmo com concentrações baixas de ozônio.

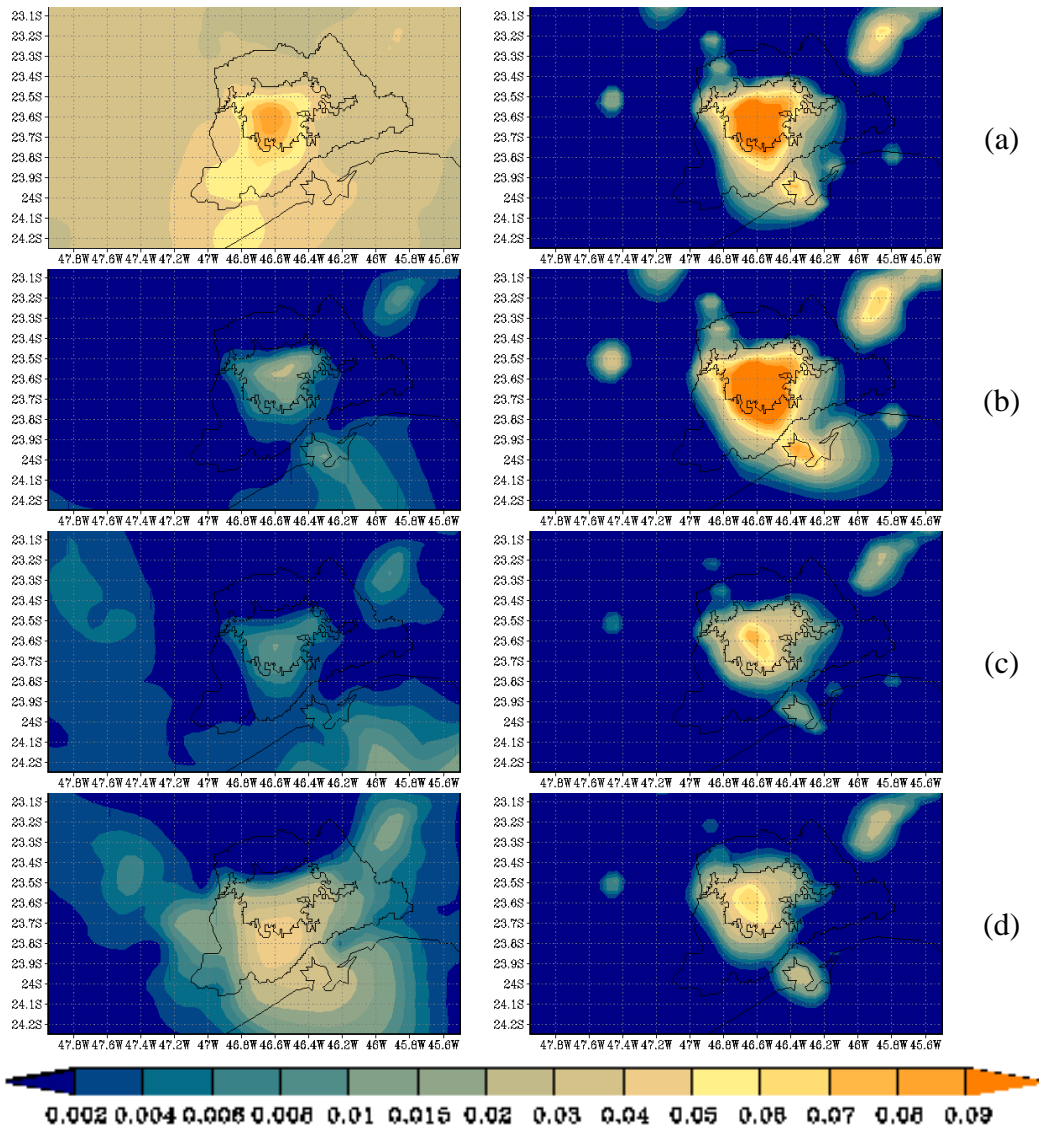


Figura 3.12: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 01 (a), 02(b), 03(c) e 04(d) de janeiro de 2006.

A concentração de COVs foi significativa nos primeiros dois dias do período, coincidindo com as baixas concentrações de ozônio sobre a RMSP (Figura 3.12). Durante a noite uma série de outros poluentes secundários são formados a partir de reações com os COVs (MARTINS, 2007).

Vale a pena lembrar que o ozônio é produzido pela fotólise do NO_2 (equações 1.1 e 1.2), que a sua formação pode ser limitada pelas concentrações de COVs e/ou NO_x presentes na atmosfera e que essa relação de dependência, COVs/NO_x , não é linear.

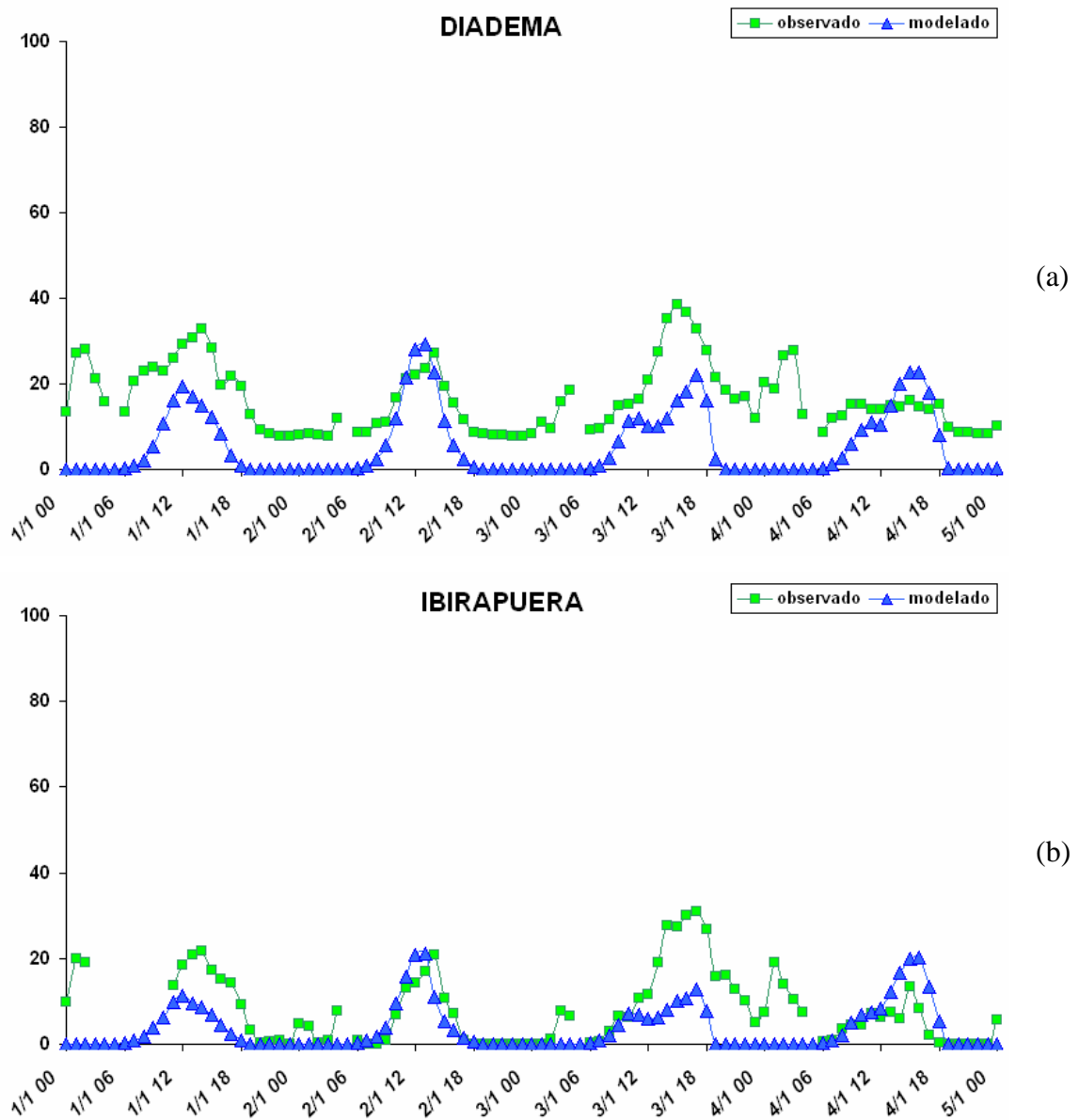


Figura 3.13: Série temporal, de 1 a 5 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana. A linha pontilhada verde representa os valores observados pela rede da CETESB e a linha contínua azul representa os valores simulados com o SPM-BRAMS.

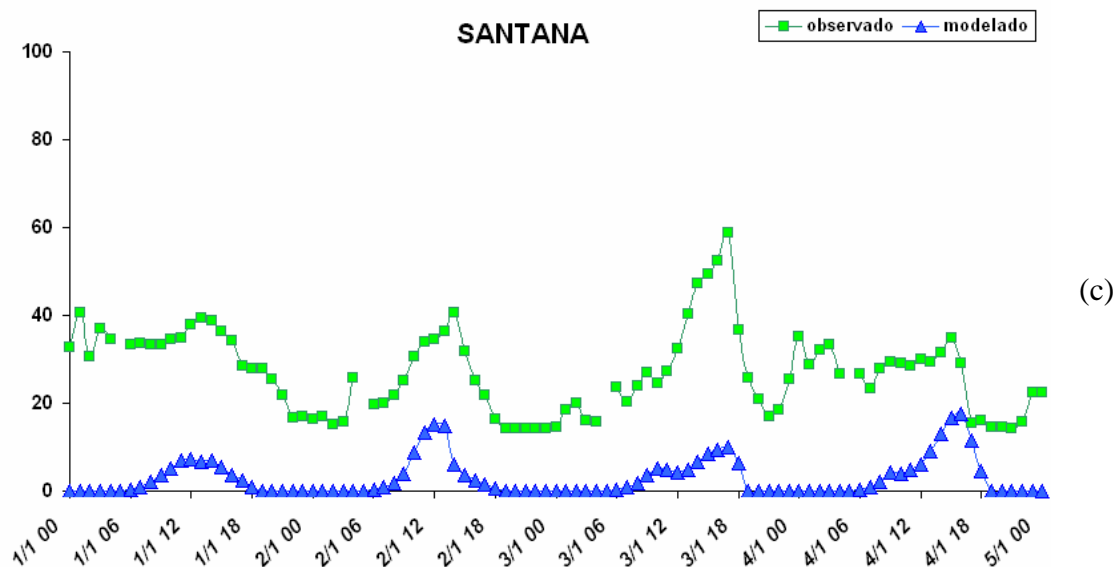


Figura 3.13: Conclusão

De 01 a 05 de janeiro, devido aos baixos valores nas concentrações de ozônio, o eixo das ordenadas abrange o intervalo de zero a cem (Figura 3.13). No período de ZCAS, os ventos sobre a RMSP de norte e noroeste foram dirigidos pela escala sinótica. No dia 03 às 18 UTC (15 HL) houve convergência da brisa marítima (de sudeste) com o escoamento de noroeste, na parte leste da RMSP. No dia 04, neste horário, houve vento de leste em grande parte da RMSP, em decorrência da brisa marítima. Nestes dias houve acumulado de precipitação diária de quase 100 mm. Durante a madrugada o escoamento de noroeste predominou, até ao dia 04 (Figura 3.14).

Tanto os picos das concentrações modeladas quanto das observadas pela CETESB estiveram abaixo dos 40 ppbv, sendo exceção à estação de Santana que atingiu 60 ppbv (registro da CETESB) no dia 03. Nestes primeiros quatro dias, Santana, localizada na zona norte da cidade, permaneceu com concentrações de ozônio mais altas e discrepantes das demais, em torno de 30 ppbv. O modelo não acompanhou este comportamento dos dados observados. As demais estações foram bem representadas. Com o escoamento de noroeste, Santana fica corrente acima da RMSP e, conforme verificado no capítulo anterior, verificou-se (com escoamento de sudeste) que estações corrente acima da RMSP tinham piores índices na modelagem. Nas estações Santana e Diadema as concentrações registradas pela CETESB não diminuíram muito no período noturno, indicando pouca degradação no ozônio noturno.

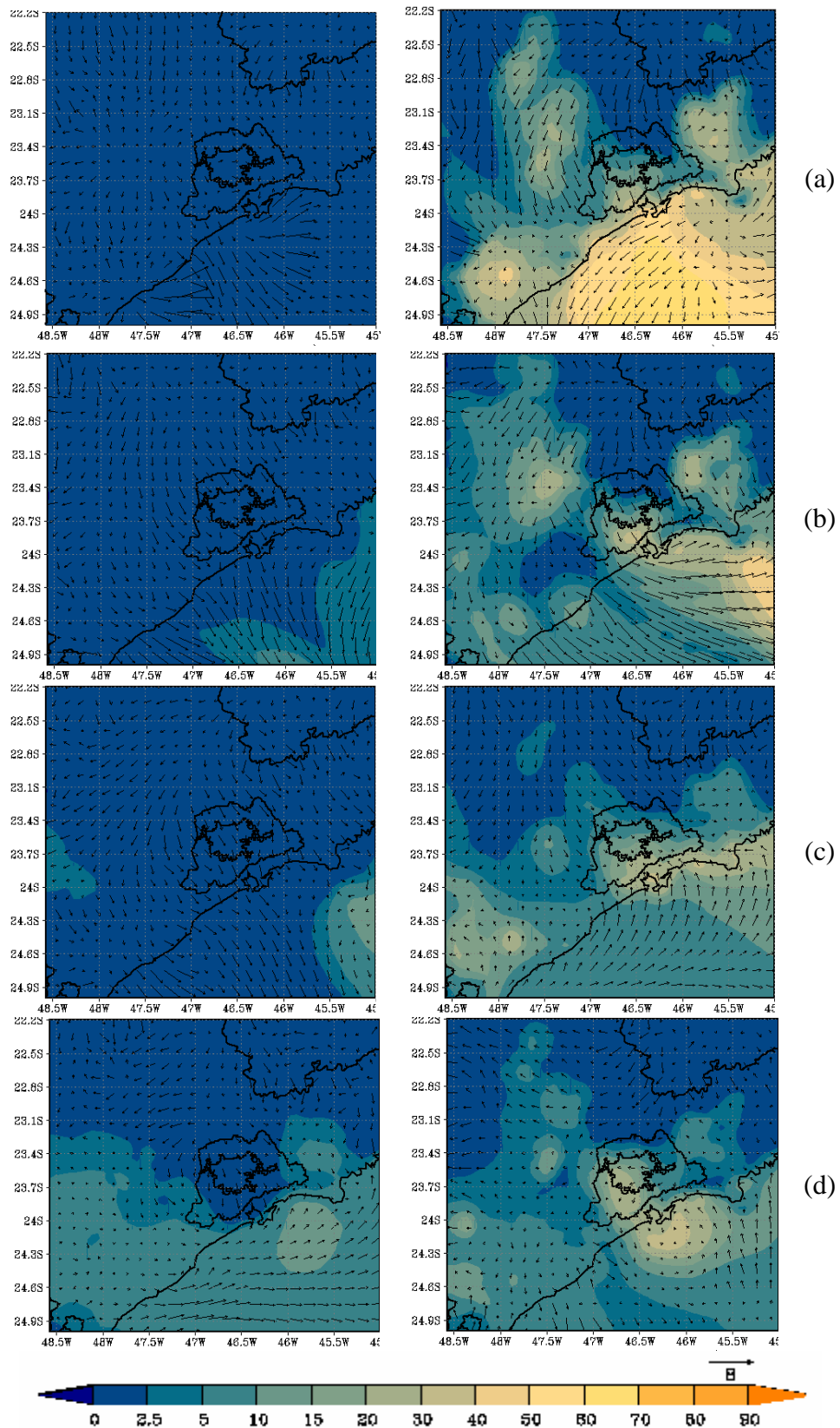


Figura 3.14: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 01 (a), 02(b), 03(c) e 04(d) de janeiro de 2006.

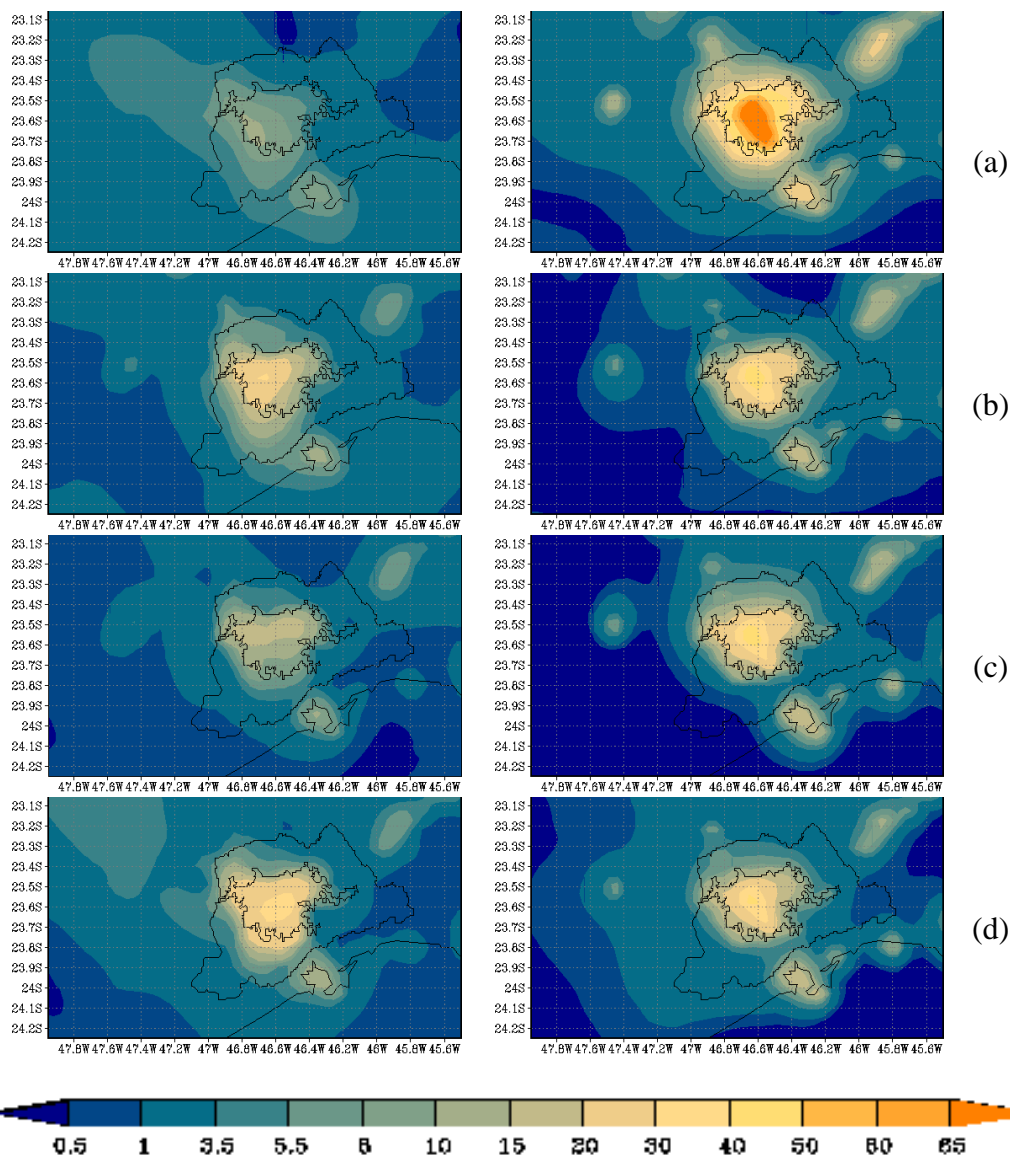


Figura 3.15: Concentração de NO_2 , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 05 (a), 06 (b), 07 (c) e 08 (d) de janeiro de 2006.

Com ventos horizontais calmos os precursores ficam confinados perto das fontes emissoras. Na RMSP as fontes superficiais locais têm grande influência na formação e degradação do ozônio, ainda que, próximo à superfície, os gases sofram advecção e parte destes seja removida por deposição seca.

A concentração de NO_2 foi maior na tarde do dia 05 (Figura 3.15), quando havia ventos calmos, promovendo condição favorável à sua fotólise e posterior formação do ozônio, na atmosfera modelada.

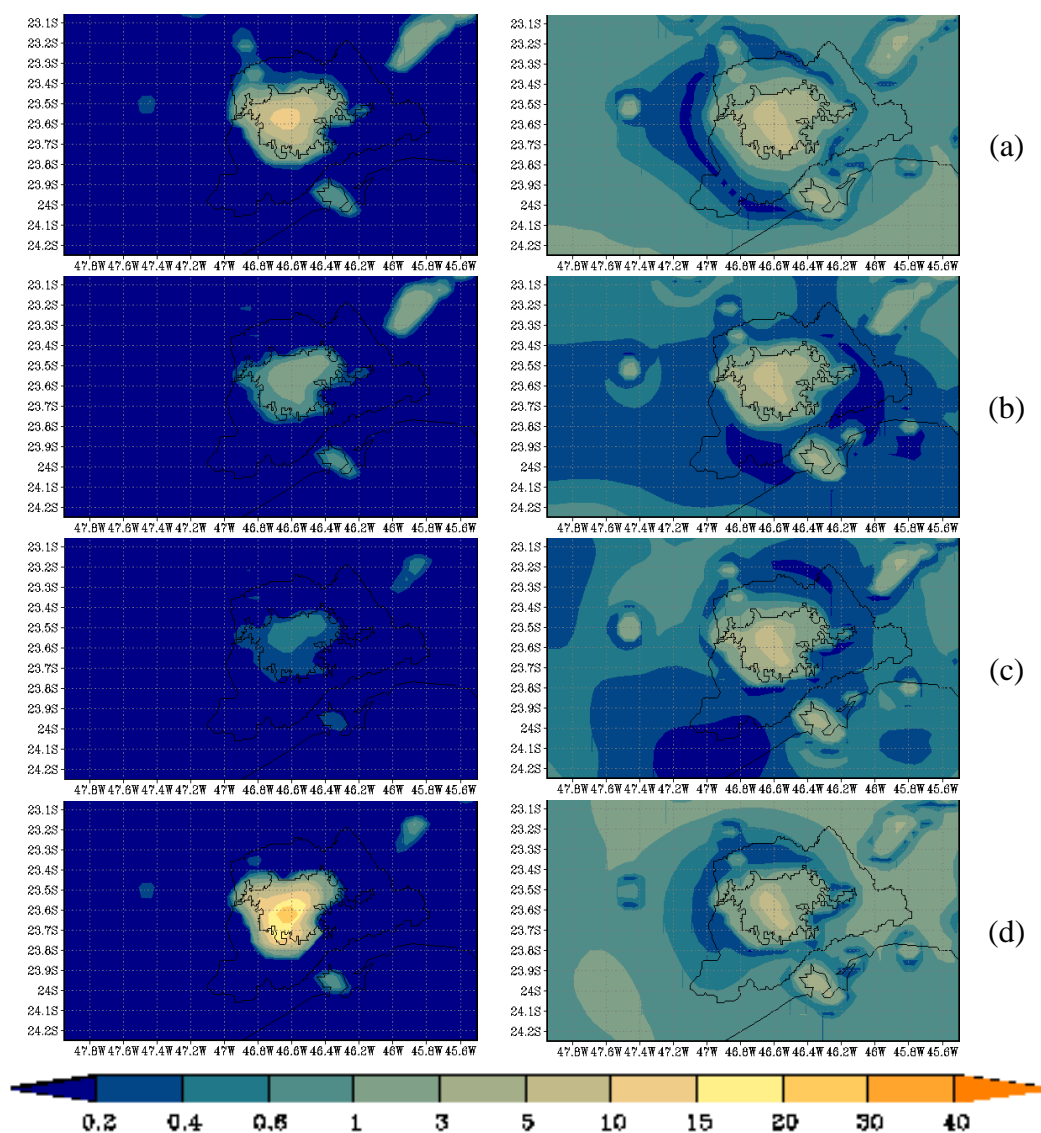


Figura 3.16: Concentração de NO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 05 (a), 06 (b), 07 (c) e 08 (d) de janeiro de 2006.

Estações de monitoramento de qualidade do ar próximas às vias apresentam menor número de ultrapassagens do PNQA, pois o ozônio é rapidamente consumido pelo NO (CETESB, 2000).

A concentração de NO modelada foi intensa nas madrugadas dos dias 05 e 08 (Figura 3.16). Entretanto, foi quase nula na madrugada do dia 07. O modelo superestimou o pico noturno ocorrido nesta ocasião. No dia 07, à tarde, o escoamento de sudeste ocupou toda a RMSP.

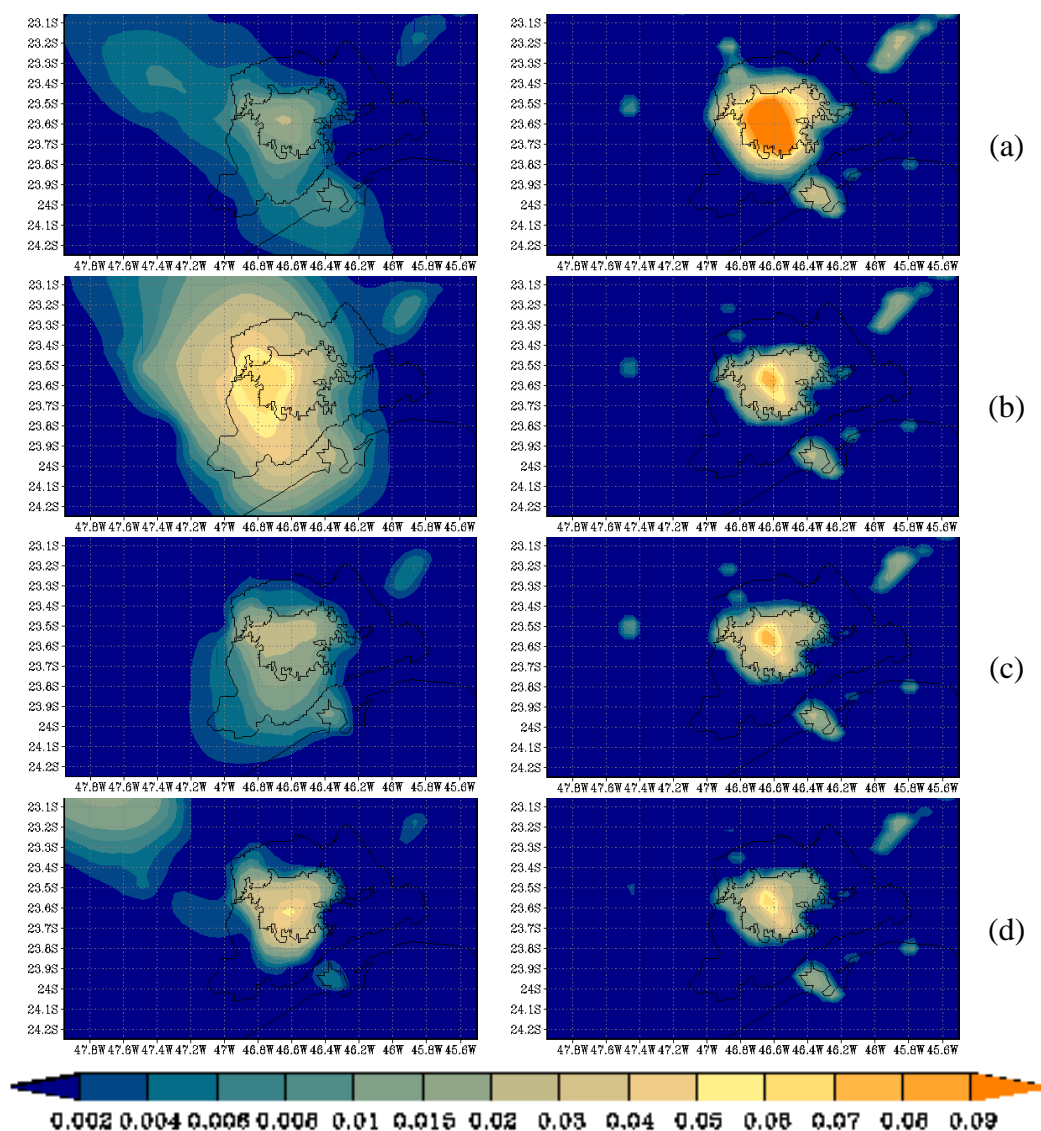


Figura 3.17: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 05 (a), 06 (b), 07 (c) e 08 (d) de janeiro de 2006.

Na troposfera os COVs são removidos por processos físicos como a deposição úmida ou seca ou transformados por processos químicos de fotólise e/ou por reações com os radicais OH e NO₃ e com o O₃. A concentração de COVs foi intensa na tarde do dia 05 e às 03 HL (06 UTC) do dia 06 (Figura 3.17). O modelo superestimou a concentração no dia 05 e subestimou o pico noturno ocorrido na madrugada do dia 06 (Figura 3.18).

A caracterização das emissões de COVs requer a composição química individual dos constituintes deste grupo, pois os comportamentos atmosféricos das espécies individuais podem variar enormemente (SEINFELD e PANDIS, 1998).

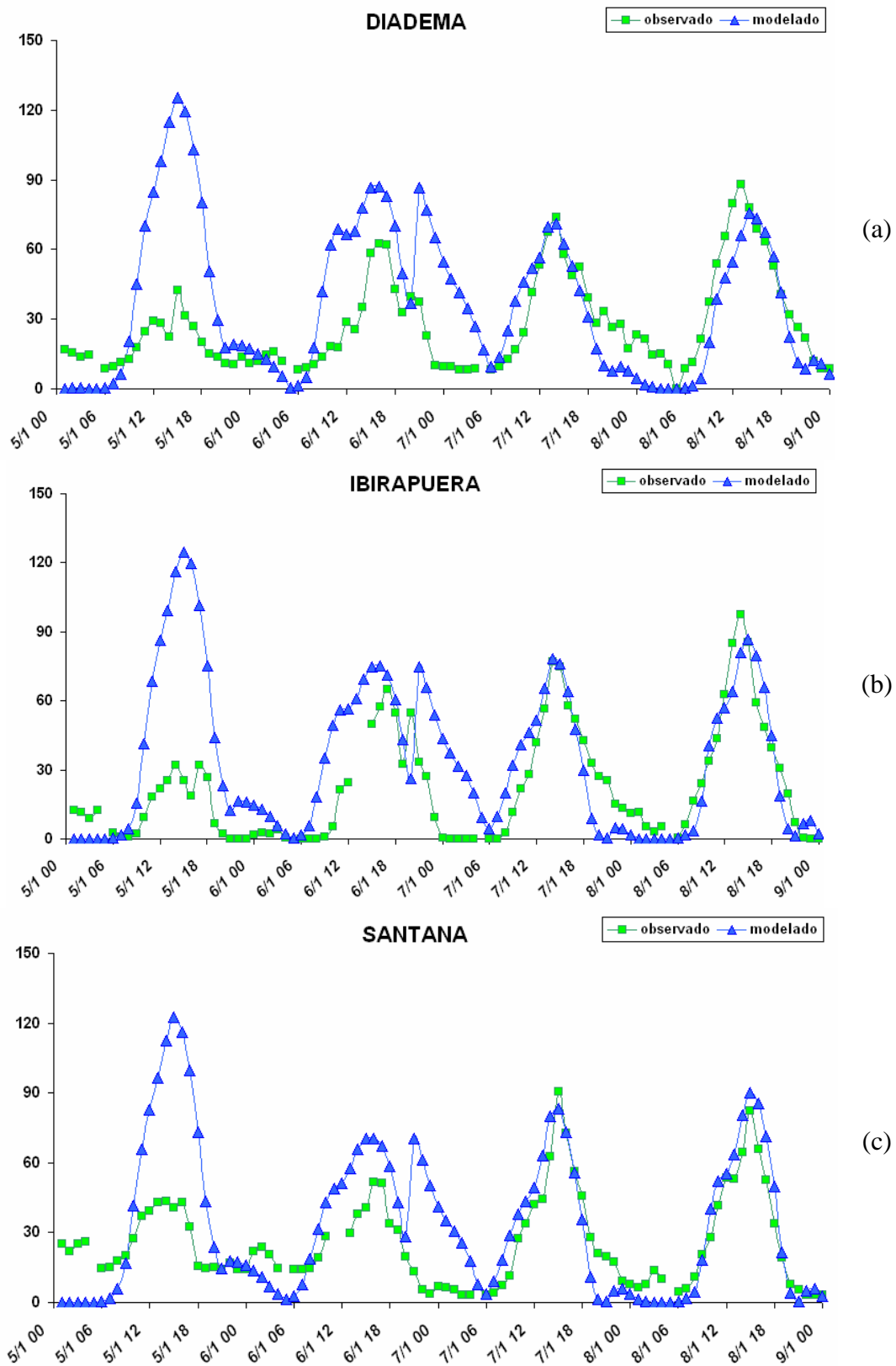


Figura 3.18: Série temporal, de 5 a 9 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana.

