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

VIVIANA VANESA URBINA GUERRERO

Condições atmosféricas associadas à dispersão
de poluentes nas cidades de São Paulo e Santiago

São Paulo
2015

VIVIANA VANESA URBINA GUERRERO

Condições atmosféricas associadas à dispersão
de poluentes nas cidades de São Paulo e Santiago

Versão Corrigida.
O original encontra-se disponível na Unidade.

Tese apresentada ao Instituto de
Astronomia, Geofísica e Ciências
Atmosféricas da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Área de Concentração: Meteorologia
Orientador: Prof. Dr. Edmilson Dias de
Freitas

São Paulo
2015

À minha pequena Fabiana Lucía.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a paciência da minha família, o apoio e a ajuda nos momentos complicados e chaves deste largo caminho que foi o doutorado. Em especial a meu marido (e colega de sala desde o mestrado) Vinícius, por me repetir inúmeras vezes “você consegue”.

Às minhas amigas Karla, Paula e Yohanna, por escutarem e lerem meus comentários e desabafos. Agradeço suas palavras de alento, suas piadas e frases para me fazer subir o ânimo quando mais precisava, e assim poder continuar, até o dia de hoje.

À minha amiga Bia, pelos momentos em que a gente sentou para conversar sobre o trabalho, para tomar um café e para distrair um pouco a cabeça antes de continuar com o árduo trabalho.

Aos colegas e amigos do IAG que compartilharam mais de quatro anos de bons momentos, trabalho e estudo até virar a madrugada, café no meio da tarde, conversa descontraída e discussões mútuas sobre os projetos de doutorado e do nosso dia a dia.

Agradeço, de forma especial, ao meu orientador, o Prof. Dr. Edmilson Dias de Freitas, pela ajuda na elaboração do projeto e no desenvolvimento do mesmo, e pela amizade ao longo destes anos.

Aos professores do Departamento de Ciências Atmosféricas pelo conhecimento entregue e esclarecer as minhas dúvidas nos momentos em que foi necessário.

Às secretárias do Departamento de Ciências Atmosféricas e do Serviço de Pós-Graduação. Aos técnicos das seções de informática, gráfica e do Laboratório MASTER. São todos, pessoas imprescindíveis dentro do Instituto e que colaboram, muitas vezes, sem querer créditos, no desenvolvimento dos projetos de cada aluno que passa por aqueles corredores.

Aos integrantes dos Laboratórios de Eventos Atmosféricos Extremos e de Análises em Poluição do Ar da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em especial ao Prof. Dr. Jorge Martins e a Profa. Dra. Leila Martins, por terem me dado a oportunidade de participar deste grupo de trabalho.

Ao suporte financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (PROCESSO N° 2011/01040-0), sem as quais o desenvolvimento deste trabalho não teria sido realizado. Este trabalho esteve inserido no Projeto Temático FAPESP

intitulado: *Narrowing the uncertainties on aerosol and climate changes in Sao Paulo State* (NUANCE-SP; PROCESSO N° 2008/58104-8).

Aos professores Dra. Clara Iwabe, Dr. Edmilson Freitas, Dra. Leila Martins, Dra. Rita Ynoue e Dr. Saulo Freitas que avaliaram a tese e sua defesa. Agradeço pelos comentários e sugestões que permitiram melhorar este trabalho.

*Y ahora,
perdonadme, señores,
que interrumpa este cuento
que les estoy contando
y me vaya a vivir
para siempre
con la gente sencilla.*

**Trecho de Oda à Crítica
Pablo Neruda**

RESUMO

Urbina Guerrero, V. V. **Condições atmosféricas associadas à dispersão de poluentes nas cidades de São Paulo e Santiago.** São Paulo: USP, 203 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Este trabalho teve como objetivo analisar as condições meteorológicas favoráveis e desfavoráveis à dispersão de poluentes, com ênfase no ozônio, nas áreas urbanas associadas à Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a Grande Santiago (GS). Medidas de concentração de estações localizadas em ambas as áreas de estudo foram utilizadas para determinar o comportamento médio, o número de ocorrências de ultrapassagens de padrão de qualidade do ar e o aumento noturno das concentrações de ozônio num período de dez anos. Foi encontrado que o máximo horário acontece próximo das 14 horas (horário local) nas duas regiões, e que existe uma tendência à diminuição no número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar associado a este poluente. Na RMSP é possível observar um máximo secundário durante a madrugada, enquanto que este fenômeno não é claramente observado nos valores médios de concentração na GS. Com dados da Reanálise do NCEP/NCAR foi visto que a ocorrência deste fenômeno está associada a configurações sinóticas específicas na GS, enquanto que na RMSP não existe padrão sinótico específico que diferencie casos com e sem aumento de ozônio noturno. Um novo módulo fotoquímico (NPM), contendo 95 reações foi inserido no modelo BRAMS na tentativa de melhorar o prognóstico das concentrações de poluentes, principalmente em relação ao ozônio. O NPM mostrou melhor desempenho que o módulo fotoquímico original do modelo (SPM; *Simple Photochemical Module*) para todos os poluentes considerados, salvo o ozônio, para o qual o SPM apresentou melhores índices estatísticos em 5 das 7 estações avaliadas. As características locais associadas à ocorrência simultânea ou não de aumento na concentração de ozônio foram estudadas utilizando o modelo BRAMS com o módulo SPM ativado, sendo verificado que o aumento de ozônio na RMSP está associado, principalmente, ao transporte vertical deste poluente a partir de níveis mais elevados da atmosfera, enquanto que o transporte horizontal é a maior contribuição para o aumento das concentrações de ozônio durante o período noturno na GS.