Os campos modelados mostram nos dias 05 e 06 o escoamento de norte, à noroeste da RMSP, e o de sul, à sudeste da região, deixando esta sob domínio da circulação anticiclônica, que manteve o ar estagnado. O vento fraco na região propiciou maior acúmulo de NO, ocorrendo, portanto, maior degradação do ozônio, durante a noite. No dia 05, próximo às 15 HL, o modelo superestimou bastante a concentração de ozônio em toda a RMSP. Nesta tarde o trânsito estava muito afetado pelo alagamento que causou congestionamentos com maior emissão dos poluentes primários.

Nos dias 05, 06 e 08 os picos noturnos ocorridos não foram bem modelados (Figura 3.18). Mas, aquele que se formou às 21 HL do dia 07 foi superestimado pelo modelo, com mais de 60 ppbv, semelhante à concentração do pico primário. Nesta ocasião os ventos modelados eram fracos. As concentrações das tardes dos dias 07 e 08 foram bem modeladas. O dia 08 de janeiro (domingo) marcou o último dia da atuação deste episódio de ZCAS na Região Sudeste, sendo que, desde o dia 07, o vento estava de sudeste, em todo domínio modelado (Figura 3.19).

Segundo Seinfeld e Pandis (1998), em atmosferas urbano-industriais há muita emissão de NO, o qual pode converter-se em NO₂ sem consumir ozônio, numa cadeia de reações iniciadas pelo radical hidroxila (OH), o qual reage com os COVs. O ozônio também é consumido pelo NO, mas, devido ao aumento na conversão do NO, há alta taxa de fotólise do NO₂. O ozônio também é fonte do radical hidroxila, formado com a presença de vapor d'água (equações 1.9 e 1.10).

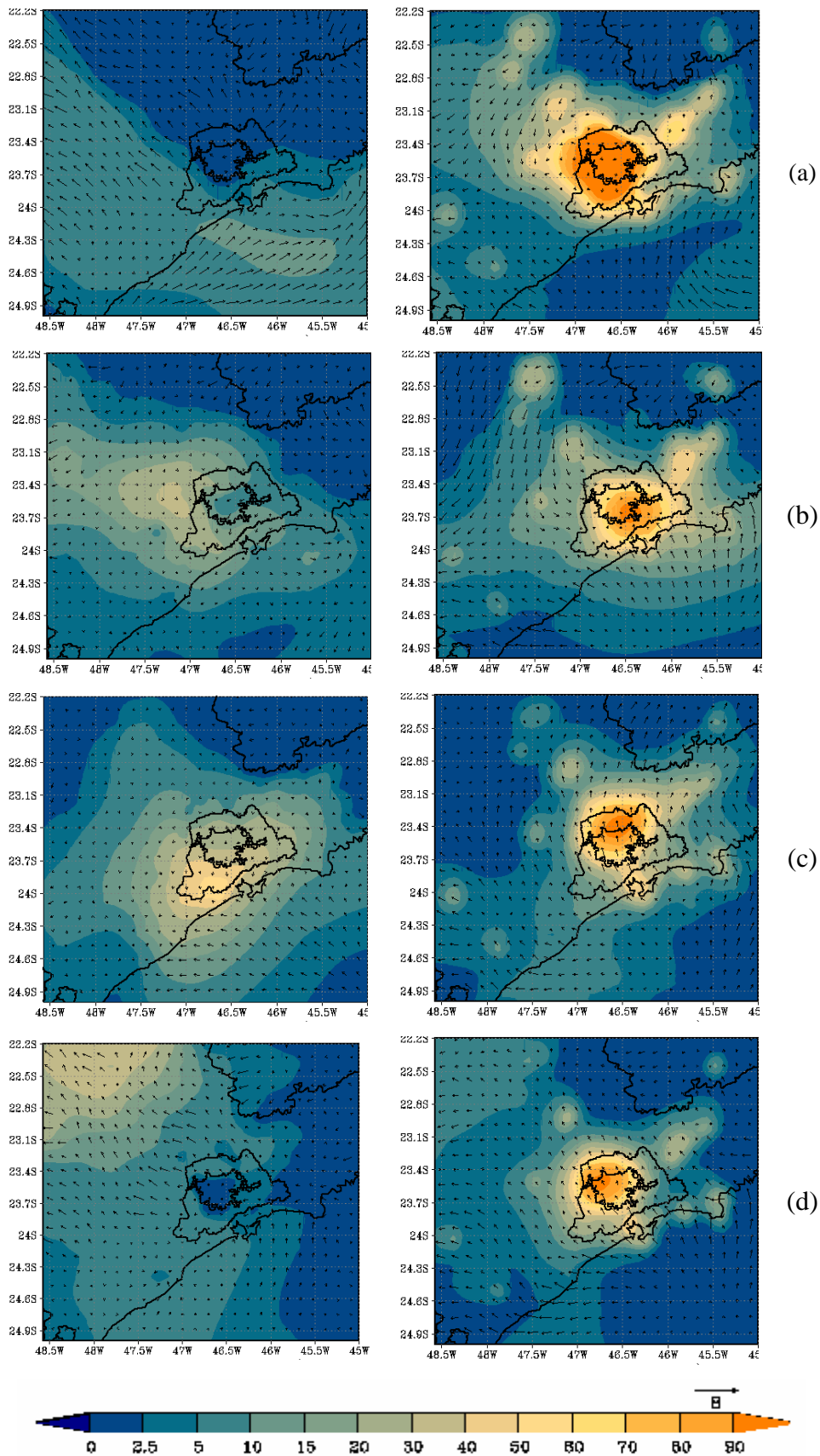


Figura 3.19: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 05 de janeiro de 2006 (a), 06 de janeiro de 2006 (b), 07 de janeiro de 2006 (c), e 08 de janeiro de 2006 (d).

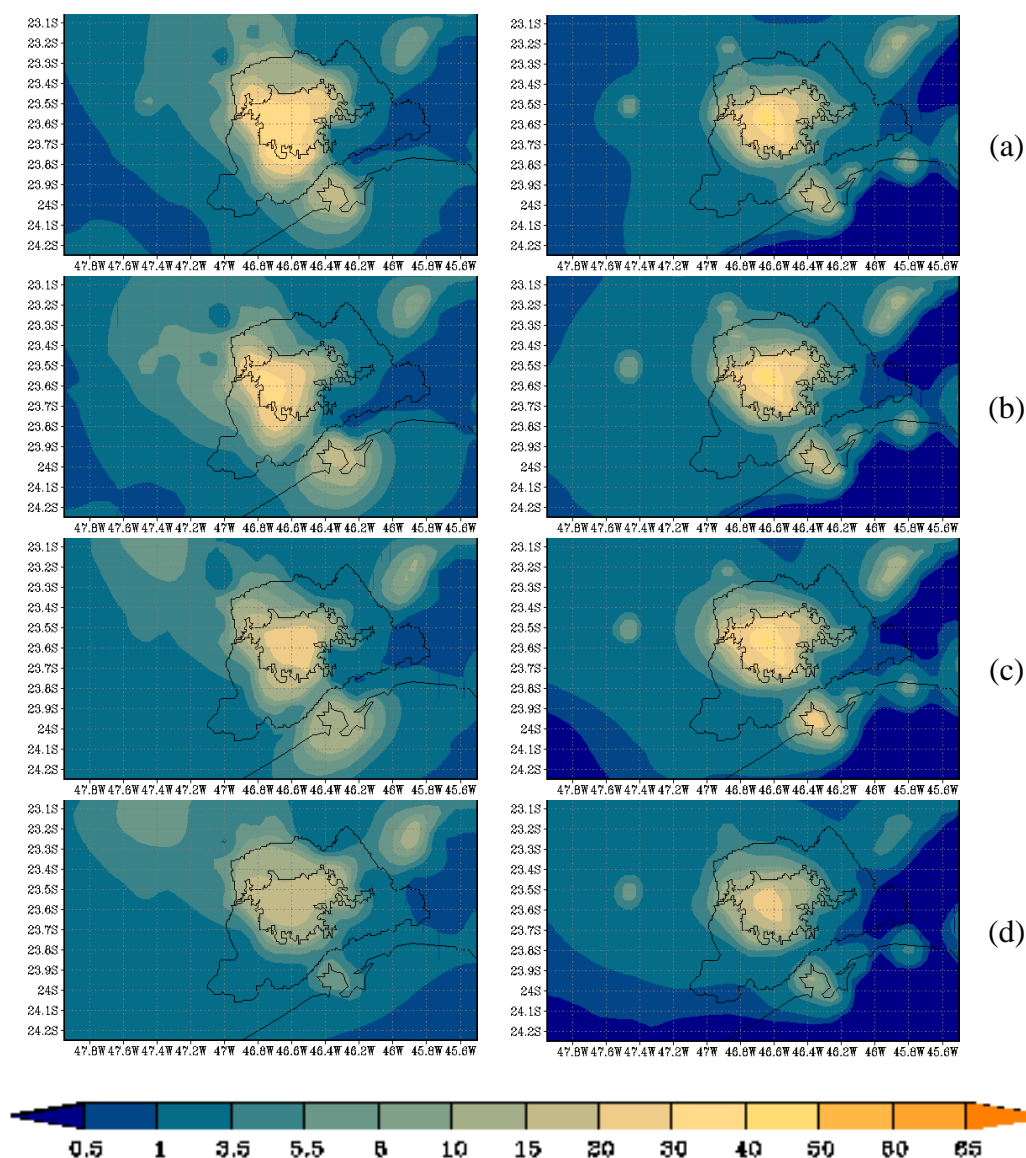


Figura 3.20: Concentração de NO₂, em µg m⁻³, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 09 (a), 10 (b), 11 (c) e 12 (d) de janeiro de 2006.

Durante a noite a concentração de NO₂ modelada sobre a RMSP esteve pouco maior no dia 09, mas, diminuiu até o dia 12 (Figura 3.20). Uma das reações de degradação do ozônio (equação 1.3) regenera o NO₂, também, durante a noite. Vale lembrar que em locais com baixa relação COVs/NO_x (relativa abundância de NO_x) o ozônio irá diminuir mais rapidamente com a redução na concentração de COVs.

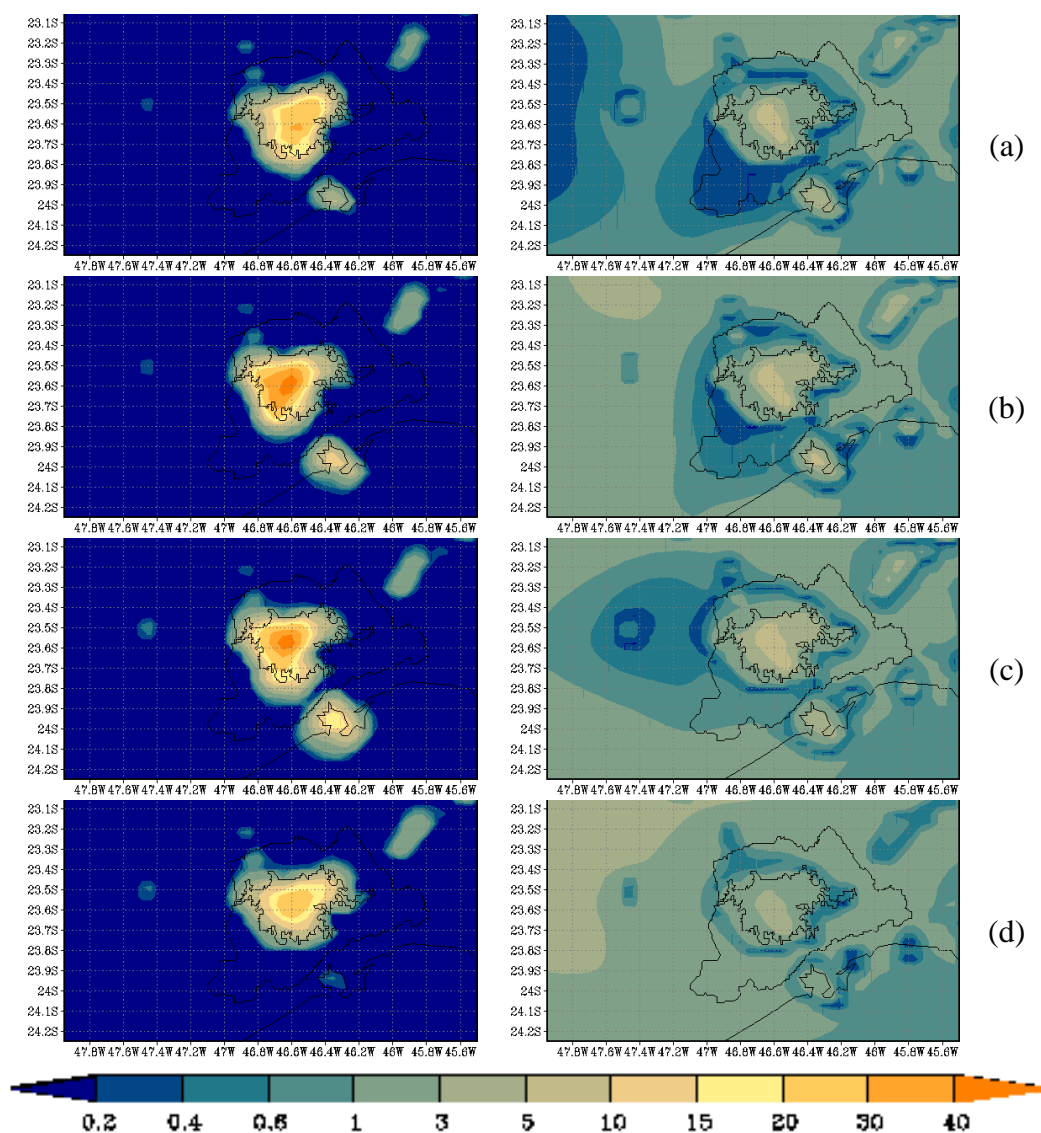


Figura 3.21: Campo de concentração de NO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 09 (a), 10 (b), 11 (c) e 12 (d) de janeiro de 2006.

A diminuição na convecção na atmosfera estável promove tanto o acúmulo do ozônio quanto o de seus precursores. Durante a noite esta situação de vento calmo facilitou a degradação da concentração de ozônio sobre a RMSP.

Nos primeiros dias deste período seco e quente, no horário da noite, a concentração de NO modelada sobre a RMSP esteve maior que em relação ao dia, o que pode ser devido à grande estabilidade da camada noturna. Nestas ocasiões há inibição dos processos de dispersão e mistura, que contribui para o confinamento do NO perto das fontes (Figura 3.21).

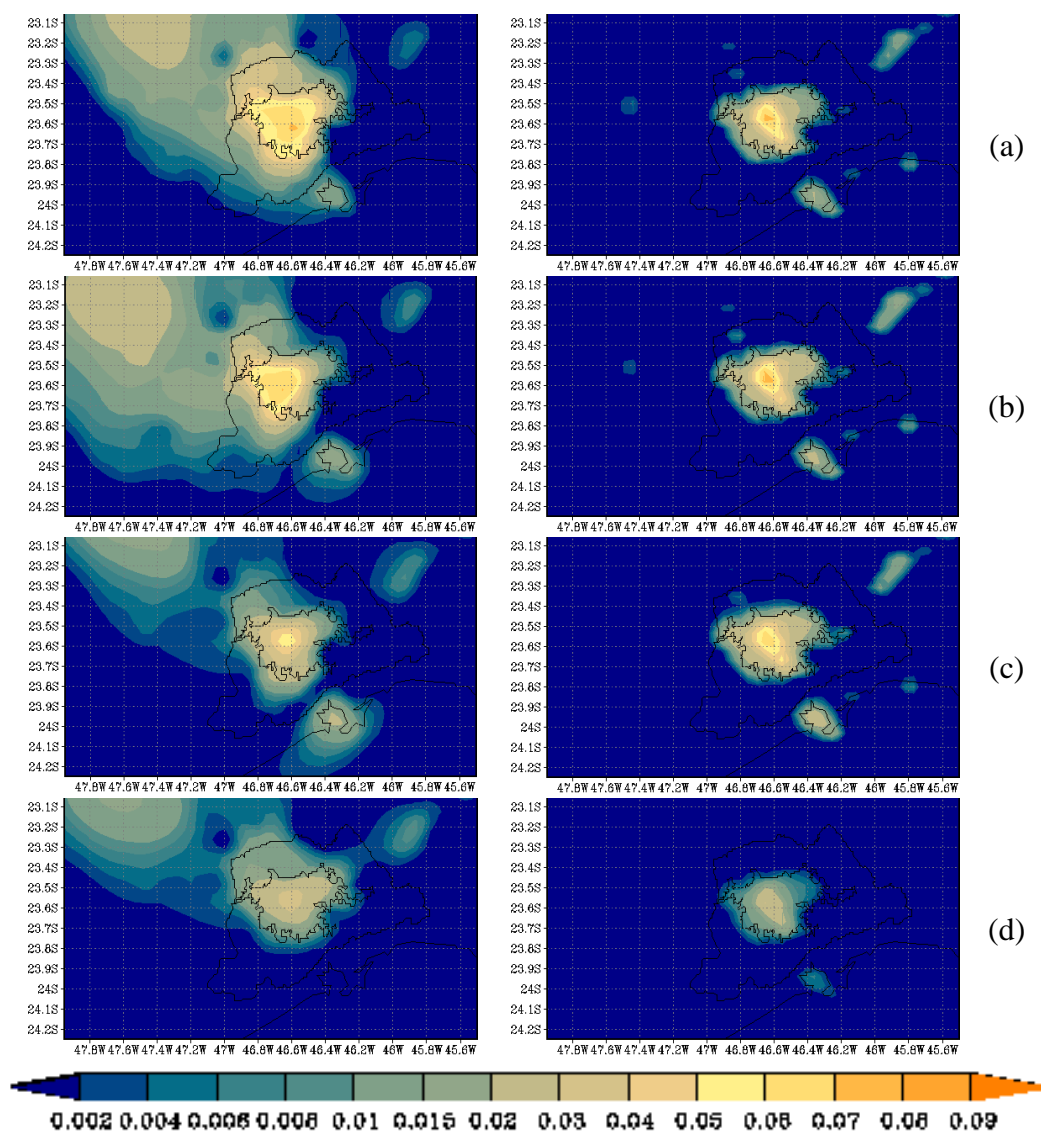


Figura 3.22: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 09 (a), 10 (b), 11 (c) e 12 (d) de janeiro de 2006.

A concentração de COVs foi baixa no período de 09 a 12 de janeiro (Figura 3.22), bem como a concentração de NO_2 . Este foi um período de ventos calmos.

A rota preferencial na competição entre os radicais NO e HO_2 para reações com os COVs depende da concentração destes radicais. Portanto, há um nível crítico na concentração do NO , acima do qual o ozônio pode ser produzido e não mais consumido (SEINFELD e PANDIS, 1998).

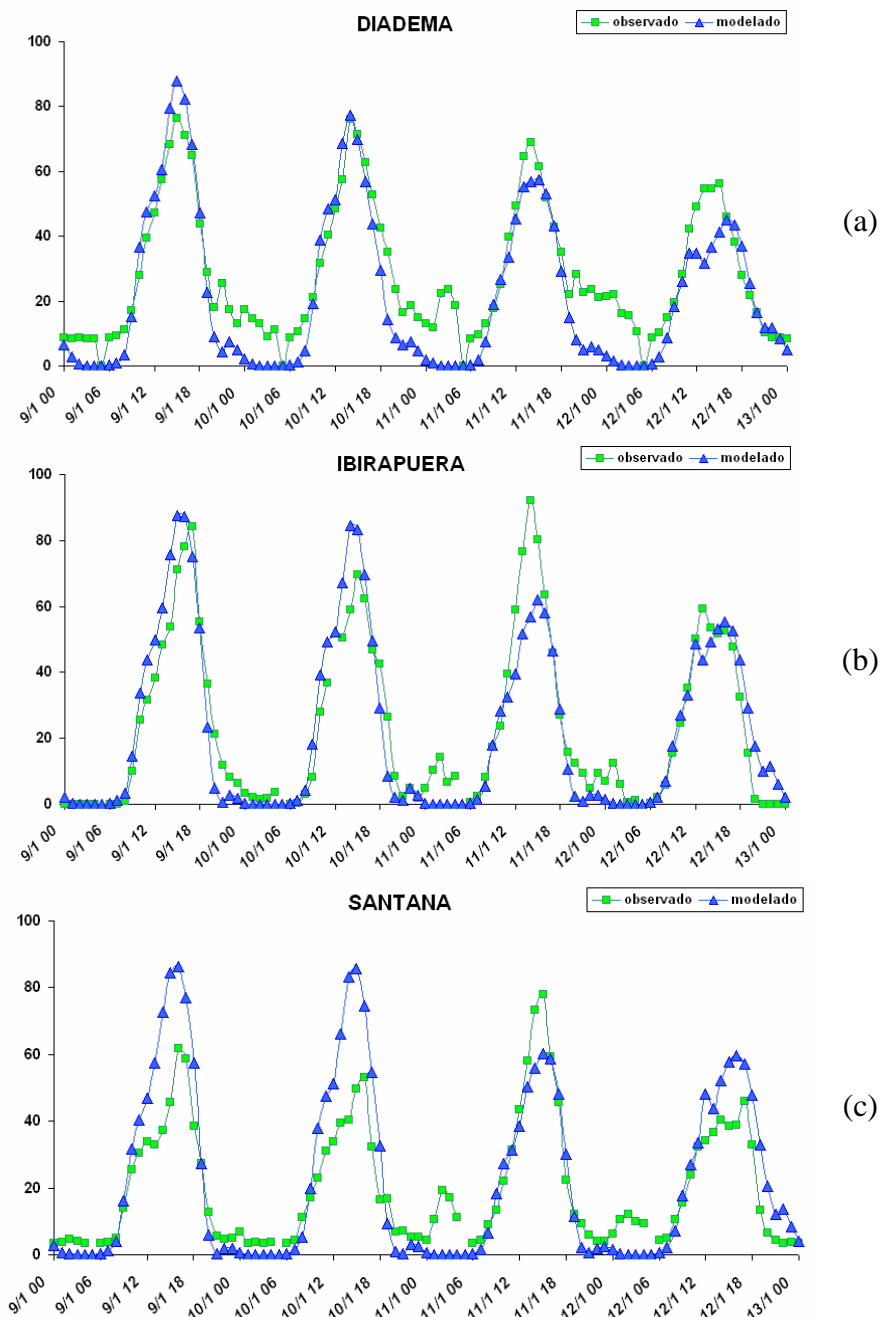


Figura 3.23: Série temporal, de 9 a 13 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana.

A Figura 3.23 apresenta a evolução temporal das concentrações de ozônio, observadas e simuladas, durante o período de 9 a 13 de janeiro. Neste período não houve valor excessivamente alto na concentração de ozônio, embora o PNQA tenha sido ultrapassado nos dias 9 e 11, conforme as observações da CETESB, e nos dias 09 e 10 de janeiro de 2006, conforme os resultados fornecidos pelo modelo. No horário das 15 HL as concentrações de ozônio foram relativamente bem modeladas. Durante a noite, nenhum dos picos noturnos foi modelado. Os ventos sobre a RMSF, de sul e de sudeste, foram calmos (Figura 3.24).

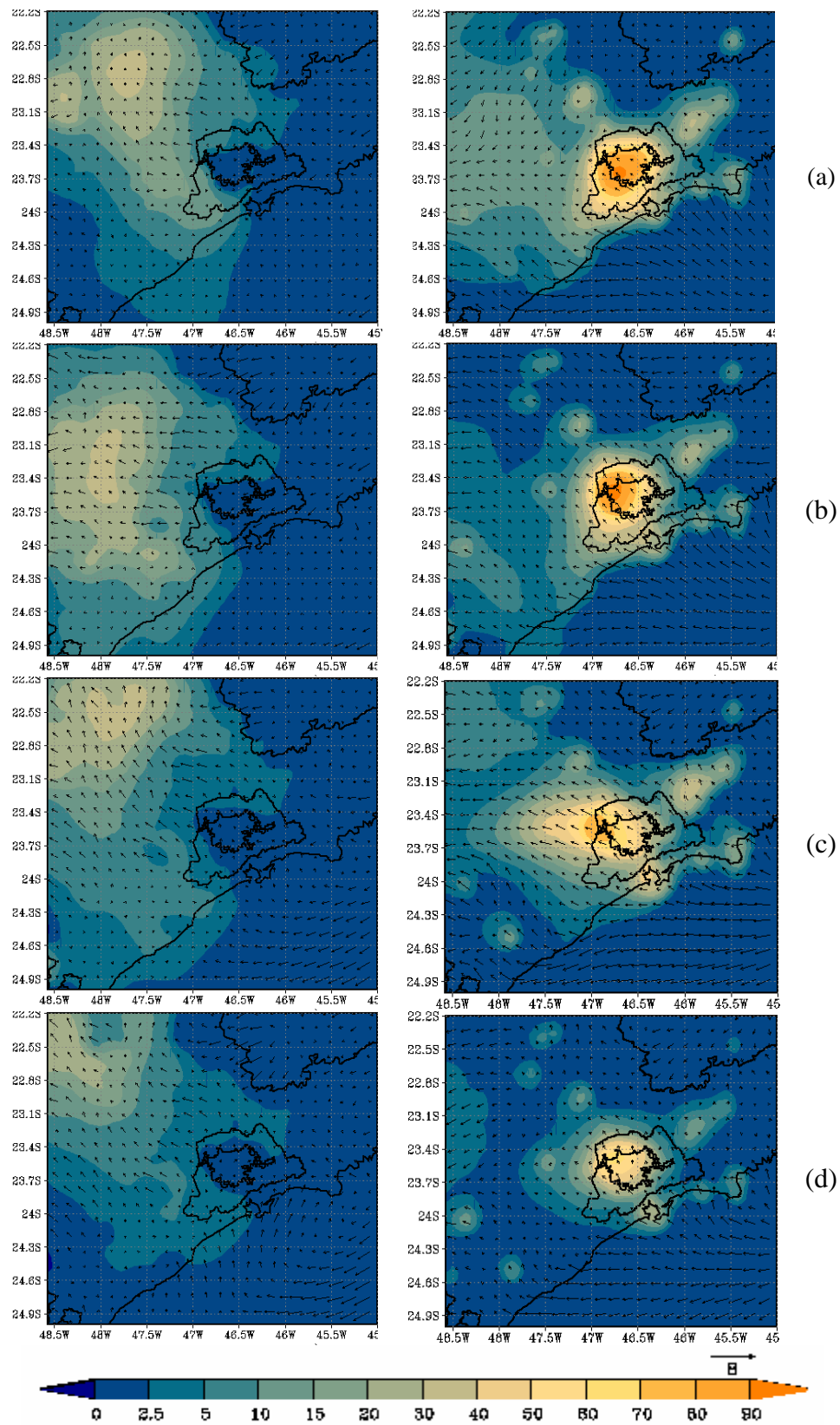


Figura 3.24: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 09 de janeiro de 2006 (a), 10 de janeiro de 2006 (b), 11 de janeiro de 2006 (c), e 12 de janeiro de 2006 (d).

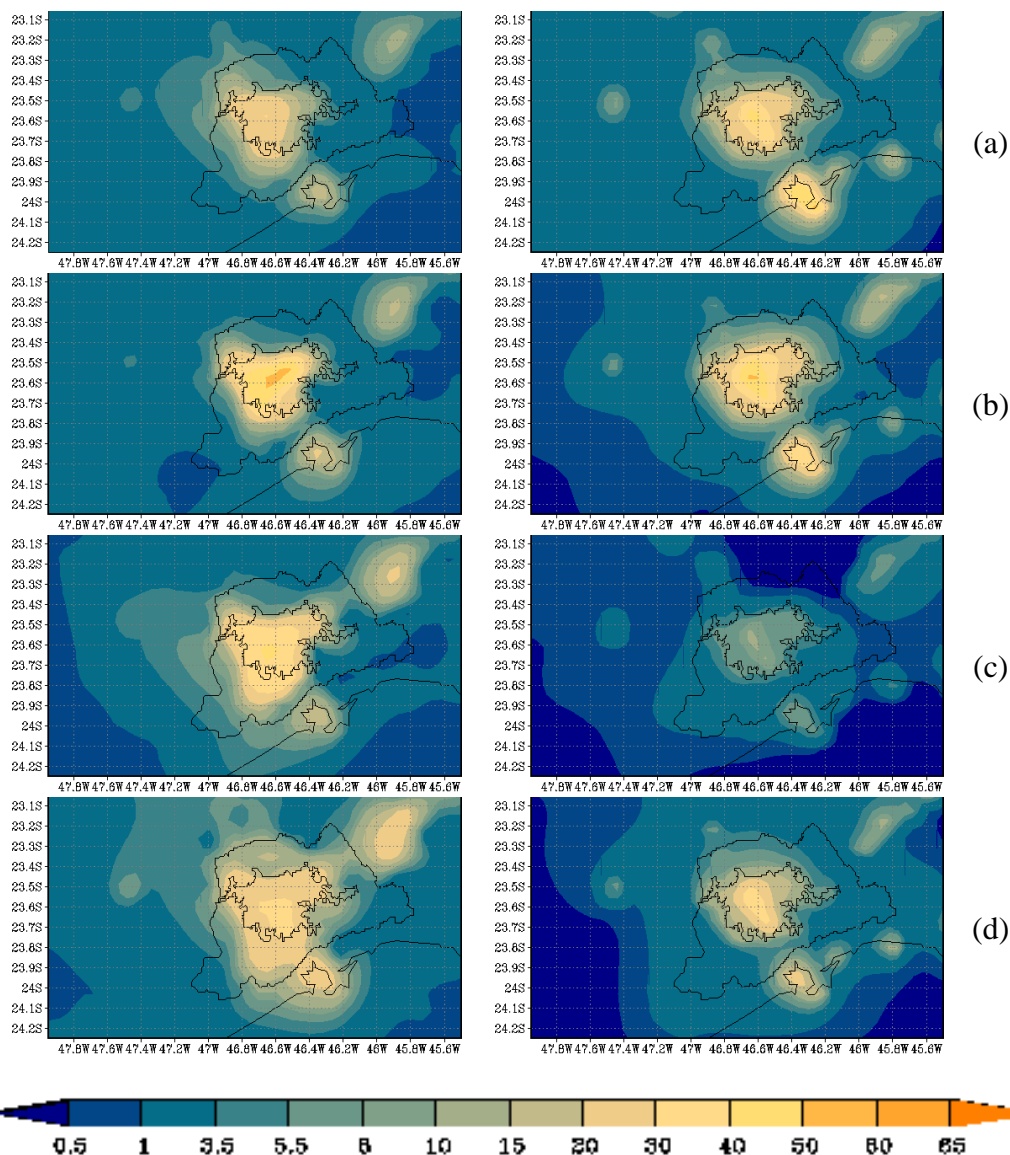


Figura 3.25: Concentração de NO₂, em µg m⁻³, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 13 (a), 14 (b), 15 (c) e 16 (d) de janeiro de 2006.