Palavras-chave: ozônio troposférico, ozônio noturno, configuração sinótica, modelagem atmosférica, poluição atmosférica.

ABSTRACT

Urbina Guerrero, V. V. **Meteorological conditions associated to pollutant dispersion in São Paulo and Santiago.** Sao Paulo: USP, 203 p. These (Doctorate in Sciences) – Atmospheric Sciences Department, Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences Institute, Sao Paulo University. Sao Paulo, Sao Paulo, 2015.

This work aimed to analyze the favorable and unfavorable meteorological conditions for pollutant dispersion, especially ozone, at the Metropolitan Area of São Paulo (MASP) and the Greater Santiago (GS). Ozone concentration measurements from stations located in both urban areas were used to determinate the mean behavior, the number of standard air quality exceedances and the increase on nocturnal ozone concentration over a 10 years period. It was found that the diurnal maximum occurs around 14 local time in both urban areas, and that there is a diminishment tendency of the total cases of standard air quality exceedances during all period. A secondary maximum of ozone concentration was observed in MASP at night, which was not clearly seen on mean values over GS. By using the NCEP/NCAR Reanalysis data it was seen that the occurrence of this phenomenon is associated to specific synoptic patterns for GS, while there is no specific synoptic pattern for the MASP cases, with or without nocturnal increase in ozone concentrations. A New Photochemical Module (NPM), containing 95 reactions was coupled to BRAMS model in an attempt to improve the prediction of air pollutants, especially ozone. The NPM showed a better performance than the original module, the SPM (Simple Photochemical Module), for all considered pollutants but ozone. For this pollutant, the SPM presents better statistical indexes for 5 of the 7 stations analyzed. The local characteristics related to simultaneous occurrence of nocturnal ozone increase was studied using the SPM-BRAMS model, which showed that the secondary nocturnal maximum of ozone concentrations in MASP are related to vertical transport of this pollutant from higher levels of the atmosphere to the surface, while the horizontal transport is a major contributor to the increase of ozone concentrations in the GS during the night.

Key-words: Tropospheric ozone, nocturnal ozone concentrations, synoptic patterns, atmospheric modelling, atmospheric pollution.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Diagrama de isopletas de que entrega os maiores valores de concentração de ozônio (O_3 ppm) para determinadas concentrações iniciais de compostos orgânicos voláteis (COV ppmC) e óxidos de nitrogênio (NO_x ppm). Extraído e adaptado de: http://www.ems.psu.edu/~brune/m532/m532_ch4_troposphere.htm ... 40
- Figura 1.2 – Localização e topografia da Região Metropolitana de São Paulo. Escala de cores em metros..... 44
- Figura 1.3 – Normais climatológicas (1961 – 1990) de precipitação, em mm, y temperatura, em $^{\circ}C$, da estação do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, no bairro da Água Funda, São Paulo..... 46
- Figura 1.4 – Localização e topografia da Grande Santiago. Escala de cores em metros. 50
- Figura 1.5 – Normais climatológicas (1961 – 1990) de precipitação (barras), em mm, e temperatura (linha), em $^{\circ}C$, da estação da Dirección Meteorológica de Chile na cidade de Quinta Normal, na Grande Santiago..... 51
- Figura 2.1 – Localização das estações da rede de monitoramento da CETESB na Região Metropolitana de São Paulo (em cor cinza) utilizadas para este estudo, onde CAE corresponde à estação de São Caetano do Sul, DIA à estação de Diadema, IBI à estação do Parque do Ibirapuera, MAU à estação de Mauá, SNT à estação de Santana, PDP à estação do Parque Dom Pedro II e PIN a estação de Pinheiros. 58
- Figura 2.2 – Localização das estações da rede de monitoramento ambiental MACAM 2 na região urbana da Grande Santiago (em cor cinza) utilizadas neste estudo, onde SAN corresponde à estação de Santiago, FLO à estação de La Florida, BOS à estação de El Bosque, PUD à estação de Pudahuel, CER à estação de Cerrillos, IND à estação de Independencia e CON a estação de Las Condes. 58
- Figura 2.3 – Valores médios horários de concentração de ozônio, em $\mu g\ m^{-3}$, para o período entre 2001 e 2010 para as estações consideradas na RMSP. As barras indicam o desvio padrão dos dados..... 62
- Figura 2.4 – Valores médios horários de concentração de ozônio, em $\mu g\ m^{-3}$, para o período entre 1998 e 2007 para as estações consideradas na GS. As barras indicam o desvio padrão dos dados..... 63
- Figura 2.5 – Valores médios horários de concentração de ozônio, em $\mu g\ m^{-3}$, para os 10 anos considerando a média das estações na Região Metropolitana de São Paulo (à esquerda, RMSP) e da Grande Santiago (GS). As barras indicam o desvio padrão dos dados..... 64
- Figura 2.6 – Média do número de ocorrências anuais de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a Grande Santiago (GS). A linha continua indica o valor médio calculado considerando as estações dentro da área da RMSP (preta) e da GS excluindo a estação de Las Condes (vermelha). As linhas tracejadas correspondem à regressão linear das respectivas curvas.. 66

- Figura 2.7 – Distribuição média mensal do número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a Grande Santiago (GS). 67
- Figura 2.8 – Média do número de ocorrências anuais de aumento noturno da concentração de ozônio para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a Grande Santiago (GS). A linha continua indica o valor médio calculado considerando as estações dentro da área da RMSP (preta) e a da GS (vermelha). As linhas tracejadas correspondem à regressão linear das respectivas curvas..... 70
- Figura 2.9 – Distribuição de ocorrências totais de aumento nas concentrações de ozônio noturno com relação ao número de estações com eventos simultâneos para o período de dez anos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e na Grande Santiago (GS). Sete corresponde à ocorrência do fenômeno em todas as estações do estudo, enquanto que zero indica que não foi observado o fenômeno. Os números intermediários indicam que em pelo menos neste número de estações foi observado aumento de O_3 noturno. 71
- Figura 2.10 – Distribuição média mensal do número de ocorrências de aumento na concentração noturna de ozônio para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a Grande Santiago (GS), considerando os 10 anos de dados disponíveis para as duas áreas urbanas..... 71
- Figura 2.11 – Distribuição mensal média do número de noites com aumento na concentração de ozônio para as estações de São Caetano do Sul (CAE), Diadema (DIA), Parque Ibirapuera (IBI), Mauá (MAU), Parque D. Pedro II (PDP), Pinheiros (PIN) e Santana (SNT) na Região Metropolitana de São Paulo, considerando o período de 2001 a 2010.73
- Figura 2.12 – Distribuição mensal média do número de noites com aumento na concentração de ozônio para estações El Bosque (BOS), Cerrillos (CER), Las Condes (CON), La Florida (FLO), Independencia (IND), Pudahuel (PUD) e Santiago (SAN) na Grande Santiago, considerando o período de 1998 a 2007..... 73
- Figura 2.13 – Campo médio de altura geopotencial [m] nos níveis de 850 hPa (linha tracejada) e 925 hPa (linha contínua) para os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno (figuras superiores) e para os dias em que foi registrado o aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações (figuras inferiores) da Região Metropolitana de São Paulo para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita). 75
- Figura 2.14 – Diferença do campo médio de altura geopotencial [m] nos níveis de 850 hPa (figuras superiores) e de 925 hPa (figuras inferiores) entre os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno e os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações da Região Metropolitana de São Paulo, simultaneamente, para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita). 76
- Figura 2.15 – Campo médio de pressão reduzida ao nível médio do mar [hPa] e vento médio [ms^{-1}] em 925 hPa para os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno (figuras superiores) e para os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações (figuras inferiores) da Região

- Metropolitana de São Paulo para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita)..... 77
- Figura 2.16 –Diferença do campo médio de pressão reduzida ao nível médio do mar [hPa] entre os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno e os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações da Região Metropolitana de São Paulo, simultaneamente, para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita)..... 77
- Figura 2.17 –Campo médio de altura geopotencial [m] nos níveis de 850 hPa (linha tracejada) e 925 hPa (linha contínua) para os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno (figuras superiores) e para os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações (figuras inferiores) da Grande Santiago para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita). ... 78
- Figura 2.18 –Diferença do campo médio de altura geopotencial [m] nos níveis de 850 hPa (figuras superiores) e de 925 hPa (figuras inferiores) entre os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno e os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações da Grande Santiago, simultaneamente, para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita). 79
- Figura 2.19 –Campo médio de pressão reduzida ao nível médio do mar [hPa] e vento médio[ms^{-1}] em 1000 hPa para os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno (figuras superiores) e para os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações (figuras inferiores) da GS para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita). 80
- Figura 2.20 –Diferença do campo médio de pressão reduzida ao nível médio do mar [hPa] entre os dias em que não aconteceu aumento de ozônio no período noturno e os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações da GS, simultaneamente, para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita). 81
- Figura 3.1 – Esquema da transferência de calor e umidade entre os elementos no LEAF-3 e uma célula de grade com dois *patches*, onde A indica a atmosfera, C o ar no dossel, V a vegetação, S indica neve e o solo está indicado pela letra G. Somente um dos *patches* contém neve. As setas indicam os sentidos dos fluxos, a primeira letra do texto que acompanha as setas indica a que está associado o fluxo (transferência de calor [h], transferência de água [w] ou transferência radiativa de onda longa [r]); a segunda e terceira letra indicam a fonte e receptor, respectivamente. Fonte: WALKO, *et al.* (2000). 85
- Figura 3.2 – Esquema de cânions formados pelas faces das edificações e uma rua (destaque na cor vermelha). Extraída de URBINA GUERRERO (2015).86
- Figura 3.3 – Esquematização das camadas que compõem o cânion. Aqui são consideradas três camadas para cada elemento. T_r , T_w e T_R indicam temperaturas para as camadas da rua, paredes e telhados, respectivamente. W_r e W_R indicam o conteúdo de água na superfície e telhados e $W_{\text{snow } r}$ e $W_{\text{snow } R}$ o conteúdo de água na superfície e telhados. δ_R e δ_r correspondem as frações de água para os telhados e as ruas, $\delta_{\text{snow } R}$ e $\delta_{\text{snow } r}$ às frações de neve para os telhados e as