Às 03 HL a concentração de NO₂ foi maior no dia 14 e mais distribuída sobre a RMSP no dia 16. O modelo superestimou o pico noturno de ozônio do dia 14 e subestimou o do dia 16. À tarde a concentração do NO₂ foi baixa no dia 15, um domingo, e relativamente baixa no dia 16 (Figura 3.25). As concentrações de ozônio simuladas foram menores nestas tardes. É importante destacar que a fotólise do NO₂ forma o ozônio na troposfera (equação 1.1) e a fonte deste é a rápida conversão do NO em NO₂ (equação 1.3)

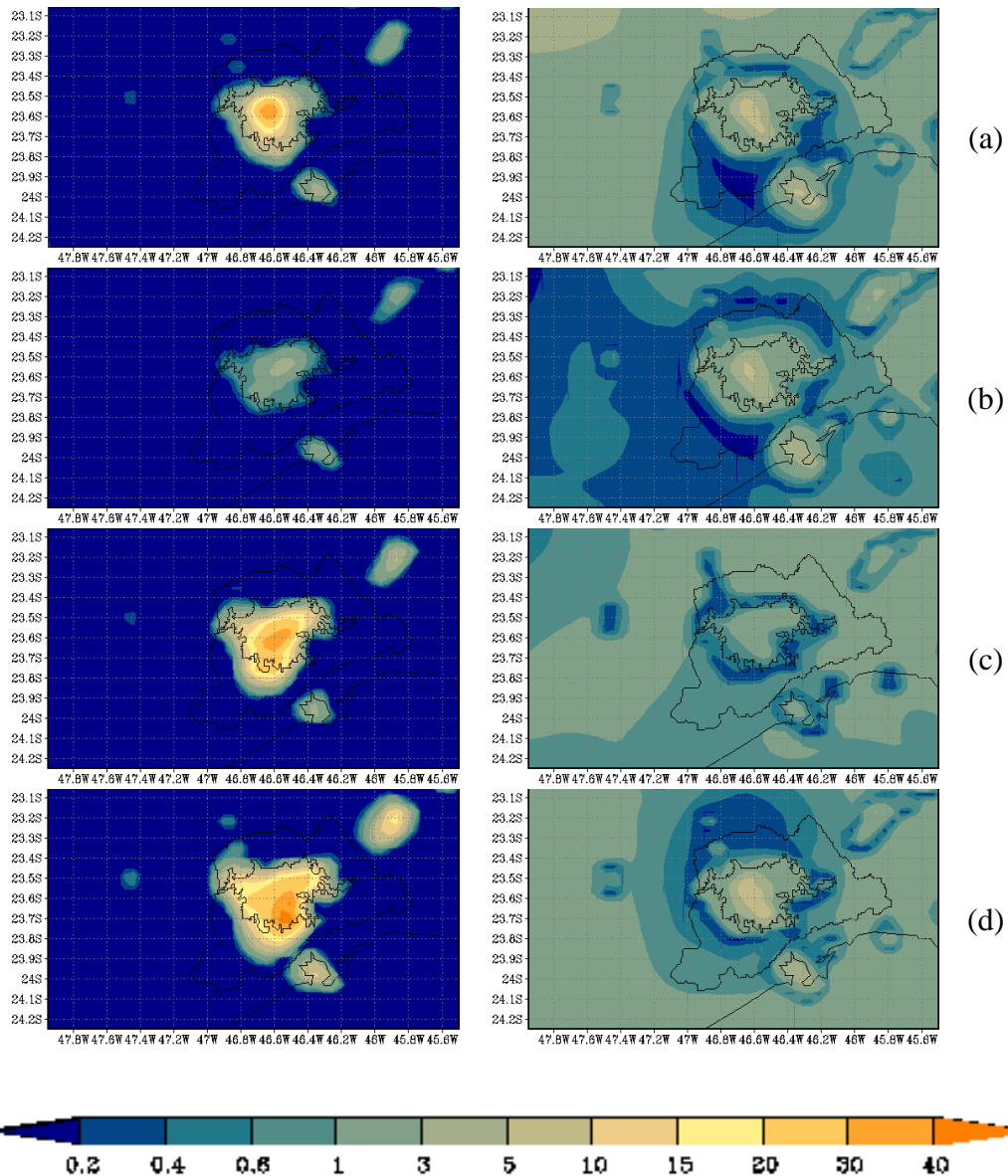


Figura 3.26: Concentração de NO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 13 (a), 14 (b), 15 (c) e 16 (d) de janeiro de 2006.

Verifica-se que às 03 HL a concentração de NO foi menor no dia 14 e maior no dia 16 (Figura 3.26).

SILVA JUNIOR et al (2006) encontraram na RMSR aumento na concentração de ozônio em estações próximas as rodovias, nos finais de semana. Explicaram esse fato, principalmente, pela diminuição de NO_x , na RMSR, que torna a relação COV/NO_x mais favorável à formação do ozônio. Outra possível explicação é que isso ocorre pelo fato da atmosfera estar mais limpa, nesta ocasião, devido à diminuição na concentração de particulado e de CO, possibilitando uma maior incidência de radiação solar à superfície o que pode aumentar a taxa de fotólise.

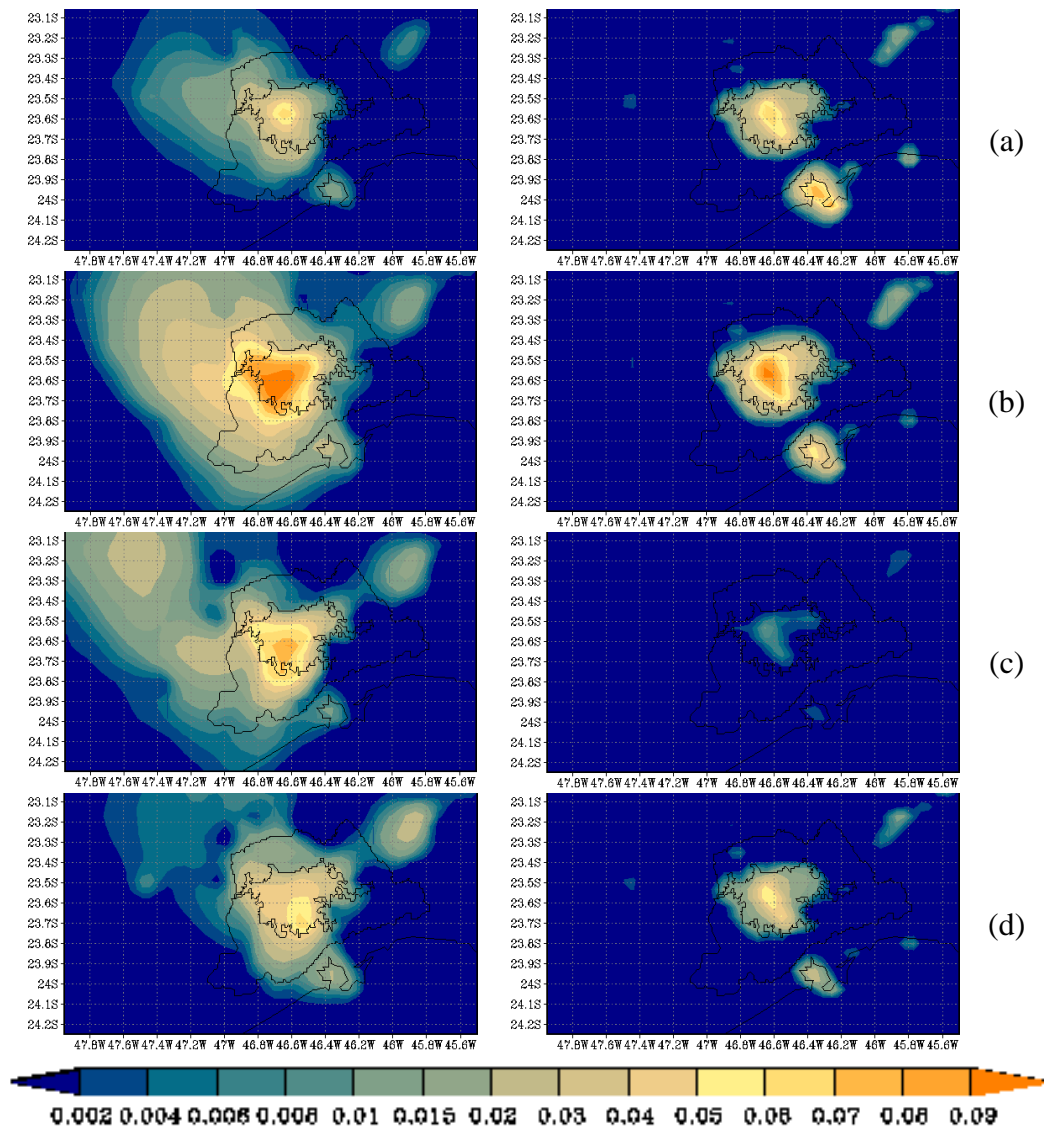


Figura 3.27: Concentração de COVs, em ppmv, modelada, às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 13 (a), 14 (b), 15 (c) e 16 (d) de janeiro de 2006.

Durante o período estudado a concentração de COVs foi máxima na madrugada do dia 14 (com alta concentração de ozônio) e mínima na tarde do dia 15 (concentração de ozônio relativamente baixa) (Figura 3.27). Este resultado está coerente com Martins (2007) que encontrou que o ozônio apresenta maior sensibilidade às emissões e/ou concentrações dos COVs do que as de NO_x na RMSP.

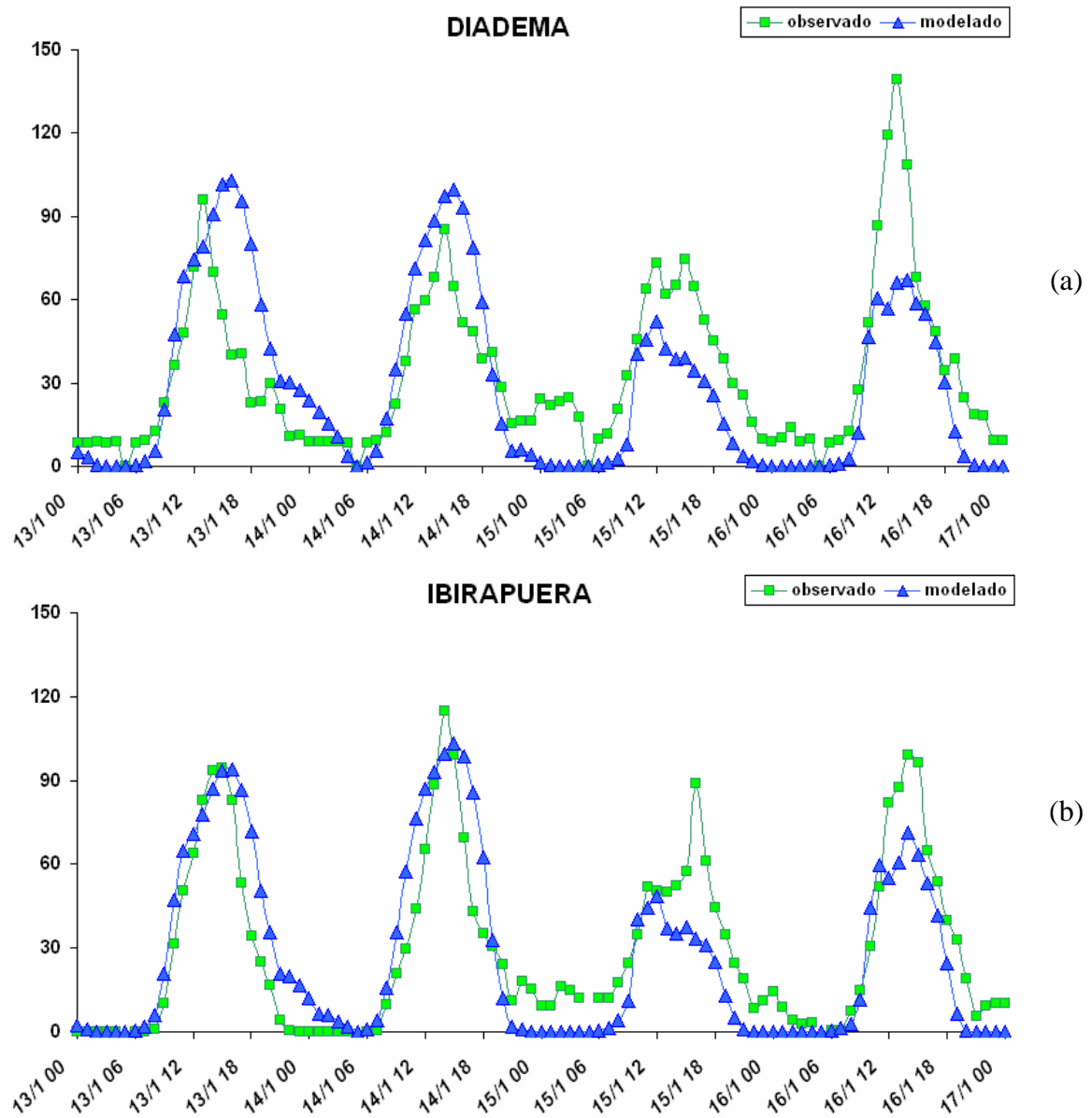


Figura 3.28: Série temporal, de 13 a 17 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera c) Santana.

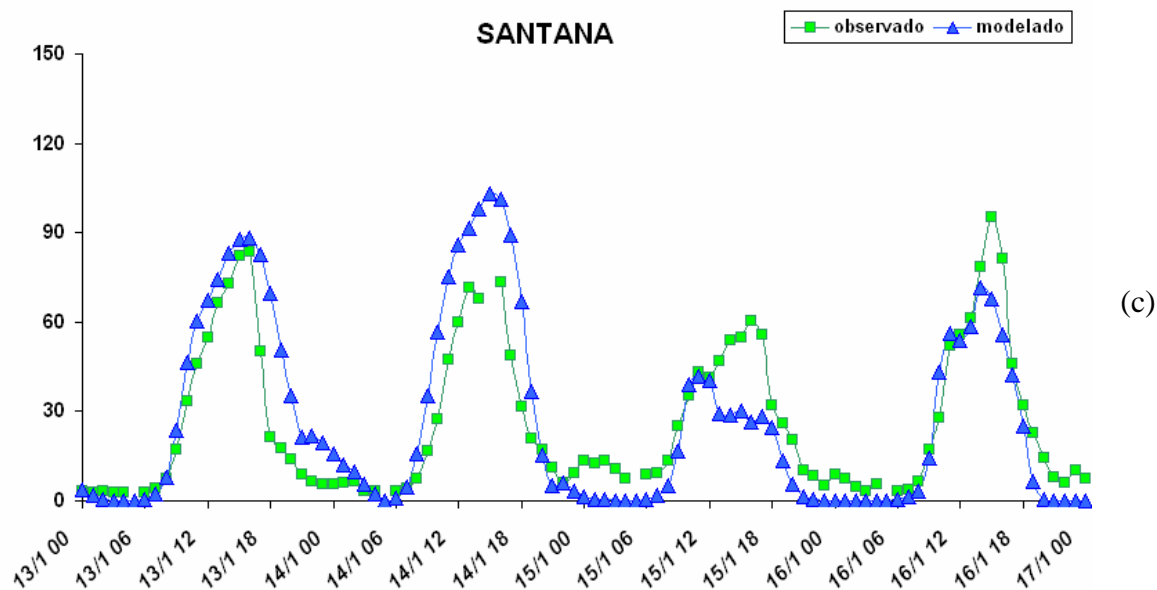


Figura 3.28: Conclusão

Os dias 13 e 14 (sexta-feira e sábado) foram bem modelados (Figura 3.28), o vento foi calmo no dia 13 (Figura 3.29).

No dia 14 foi de leste-sudeste às 03 HL e de sul às 15 HL, neste horário havia divergência de massa sobre a RMSP. Nos dias 15 e 16 o modelo subestimou as concentrações. No dia 15 às 18 UTC (15 HL) os ventos convergiam sobre o centro da cidade e a concentração de NO_2 estava relativamente baixa (Figura 3.25). O modelo subestimou ligeiramente a concentração de ozônio neste dia (Figura 3.28).

Durante a noite predominaram ventos calmos neste período e as concentrações modeladas foram inferiores às medidas, com exceção do dia 14. A concentração modelada no início do 14º dia (06 UTC ou 03 HL) não diminuiu tanto quanto a observada. Nota-se que neste período a concentração de NO estava relativamente baixa (Figura 3.26).

As concentrações modeladas pelo SPM-BRAMS diminuíram sobre a RMSP em comparação às medidas da CETESB do dia 15 para o dia 16, inclusive não representando os picos secundários noturnos observados (Figura 3.28). Os ventos calmos passaram para sudeste durante o dia (Figura 3.29).

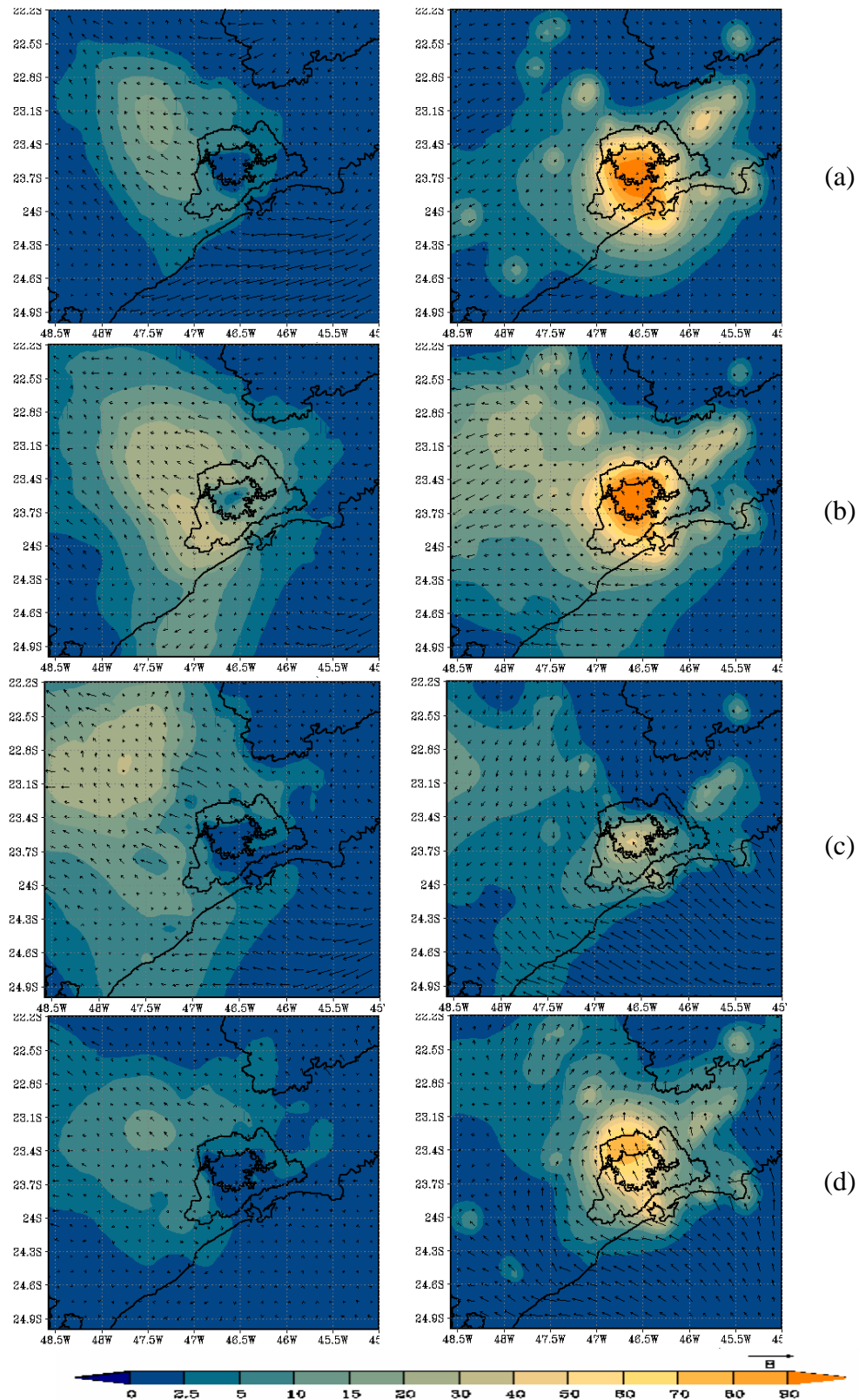


Figura 3.29: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 13 de janeiro de 2006 (a), 14 de janeiro de 2006 (b), 15 de janeiro de 2006 (c), e 16 de janeiro de 2006 (d).

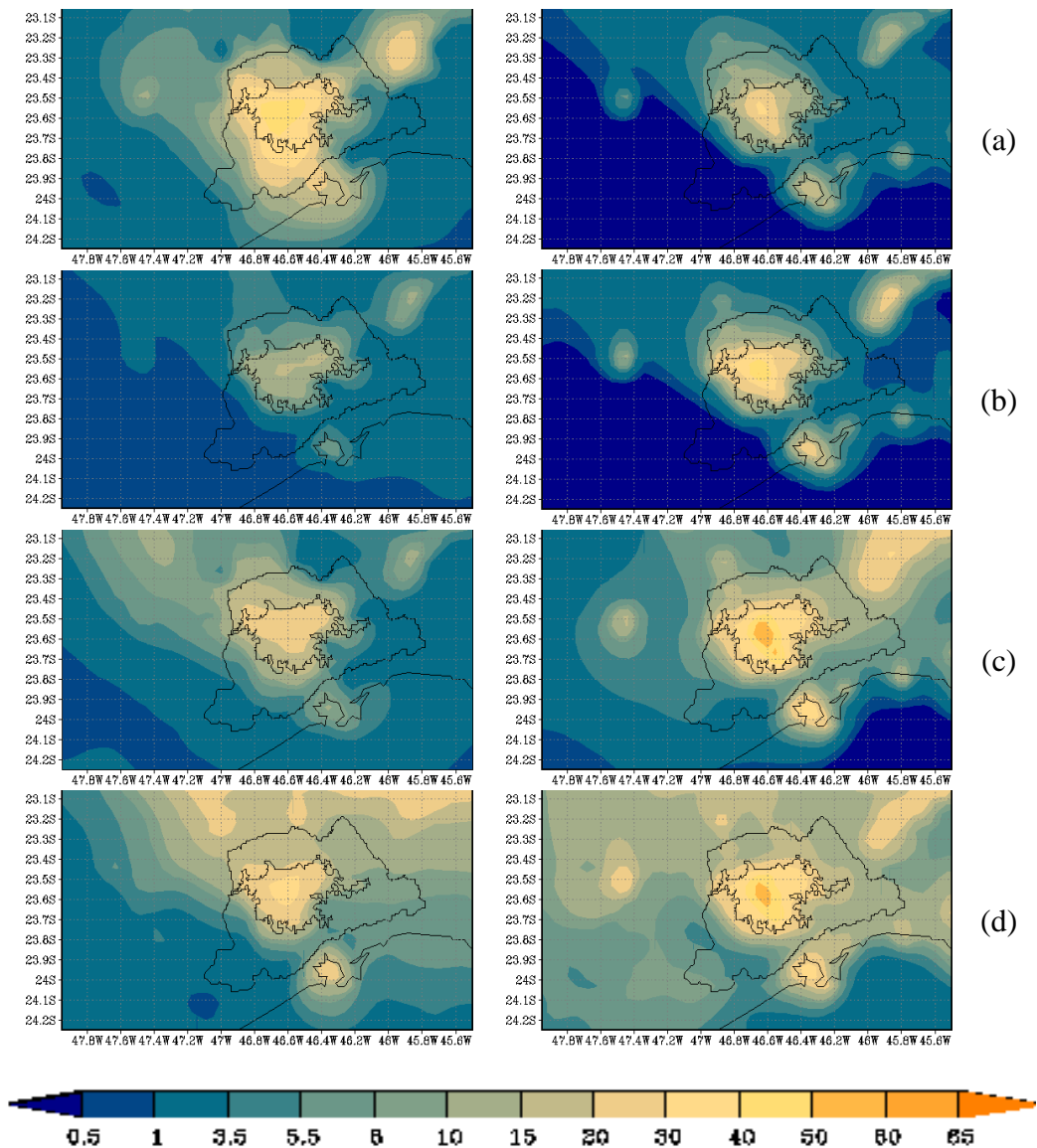


Figura 3.30: Concentração de NO_2 , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 17 (a), 18 (b), 19 (c) e 20 (d) de janeiro de 2006.

Nas tardes do período estudado a concentração de NO_2 foi menor no dia 17 e máxima no dia 20 (Figura 3.30). Os valores simulados de ozônio seguiram esta mesma tendência. Durante a noite o comportamento foi oposto, sendo maior no dia 17 e menor no dia 20.

Os radicais formados nas reações com os COVs, não somente convertem NO a NO_2 , mas também, consomem ozônio, quando em baixas quantidades de NO (equações 1.11 e 1.12).

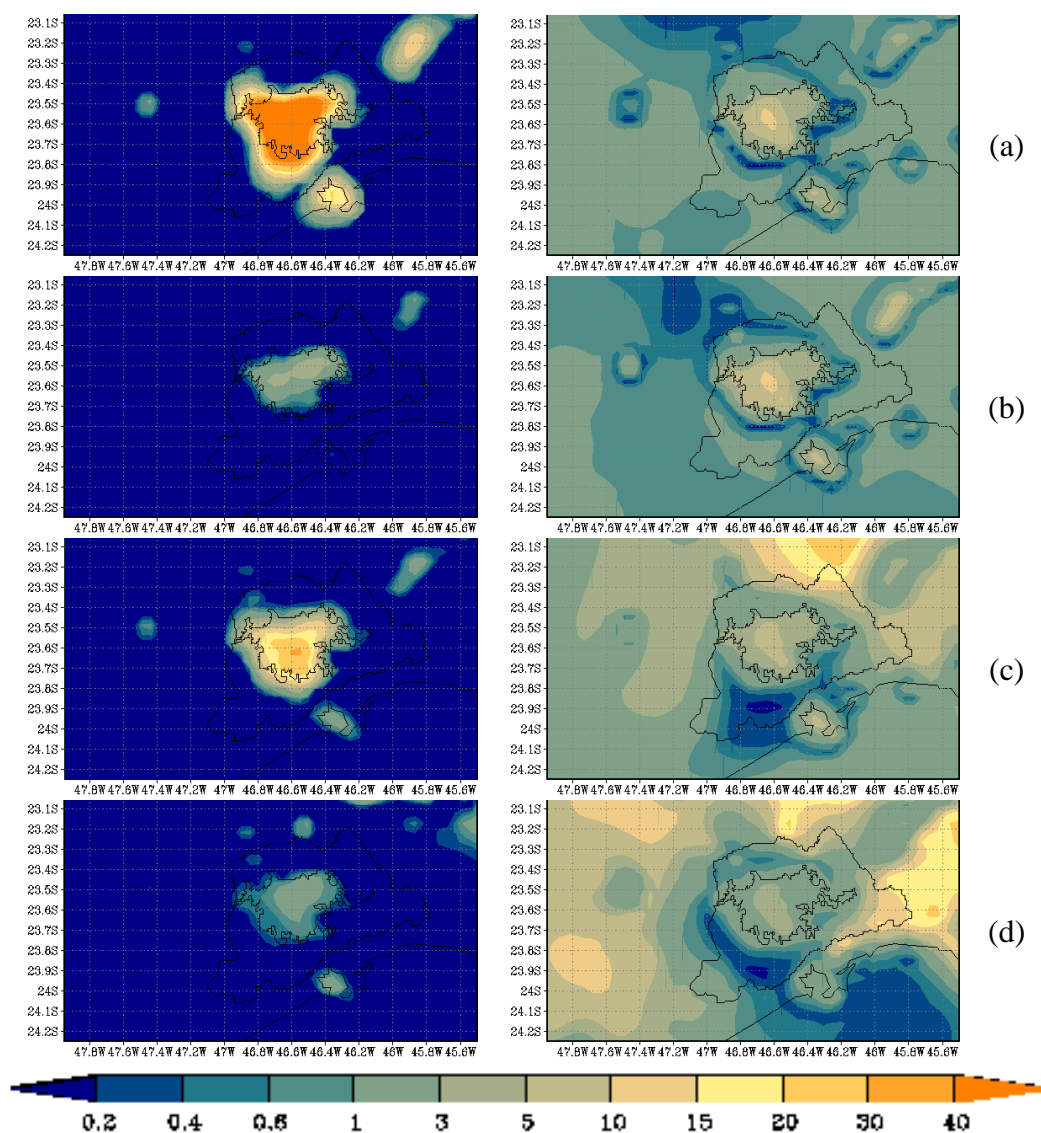


Figura 3.31: Concentração de NO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 17 (a), 18 (b), 19 (c) e 20 (d) de janeiro de 2006.

Nas tardes deste período a concentração de NO foi máxima sobre a RMSP nos dias 17 e 18 e relativamente mais baixa nas outras áreas. Nos dias 19 e 20 foram observados máximos fora da RMSP. No período noturno, os máximos foram observados basicamente sobre a área urbanizada (Figura 3.31).

Uma atmosfera com alta concentração de NO à noite proporciona grande redução na concentração do ozônio existente, gerado no dia anterior. No horário das 06 UTC a concentração foi menor dia 20, sendo observado um aumento na concentração de ozônio modelada neste horário.

Durante o dia os ventos intensos transportam as concentrações para longe das fontes de emissão, fazendo com que a produção fotoquímica ocorra fora da região urbana, e, assim, para que o ozônio não sofra tanta degradação à noite.