	ruas. $T_{i \text{ bld}}$ é a temperatura interna dos prédios. Adaptada de MASSON (2000).	87
Figura 3.4 –	Grades utilizadas para as simulações sobre a Região Metropolitana de São Paulo.	95
Figura 3.5 –	Grades utilizadas para as simulações sobre a Grande Santiago.	95
Figura 3.6 –	Áreas urbanas (em tons de cinza) nas grades de maior resolução. A cor mais obscura representa o tipo urbano com menor densidade de construções enquanto que a cor mais clara representa a área urbana com maior densidade de edificações. Os limites dos municípios das regiões metropolitanas de interesse estão delimitados pelas linhas azuis.	98
Figura 3.7 –	Pontos selecionados para a análise das séries temporais nos experimentos de sensibilidade do novo módulo fotoquímico acoplado ao modelo BRAMS, onde o ponto vermelho indica a localização dentro do tipo de ocupação de solo urbana com menor densidade de edificações (URB1) e o quadrado vermelho indica a localização selecionada dentro do tipo de ocupação de solo urbana com maior densidade de edificações (URB2). O campo de vento corresponde a uma condição recorrente no período estudado.	101
Figura 3.8 –	Concentração horaria de O_3 ($\mu g \text{ m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0- NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5- NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de b) região de menor densidade de edificações.....	104
Figura 3.9 –	Concentração horaria de OH (ppbv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0- NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5- NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de b) região de menor densidade de edificações.....	105
Figura 3.10 –	Concentração horaria de NO_2 ($\mu g \text{ m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0- NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5- NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de (b) região de menor densidade de edificações.....	106
Figura 3.11 –	Concentração horaria de NO ($\mu g \text{ m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0- NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5- NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de	

maior densidade de edificações e de (b) região de menor densidade de edificações.	107
Figura 3.12 –Concentração horaria de COVs (ppbv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NOx), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NOx) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de (b) região de menor densidade de edificações.	108
Figura 3.13 –Concentração horaria de CO (ppmv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NOx), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NOx) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de (b) região de menor densidade de edificações.	109
Figura 3.14 –Concentração de ozônio ($\mu\text{g m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NOx), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NOx) para as 17 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário.	111
Figura 3.15 –Concentração de ozônio ($\mu\text{g m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NOx), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NOx) para as 00 HL do dia 28 de agosto de 2010 (horário de mínima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário.	112
Figura 3.16 –Concentração do radical hidroxila (ppbv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NOx), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NOx) para as 12 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário.	113
Figura 3.17 –Concentração de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NOx), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NOx) para as 23 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário.	115

- Figura 3.18 –Concentração de monóxido de nitrogênio ($\mu\text{g m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NOx), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NOx) para as 9 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário. 116
- Figura 3.19 –Concentração de compostos orgânicos voláteis (ppmv) considerados na emissão, no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NOx), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NOx) para as 23 HL do dia 27 de agosto de 2010, sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário. 117
- Figura 3.20 –Concentração de monóxido de carbono (ppmv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMISS), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NOx), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NOx) para as 23 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário. 118
- Figura 3.21 –Localização dos pontos representativos das estações da CETESB utilizados para avaliação do modelo. Os tons de cinza representam a área urbanizada representada no BRAMS, sendo que o tom cinza mais claro corresponde à área mais urbanizada e o tom de cinza obscuro indica áreas urbanas com menos densidade de urbanização. 121
- Figura 3.22 –Concentração medida (OBS, x preto) e simulada de CO (ppmv) com a versão original do módulo fotoquímico (SPM, linha continua azul) no modelo BRAMS e com a nova versão (NPM, linha continua vermelha), para o período das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010 e as 21 HL de dia 29 de agosto de 2010, para um ponto representativo da estação da CETESB de a) Cerqueira César, b) Congonhas, c) Parque do Ibirapuera, d) Mooca, e) Osasco, f) Parque D. Pedro II, g) Pinheiros e h) Taboão da Serra..... 123
- Figura 3.23 –Concentração medida (OBS, x preto) e simulada de NO ($\mu\text{g m}^{-3}$) com a versão original do módulo fotoquímico (SPM, linha continua azul) no modelo BRAMS e com a nova versão (NPM, linha continua vermelha), para o período das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010 e as 21 HL de dia 29 de agosto de 2010, para um ponto representativo da estação da CETESB de a) Cerqueira César, b) Congonhas, c) Parque do Ibirapuera, d) Mauá, e) Osasco, f) Parque D. Pedro II, g) Pinheiros e h) Taboão da Serra..... 124
- Figura 3.24 –Concentração medida (OBS, x preto) e simulada de NO₂ ($\mu\text{g m}^{-3}$) com a versão original do módulo fotoquímico (SPM, linha continua azul) no modelo BRAMS e com a nova versão (NPM, linha continua vermelha), para o período das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010 e as 21 HL de dia 29 de agosto de 2010, para um ponto representativo da estação da