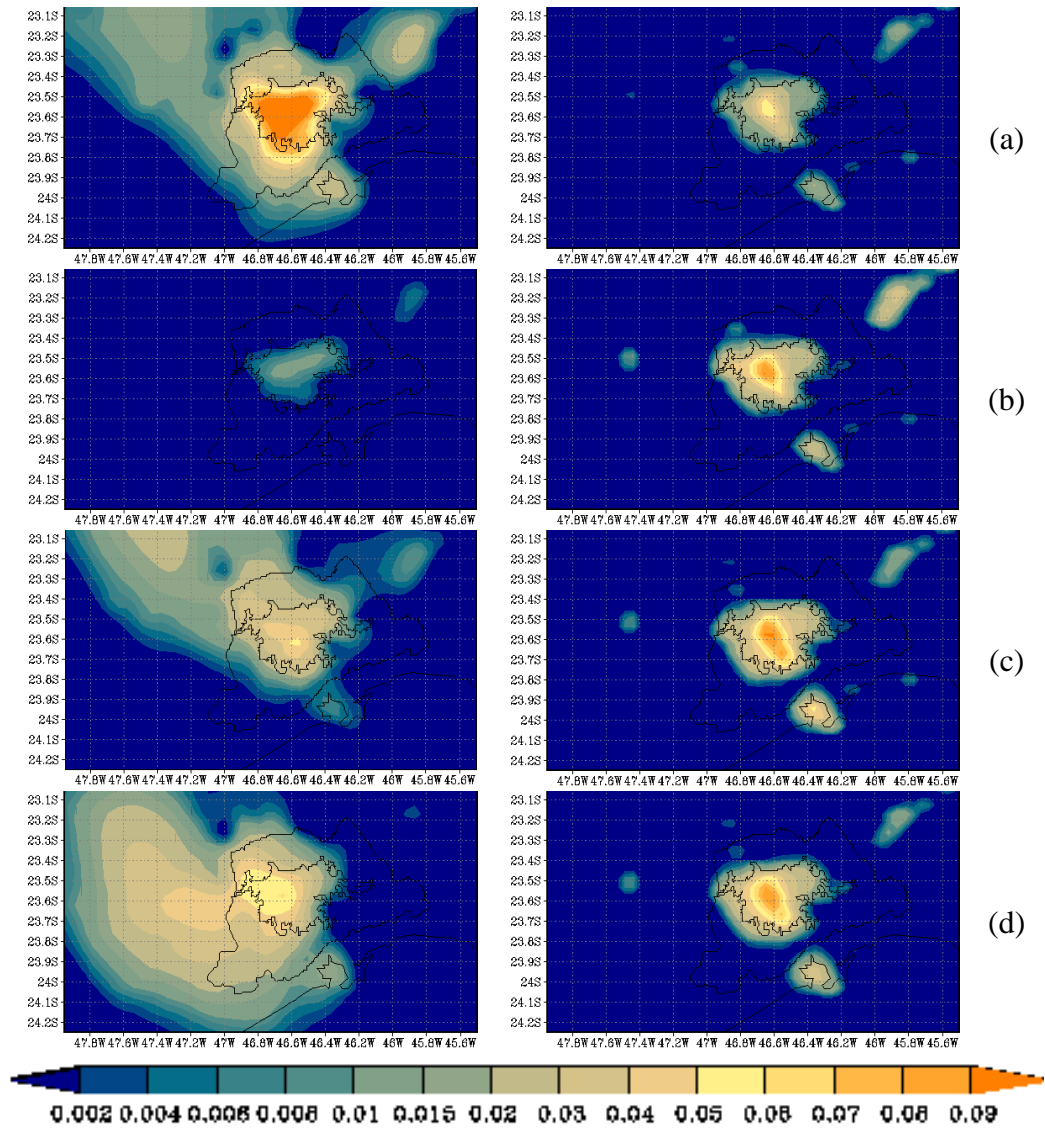


Figura 3.32: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 17 (a), 18 (b), 19 (c) e 20 (d) de janeiro de 2006.

Nas tardes do período de estudo a concentração de COVs foi menor dia 17 em relação aos demais dias sobre a RMSF (Figura 3.32). A concentração de ozônio foi baixa neste período. As maiores e menores concentrações de COVs foram observadas, respectivamente, nas madrugadas dos dias 17 e 18, ambas acompanhadas de baixa concentração de ozônio, conforme se observa na Figura 3.32.

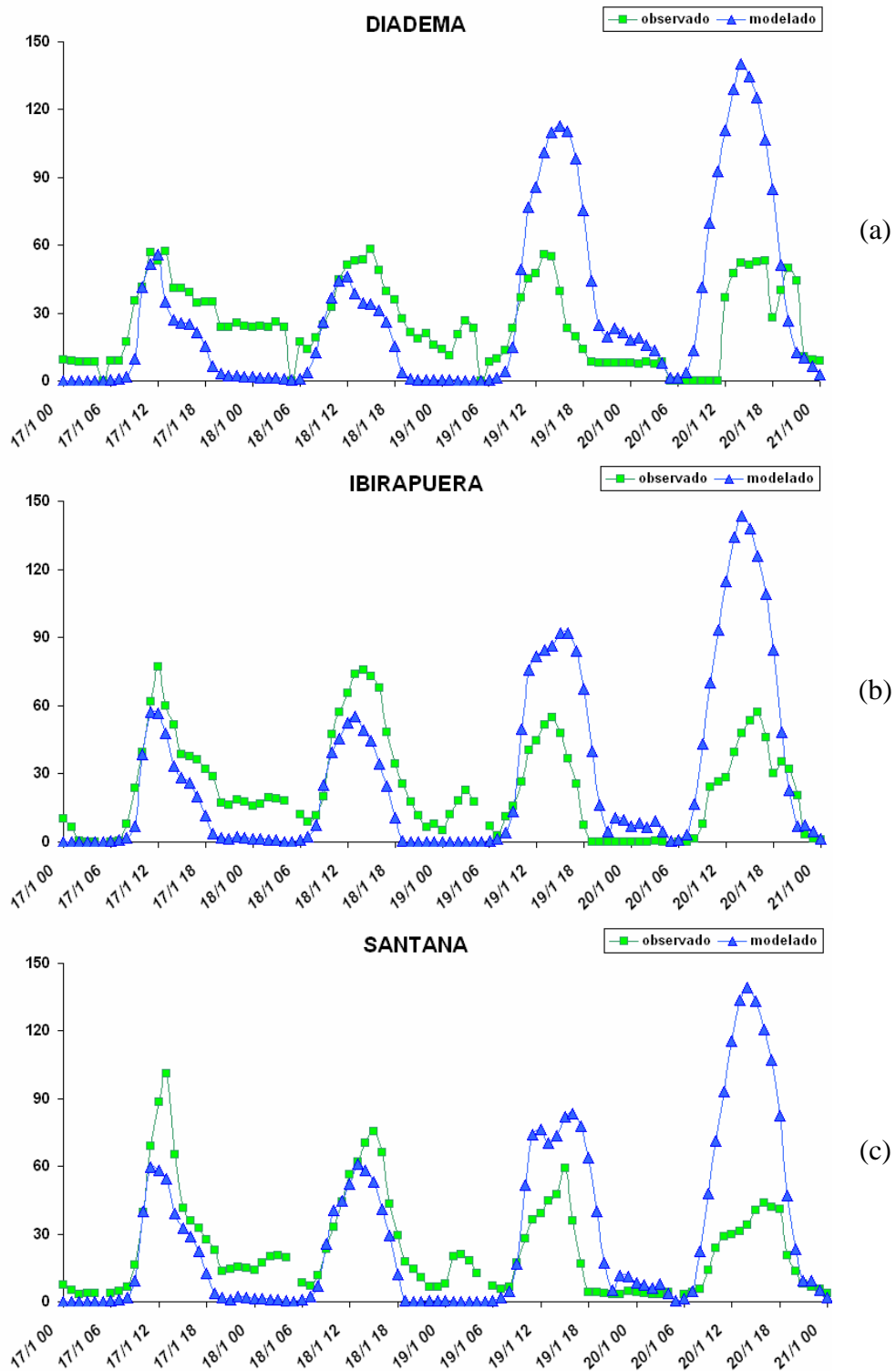


Figura 3.33: Séries temporais, de 17 a 21 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana.

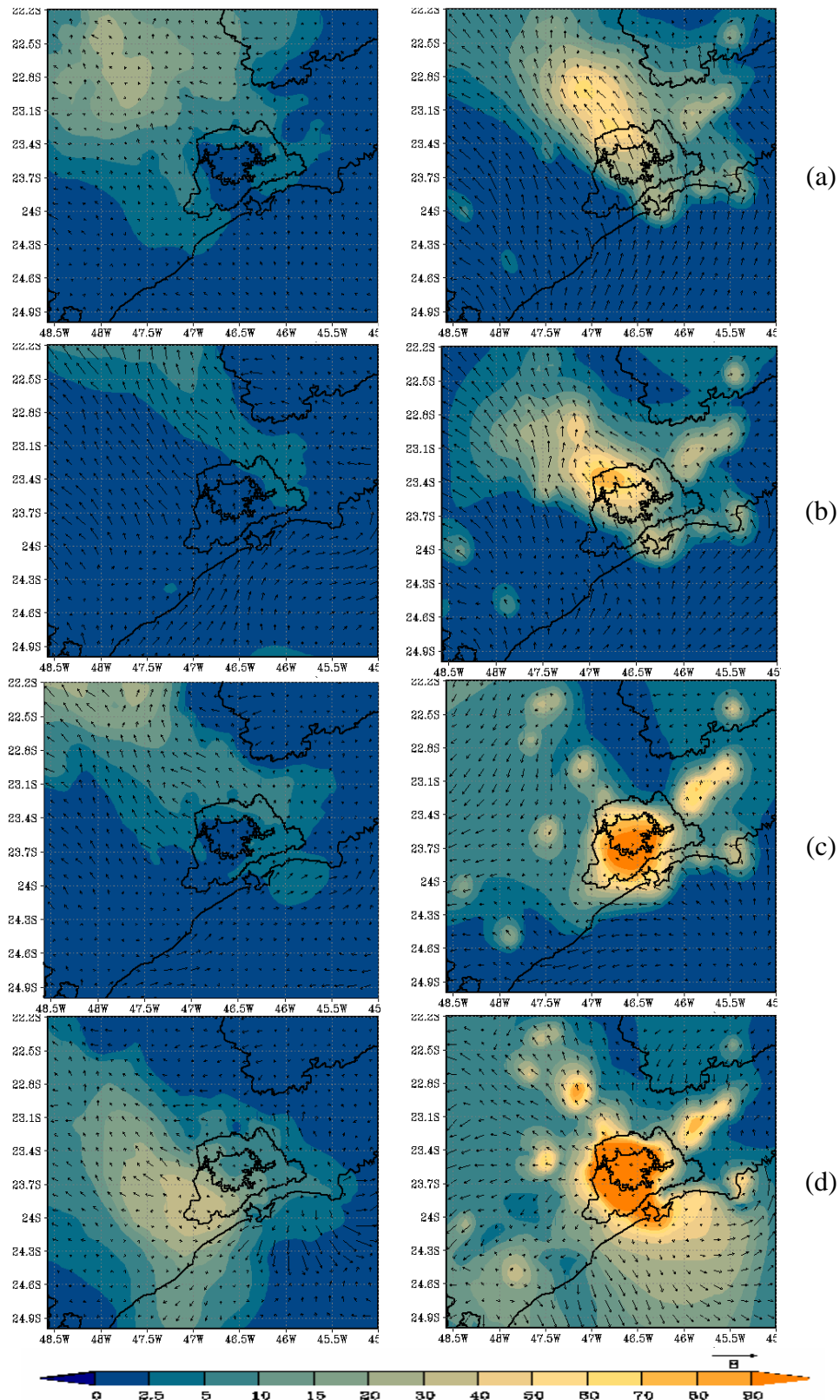


Figura 3.34: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 17 de janeiro de 2006 (a), 18 de janeiro de 2006 (b), 19 de janeiro de 2006 (c), e 20 de janeiro de 2006 (d).

Concentrações elevadas de precursores foram observadas por volta das 06 UTC do dia 17 de janeiro de 2006. Condições atmosféricas praticamente sem vento favoreceram a elevação nas concentrações de poluentes. Observou-se representação satisfatória das concentrações nas estações Ibirapuera e Santana, embora a ocorrência de um pico noturno na estação Diadema não tenha sido representada. O modelo apresenta concentrações mais baixas sobre a RMSP, com relação à CETESB, nos dias 17 e 18 (Figura 3.33). Os ventos calmos da noite do dia 17 passaram a ser de sudeste, durante o dia 18 (Figura 3.34).

Choveu nas tardes dos dias 19 e 20 de janeiro na cidade de São Paulo. Às 06 UTC do dia 19 o modelo representou concentrações de ozônio menores que as observadas na rede da CETESB, mostrando ventos calmos e alta concentração de NO. Durante a tarde deste dia, com vento predominando de sul, o modelo superestimou a concentração de ozônio sobre a RMSP (Figura 3.33). O modelo continuou superestimando as concentrações de ozônio sobre a cidade, durante o dia 20, quando se observou convergência em superfície e chuva em quantidade significativa sobre a cidade. Foram modelados ventos calmos e a maior concentração de NO estava localizada no entorno da RMSP.

Nas reações com os COVs há incremento de NO₂ e regeneração dos radicais OH num processo cíclico. Estas reações são lentas e sem importância para o NO₂ em condições ambientais normais. Mas, em atmosferas muito poluídas aumentam a concentração de ozônio (equações 1.4, 1.6 e 1.8).

Há estudos (QIN, et al., 2004) mostrando que devido à diminuição do tráfego de veículos pesados nos finais de semana, há uma diminuição nas concentrações de NO_x e, conseqüentemente, a relação COV/NO_x aumenta. Neste caso, corrente abaixo das fontes de emissão pode haver alta concentração de O₃, controlado pelas emissões de COVs dos veículos leves que não diminuem significativamente neste período.

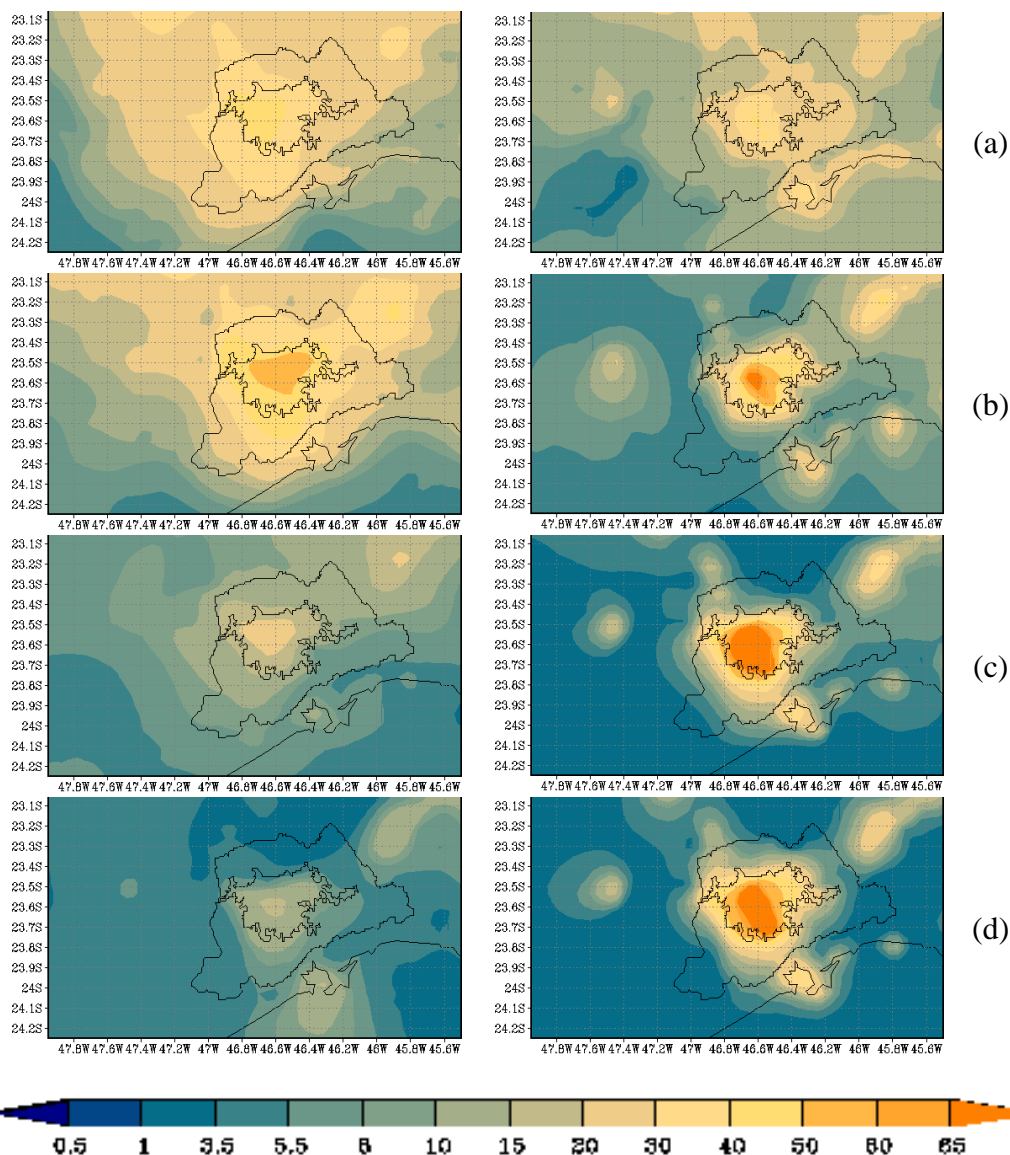


Figura 3.35: Concentração de NO_2 , em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 21 (a), 22 (b), 23 (c) e 24 (d) de janeiro de 2006.

A Figura 3.35 apresenta as concentrações de NO_2 obtidas durante o período entre 21 e 24 de janeiro. Nas tardes deste período a concentração de NO_2 foi alta no dia 23 e no dia 24 sobre a RMSF (Figuras 3.35c e d). A concentração de ozônio também foi alta. Nas madrugadas as concentrações de NO_2 não foram tão significativas e as de ozônio também estavam bem baixas.

Os dias 21 e 22 (sábado e domingo) foram quentes e secos.

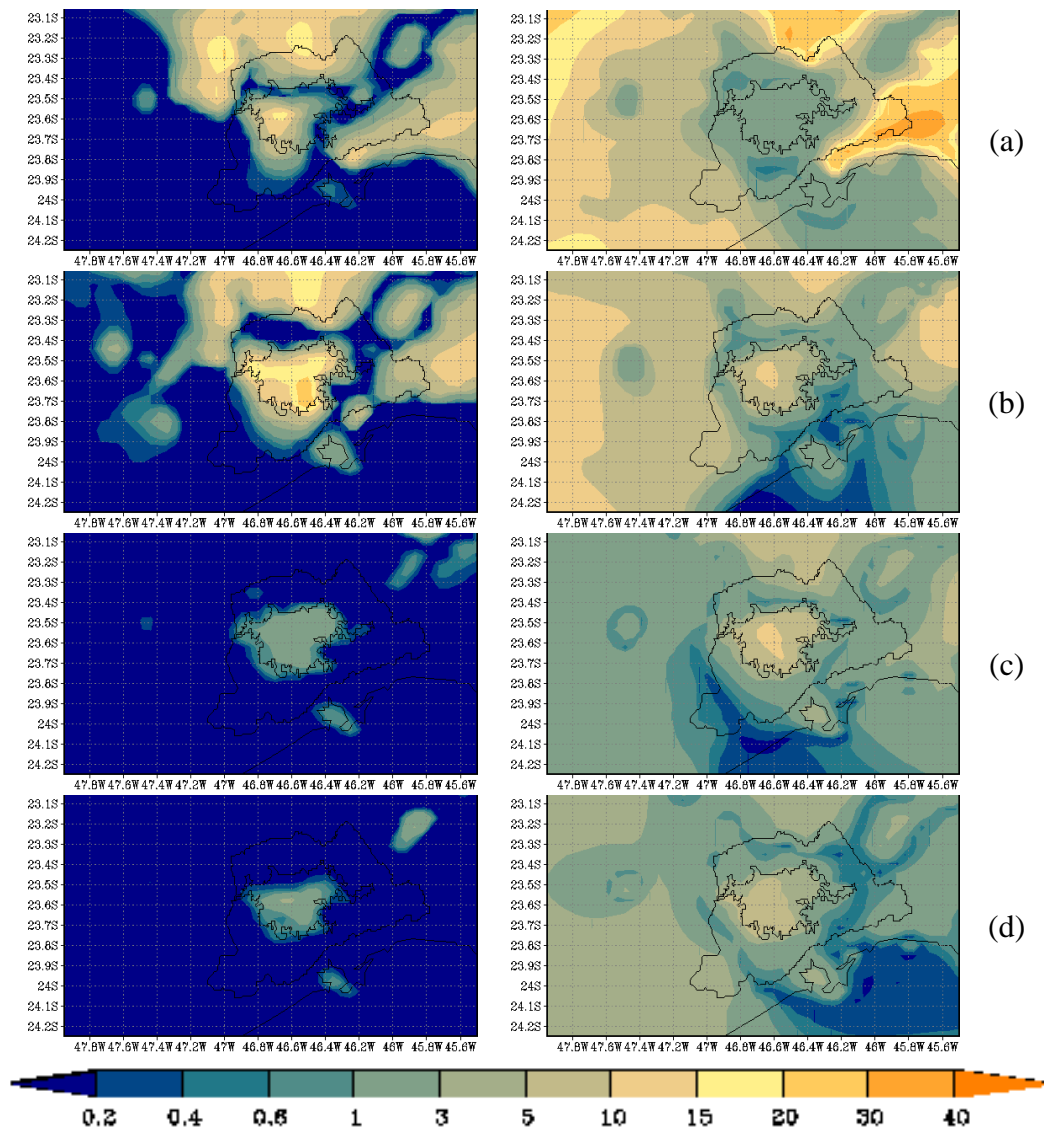


Figura 3.36: Concentração de NO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 21 (a), 22 (b), 23 (c) e 24 (d) de janeiro de 2006.

Nos dois primeiros dias deste período a concentração de NO continuou alta nas vizinhanças da RMSP. Na tarde do dia 21 a concentração foi baixa sobre a cidade. A concentração de ozônio foi alta neste período. Nas madrugadas dos dias 23 e 24 a concentração de NO estava baixa sobre a RMSP (Figura 3.36). A de ozônio um pouco superior àquelas dos dias 21 e 22.

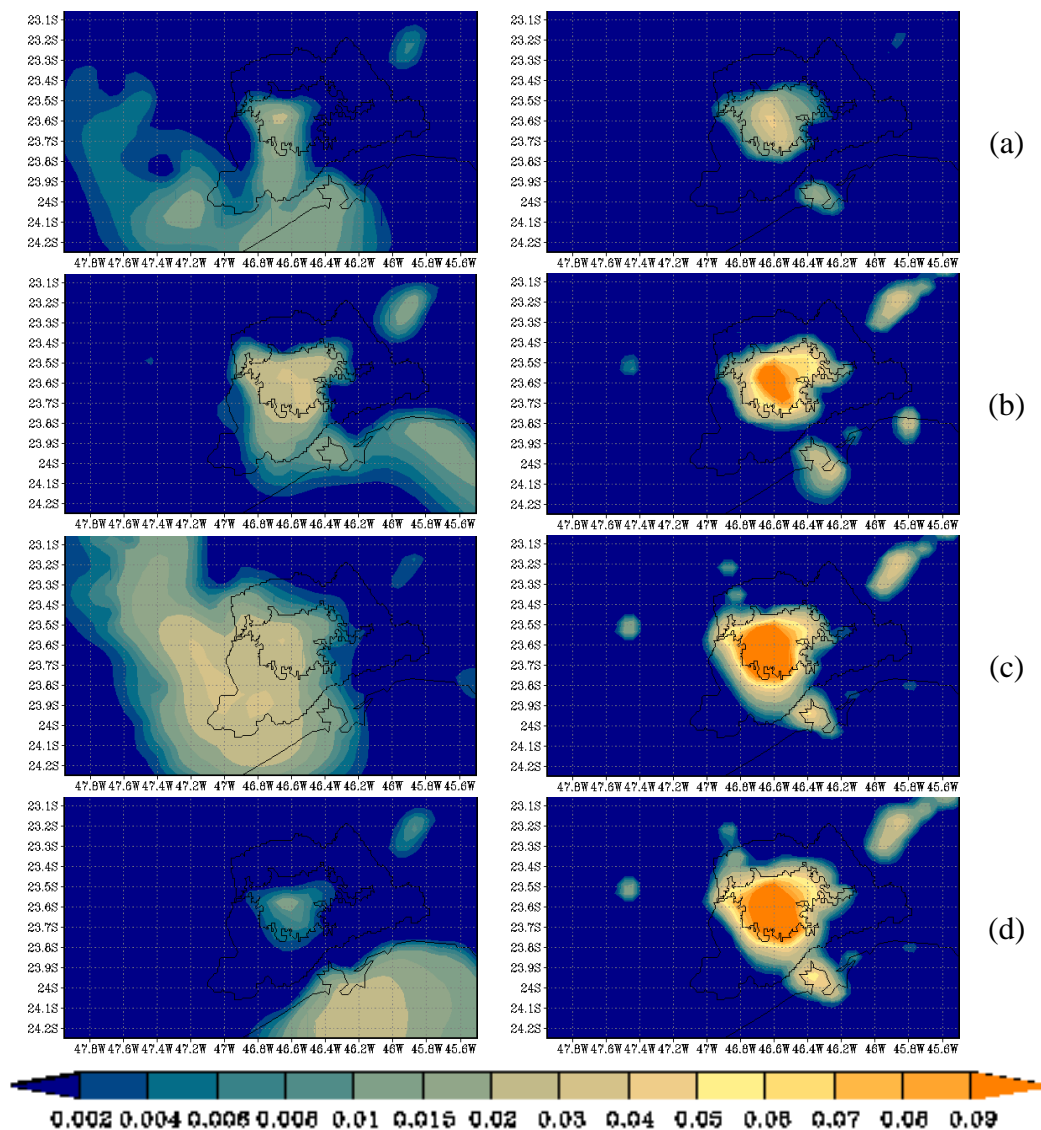


Figura 3.37: Concentração de COVs, em ppmv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 21 (a), 22 (b), 23 (c) e 24 (d) de janeiro de 2006.

A concentração de COVs começou baixa tanto de madrugada quanto à tarde, no período modelado de 21 a 24 de janeiro de 2006. Esta tendência continuou no horário das 06 UTC, mas, no horário das 18 UTC as concentrações aumentaram significativamente (Figura 3.37). Neste período estudado, não se verificaram altas concentrações de COVs em comparação às de NO_x .

Um fator que dificulta o controle do ozônio é a grande quantidade de diferentes COVs que são constantemente emitidos para a atmosfera, cada um reagindo em diferentes taxas e com diferentes mecanismos, que podem diferir significativamente nos seus efeitos sobre a formação do ozônio, segundo Martins (2007).

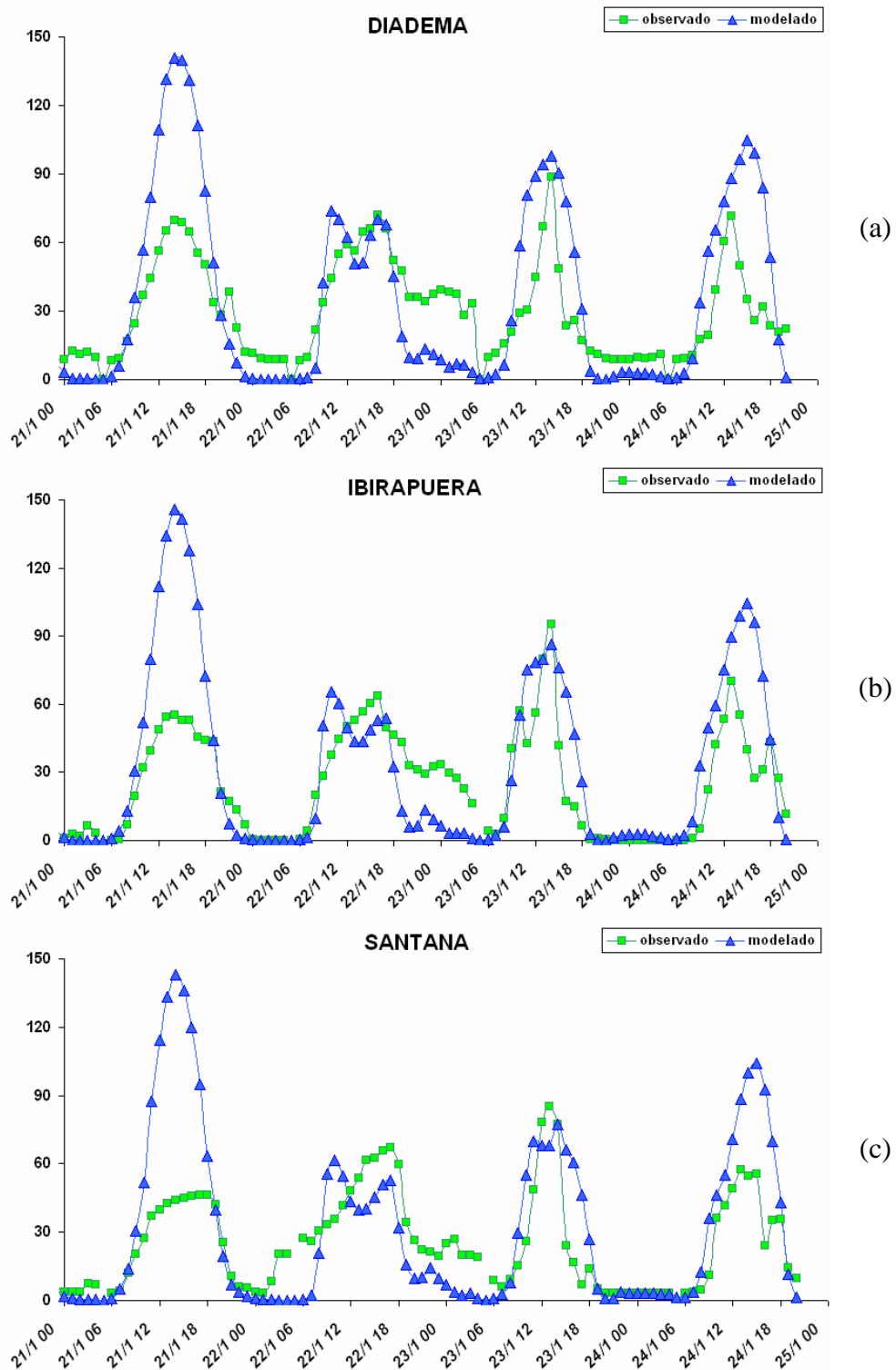


Figura 3.38: Série temporal, de 21 a 24 de janeiro de 2006, da concentração de ozônio, em ppbv, nas estações: a) Diadema b) Ibirapuera e c) Santana.

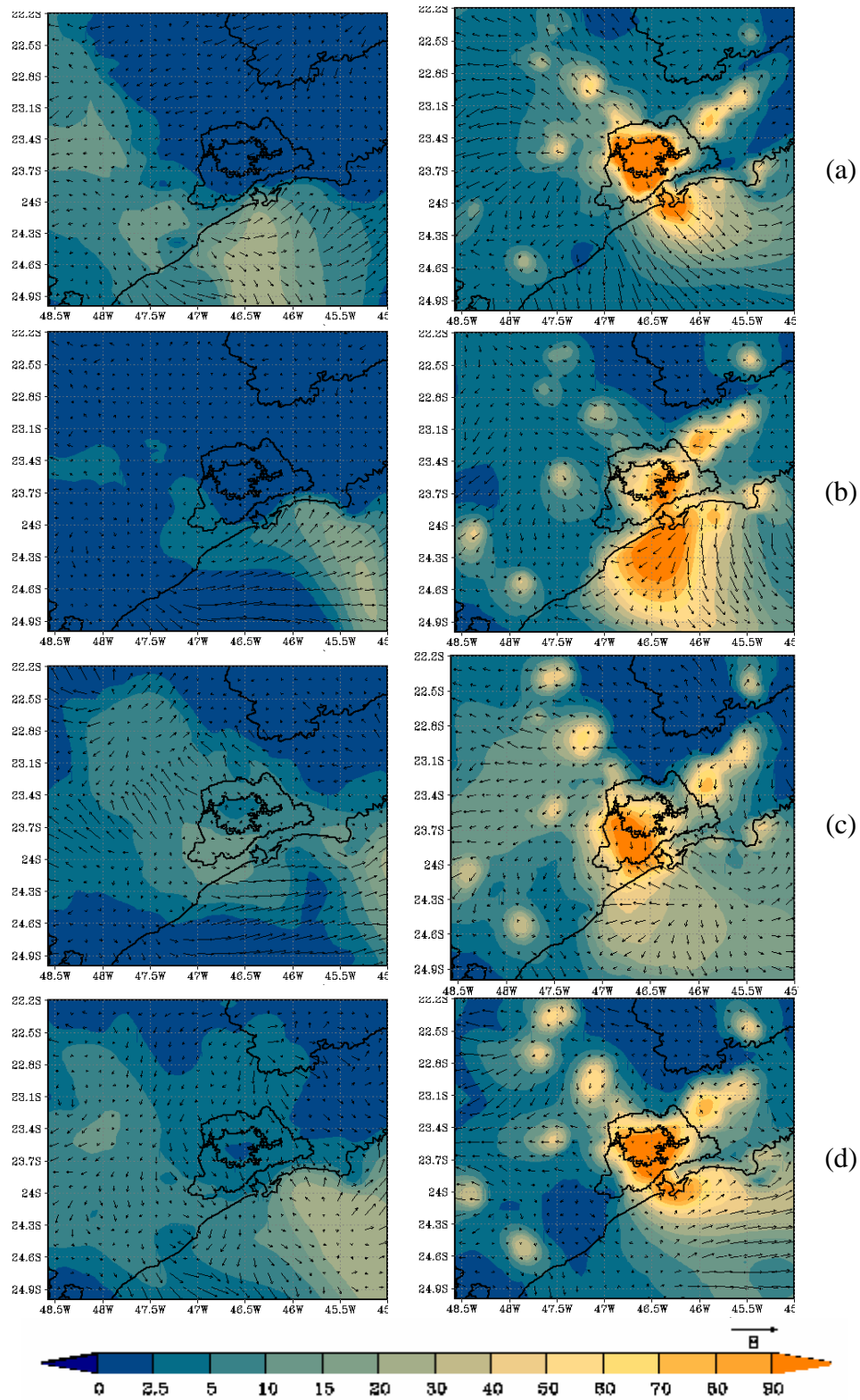


Figura 3.39: Concentração de ozônio, em ppbv, modelada às 06 UTC, esquerda, e 18 UTC, direita, para os dias 21 de janeiro de 2006 (a), 22 de janeiro de 2006 (b), 23 de janeiro de 2006 (c) e 24 de janeiro de 2006 (d).

Este último período modelado de janeiro começou com fracos ventos de leste e divergência de massa baixa. A concentração de ozônio nas madrugadas foi baixa. Os ventos calmos modelados na madrugada do dia 22 formaram convergência à tarde, sobre a RMSP.

O dia 23 começou seco, com vento calmo e certa divergência. À tarde os ventos vinham de nordeste-norte. A modelagem que subestimou as concentrações nas madrugadas dos dias 22 e 23, à tarde já as igualava às concentrações da CETESB. Às 18 UTC as concentrações dos precursores estavam elevadas sobre a cidade, ao contrário das concentrações de ozônio.

O último dia modelado começou com vento de norte bem fraco sobre a RMSP, às 06 UTC, havia convergência no litoral e a concentração de ozônio foi subestimada pelo modelo. À tarde a ventilação era baixa e as concentrações dos precursores estavam elevadas sobre a RMSP. A concentração de ozônio se tornou bem significativa.

3.3. Análise da ocorrência de picos secundários noturnos.

Os máximos na concentração de ozônio na RMSP são geralmente observados no período da tarde, entre 15 e 17 horas (18 e 20 UTC) na presença de radiação solar, posteriores aos máximos nas concentrações de NO_x e dos COVs (com uma pequena defasagem). Confinado na camada noturna, o NO consome o O_3 disponível, ocasionando uma drástica redução deste último durante a madrugada. Na camada limite residual, e mesmo acima desta, permanece significativa quantidade do ozônio que foi produzido durante o dia. Neste caso, é possível que haja transporte dos níveis mais altos para a superfície, ocasionando concentrações relativamente elevadas durante a madrugada, os chamados picos secundários noturnos.

O ozônio transportado horizontalmente para outras regiões, através da mudança na direção dos ventos, pode retornar a região em níveis adjacentes à superfície e contribuir também para a existência dos picos noturnos.

Alguns casos de ocorrência desses picos secundários serão analisados nesta seção.

Para isso, foram utilizadas:

- Imagens do satélite GOES-8 no canal infravermelho e as reanálises do NOAA/NCEP para a análise do campo sinótico do período;
- Análises do modelo global do CPTEC/INPE, que alimentaram o SPM-BRAMS e foram usadas para entender a circulação de grande escala que estava impulsionando as circulações locais;

- Simulações do SPM-BRAMS, as quais forneceram os campos de vento e as concentrações de ozônio utilizadas para identificar a possível causa para os picos noturnos;
- Medidas de concentração de ozônio em superfície, fornecidas pela CETESB, que foram comparadas com as simulações do SPM-BRAMS.

Foram selecionados quatro episódios para a análise: 03 de agosto de 1999, 26 de setembro de 2004, 02 de outubro de 2005 e 03 de outubro de 2005. Este último pico secundário noturno foi registrado pela CETESB, mas não foi modelado pelo SPM-BRAMS. Após a identificação desses casos analisou-se a situação sinótica em cada um dos eventos.

O BRAMS foi iniciado com campos meteorológicos obtidos das análises do modelo global do CPTEC/INPE disponíveis em intervalos de doze horas, exceto para o dia 03 de agosto de 1999, que estavam disponíveis em intervalos de seis horas.

Nos horários de ocorrência dos picos secundários sobre a RMSP (46,5° W e 23,5° S) dominava a alta pressão em níveis médios (500 hPa) que se aprofundava até níveis inferiores (850 hPa), deixando a coluna atmosférica com o movimento de subsidência associado.

A Figura 3.40 apresenta a altura geopotencial para 03 de agosto de 1999 e para 26 de setembro de 2004, às 03 HL (06 UTC), onde é possível identificar essa situação.

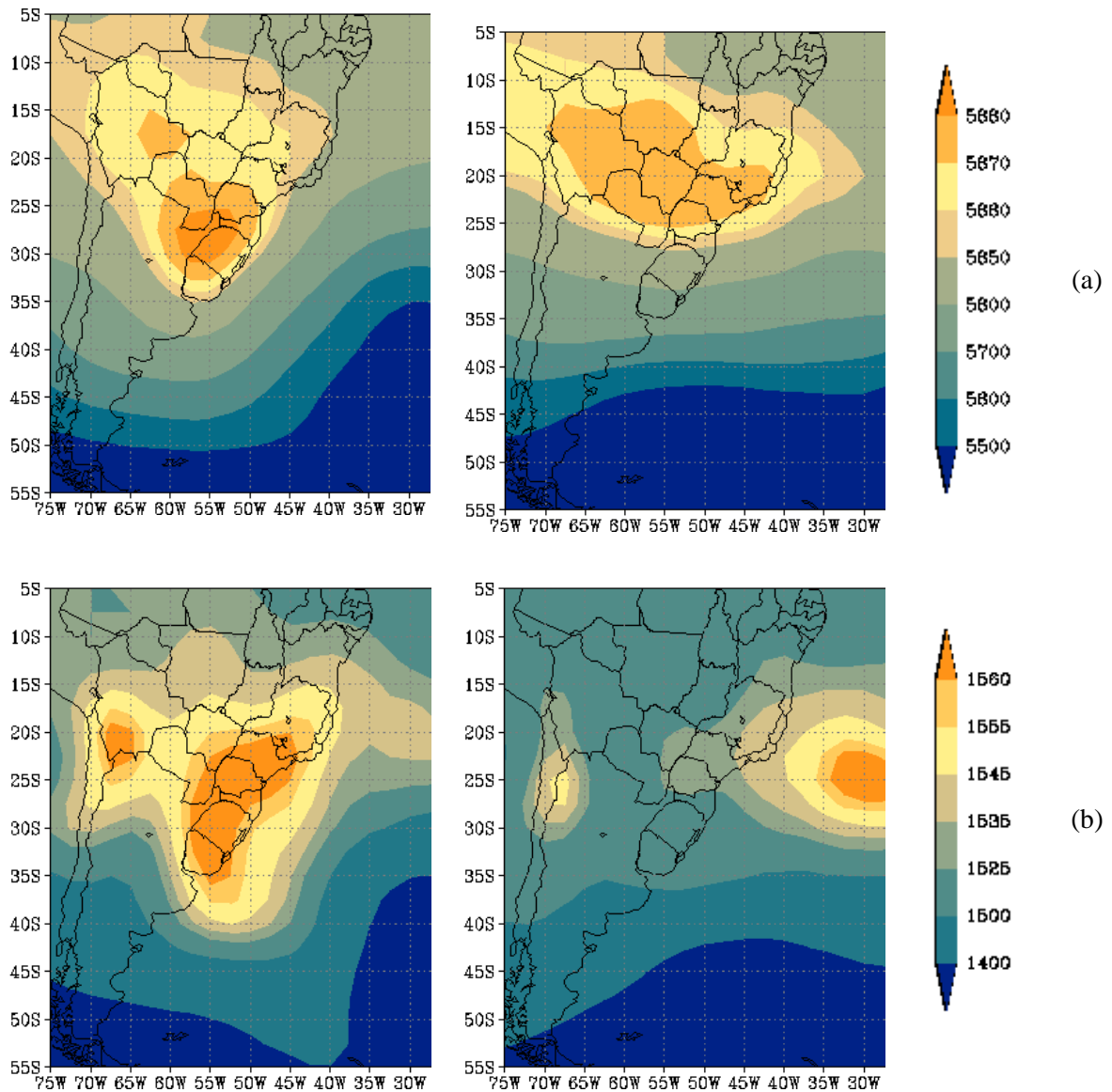


Figura 3.40: Altura geopotencial (em m) às 06 UTC (03 HL), em: 500 hPa (a) e 850 hPa (b) para 03 de agosto de 1999 (esquerda) e 26 de setembro de 2004 (direita). Fonte: reanálise do NOAA/NCEP.

Figura 3.40 altura geopotencial para 03 de agosto de 1999 e para 26 de setembro de 2004, às 03 HL (06 UTC), com um resumo da situação sinótica sobre a RMSF abaixo:

Isóbara	03 de agosto de 1999	26 de setembro de 2004
500 hPa	5860 m a 5870 m	5870 m a 5880 m
850 hPa	Maior que 1560 m	1525 m a 1535 m

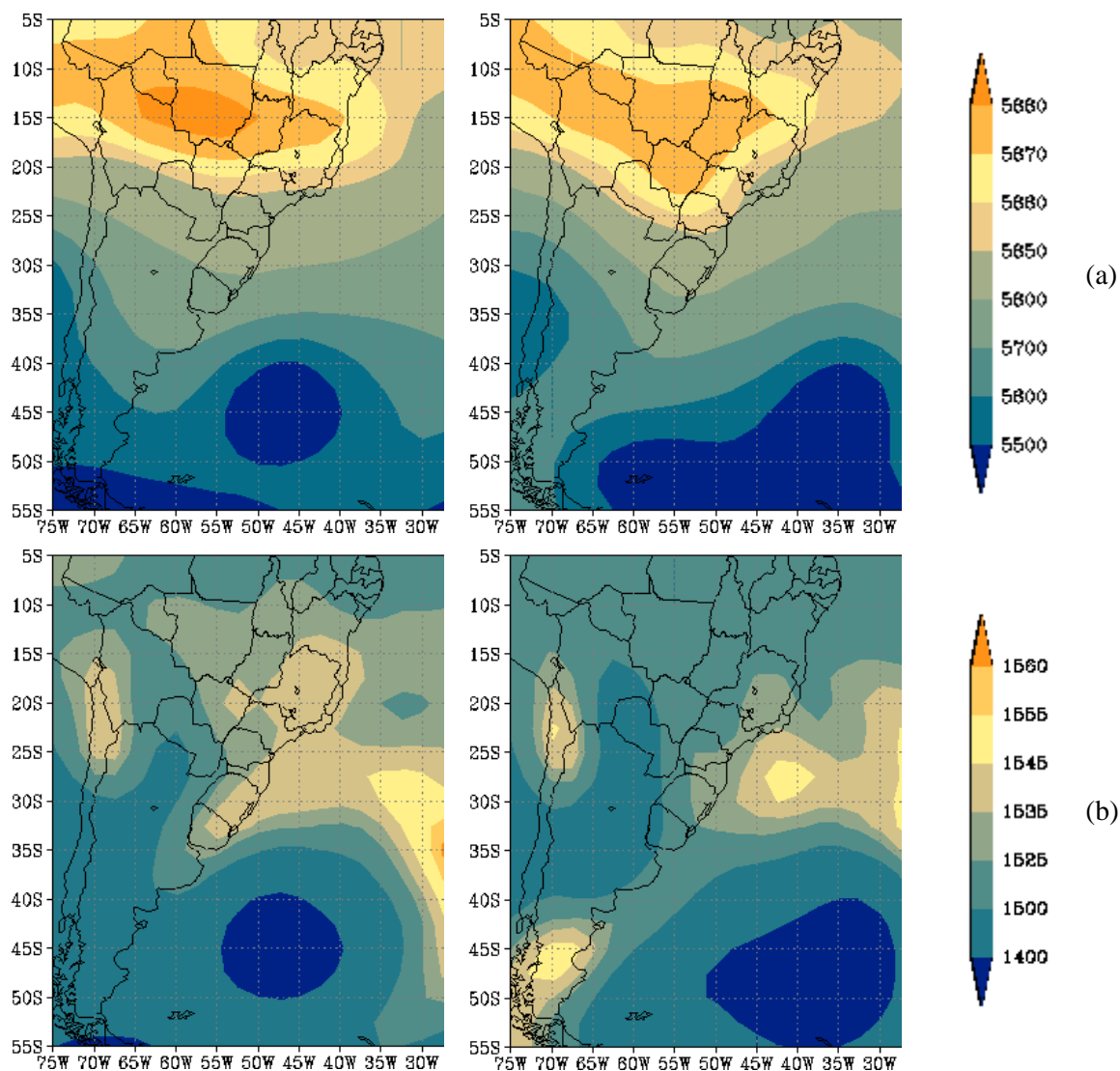


Figura 3.41: Altura geopotencial (em m) às 06 UTC (03 HL), em: 500 hPa (a) e 850 hPa (b) para 02 de outubro de 2005 (esquerda) e 03 de outubro de 2005 (direita). Fonte: reanálise do NOAA/NCEP.

A Figura 3.41 mostra a altura geopotencial para 02 de outubro de 2005 e para 03 de outubro de 2005, às 03 HL (06 UTC). Entre os picos secundários ocorridos nessas datas, somente o primeiro foi representado pelo modelo, embora o de 03 de outubro tenha apresentado concentrações de ozônio mais significativas em todas as estações de observação da RMSP. Nos horários de ocorrência destes picos secundários sobre a RMSP também dominava o regime de alta pressão em níveis médios, que se aprofundava até níveis inferiores, promovendo movimento de subsidência na coluna atmosférica. Um resumo da situação sinótica entre os dias 02 e 03 é apresentado abaixo:

Isóbara	02 de outubro de 2005	03 de outubro de 2005
500 hPa	5800 m a 5850 m	5850 m a 5860 m
850 hPa	1535 m a 1545 m	1525 m a 1535 m

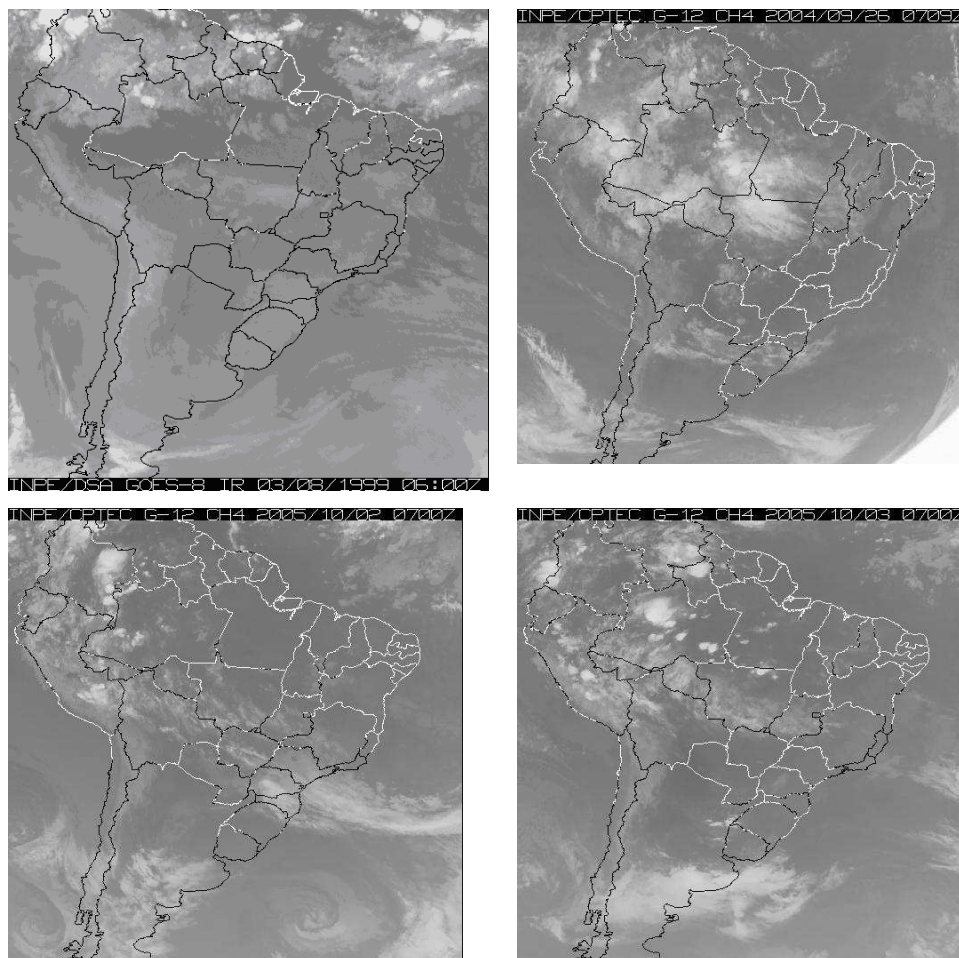


Figura 3.42: Imagem de satélite no horário das 06 UTC do dia 03 de agosto de 1999 (acima esquerda), das 07 UTC dos dias 26 de setembro de 2004 (acima direita), 02 de outubro de 2005 (abaixo esquerda) e 03 de outubro de 2005 (abaixo direita), fonte INPE/DSA.

As imagens de satélite (Figura 3.42) confirmam que nos períodos dos picos noturnos não se observa qualquer sistema meteorológico (Frente Fria ou ZCAS) capaz de provocar movimento ascendente significativo sobre a RMSP. A nebulosidade do dia 02 de outubro de 2005 estava associada à divergência na borda do Anticiclone em níveis médios. Em baixos níveis a Frente Fria já estava sobre o oceano.

3.3.1. Pico noturno do dia 03 de agosto de 1999.

O primeiro pico noturno estudado ocorreu em 03 de agosto de 1999, e já havia sido mencionado no capítulo “Avaliação dos módulos Fotoquímicos”. Este pico secundário noturno ocorreu por volta das 06 UTC (03 HL).

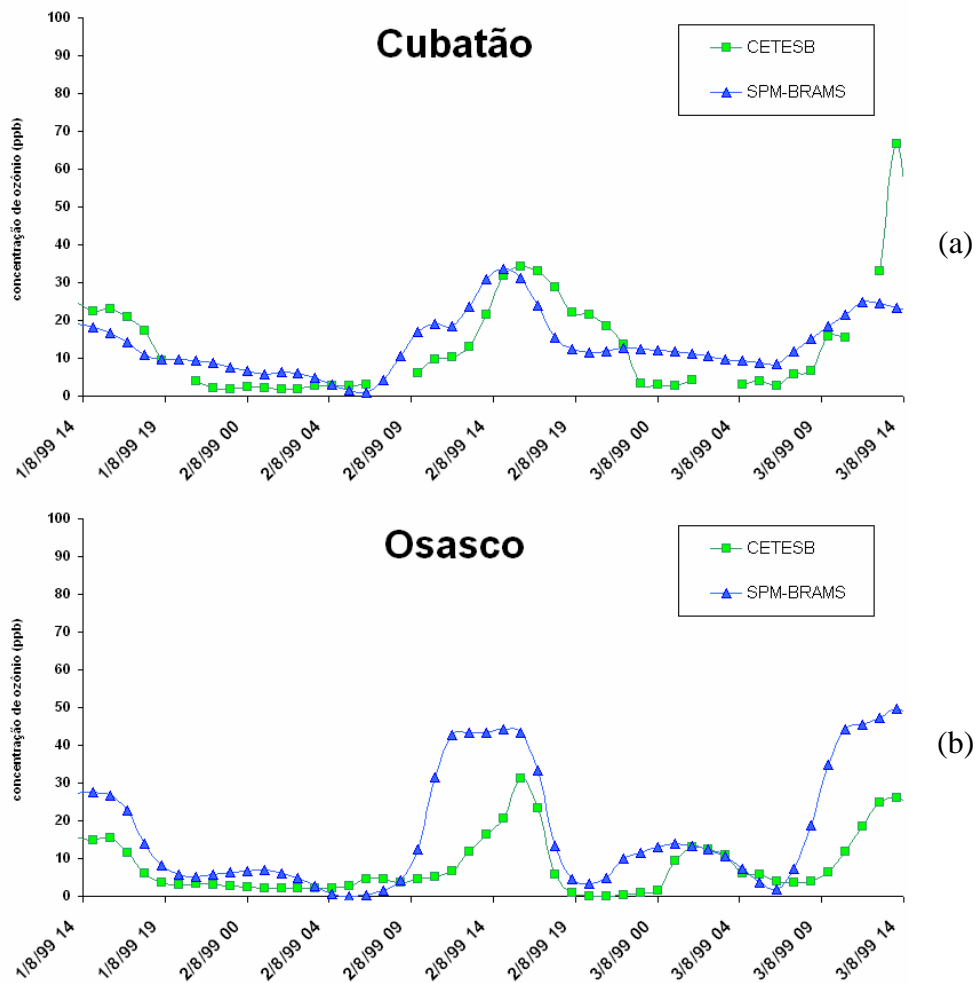


Figura 3.43: Comparação da evolução das concentrações de O_3 (ppbv) em superfície para o período das 14 HL do dia 01 de agosto de 1999 às 14 HL do dia 03 de agosto de 1999 para Cubatão (a) e Osasco (b).

As concentrações de ozônio durante a noite de 03 de agosto de 1999 foram bem simuladas pelo modelo em Cubatão, na Baixada Santista, e em Osasco, na RMSP (Figura 3.43). Entretanto, na região de Cubatão não foi observado o pico noturno ocorrido nas outras localidades no dia 03 de agosto, fato este relativamente bem representado pelo modelo.

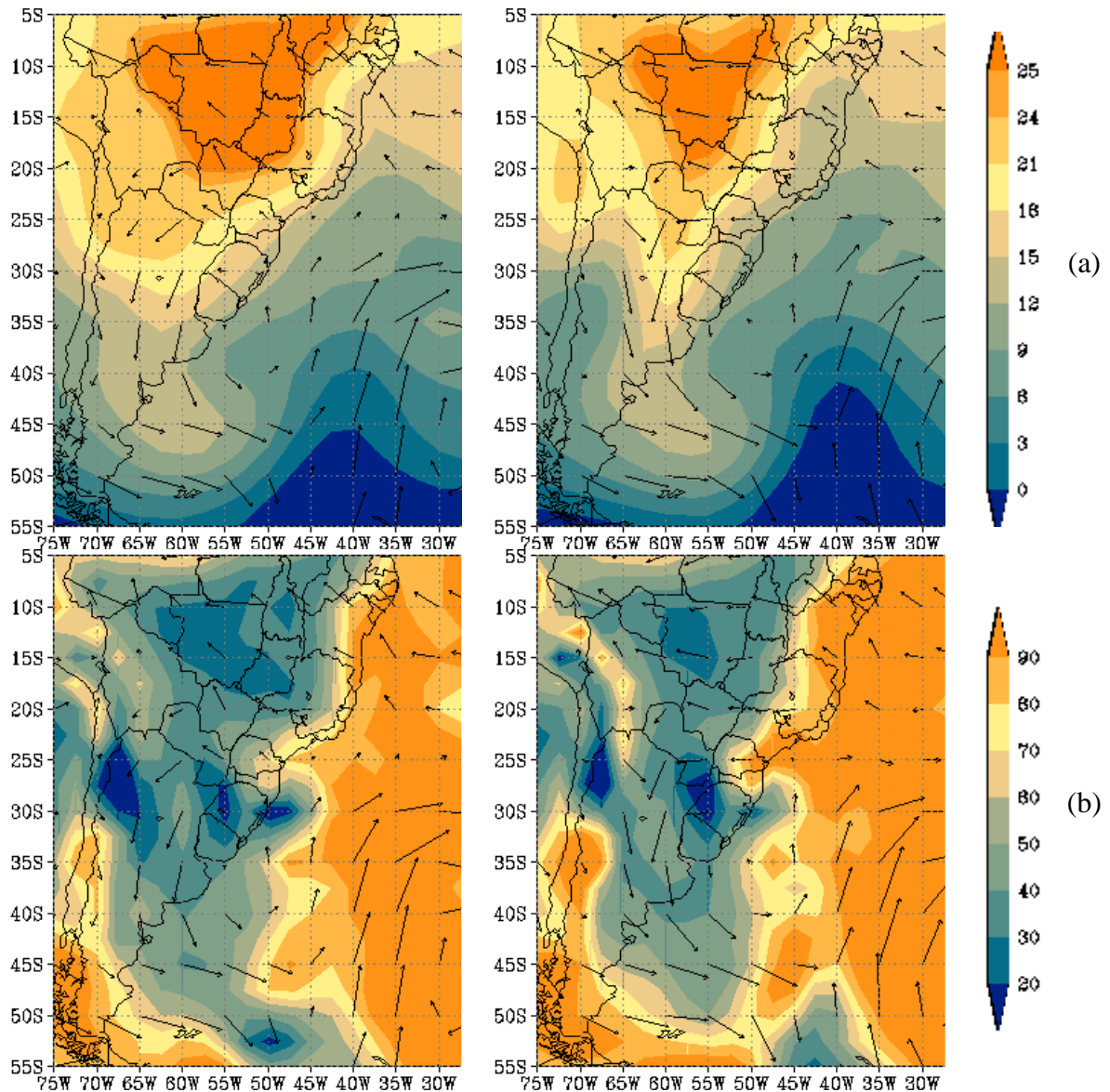


Figura 3.44: Campos do vento e temperatura em $^{\circ}\text{C}$ (a) e de umidade relativa em porcentagem (b), em 925 hPa, às 21 HL de 02 de agosto de 1999 (00 UTC de 03 de agosto de 1999) - esquerda e 03 HL (06 UTC) de 03 de agosto de 1999 - direita, extraídos das análises do CPTEC.

A análise dos campos meteorológicos das 21 HL (00 UTC) mostra que o escoamento de sul se bifurca. Um ramo se une à circulação anticiclônica sobre o continente (provocando vento de sudeste sobre a RMSP) e o outro à circulação ciclônica do cavado baroclínico sobre o oceano. A Figura 3.44 mostra esta circulação para o horário das 21 HL (00 UTC) e das 03 HL (06 UTC) em 925 hPa. Neste espaço de tempo nota-se o resfriamento e o aumento da umidade relativa sobre a RMSP (aproximadamente $46,5^{\circ}\text{W} - 23,5^{\circ}\text{S}$).

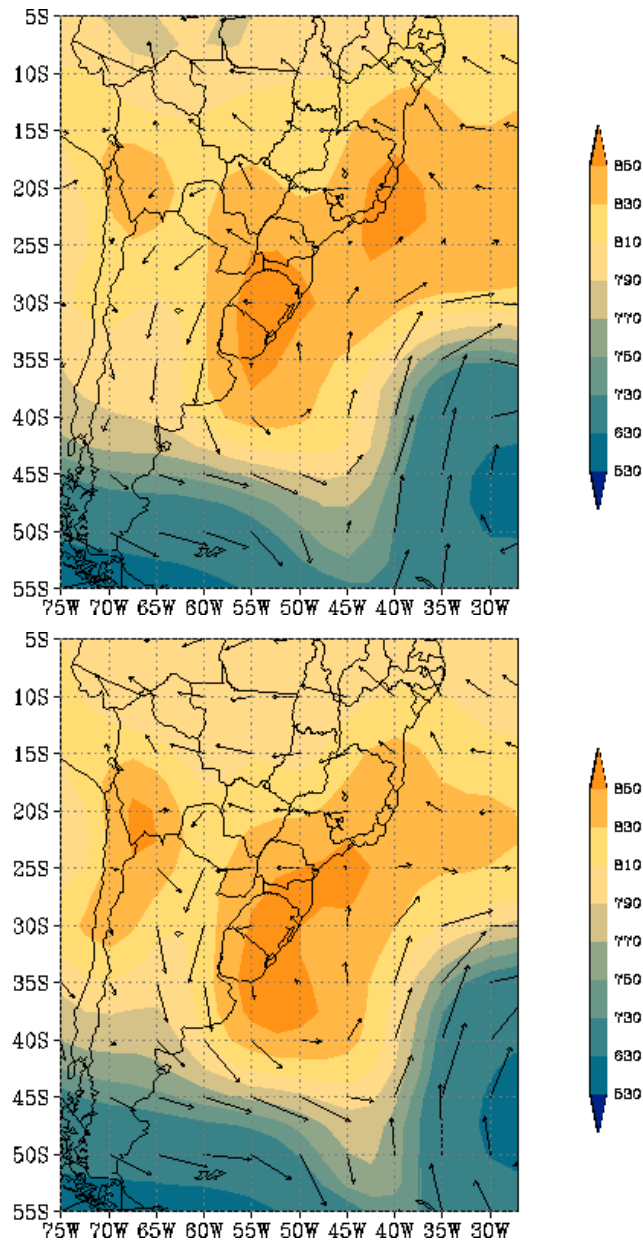


Figura 3.45: Campos de altura geopotencial, em mgp, em 925 hPa, às 21 HL de 02 de agosto de 1999 (00 UTC de 03 de agosto de 1999), acima, e 03 HL (06 UTC) de 03 de agosto de 1999, abaixo.

Das 21 HL do dia 02 às 03 HL do dia 03 o cavado está se amplificando e se desloca para leste. A alta se intensifica sobre o continente. O gradiente de pressão entre a RMSP e o oceano adjacente estava mais elevado às 03 HL, promovendo o aumento na velocidade dos ventos (Figura 3.45).