CETESB de a) Cerqueira César, b) Congonhas, c) Parque do Ibirapuera, d) Mauá, e) Osasco, f) Parque D. Pedro II, g) Pinheiros e h) Taboão da Serra.	126
Figura 3.25 –Concentração medida (OBS, x preto) e simulada de NO_x ($\mu\text{g m}^{-3}$) com a versão original do módulo fotoquímico (SPM, linha contínua azul) no modelo BRAMS e com a nova versão (NPM, linha contínua vermelha), para o período das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010 e as 21 HL de dia 29 de agosto de 2010, para um ponto representativo da estação da CETESB de a) Cerqueira César, b) Congonhas, c) Parque do Ibirapuera, d) Mauá, e) Osasco, f) Parque D. Pedro II, g) Pinheiros e h) Taboão da Serra.	127
Figura 3.26 –Concentração medida (OBS, x preto) e simulada de O_3 ($\mu\text{g m}^{-3}$) com a versão original do módulo fotoquímico (SPM, linha contínua azul) no modelo BRAMS e com a nova versão (NPM, linha contínua vermelha), para o período das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010 e as 21 HL de dia 29 de agosto de 2010, para um ponto representativo da estação da CETESB de a) Diadema, b) Parque do Ibirapuera, c) Mauá, d) Mooca, e) Parque D. Pedro II, f) Pinheiros e g) Santana.	128
Figura 3.27 –Concentração medida (OBS, x preto) e simulada (SPM, linha contínua azul) de O_3 ($\mu\text{g m}^{-3}$) nas estações de El Bosque (BOS), Cerrillos (CERR), Las Condes (COND), La Florida (FLOR), Independencia (INDE), Pudahuel (PUDA) e Santiago (STGO) para os casos com aumento de ozônio noturno em algumas das estações da GS (GP), sem aumento noturno (OE) e com aumento de ozônio em todas as estações (7E). Os períodos são os definidos na Tabela 3.17.	133
Figura 3.28 –Concentração média de ozônio (campo colorido, $\mu\text{g m}^{-3}$), pressão reduzida ao nível médio do mar média (hPa) e vento médio (m s^{-1}) para o período entre as 20 HL e 08 HL correspondente ao primeiro nível de saída do modelo, para os casos onde foi observado aumento de ozônio noturno num grupo de estações (GP), em nenhuma estação (OE), e em todas as estações analisadas para a GS. Os períodos são os definidos na Tabela 3.17.	134
Figura 3.29 –Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu\text{g m}^{-3}$) e composição do vento vertical ($w\cdot 30 \text{ m s}^{-1}$) com vento zonal (u ; m s^{-1}) para um corte vertical na latitude $33,445^\circ \text{ S}$, para o caso sem aumento de concentração noturna de ozônio. A linha azul indica a localização da área urbana da GS. A data e horário se indicam na correspondente figura.	135
Figura 3.30 –Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu\text{g m}^{-3}$) e composição do vento vertical ($w\cdot 30 \text{ m s}^{-1}$) com vento zonal (u ; m s^{-1}) para um corte vertical na latitude $33,445^\circ \text{ S}$, para o caso com aumento de concentração noturna de ozônio em algumas estações. A linha azul indica a localização da área urbana da GS. A data e horário se indicam na correspondente figura.	136
Figura 3.31 –Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu\text{g m}^{-3}$) e composição do vento vertical ($w\cdot 30 \text{ m s}^{-1}$) com vento zonal (u ; m s^{-1}) para um corte vertical na latitude $33,445^\circ \text{ S}$, para o caso com aumento de concentração noturna de ozônio em todas as estações. A linha azul indica a localização da área urbana da GS. A data e horário se indicam na correspondente figura.	137

Figura 3.32 –Concentração medida (OBS, x preto) e simulada (SPM, linha continua azul) de O_3 ($\mu g\ m^{-3}$) nas estações de São Caetano do Sul (CAET), Diadema (DIAD), Pq. do Ibirapuera (IBIR), Mauá (MAUA), Pq. D. Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Santana (SANT) para os casos com aumento de ozônio noturno em algumas das estações da GS (GP), sem aumento noturno (OE) e com aumento de ozônio em todas as estações (7E). Os períodos são os definidos na Tabela 3.17.	141
Figura 3.33 –Concentração média de ozônio (campo colorido, $\mu g\ m^{-3}$), pressão reduzida ao nível médio do mar média (hPa) e vento médio ($m\ s^{-1}$) para o período entre as 22 HL e 10 HL (horário de verão) correspondente ao primeiro nível de saída do modelo, para os casos onde foi observado aumento de ozônio noturno num grupo de estações (GP), em nenhuma estação (OE), e em todas as estações analisadas para a RMSP. Os períodos são os definidos na Tabela 3.17.	142
Figura 3.34 –Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu g\ m^{-3}$) e composição do vento vertical (w ; $50\ m\ s^{-1}$) com vento zonal (u ; $m\ s^{-1}$) para um corte vertical na latitude $23,616^\circ\ S$, para o caso sem aumento de concentração noturna de ozônio. A linha azul indica a localização da RMSP. A data e horário se indicam na correspondente figura.	143
Figura 3.35 –Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu g\ m^{-3}$) e composição do vento vertical (w ; $50\ m\ s^{-1}$) com vento zonal (u ; $m\ s^{-1}$) para um corte vertical na latitude $23,616^\circ\ S$, para o caso com aumento de concentração noturna de ozônio em algumas estações. A linha azul indica a localização da RMSP. A data e horário se indicam na correspondente figura.	144
Figura 3.36 –Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu g\ m^{-3}$) e composição do vento vertical (w ; $50\ m\ s^{-1}$) com vento zonal (u ; $m\ s^{-1}$) para um corte vertical na latitude $23,616^\circ\ S$, para o caso com aumento de concentração noturna de ozônio em todas as estações. A linha azul indica a localização da RMSP. A data e horário se indicam na correspondente figura.	145
Figura A.1 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu g\ m^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de São Caetano do Sul. As barras indicam o desvio padrão dos dados.	155
Figura A.2 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu g\ m^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de Diadema. As barras indicam o desvio padrão dos dados.	156
Figura A.3 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu g\ m^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação do Parque Ibirapuera. As barras indicam o desvio padrão dos dados.	156
Figura A.4 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu g\ m^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de Mauá. As barras indicam o desvio padrão dos dados.	157
Figura A.5 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu g\ m^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação no Parque Dom Pedro II. As barras indicam o desvio padrão dos dados.	157
Figura A.6 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu g\ m^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de Pinheiros. As barras indicam o desvio padrão dos dados.	158