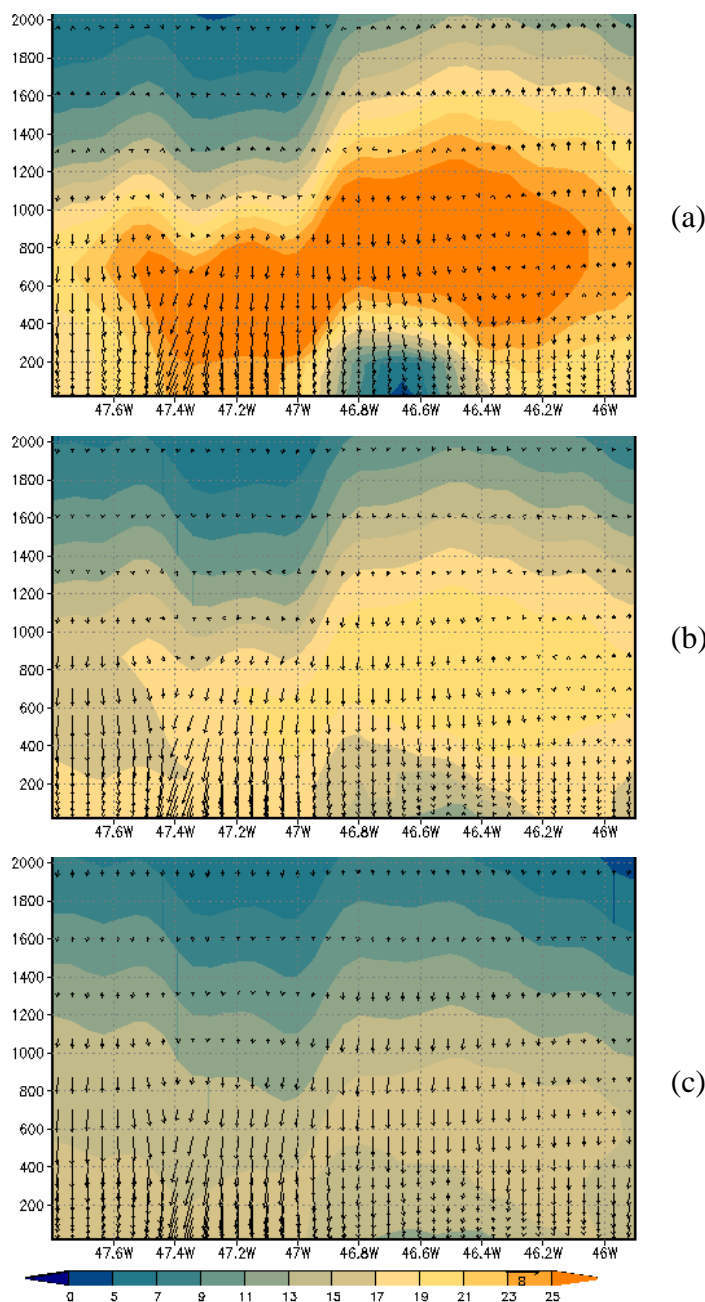


Figura 3.46: Perfil vertical da concentração de ozônio (ppbv) e do vetor $(u, w*10)$, $m s^{-1}$, modelado pelo SPM-BRAMS, às 00 UTC, 03 UTC e às 06 UTC de 03 de agosto de 1999, na latitude $23,53^{\circ} S$.

Na Figura 3.46, que apresenta o perfil da concentração de ozônio e o vetor $u; w*10$, identifica-se o movimento descendente de ar de níveis mais altos da atmosfera para superfície. Nota-se que sobre a RMSP ($46,9^{\circ} W$ e $46,3^{\circ} W$) às 21 HL (00 UTC) havia bastante ozônio acumulado nas camadas superiores, principalmente entre 600 e 1200 m de altitude, e que próximo à superfície as concentrações estavam bem baixas. No oeste da cidade havia maior concentração da superfície até cerca de 800 m e a leste a concentração era maior acima dos 600 m. Às 03 HL (06 UTC) a concentração já estava menor e mais homogênea, entre $48^{\circ} W$ e $45,5^{\circ} W$.

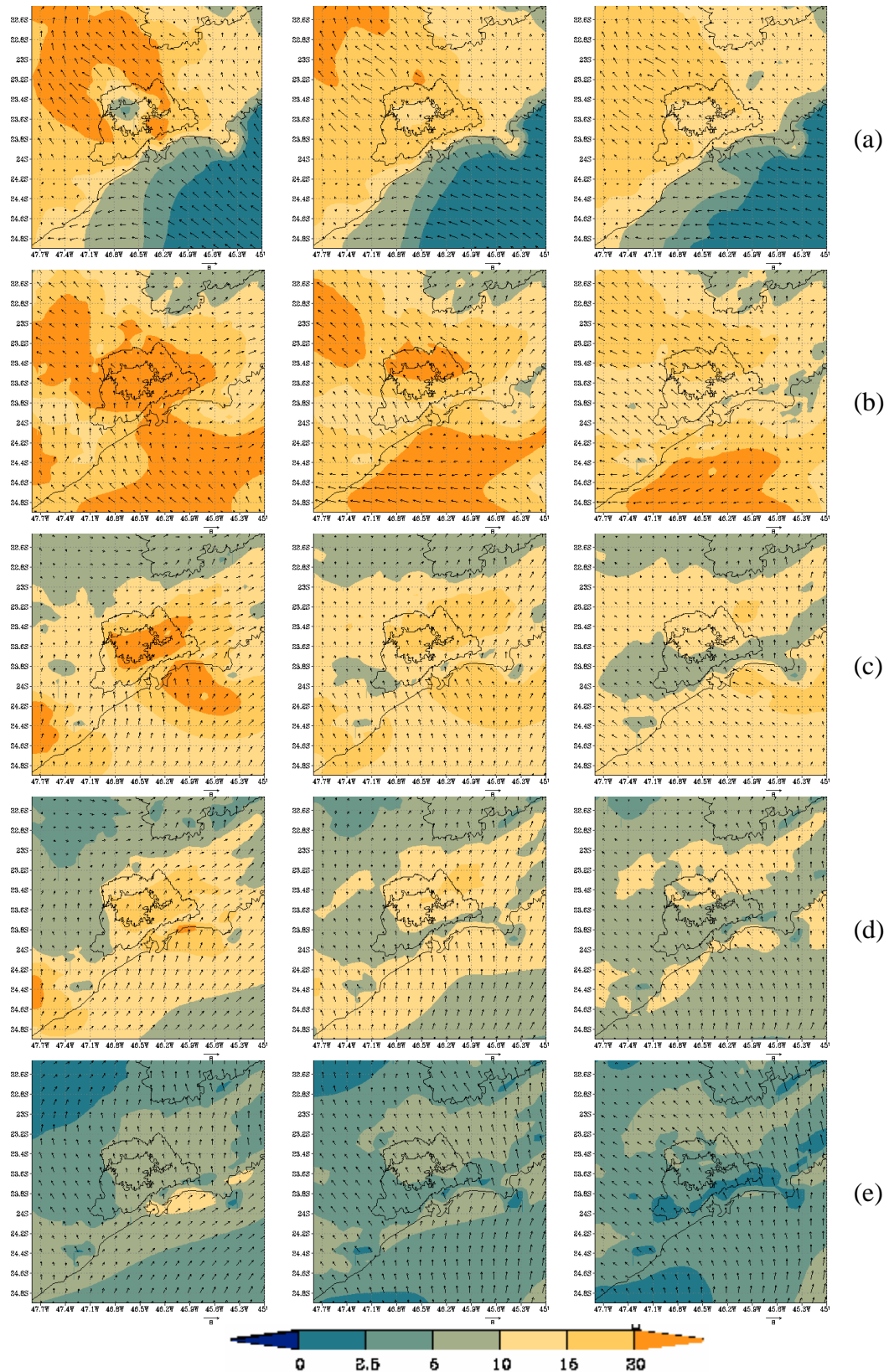


Figura 3.47: Concentração de O_3 (ppbv) e vento às 21 HL (00 UTC) de 02 de agosto de 1999, coluna esquerda, às 00 HL (03 UTC), coluna do meio, e 03 HL (06 UTC) de 03 de agosto de 1999, coluna direita, nos níveis verticais do domínio modelado: a) 14 m, b) 868 m, c) 1315 m, d) 1608 m, e) 2362 m.

A Figura 3.47 mostra que próximo à superfície (em 14 m de altitude) a maior intensidade na concentração de ozônio estava a noroeste da RMSP nos três horários, impulsionada pelo regime de Sudeste. Verifica-se que baixas concentrações de ozônio sobre a cidade foram mais significativas às 21 HL, havendo um aumento a partir das 00 HL. No nível acima, as maiores concentrações estavam mais distribuídas no domínio modelado, principalmente no horário das 21 HL quando foram observados máximos sobre a RMSP, a noroeste desta e sobre o oceano. Às 03 HL houve uma redução significativa nas concentrações sobre o continente, mantendo-se os máximos anteriormente observados sobre o oceano. Acima do nível de 1315 m a maior concentração nesta área estava na borda do continente, em uma faixa sudoeste/nordeste e foi gradativamente diminuindo ao longo da noite sobre toda a RMSP. Nestes níveis a velocidade do vento horizontal estava maior e passou de sudoeste para de sudeste acompanhando o movimento anticiclônico próximo à superfície, pelo afastamento do cavado, trazendo ar oceânico também para os níveis superiores. Das Figuras 3.46 e 3.47, fica claro o aumento das concentrações sobre a RMSP, com ozônio sendo trazido de níveis mais altos para a superfície durante o período noturno.

3.3.2. Pico noturno do dia 26 de setembro de 2004.

As concentrações de ozônio durante o episódio do pico noturno ocorrido em 26 de setembro de 2004 (Figura 3.48) foram simuladas apenas razoavelmente pelo modelo nas estações Moóca e Diadema, pois, embora houvesse aumento das concentrações no período noturno, as mesmas foram subestimadas pelo modelo. Enquanto que os valores observados no período noturno estiveram em torno de 30 ppbv na estação Moóca e cerca de 20 ppbv em Diadema, as concentrações simuladas não ultrapassaram os 10 ppbv. De maneira oposta, conforme pode ser visto na Figura 3.48, os máximos ocorridos durante o dia nestas estações foram um pouco superestimados, estando os valores máximos simulados em torno de 60 ppbv, enquanto que nas observações os valores máximos foram de 45 ppbv na estação da Moóca e em torno de 30 ppbv na estação de Diadema.

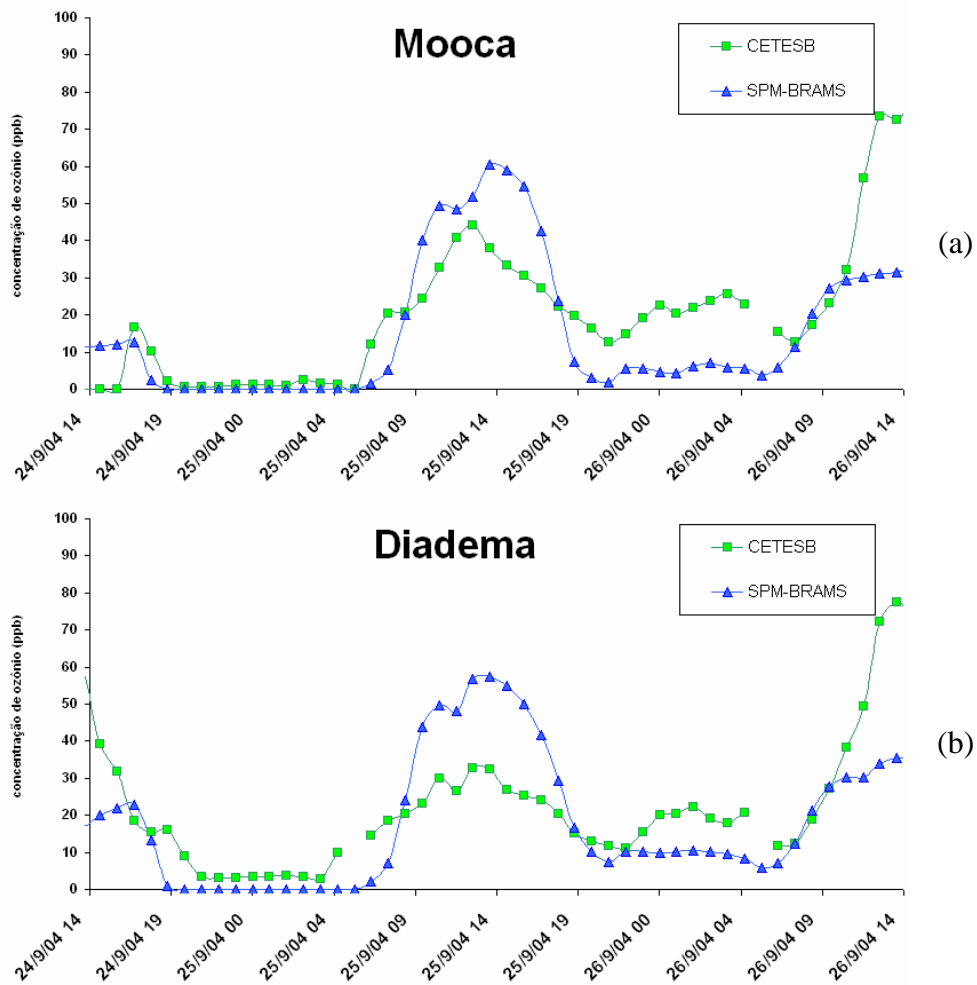


Figura 3.48: Comparação da evolução das concentrações de O_3 (ppbv) em superfície para o período das 14 HL do dia 24 de setembro de 2004 às 14 HL do dia 26 de setembro de 2004 Moóca e Diadema.

As Figuras 3.49 e 3.50 apresentam os campos de vento, temperatura, umidade relativa e geopotencial para o nível de 925 hPa entre às 21 HL do dia 25 e 03 HL do dia 26 de setembro de 2004, ocasião em que foram observados os picos noturnos em algumas estações da CETESB.

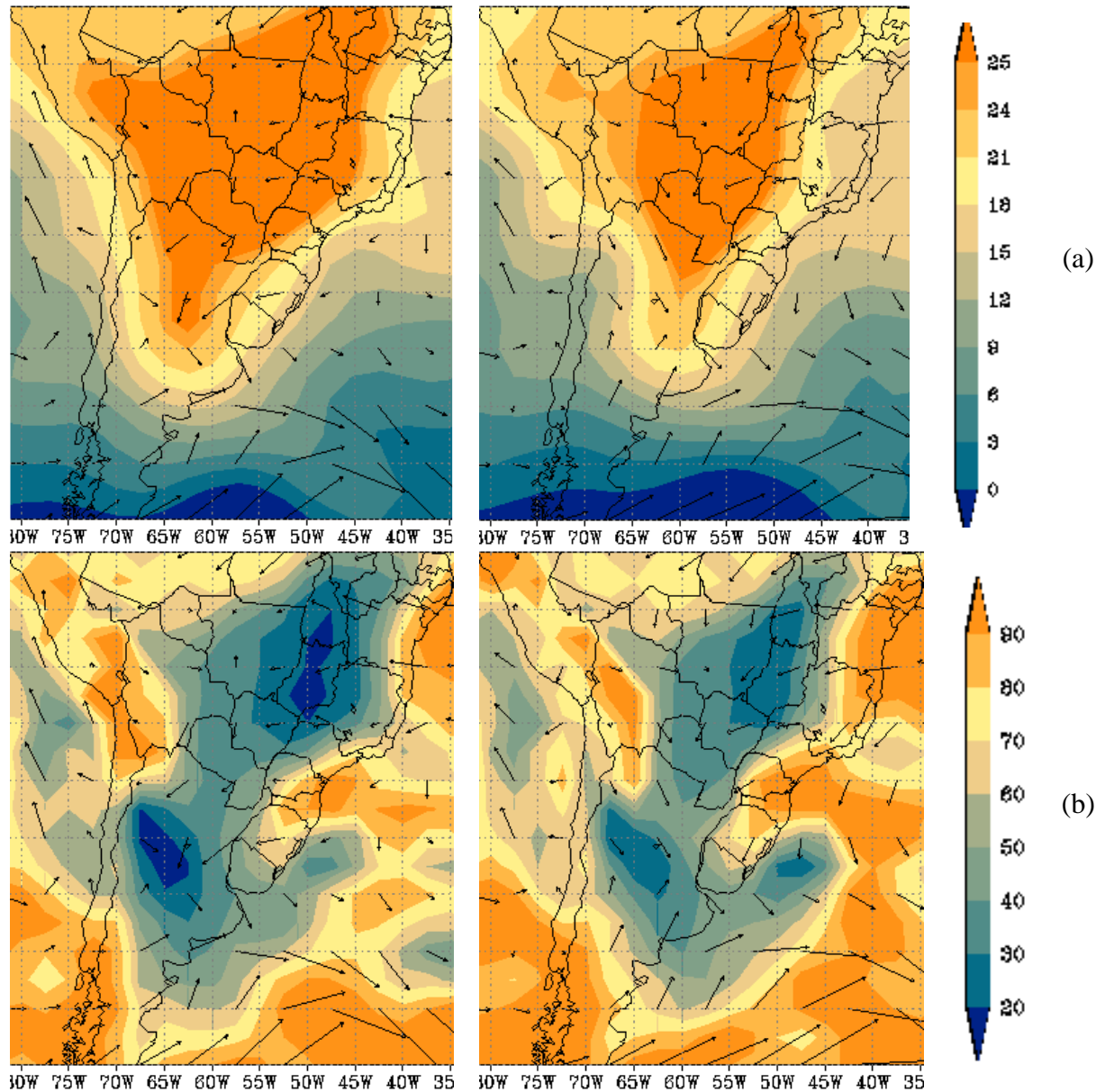


Figura 3.49: Campos do vento e temperatura em $^{\circ}\text{C}$ (a) e de umidade relativa em porcentagem (b), em 925 hPa, às 21 HL de 25 de setembro de 2004 (00 UTC de 26 de setembro de 2004) - esquerda e 03 HL (06 UTC) de 26 de setembro de 2004 - direita, extraídos das análises do CPTEC.

Pela perda radiativa o continente está mais frio e a umidade relativa maior às 03 HL (Figura 3.49). O vento de nordeste flui quase que paralelamente à costa, não incrementando convergência de massa de maneira relevante, sobre a RMSP. Próximo ao litoral observa-se que a temperatura estava entre os 15 e 18 $^{\circ}\text{C}$. Sobre a RMSP foram observados valores entre 18 e 21 $^{\circ}\text{C}$.

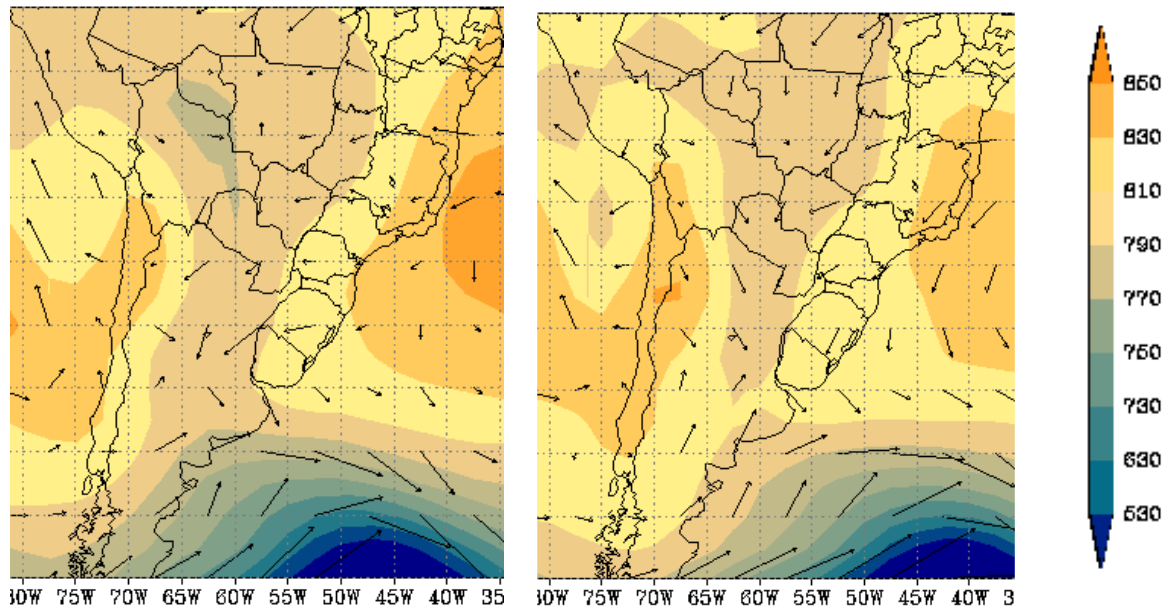


Figura 3.50: Campos do vento e de altura geopotencial (em mgp) em 925 hPa, às 21 HL de 25 de setembro de 2004 (00 UTC de 26 de setembro de 2004) - esquerda e 03 HL (06 UTC) de 26 de setembro de 2004 - direita, extraídos das análises do CPTEC.

A crista associada à Alta Subtropical do Atlântico Sul impulsiona ventos de nordeste sobre a RMSP. Há tendência de diminuição da altura geopotencial em 925 hPa, pela retração da crista, sobre a RMSP (Figura 3.50).

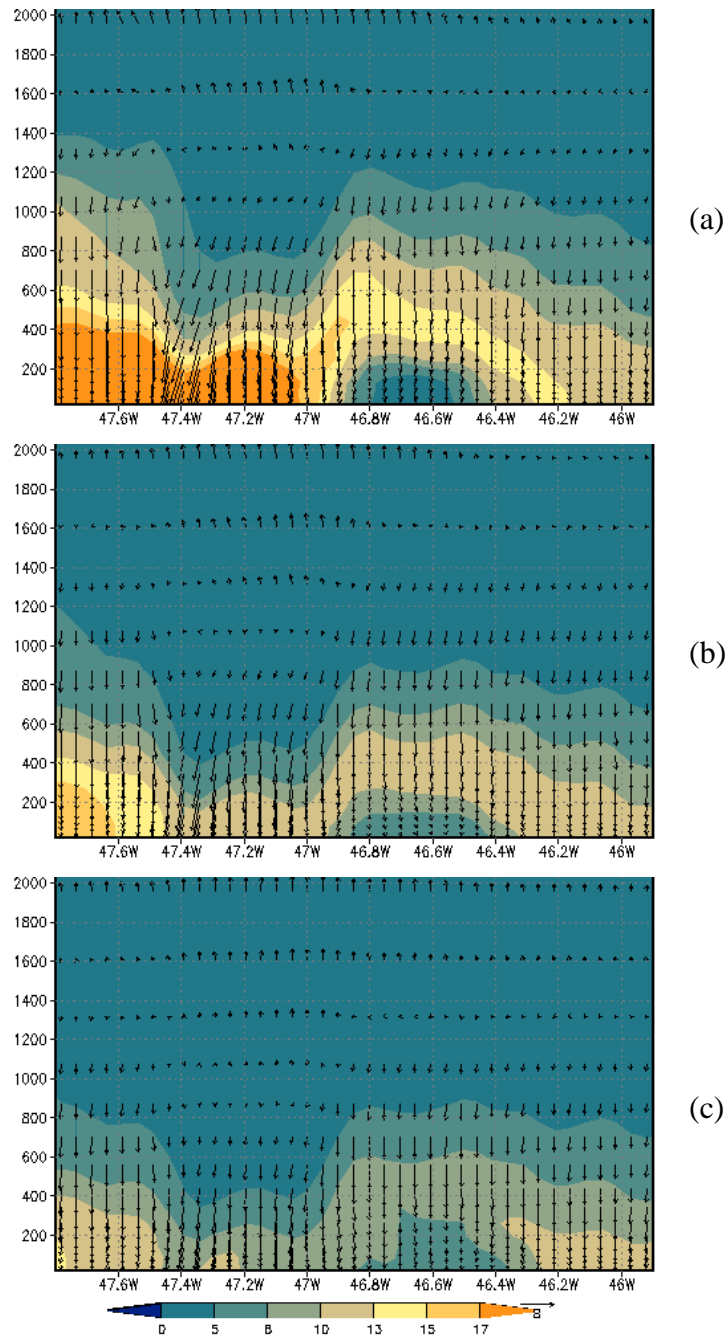


Figura 3.51: Perfil vertical da concentração de ozônio (ppbv) e do vetor $(u, w*10)$, em unidades de $m s^{-1}$, às 00 UTC, 03 UTC, e às 06 UTC de 26 de setembro de 2004 na latitude de $23,53^{\circ}S$.

Através da Figura 3.51, que apresenta um corte na latitude de $23,53^{\circ}S$ do perfil vertical da concentração de ozônio e o vetor $u; w*10$, verifica-se que houve movimento descendente de ar de níveis mais altos da atmosfera (em torno de 1000 m) para a superfície. Sobre a RMSP, às 21 HL (00 UTC), observam-se máximos de ozônio a oeste da cidade (próximo a Serra da Cantareira) e concentrações mais baixas sobre a mesma entre 400 e 1000 m de altitude. Por volta das 03 HL (06 UTC) esses máximos foram consideravelmente reduzidos.

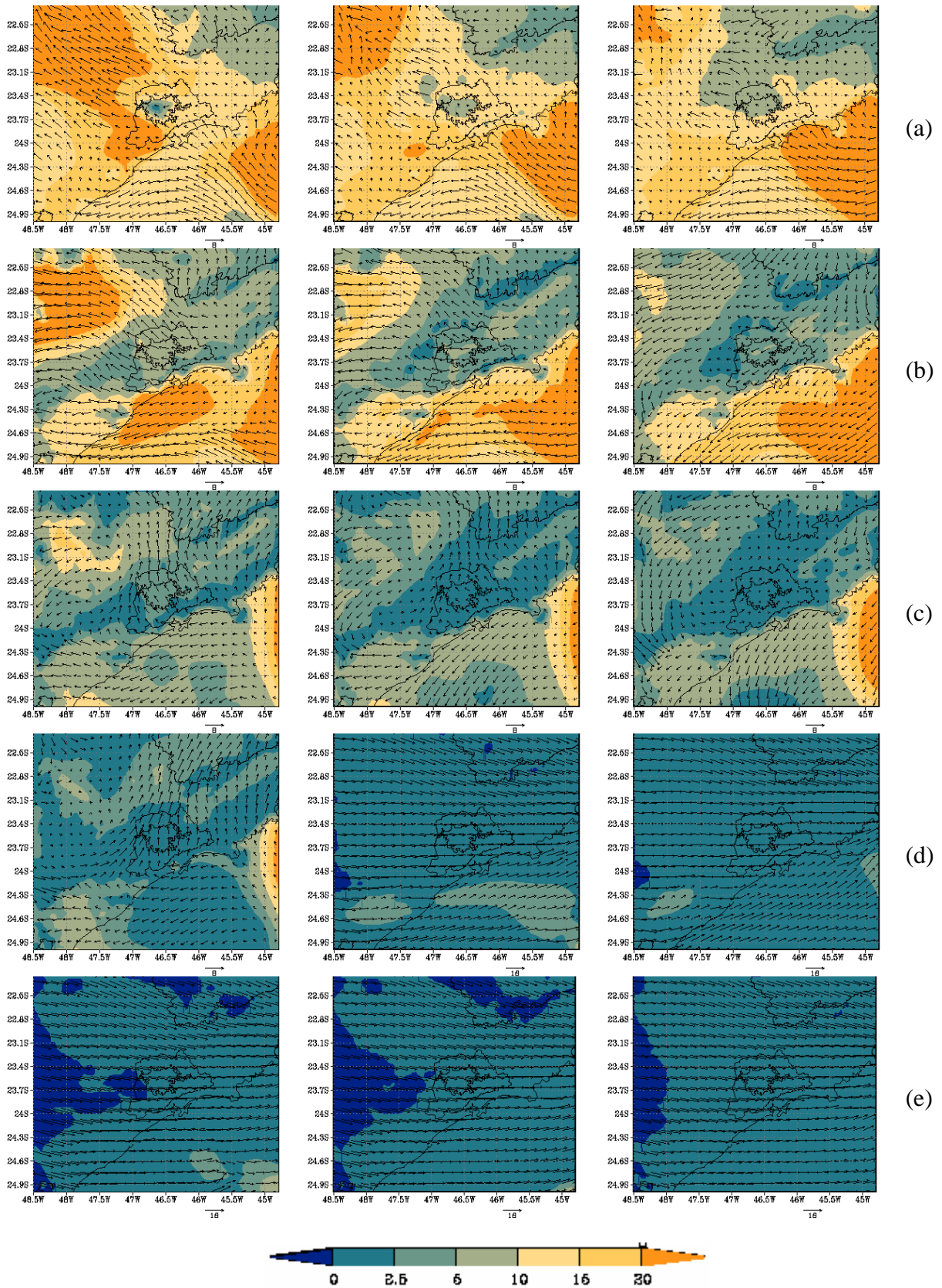


Figura 3.52: Concentração de O_3 (ppbv) e vento às 21 HL (00 UTC) de 25 de setembro de 2004, coluna esquerda, às 00 HL (03 UTC), coluna do meio, e 03 HL (06 UTC) de 26 de setembro de 2004, coluna direita, nos níveis verticais do domínio modelado: a) 14 m, b) 868 m, c) 1315 m, d) 1608 m, e) 2362 m.

A Figura 3.52 mostra que nos três horários, próximo à superfície, as maiores concentrações estavam a noroeste da RMSP e sobre o oceano. Apesar das baixas concentrações sobre a grande parte da cidade durante toda madrugada, próximo à superfície houve um pequeno aumento, principalmente na porção sul da área urbanizada (Figura 3.52a). Nos níveis acima as maiores concentrações também estavam a noroeste da RMSP e sobre o oceano.

Às 03 HL (06 UTC) houve uma redução significativa nas concentrações sobre o continente, mantendo os máximos sobre o oceano. Acima de 1315 m a maior concentração estava a leste da RMSP, estando as outras regiões com concentrações muito baixas.

O forte vento de oeste começou na região às 00 HL (03 UTC), em 1608 m, impulsionado pela alta em níveis médios que se localizava sobre o continente. No nível de 2362 m havia intenso vento de oeste desde o horário das 21 HL (00 UTC) sobre toda a RMSP.

3.3.3. Picos noturnos dos dias 02 e 03 de outubro de 2005.

Com base nas observações da CETESB, verifica-se que no dia 02, embora pouco pronunciadas, as concentrações durante o pico noturno foram quase iguais às concentrações do período da tarde deste dia. Embora não apresentado neste trabalho, este fato ocorre com bastante frequência na RMSP.

Da Figura 3.53 verifica-se que o modelo representou bem as concentrações de ozônio próximo ao horário do pico secundário noturno de 02 de outubro de 2005 e superestimou essas concentrações durante o período diurno, nas estações Diadema e Santana.

Embora as séries de concentrações observadas pela rede da CETESB tenham apresentado um pico noturno bem relevante no dia 03 em algumas estações, o modelo não foi capaz de representar esse pico, conforme pode ser verificado na Figura 3.53.