Figura A.7 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de Santana. As barras indicam o desvio padrão dos dados.....	158
Figura A.8 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de El Bosque. As barras indicam o desvio padrão dos dados.....	159
Figura A.9 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Cerrillos. As barras indicam o desvio padrão dos dados.....	160
Figura A.10 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Las Condes. As barras indicam o desvio padrão dos dados.....	160
Figura A.11 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de La Florida. As barras indicam o desvio padrão dos dados.....	161
Figura A.12 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Independencia. As barras indicam o desvio padrão dos dados.....	161
Figura A.13 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Pudahuel. As barras indicam o desvio padrão dos dados.....	162
Figura A.14 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Santiago. As barras indicam o desvio padrão dos dados.....	162
Figura A.15 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de São Caetano do Sul entre os anos 2001 e 2010.	163
Figura A.16 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Diadema entre os anos 2001 e 2010.....	164
Figura A.17 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação do Parque Ibirapuera entre os anos 2001 e 2010.	164
Figura A.18 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Mauá entre os anos 2001 e 2010.	165
Figura A.19 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação do Parque Dom Pedro II entre os anos 2001 e 2010.	165
Figura A.20 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Pinheiros entre os anos 2001 e 2010.	166
Figura A.21 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Santana entre os anos 2001 e 2010.....	166
Figura A.22 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de El Bosque entre os anos 1998 e 2007.....	167
Figura A.23 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Cerrillos entre os anos 1998 e 2007.....	168
Figura A.24 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Las Condes entre os anos 1998 e 2007.	168
Figura A.25 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de La Florida entre os anos 1998 e 2007.....	169

Figura A.26 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Independencia entre os anos 1998 e 2007.....	169
Figura A.27 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Pudahuel entre os anos 1998 e 2007.....	170
Figura A.28 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Santiago entre os anos 1998 e 2007.....	170
Figura A.29 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2000 e 2010 na estação de São Caetano do Sul.....	171
Figura A.30 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2000 e 2010 na estação de Diadema.	172
Figura A.31 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação do Parque Ibirapuera.	172
Figura A.32 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação de Mauá.....	173
Figura A.33 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação do Parque D. Pedro II.	173
Figura A.34– Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação de Pinheiros.	174
Figura A.35– Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação de Santana.....	174
Figura A.36 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de El Bosque.	175
Figura A.37 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Cerrillos.....	176
Figura A.38 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Las Condes.....	176
Figura A.39 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de La Florida.....	177
Figura A.40 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Independencia.	177
Figura A.41– Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Pudahuel.	178
Figura A.42 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Santiago.....	178
Figura B.1 – Umidade relativa (acima) em porcentagem e temperatura do ar (abaixo) em °C para o nível mais próximo da superfície, simulados com o modelo BRAMS (linha contínua) e observados (X) nas estações de Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).	180
Figura B.2 – Intensidade do vento, em ms^{-1} , para o nível mais próximo da superfície, simulados com o modelo BRAMS (linha contínua) e observados (X) nas estações do Parque do Ibirapuera (IBIR), Osasco (OSAS), Pinheiros (PINH) e Santana (SANT).	181

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Municípios que compõem a Região Metropolitana de São Paulo. Fonte: Secretaria dos Transportes Metropolitanos (2011).	45
Tabela 1.2 – Municípios que compõem a Grande Santiago. Fonte: MATURANA e MUÑOZ (2007).	51
Tabela 2.1 – Número de dias de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para o ozônio nas estações de São Caetano do Sul (CAE), Diadema (DIA), Parque Ibirapuera (IBI), Mauá (MAU), Parque D. Pedro II (PDP), Pinheiros (PIN) e Santana (SNT), para os anos de 2001 a 2010. Em negrito é indicado o maior número de ultrapassagens ao padrão observado em cada estação. O sinal “—” indica que não houve dados disponíveis para análise nesse período.	65
Tabela 2.2 – Número de dias de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para o ozônio nas estações de El Bosque (BOS), Cerrillos (CER), Las Condes (CON), La Florida (FLO), Independencia (IND), Pudahuel (PUD) e Santiago (SAN) para os anos de 1998 a 2007. Em negrito é indicado o maior número de ultrapassagem do padrão observado em cada estação.	65
Tabela 2.3 – Número de ocorrência de aumento na concentração de ozônio durante a noite nas estações de São Caetano do Sul (CAE), Diadema (DIA), Parque Ibirapuera (IBI), Mauá (MAU), Parque D. Pedro II (PDP), Pinheiros (PIN) e Santana (SNT) da rede da CETESB entre 2001 e 2010. Em negrito se indicam os anos em que cada estação apresentou mais de 33% das noites com aumento na concentração de ozônio.	69
Tabela 2.4 – Número de ocorrência de aumento na concentração de ozônio durante a noite nas estações El Bosque (BOS), Cerrillos (CER), Las Condes (CON), La Florida (FLO), Independencia (IND), Pudahuel (PUD) e Santiago (SAN) da rede MACAM-2 entre 1998 e 2007. Em negrito se indicam os anos em que cada estação apresentou mais de 33% das noites com aumento na concentração de ozônio.	69
Tabela 3.1 – Grupo de reações utilizadas SPM-BRAMS. R indica a taxa da reação representada no modelo, k a constante de velocidade da reação e j a taxa de fotólise da reação.	89
Tabela 3.2 – Compostos químicos cujas concentrações são evoluídas no novo módulo fotoquímico do BRAMS e correspondentes valores iniciais utilizados.	91
Tabela 3.3 – Valor máximo associado a taxa de fotólise j_{xx} utilizada no novo módulo fotoquímico. Valores em s^{-1}	93
Tabela 3.4 – Porcentagem do total de compostos orgânicos por variável utilizada no módulo de emissões modificado do BRAMS.	93
Tabela 3.5 – Configuração horizontal e vertical das grades nas simulações realizadas com o BRAMS.	94
Tabela 3.6 – Opções de parametrização de cúmulos, radiação e turbulência utilizadas nas simulações realizadas com o BRAMS.	96
Tabela 3.7 – Configuração da fronteira lateral e <i>nudging</i> para as simulações realizadas com o BRAMS.	96