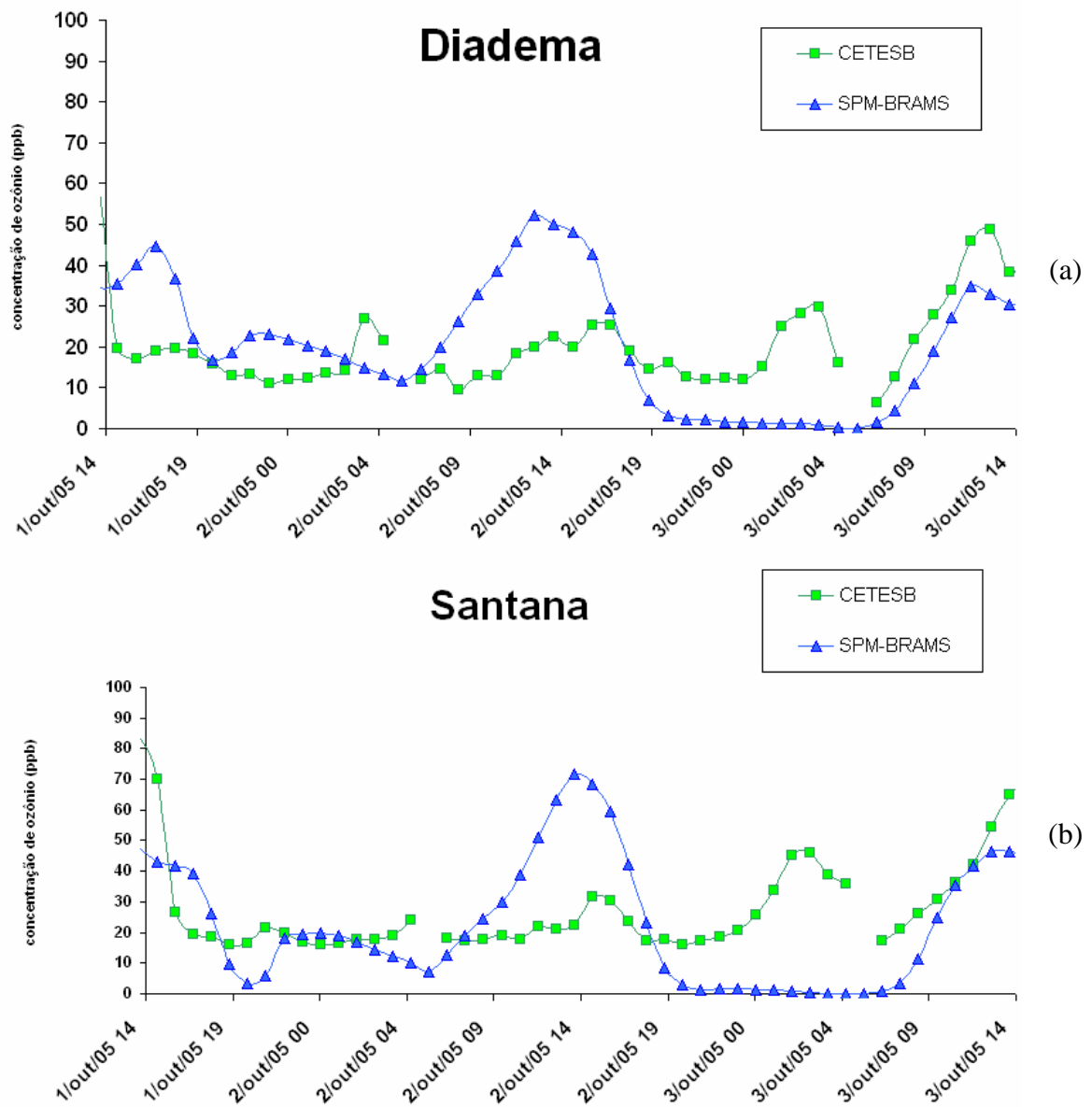


Figura 3.53: Evolução das concentrações de O_3 (ppbv) em superfície para o período das 14 HL do dia 01 de outubro de 2005 às 14 HL do dia 03 de outubro de 2005 nas estações de (a) Diadema e (b) Santana.

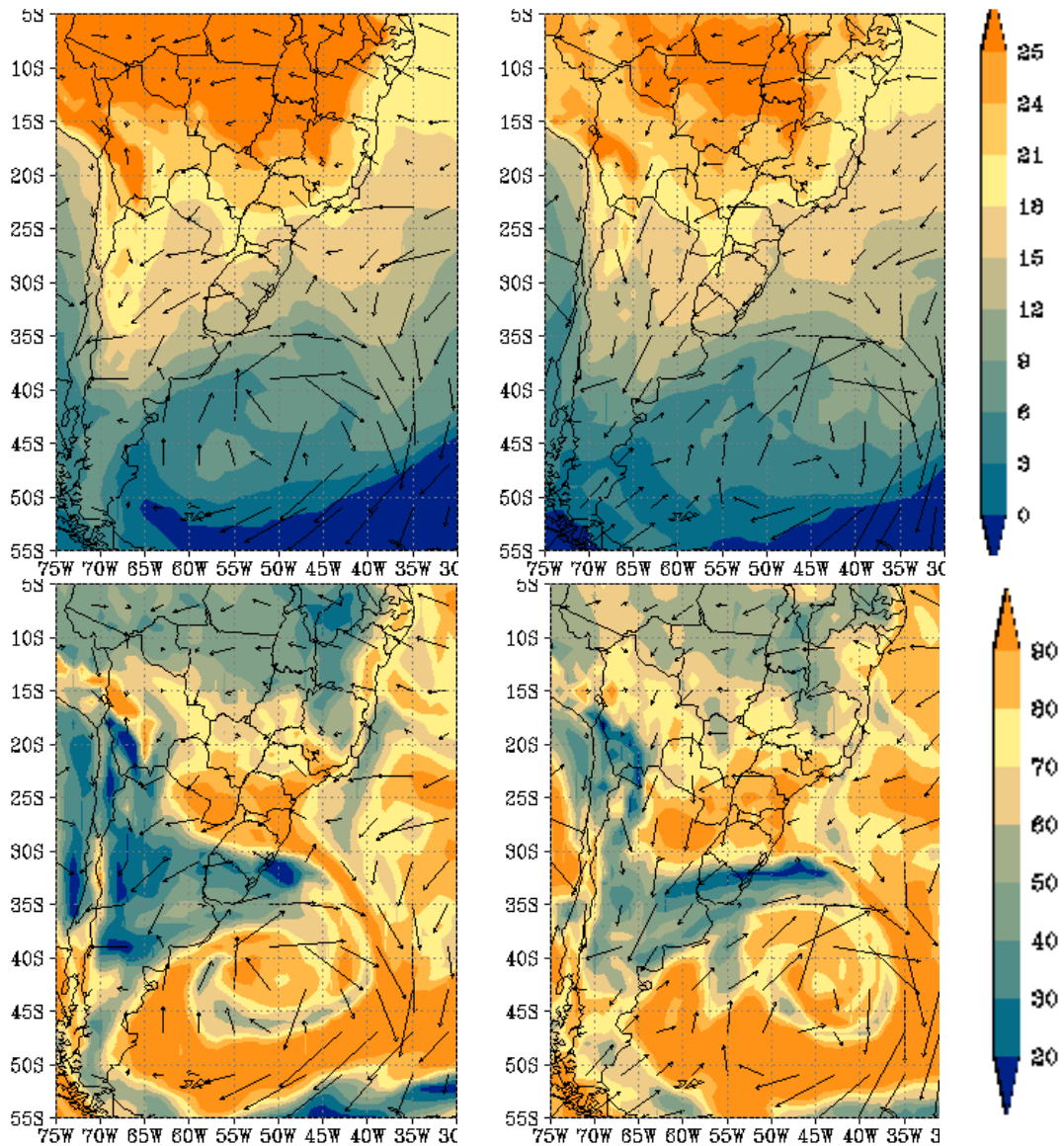


Figura 3.54: Campos do vento e temperatura em $^{\circ}\text{C}$ (acima) e de umidade relativa em porcentagem (abaixo), em 925 hPa, às 21 HL de 01 de outubro de 2005 (00 UTC de 02 de outubro de 2005), à esquerda, e 09 HL (12 UTC) de 02 de outubro de 2005, à direita, extraídos das análises do CPTEC.

O ar sobre o continente estava mais quente e seco que sobre o oceano, mas a umidade entrava pelo litoral da RMS (Figura 3.54). Das 21 HL do dia 01 às 09 HL do dia 02 nota-se o resfriamento e o aumento da umidade relativa significativos, em 925 hPa, sobre a RMS. O maior gradiente de temperatura e a virada do vento (aproximadamente 30°S e 45°W) confirmam que desde às 21 HL do dia 01 de outubro de 2005 o sistema frontal já estava sobre o oceano.

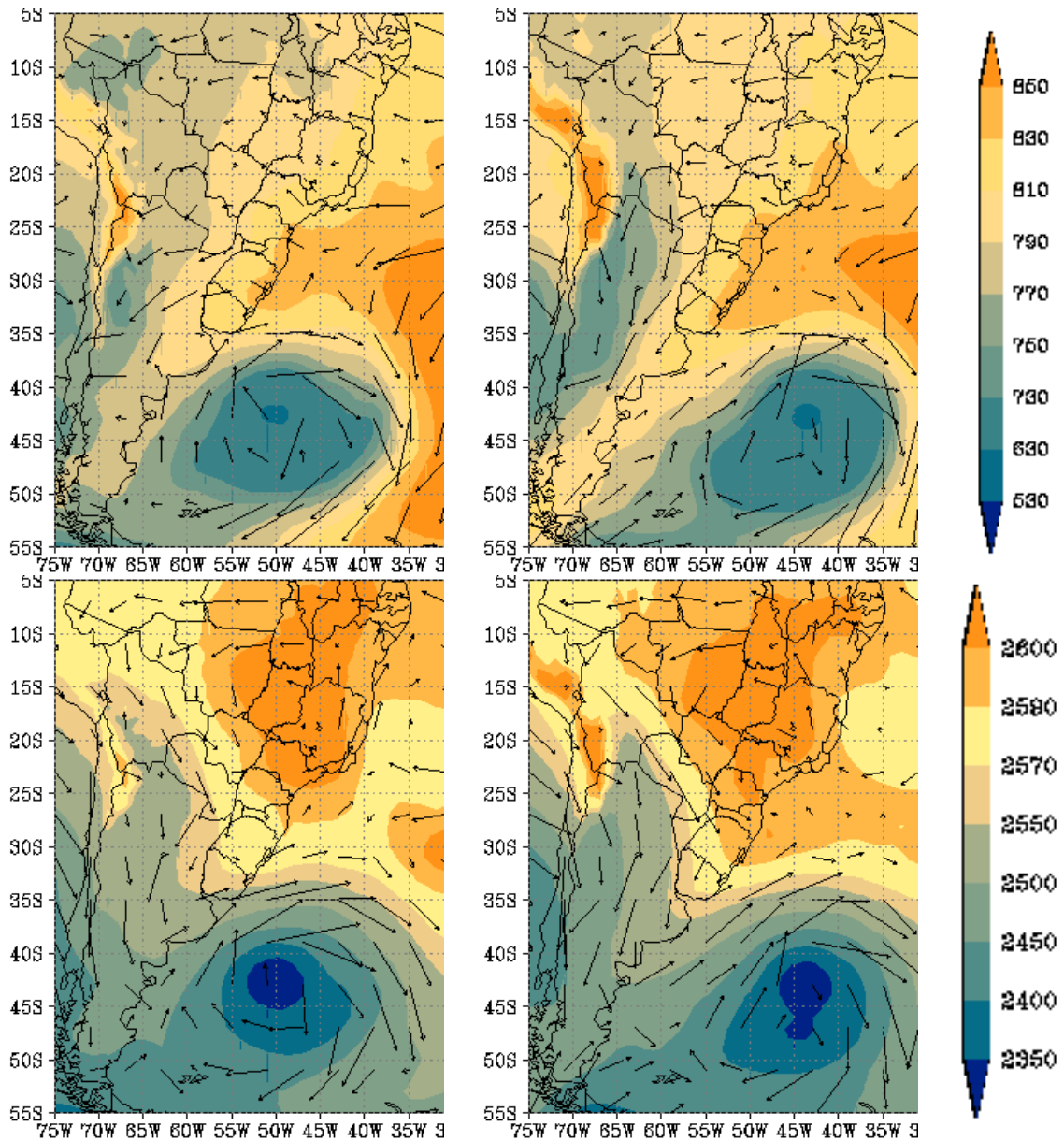


Figura 3.55: Altura geopotencial em m, em 925 hPa, acima, e 750 hPa, abaixo, às 21 HL de 01 de outubro de 2005 (00 UTC de 02 de outubro de 2005), à esquerda, e 09 HL (12 UTC) de 02 de outubro de 2005, à direita, extraídos das análises do CPTEC.

Das 21 HL do dia 01 às 09 HL do dia 02 a Alta Subtropical do Atlântico Sul continuava atuando sobre o continente em níveis inferiores, impulsionando vento de sudeste, sobre a RMSP. Em 750 hPa perdia a intensidade, proporcionando movimento de sudoeste (Figura 3.55).

Neste mesmo período nota-se o resfriamento em 925 hPa e o aumento da umidade relativa sobre a RMSP (Figura 3.56).

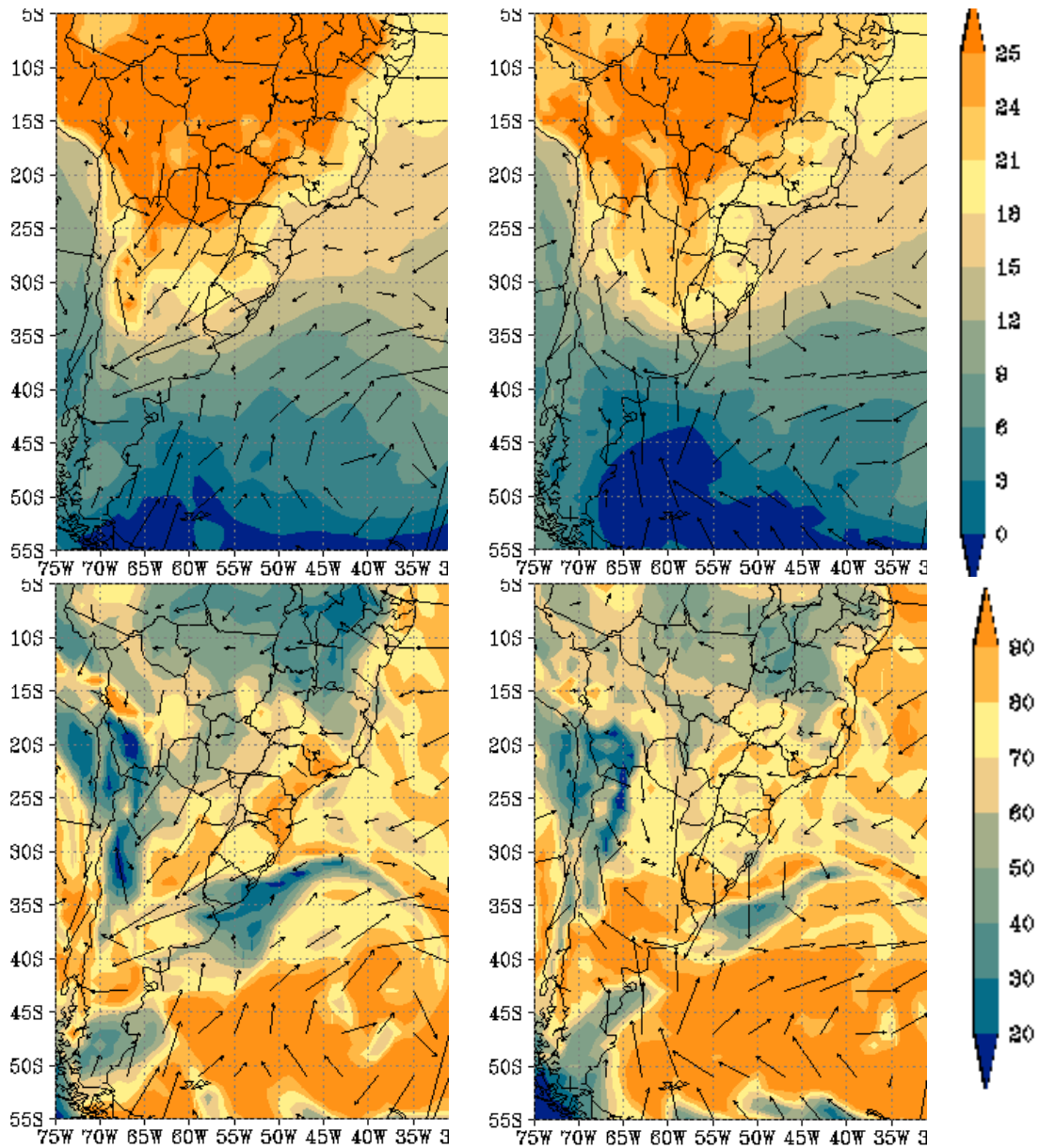


Figura 3.56: Campos do vento e temperatura em $^{\circ}\text{C}$ (acima) e de umidade relativa em porcentagem (abaixo), em 925 hPa, às 21 HL de 02 de outubro de 2005 (00 UTC de 03 de outubro de 2005) - esquerda e 09 HL (12 UTC) de 03 de outubro de 2005 - direita, extraídos das análises do CPTEC.

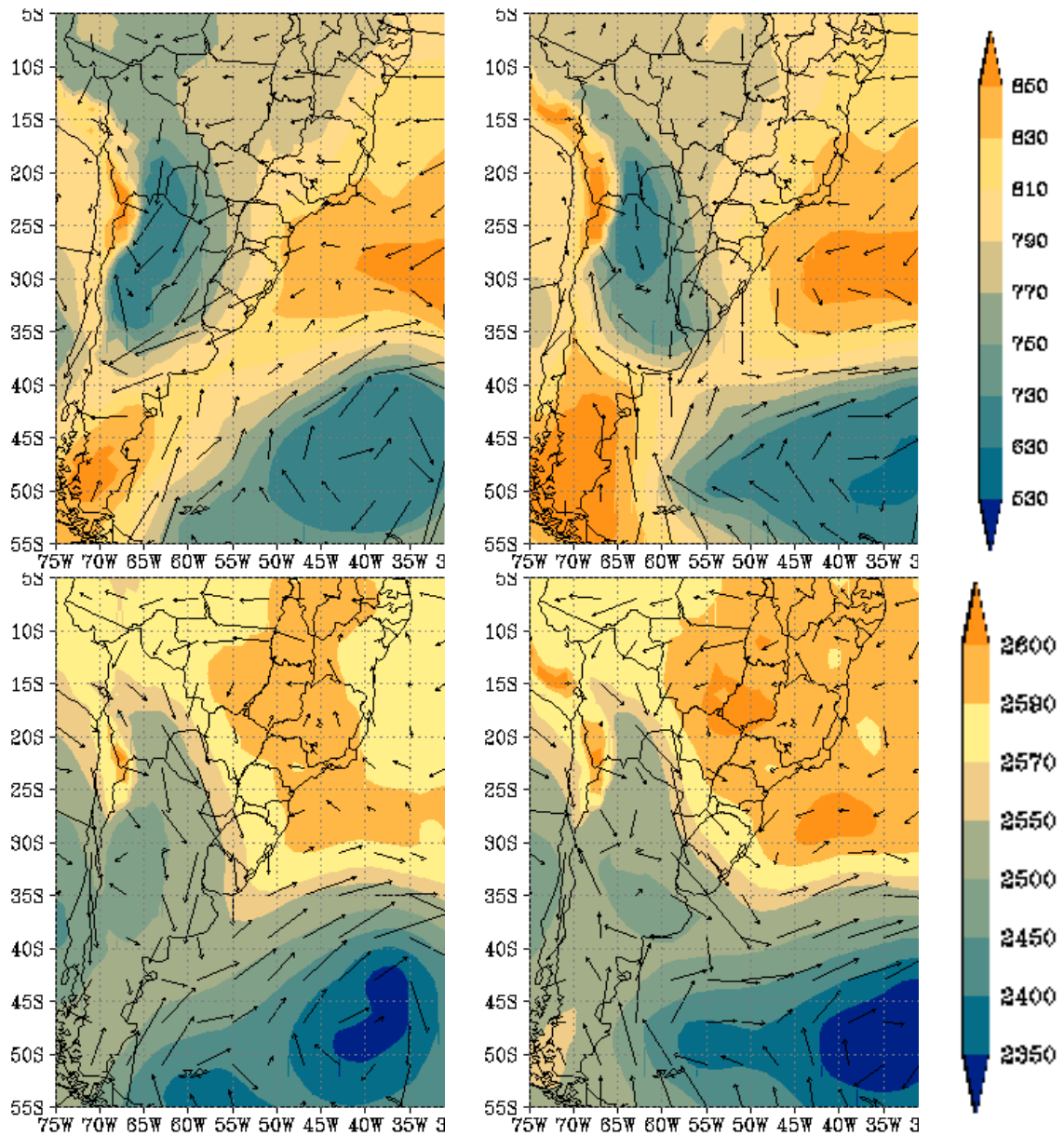


Figura 3.57: Altura geopotencial em mgs, em 925 hPa, acima, e 750 hPa, abaixo, às 21 HL de 02 de outubro de 2005 (00 UTC de 03 de outubro de 2005) (esquerda) e 09 HL (12 UTC) de 03 de outubro de 2005 (direita), extraídos das análises do CPTEC.

Entre 21 HL do dia 02 e 09 HL do dia 03 de outubro de 2005 a Alta Subtropical do Atlântico Sul se estendia sobre o continente em 925 hPa, e o vento que era de sudeste desde o dia anterior (Figura 3.55), tornou-se de leste. Em 750 hPa o movimento de leste passou para nordeste, impulsionado pela crista da Alta Pressão sobre a RMSP (Figura 3.57).

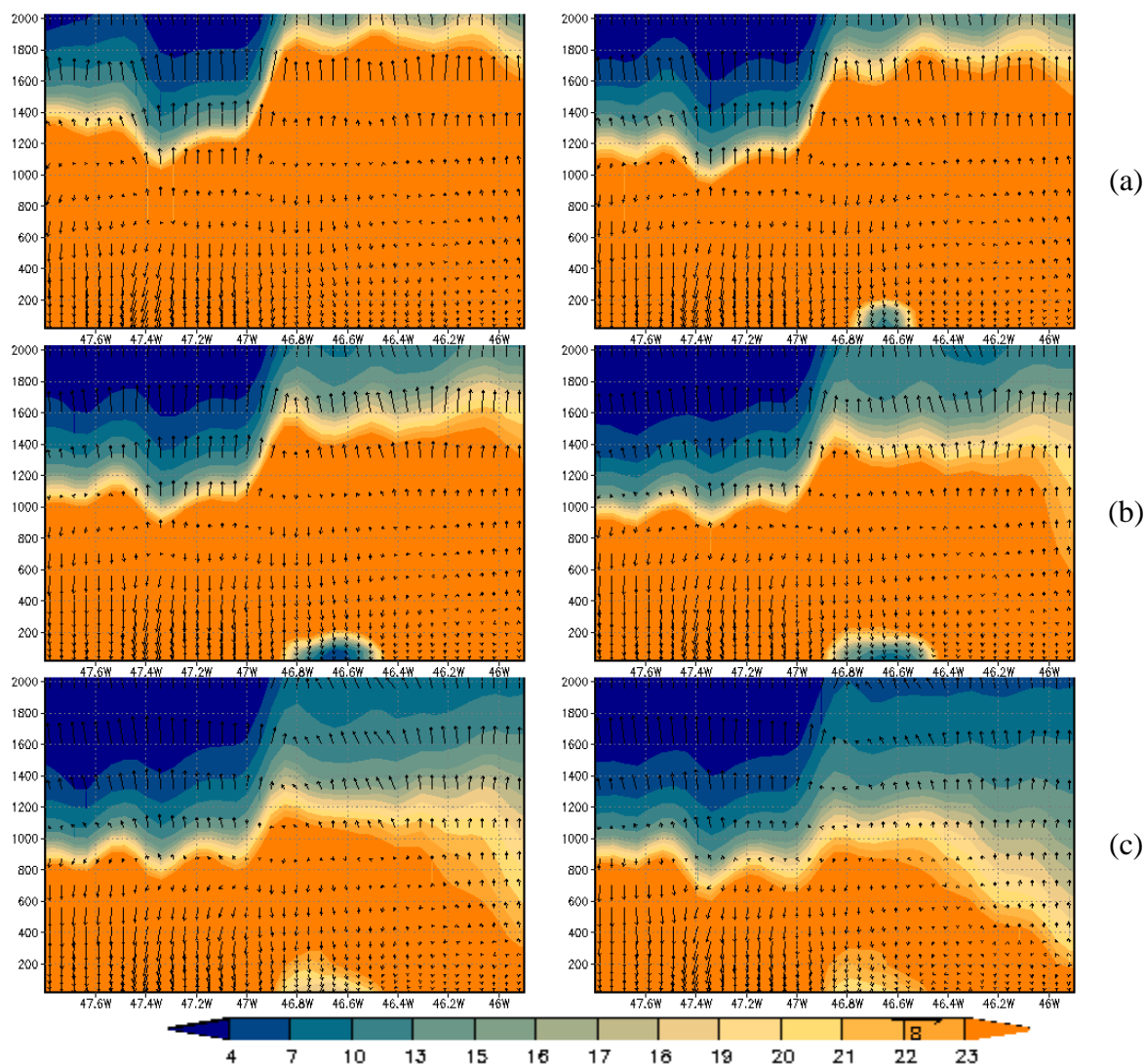


Figura 3.58: Perfil vertical da concentração de ozônio (ppbv) e do vetor ($u, w \cdot 10$), $m s^{-1}$, modelado pelo SPM-BRAMS, na latitude $23,53^{\circ}S$, às 21 UTC, 22 UTC de 01 de outubro de 2005 (a), às 23 UTC de 01 de outubro de 2005 e 00 UTC de 02 de outubro de 2005 (b), 01UTC e 02 UTC de 02 de outubro de 2005 (c).

A Figura 3.58 apresenta um corte na latitude de $23,53^{\circ} S$ do perfil vertical da concentração de ozônio entre às 21 UTC do dia 01 e 02 UTC do dia 02 de outubro de 2005. Logo após o pôr do sol, por volta das 21 UTC, altas concentrações de ozônio (superiores a 23 ppbv) atingem até 1800 m acima da superfície. Verifica-se o intenso movimento descendente de ar entre a superfície e o nível de 800 m. Até às 02 UTC (23 HL, Figura 3.58c) este máximo de ozônio é reduzido para abaixo dos 1000 m. Na baixa atmosfera verifica-se o grande consumo provocado pelas emissões da cidade (entre $46,9^{\circ} W$ e $46,3^{\circ} W$) (Figura 3.58b).

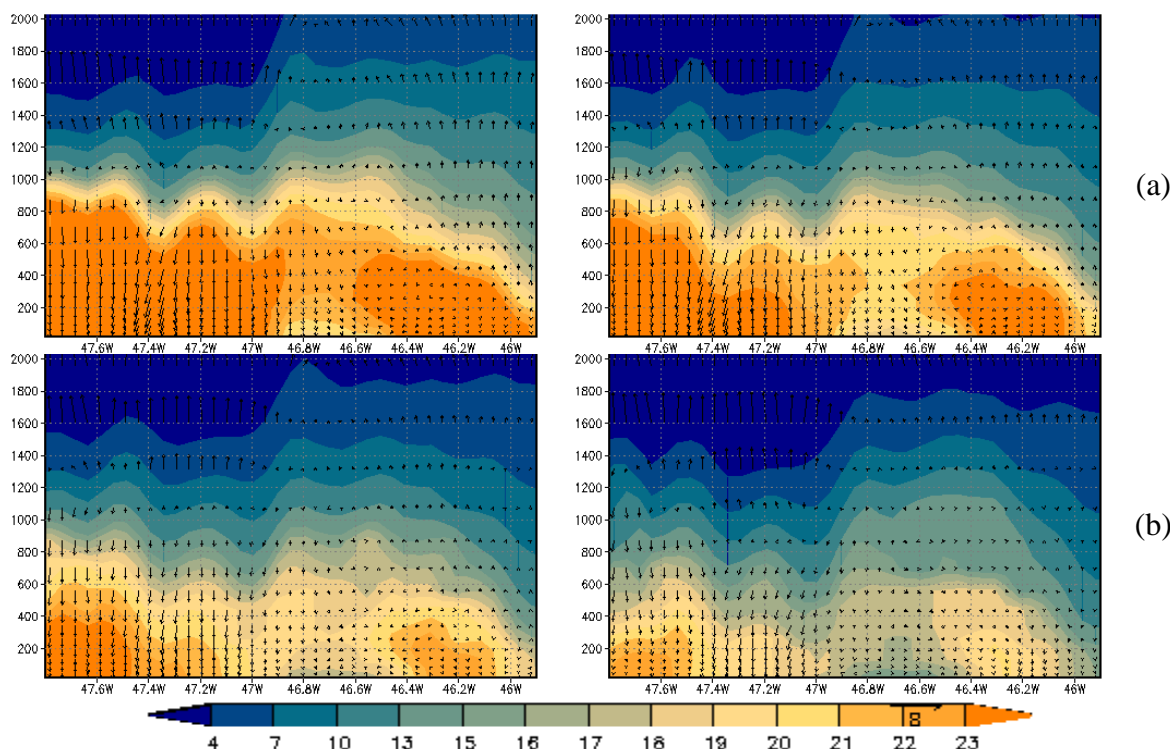


Figura 3.59: Mesmo que na Figura 3.58, mas para 03 UTC e 04 UTC (a), 05 UTC e 06 UTC de 02 de outubro de 2005 (b).

O intenso movimento vertical negativo continuava a oeste da cidade (após 47° W), desde os 1000 m. O ozônio diminuiu bastante na atmosfera acima da cidade, sendo sua degradação mais perceptível próximo à superfície. Às 03 HL (06 UTC) a concentração estava bem menor nos arredores da cidade, havendo apenas um máximo relativo a oeste da RMSP, após a barreira da Serra da Cantareira, e outro a leste, próximo à Serra do Mar, Figura 3.60.

O fraco movimento vertical positivo encontrado às 21 UTC ao leste da cidade ($46,2^{\circ}$ W) às 06 UTC deslocou-se e estava no lado oeste da cidade ($46,95^{\circ}$ W).

A Figura 3.60 mostra que na superfície as maiores concentrações estavam ao norte e depois ao noroeste da RMSP, com ventos de sudeste. Sobre a cidade há um aumento significativo das concentrações de ozônio, assim como uma diminuição dessas concentrações nas vizinhanças.

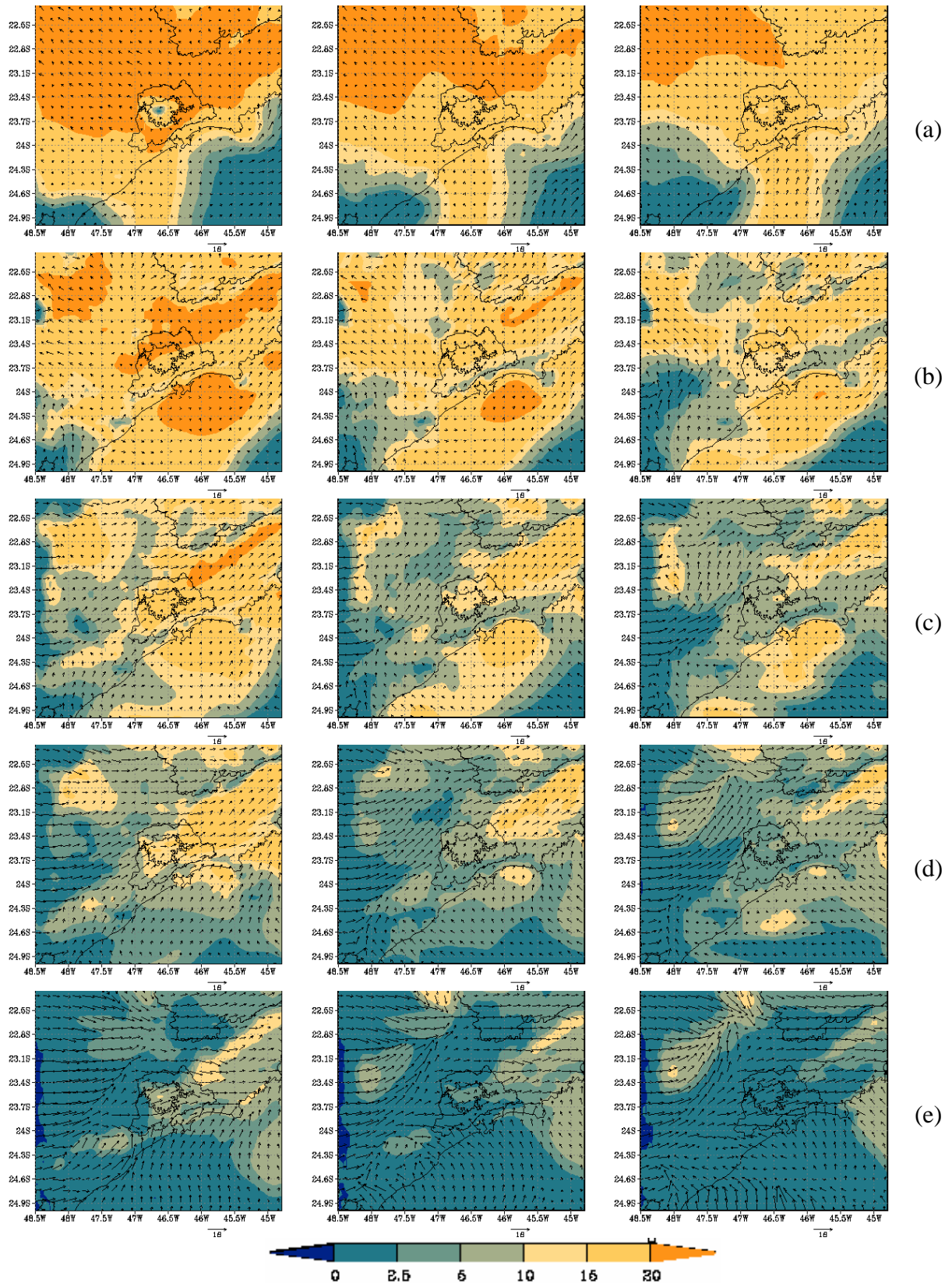


Figura 3.60: Concentração de O_3 (ppbv) e vento às 21 HL (00 UTC) de 01 de outubro de 2005, coluna esquerda, às 00 HL (03 UTC), coluna do meio, e 03 HL (06 UTC) de 02 de outubro de 2005, coluna direita, nos níveis verticais do domínio modelado: a) 14 m, b) 868 m, c) 1315 m, d) 1608 m, e) 2362 m.

Ao longo da noite, ar com baixa concentração de ozônio avança de sudoeste e de sudeste nos níveis mais baixos da atmosfera, mas não chega a atingir a área urbana. Tanto sobre o oceano como sobre o continente a concentração de ozônio diminuiu significativamente com a altura, principalmente acima dos 1315 m, embora seja evidente a presença de máximos relativos em níveis mais altos da atmosfera sobre a região urbana. Acima de 1315 m o vento era de sudoeste e a atmosfera mais limpa. Alguns máximos relativos na concentração de ozônio se localizavam ao nordeste e noroeste da RMSP.

Uma inspeção na Figura 3.61a mostra que, próximo de 47,6° W às 00 UTC havia mais ozônio aprisionado nas camadas inferiores, abaixo do nível de 800 m, em praticamente todo o domínio, exceto sobre a área urbana da RMSP. Às 06 UTC a menor concentração já abrangia toda a área dos níveis inferiores mostrados (Figura 3.61c). A circulação descendente foi bem intensa, mas a concentração nos níveis superiores estava relativamente baixa, não compensando a destruição do ozônio durante o período noturno. Em comparação com os picos noturnos ocorridos nos outros dias estudados neste trabalho, neste dia o máximo simulado sobre a área urbana durante o período noturno sequer atingiu os 5 ppbv, sendo que no dia 03 de agosto de 1999 os valores máximos foram de até 25 ppbv e no dia 02 de outubro de 2005 em torno dos 22 ppbv. Vale observar que o pico noturno observado pela rede da CETESB neste evento atingiu concentrações próximas aos 50 ppbv.

A Figura 3.62 apresenta as concentrações de ozônio e o campo do vento simulados em diferentes níveis da atmosfera e diferentes horários, cobrindo o período de ocorrência do pico noturno. Próximo à superfície as maiores concentrações estavam ao oeste e depois a noroeste da RMSP. Ventos muito fortes (da ordem de 16 m s^{-1}) contribuíram para uma ventilação intensa que, por sua vez, contribuiu para o transporte e conseqüente diluição da concentração dos gases na região. Com os ventos de sudeste a pluma se encontrava a noroeste, da superfície até 1315 m. Nestes níveis mais altos, os ventos continuavam de sudeste sobre a RMSP. Uma pequena pluma de concentração acima de 1315 m, que se localizava ao leste e depois ao sudeste, chegou a atingir os níveis mais altos desta Região às 03 UTC.

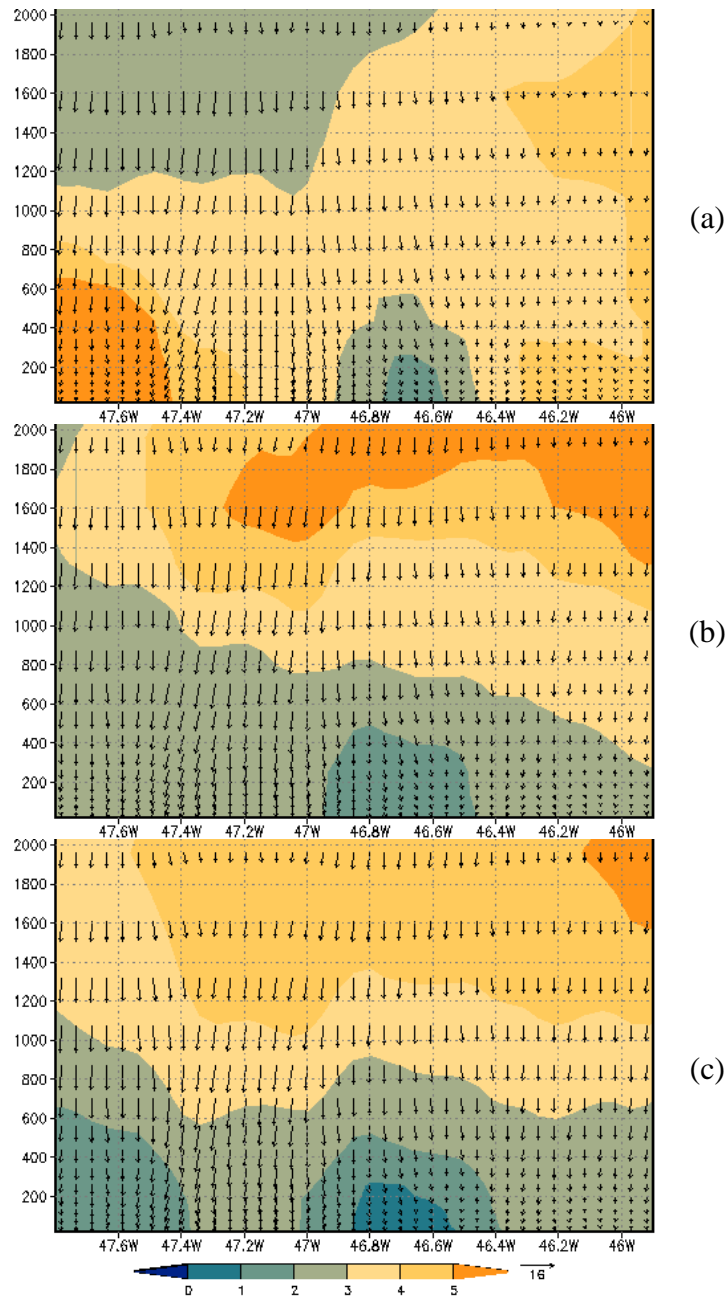


Figura 3.61: Perfil vertical da concentração de ozônio (ppbv) e do vetor ($u, w*10$), em $m s^{-1}$, a) 00 UTC, b) 03 UTC, e c) 06 UTC de 03 de outubro de 2005 na latitude: $23,53^{\circ}S$.

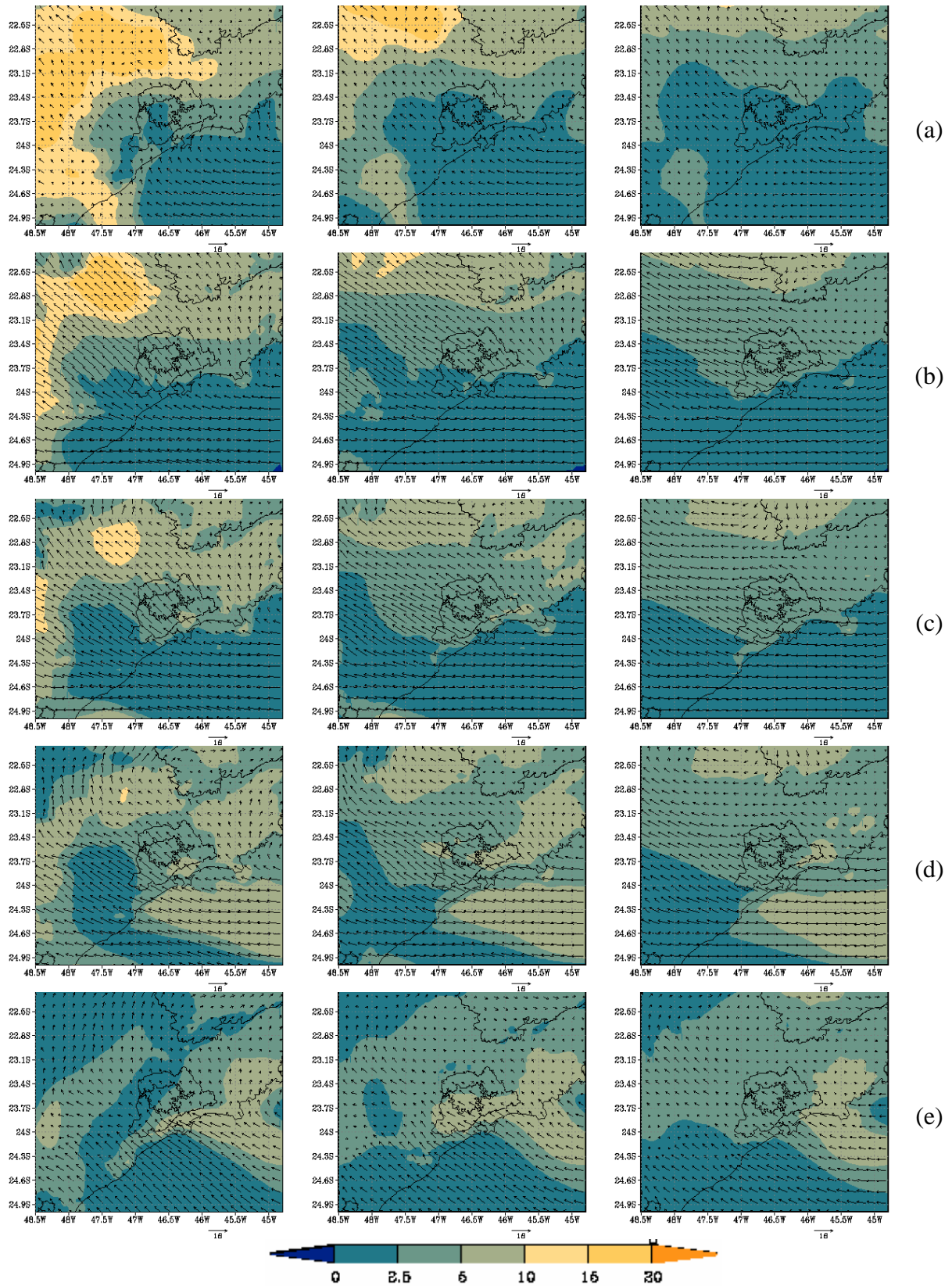


Figura 3.62: Concentração de O_3 (ppbv) e vento às 21 HL (00 UTC) de 02 de outubro de 2005, coluna esquerda, às 00 HL (03 UTC), coluna do meio, e 03 HL (06 UTC) de 03 de outubro de 2005, coluna direita, nos níveis verticais do domínio modelado: a) 14 m, b) 868 m, c) 1315 m, d) 1608 m, e) 2362 m.

4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Com o objetivo de estudar alguns episódios de destaque com relação ao poluente ozônio ocorridos na Região Metropolitana de São Paulo e identificar as situações meteorológicas associadas, este trabalho utilizou medidas de concentração de ozônio e resultados de simulações numéricas obtidos de dois modelos em alta resolução espacial e temporal. Os modelos SPM-BRAMS (on-line) e CIT (off-line) foram avaliados quanto a suas habilidades em representar as concentrações de ozônio sobre a RMSP, utilizando-se como referência para as análises as concentrações obtidas ao nível de 47 metros acima da superfície, comum aos dois modelos.

A distribuição vertical das concentrações de ozônio simuladas pelos dois modelos mostra que o SPM-BRAMS é capaz de representar de maneira bem mais realista o comportamento geralmente observado, ou pelo menos esperado, na Camada Limite Planetária, principalmente durante o período diurno. Através das concentrações de ozônio, é possível verificar a variação diurna desta camada. Nos resultados obtidos com o modelo CIT, tais aspectos não são observados, embora as concentrações simuladas próximo à superfície tenham sido muito bem representadas. Este fato indica uma das vantagens da utilização de um modelo on-line. Outro aspecto observado é que no modelo CIT os picos diurnos da concentração de ozônio são representados de maneira bem adequada. De maneira geral, as concentrações de ozônio modeladas acompanharam as tendências dos picos medidos pelas estações de qualidade do ar da CETESB. Entretanto, eventos extremos muito localizados não foram bem representados, como era esperado, em virtude da diferença na metodologia de obtenção das concentrações simuladas, obtidas no volume definido pelos espaçamentos horizontais e verticais dos modelos, e medidas pela rede da CETESB. Outro aspecto importante é que, embora utilizem o mesmo inventário de emissões para os poluentes primários, os modelos fazem emissões diferenciadas tanto no tempo quanto no espaço.

Os resultados estatísticos obtidos através da comparação entre os valores simulados no nível de aproximadamente 47 metros acima da superfície foram semelhantes para os dois modelos, não indicando benefícios claros na utilização de um ou outro. Nos pontos correspondentes às estações da CETESB localizadas na porção leste-sudeste da RMSP foram obtidos os piores valores estatísticos. Os valores simulados pelos dois modelos nas coordenadas correspondentes às estações de São Miguel Paulista e de Mauá apresentaram RMSE maior que o desvio padrão das observações e também a pior correlação. Este fato

indica a importância da correta definição das condições de fronteira utilizadas nos modelos e também da representação de outras possíveis fontes emissoras.

Em relação às condições meteorológicas associadas às concentrações de ozônio, no verão geralmente, há uma redução na frequência de episódios de ultrapassagens do PNQA para o ozônio troposférico, quando comparado com a primavera. Entretanto, durante o ano de 2006 foram identificadas situações ruins durante o mês de janeiro e condições melhores no mês de outubro, em relação a estas ultrapassagens. Na primeira semana (de 01 a 08) do mês de janeiro de 2006 aconteceram episódios de ZCAS que trouxeram chuvas para o Sudeste. Nesta semana as concentrações medidas nas estações da CETESB só ultrapassaram o padrão do PNQA quando a ZCAS já não atuava na RMSP, nos dias 07 e 08. Esta primeira semana do mês foi sucedida por um período seco e quente entre os dias 09 e 24, que se caracterizou por anomalias negativas de precipitação e positivas de temperatura máxima. Sobre a RMSP ocorreu um significativo aumento do geopotencial no período em que não houve ZCAS, mostrando o aumento da estabilidade atmosférica nesta ocasião, o que facilita o acúmulo do ozônio e de seus precursores na superfície. A elevada incidência de radiação solar favoreceu as reações fotoquímicas. Ventos com baixa velocidade contribuíram para maiores concentrações perto das fontes. Neste período as concentrações medidas nas estações da CETESB ultrapassaram o PNQA em 69% dos dias.

Analísaram-se os campos de concentração de ozônio modelados pelo SPM-BRAMS cerca de 14 metros acima da superfície, para o período de 01 a 24 de janeiro de 2006, nos horários de 06 UTC e 18 UTC. Em geral, as concentrações foram superestimadas pelo modelo em situações de chuva intensa na RMSP, durante as quais são geralmente detectados grandes congestionamentos, mostrando uma das dificuldades encontradas na previsão de poluentes, que é a deficiência dos modelos em representar eventos muito particulares, assim como acontece na previsão numérica do tempo. Foi identificado também que os maiores erros nas concentrações simuladas ocorrem em situações de ventos fortes em que um pequeno erro na velocidade é responsável por grande diferença na concentração local.

O modelo representou bem as concentrações de ozônio na RMSP durante o período de ZCAS, embora não tenha registrado o índice mais elevado observado na estação Santana, localizada na porção norte da RMSP. Neste período a concentração de NO₂ estava relativamente baixa, exceto na tarde do dia 05. Neste dia as concentrações de COVs e de NO₂ foram altas durante a tarde, quando havia ventos calmos, promovendo condição favorável à fotólise e posterior formação do ozônio na atmosfera modelada, o que contribuiu para a superestimativa nas concentrações modeladas.

Os campos simulados mostram nos dias 05 e 06 o escoamento de norte, à noroeste da RMSP, e de sul, à sudeste da região, deixando esta região sob domínio da circulação anticiclônica, que manteve o ar estagnado. O vento fraco na região propiciou maior acúmulo de NO, ocorrendo, portanto, maior degradação do ozônio durante a noite.

Nos primeiros dias do período seco e quente, durante o período noturno, a concentração de NO modelada sobre a RMSP esteve maior que em relação ao período diurno, o que pode ser em virtude da grande estabilidade da camada noturna. Nestas ocasiões há inibição dos processos de dispersão e mistura, contribuindo para o confinamento do NO perto das fontes e para a degradação da concentração de ozônio sobre a RMSP. Também, durante este período não houve valor excessivamente alto na concentração de ozônio durante o dia.

Em seguida, entre os dias 13 e 14, correspondentes a uma sexta-feira e a um sábado, respectivamente, sob uma condição de ventos calmos ocorrida no dia 13 as concentrações de ozônio foram bem simuladas. No dia 15 houve uma situação de forte convergência sobre a cidade e as concentrações foram ligeiramente subestimadas.

Concentrações elevadas de precursores foram observadas por volta das 06 UTC do dia 17 de janeiro de 2006, sob condições atmosféricas de ventos muito calmos. Observou-se representação satisfatória das concentrações nas estações Ibirapuera e Santana, embora a ocorrência de um pico noturno na estação Diadema não tenha sido bem representada.

Durante o período de 21 a 24 de janeiro, alguns dias foram quentes e secos. Nestes dias a concentração de NO esteve alta nas vizinhanças da RMSP e baixa sobre a cidade, contribuindo para concentrações de ozônio relativamente altas nesta última. Durante as madrugadas deste último período simulado as concentrações foram relativamente baixas. Em particular, os ventos calmos simulados na madrugada do dia 22 formaram convergência à tarde sobre a RMSP. O dia 23 começou seco, com vento calmo e certa divergência.

Quatro episódios de picos noturnos nas concentrações de ozônio foram estudados com o SPM-BRAMS. De maneira geral, nos horários de ocorrência dos picos secundários sobre a RMSP havia domínio de alta pressão em níveis médios (500 hPa) que se aprofundava até níveis inferiores (850 hPa), deixando a coluna atmosférica com movimento subsidente. Os picos secundários noturnos ocorreram por volta das 06 UTC (03 HL). As concentrações de ozônio durante as noites de 03 de agosto de 1999, 26 de setembro de 2004 e 02 de outubro de 2005 foram bem simuladas pelo modelo. Porém, as concentrações associadas ao pico noturno ocorrido no dia 03 de outubro de 2005 não o foram. Nas ocasiões dos picos secundários noturnos modelados identificou-se o movimento descendente de ar de níveis mais altos da atmosfera para superfície. Sobre a RMSP foi observado que próximo às 21 HL havia bastante

ozônio nas camadas superiores e que próximo à superfície as concentrações estavam bem baixas. Embora as concentrações em níveis mais altos tenham sido reduzidas através das reações de consumo, boa parte destas foi transportada para a superfície, fato observado mais facilmente sobre a região urbana, sobre a qual as concentrações eram bem baixas inicialmente.

No pico noturno que não foi simulado pelo SPM-BRAMS, embora houvesse movimento descendente intenso, as concentrações de ozônio nos níveis mais altos eram muito baixas, não havendo, portanto, transporte para a superfície.

4.1. Sugestões para trabalhos futuros.

Embora existam outras diferenças nos modelos utilizados neste trabalho, a maneira como as emissões são realizadas são de extrema importância para as concentrações simuladas. Além disso, mesmo quando feitas de maneira idêntica, existe uma grande incerteza tanto nas emissões de origem veicular quanto sobre aquelas de origem industrial. Sendo assim, recomenda-se uma maior atenção a este aspecto em qualquer estudo envolvendo a dispersão de poluentes e processos químicos na atmosfera.

Com o desenvolvimento tecnológico dos sistemas de processamento é possível um tratamento mais detalhado das reações químicas envolvidas nos processos de formação do ozônio. Este procedimento provavelmente trará grandes benefícios aos estudos sobre o ozônio e outros poluentes e à previsão da qualidade do ar.

Neste trabalho foram apenas realizadas comparações entre concentrações simuladas e observadas próximo à superfície. É necessário que outros estudos que envolvam a validação dos modelos em níveis mais altos da atmosfera sejam realizados, por exemplo, através da comparação entre valores simulados e aqueles obtidos de sondagens atmosféricas.

Outro aspecto de extrema importância está relacionado à melhor definição das condições de fronteira dos modelos. O tratamento dos processos troposféricos de grande escala e também dos estratosféricos constitui também uma necessidade.

Referências Bibliográficas

- AQUINO, C. A. B. Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na Região Amazônica. Mato Grosso, 2006. *Dissertação de Mestrado do Instituto de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Mato Grosso*.
- BULBOVAS, P. Injúrias foliares visíveis em mudas de *Psidium guajava* fumigadas com ozônio. In: *55º Congresso Nacional de Botânica, Viçosa, MG, 2004*.
- CARDOSO, M. F. Produção e Transporte de Ozônio Troposférico em Cubatão, São Paulo. São Paulo, 1997. *Dissertação de Mestrado do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo*.
- CARTER, W. P. L., 2000. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment volume 1 of 2 documentation text Final Report to California Air Resources Board. *Air Pollution Research Center and College of Engineering Center for Environmental Research and Technology, University of California, Riverside (Contract 92-329 and Contract 95-308 9252100-AP-RT17-001-FR)*.
- CETESB, 2000. Elaborado por: Lacava, C.I.V., Maturamoto, C.A. e Lopes, C. F. F. Estudo do comportamento do ozônio na Região Metropolitana de São Paulo. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>
- CETESB, 2003: Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo, 2002 Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 131p. (ISSN 0103-4103).
- CETESB, 2007: Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo, 2006 Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 167p. (ISSN 0103-4103).
- CHEN, C. & COTTON, W. R. A one-dimensional simulation of the stratocumulus-capped mixed layer. *Bound-Layer Meteor.* 25, 289-321, 1983.
- CLIMANÁLISE. Boletim de Monitoramento e Análise Climática, Vol. 14, nº 09, setembro de 1999. Disponível em <http://www.cptec.inpe.br/products/climanalise/0999/index.html>. Último acesso em 28 de janeiro de 2008.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 1990. Padrões Nacionais de Qualidade do Ar. Resolução CONAMA nº 003 de 28 de junho de 1990. Disponível em: [<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>]. Último acesso em 28 de janeiro de 2007.
- COTTON, W. R.; PIELKE SR. R. A.; WALKO, R. L.; LISTON, G. E.; TREMBACK, C. J.; JIANG, H.; MCANELLY, R. L.; HARRINGTON, J. Y.; NICHOLLS, M. E.; CARRIO, G. G.; MCFADDEN, J. P. RAMS 2001: Current status and future directions. *Meteor. Atmos. Phys.*, v. 82, p. 5-29, 2003.

- EPA, 2003: Air Quality Index: A Guide to Air Quality and Your Health. United States Environmental Protection Agency. disponível on line em http://www.epa.gov/airnow//aqibroch/AQI_2003_9-3.pdf. Último acesso em 28 de Janeiro de 2008.
- FREITAS, E. D. Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes. São Paulo, 2003, 156p. *Tese de Doutorado do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo.*
- FREITAS, E. D. & SILVA DIAS, P. L. Desenvolvimento da brisa marítima sob diferentes situações de grande escala: um estudo de caso. *In: Anais do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, Fortaleza, CE (CDROM), 2004a.*
- FREITAS, E. D. & SILVA DIAS, P. L. Interação entre fatores envolvidos na formação e desenvolvimento de tempestades severas na Região Metropolitana de São Paulo *In: I Simpósio Brasileiro de Desastres Naturais, Florianópolis-SC. Anais do I Simpósio Brasileiro de Desastres Naturais.* GEDN/UFSC, 665-679, 2004b.
- FREITAS, E. D. & SILVA DIAS, P. L. Alguns efeitos de áreas urbanas na geração de uma ilha de calor. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 20, n. 3, p. 355-366, 2005.
- FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; SILVA DIAS, P. L.; ANDRADE, M. F. A simple photochemical module implemented in RAMS for tropospheric ozone concentration forecast in the Metropolitan Area of São Paulo - Brazil: Coupling and validation. *Atmos. Environ.*, 39(34), 6352-6361, 2005.
- FREITAS, E. D.; ROZOFF, C; COTTON, W. R.; SILVA DIAS, P. L. Interactions of urban heat island and sea breeze circulations during winter over the Metropolitan Area of São Paulo – Brazil. *Bound-Layer Meteorol.*, v. 122, n. 1, p. 43-65, 2007.
- GRELL, G. A. Prognostic evaluation of assumptions used by cumulus parameterizations. *Mon. Wea. Rev.*, 121, 764–787, 1993.
- GRELL, G. A. & DEVENYI, D. A generalized approach to parameterizing convection combining ensemble and data assimilation techniques. *Geo. Res. Lett.*, 29(14), 1693, doi:10.1029/2002GL015311, 2002.
- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET, vinculado ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Antigo DEPARTAMENTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 1992: Normais climatológicas (1961 - 1990), – Brasília – DF. Estação Meteorológica de São Paulo, Mirante de Santana (83781) disponível on line em: [<http://www.inmet.gov.br/html/observacoes.php?lnk=Gráficos>].
- KERR, J.B. E MCELROY, C.T. Evidence for large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion. *Science*, 262, 1032-1034, 1993.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H., CASICCIA S, C.A.R., AND ZAMORANO B, F., The Ozone Hole over Punta Arenas, Chile, *J. Geophys. Res.*, 102, 8945-8953, 1997.
- KUO, H. L. Further studies of the parameterization of the influence of cumulus convection on large scale flow. *J. Atmos. Sci.*, 31, 1232-1240, 1974.

- LOMBARDO, M. A. Ilha de calor da metrópole paulistana. São Paulo, 1984, 210p. *Tese de Doutorado do Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo.*
- LURMANN, F.W.; CARTER, W. P. L.; COYNER, L. A. A surrogate species chemical reaction mechanism for urban-scale air quality simulation models. I. Adaptation of the mechanism. II. Guidelines for using the mechanism. *Tech. Rep. EPA/600/3-87/014*, US Environmental Protection Agency and Statewide Air Pollution Research Center. 1987.
- MARTINS, L. D. Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo, 2007. *Tese de Doutorado do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo.*
- MASSON, V. A physically-based scheme for the urban energy budget in atmospheric models. *Bound-Layer Meteorol.*, 94, 357-397, 2000.
- PADILHA, C. K. Estagnação de massa de ar quente e seco sobre a região central do Brasil, Cachoeira Paulista, 2005. *Dissertação de Mestrado do Departamento de Meteorologia do CPTEC/INPE.*
- PIELKE, R. *Mesoscale Meteorological Modeling* (2 ed.) San Diego, California: Academic Press, 2002.
- PIELKE, R. A.; COTTON, W. R.; WALKO, L. R.; TREMBACK, C. J.; LYONS, W. A.; GRASSO, L. D.; NICHOLLS, M. E.; MORAN, M. D.; WESLEY, D. A.; LEE, T. J.; COPELAND, J. H. A comprehensive meteorological modeling system – RAMS. *Meteorol. Atmos. Phys.*, v. 49, p. 69-91, 1992.
- PLACET, M, MANN, C.O., GILBERT, R.O., NIEFER M.J. Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review. *Atmos. Environ.*, 34, 12-14, 2183-2204, 2000.
- QIN Y., TONNESEN G. S., WANG Z. Weekend / Weekday differences of ozone, NO_x, CO, VOCs, PM10 and the light scatter during ozone season in southern California. *Atmos. Environ.*, 38, 3069-3087, 2004.
- ROCHA, A. M. G. C. GANDU, A. W. Zona de Convergência Intertropical. *Climanálise Especial*. [on line] edição comemorativa de 10 anos, 1996. <http://www.cptec.inpe.br/products/climanalise>. Último acesso em 28 de janeiro de 2008.
- SEINFELD, H. J. & PANDIS, N. S. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- SILVA JUNIOR, R. S.; OLIVEIRA, M. G. L. E ANDRADE, M. F. Weekend/weekday differences of ozone, NO_x, NMHC in São Paulo Metropolitan Region (MRSP). *In: The 8th International Conference on Southern Hemisphere Meteorology and Oceanography*, 24–28 April 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brazil, 2006.
- SAWYER, R.F., HARLEY, R.A., CADLE, S.H., NORBECK, J.M., SLOTT, R., BRAVO, H.A. MOBILE Sources Critical Review: 1998 NARSTO assessment. *Atmos. Environ.*, 34, 2161-2181, 2000.

- STULL, R. B. An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1980, 666 p.
- TANG, X. & MADRONICH, S. Effects of increased solar ultraviolet radiation on tropospheric composition and air quality. *Ambio*, 24, 188-190, 1995.
- THOMPSON, A.M., WITTE, J.C., HUDSON, R.D., GUO, H. HERMAN, J.R., FUJIWARA, M., Tropical tropospheric ozone and biomass burning. *Science*, 291, 2128-2132, 2001.
- VENDRASCO, E. P. Efeito dos aerossóis de queimadas nas concentrações de oxidantes fotoquímicos. São Paulo, 2006, 146pp, *Dissertação de Mestrado do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo*.
- XAVIER, T. M. B. S.; XAVIER, A. F. S.; SILVA DIAS, M. A. F. Evolução da precipitação diária num ambiente urbano: O Caso da Cidade de São Paulo. *Rev. Bras. Meteor.*, 9, 1, 44-53, 1994.
- YNOUE, R. O Impacto do uso de campos meteorológicos diagnósticos e prognósticos na produção e dispersão dos oxidantes fotoquímicos em São Paulo. São Paulo, 1999. *Dissertação de Mestrado do Instituto de Astronomia e Geofísica da Universidade de São Paulo*.
- YNOUE, R. Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo, 2003. *Tese de Doutorado do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo*.
- WALKO, R. L.; COTTON, W. R.; MEYERS, M. P.; HARRINGTON, J.Y. New RAMS cloud microphysics parameterization. Part I: The single-moment scheme, *Atmos. Res.*, vol. 38, 29-62, 1995.
- WALKO, R. L.; BAND, L. E.; BARON, J.; KITTEL, T. G. F.; LAMMERS, R.; LEE, T. J.; OJIMA, D.; PIELKE, R. A.; TAYLOR, C.; TAGUE, C.; TREMBACK, C. J.; VIDALE, P. L. Coupled atmosphere-biophysics-hydrology models for environmental modeling. *J. Appl. Meteorol.*, 39, 6, 931-944, 2000.