Tabela 3.8 – Configuração do módulo fotoquímico e de emissões para as simulações realizadas com o BRAMS para a RMSP e a GS.	98
Tabela 3.9 – Caracterização da emissão por tipo de fonte, para as regiões urbanas da RMSP e GS utilizada pelo módulo de emissões do BRAMS. (*) Extraído de CETESB (2009). (**) Extraído de DICTUC (2007).....	98
Tabela 3.10 – Opções de configuração do esquema urbano (TEB) nas simulações realizadas com o BRAMS.....	99
Tabela 3.11 – Características dos testes de sensibilidade realizados com o novo módulo fotoquímico do BRAMS, considerando diferentes razões entre compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, com base no inventário da CETESB (2009) para o ano de 2008. -- indica que o valor da razão COV/NOx tende a infinito.....	100
Tabela 3.12 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do <i>Simple Photochemical Module</i> (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para o CO, nas estações de Cerqueira César (CCES), Congonhas (CONG), Parque do Ibirapuera (IBIR), Mooca (MOOC), Osasco (OSAS), Parque Dom Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).....	123
Tabela 3.13 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do <i>Simple Photochemical Module</i> (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para o NO, nas estações de Cerqueira César (CCES), Congonhas (CONG), Parque do Ibirapuera (IBIR), Mooca (MOOC), Osasco (OSAS), Parque Dom Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).....	124
Tabela 3.14 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do <i>Simple Photochemical Module</i> (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para o NO ₂ , nas estações de Cerqueira César (CCES), Congonhas (CONG), Parque do Ibirapuera (IBIR), Mauá (MAUA), Osasco (OSAS), Parque Dom Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).....	126
Tabela 3.15 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do <i>Simple Photochemical Module</i> (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para o NO _x , nas estações de Cerqueira César (CCES), Congonhas (CONG), Parque do Ibirapuera (IBIR), Mauá (MAUA), Osasco (OSAS), Parque Dom Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).....	127
Tabela 3.16 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do Simple Photochemical Module (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para o O ₃ , nas estações de Diadema (DIAD), Parque do Ibirapuera (IBIR), Mauá (MAUA), Mooca (MOOC), Parque Dom Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Santana (SANT).....	128
Tabela 3.17 – Períodos a serem estudados para cada região metropolitana, considerando o agrupamento de estações definidas quando observados casos simultâneos de aumento de concentração de ozônio noturna. O grupo GS-GP considera às estações de Cerrillos (CERR), Pudahuel (PUDA) e Santiago (STGO) todos na Grande Santiago. Para a Região Metropolitana de São Paulo, as estações São Caetano do Sul (CAET), Diadema (DIAD) e Mauá (MAUA) estão no grupo RMSP-GP. 7E corresponde a um evento de aumento simultâneo nas 7 estações	

selecionadas de cada área urbana e 0E a não observância destes fenômeno nas mesmas estações..... 129

Tabela B.1 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do <i>Simple Photochemical Module</i> (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para a temperatura do ar (°C), umidade relativa do ar (%) e intensidade do vento (ms ⁻¹) próximo da superfície, nas estações de Parque do Ibirapuera (IBIR), Osasco (OSAS), Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).....	179
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

ASAS	Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul
ASPS	Anticiclone Subtropical do Pacífico Sul
BATS	<i>Biosphere-Atmosphere Transfer Scheme</i>
BRAMS	<i>Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modelling System</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIT	<i>Caltech Institute of Technology</i>
COV	Composto Orgânico Volátil
GFS	<i>Global Forecasting System</i>
GS	Grande Santiago
HL	Hora Local
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LAPAt	Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos
LEAF-3	<i>Land Ecosystem-Atmosphere Feedback model version 3</i>
MACAM-2	<i>Red de Monitoreo de la Calidad del Aire para la región Metropolitana de Santiago - 2</i>
NASA/LDAS	<i>National Aeronautics and Space Administration/Land Data</i>
NPM	<i>New Photochemical Module</i>
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos
PROMOT	Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares
RAMS	<i>Regional Atmospheric Modelling System</i>

RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SPM	<i>Simple Photochemical Module</i>
TEB	<i>Town Energy Budget</i>
TUV	<i>Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
WRF-Chem	<i>Weather Research and Forecast with Chemistry</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

CO	Monóxido de Carbono
N ₂	Nitrogênio Molecular
N ₂ O ₅	Óxido Nítrico
NO	Monóxido de Nitrogênio
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
NO ₃	Radical Nitrato
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
O	Oxigênio Atômico
O(¹ D)	Oxigênio Atômico Excitado
O ₂	Oxigênio Molecular
O ₃	Ozônio
OH	Radical Hidroxila

SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO.....</u>	<u>35</u>
1.1 O ozônio troposférico	36
1.1.1 Efeitos do ozônio	40
1.2 Caracterização das regiões de estudo	43
1.2.1 A Região Metropolitana de São Paulo.....	43
1.2.2 A Grande Santiago.....	49
1.3 Objetivos.....	53
<u>2. ESTUDO OBSERVACIONAL</u>	<u>57</u>
2.1 Metodologia	57
2.2 Resultados	60
2.2.1 Comportamento da concentração e ultrapassagens do padrão de qualidade do ar do ozônio	60
2.2.2 Aumento na concentração de ozônio no período noturno	67
2.2.3 Padrões sinóticos médios associados a eventos de aumento de ozônio noturno.....	74
<u>3. ESTUDO NUMÉRICO</u>	<u>83</u>
3.1 Descrição do modelo numérico	83
3.1.1 Módulos de superfície	84
3.1.2 Módulos fotoquímico e de emissões	87
3.2 Aprimoramento dos módulos fotoquímico e de emissões	90
3.3 Configuração das simulações.....	94
3.3.1 Configuração das grades	94
3.3.2 Caracterização das áreas urbanas	97
3.4 Experimentos numéricos.....	99
3.4.1 Testes de sensibilidade do novo módulo fotoquímico acoplado ao modelo BRAMS.....	99
3.4.2 Avaliação quantitativa e qualitativa do NPM	119
3.4.3 Aumento na concentração noturna de ozônio	129
<u>4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	<u>147</u>

4.1	Conclusões	147
4.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	151

APÊNDICE A – REFERENTE À CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NAS REGIÕES URBANAS DE SÃO PAULO E SANTIAGO..... 155

A.1	Medias horarias mensais de concentração de ozônio para as estações na Região Metropolitana de São Paulo	155
A.2	Medias horarias mensais de concentração de ozônio para as estações na Grande Santiago.....	159
A.3	Distribuição mensal do número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade nas estações da Região Metropolitana São Paulo.....	163
A.4	Distribuição mensal do número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade nas estações da Grande Santiago	167
A.5	Distribuição mensal do número de dias com aumento na concentração de ozônio durante o período noturno nas estações da Região Metropolitana de São Paulo	171
A.6	Distribuição mensal do número de dias com aumento na concentração de ozônio durante o período noturno nas estações da Grande Santiago	175

APÊNDICE B – AVALIAÇÃO QUANTITATIVA E QUALITATIVA DO BRAMS..... 179

B.1	Índices estatísticos	179
B.2	Comparação das séries temporais.....	180

ANEXO A – LISTA DE REAÇÕES QUÍMICAS CONSIDERADAS PARA O NOVO MÓDULO FOTOQUÍMICO DO BRAMS 183

ANEXO B – COEFICIENTES UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA TAXA DE REAÇÃO, MEDIANTE A EQUAÇÃO DE ARRHENIUS 189

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS191

1. INTRODUÇÃO

Os poluentes estão presentes de forma natural na atmosfera devido a incêndios, erupções vulcânicas e emissões biogênicas; mas a maior contribuição está associada, atualmente, a atividades antrópicas (KAMPA e CASTANAS, 2008). Na América Latina, os centros urbanos se encontram em constante desenvolvimento e crescimento, gerando inúmeros problemas associados aos efeitos da poluição (BELL, *et al.*, 2006). Nas grandes cidades, a poluição não somente pode causar mortes e doenças por exposição das pessoas a ela, como também pode reduzir a visibilidade em dias de alta estabilidade atmosférica e grande emissão de poluentes, podendo, inclusive, resultar em acidentes veiculares (GURJAR, *et al.*, 2010). Diversos trabalhos mostraram que a condição meteorológica tem uma grande influência nas concentrações de poluentes (e.g. FREITAS, *et al.*, 2007; URBINA GUERRERO, 2010; MIRANDA, *et al.*, 2012).

Os efeitos que a poluição urbana gera nas pessoas que residem em grandes centros urbanos podem ser minimizados mediante a criação de políticas que incorporem a tecnologia existente (como, por exemplo, na melhora dos combustíveis e eficiência em seus usos, tanto pela indústria como pelas fontes automotivas) e com políticas de mitigação da poluição atmosférica (BELL, *et al.*, 2006). A aplicação de políticas deste tipo é benéfica para a sociedade tanto do ponto de vista da saúde quanto econômico.

Neste trabalho, o poluente foco de análise foi o ozônio troposférico, o qual tem uma série de efeitos nas pessoas e plantas, por suas características oxidantes e inflamatórias. Seus precursores também fizeram parte do estudo. Uma síntese das

características deste poluente secundário, assim como das suas principais reações de formação na atmosfera e seus efeitos em seres vivos serão tratados na subseção seguinte.

1.1 O ozônio troposférico

O ozônio (O_3) é um gás oxidante atmosférico que se forma em quantidades muito pequenas de forma natural (SEINFELD e PANDIS, 2006). É um poluente secundário e seus dois principais precursores na troposfera são os óxidos de nitrogênio ($NO_x = NO + NO_2$) e os compostos orgânicos voláteis (COVs). A emissão de NO_x consiste basicamente na emissão de monóxido de nitrogênio (NO), o qual reage rapidamente com radicais ou com o próprio ozônio para formar dióxido de nitrogênio (NO_2). Tanto os óxidos de nitrogênio quanto os compostos orgânicos voláteis têm como principal fonte antrópica a combustão em fontes estacionárias e móveis, e a formação de ozônio nas camadas próximas da superfície ocorre através de reações que envolvem esses compostos (KAMPA e CASTANAS, 2008).

A fotólise do ozônio é importante tanto na troposfera quanto na estratosfera. Conforme descrito em Seinfeld e Pandis (2006), em comprimentos de onda inferiores a 319 nm, produz o oxigênio atômico no estado fundamental (O) e excitado ($O(^1D)$) e o oxigênio molecular (O_2):

Quando o oxigênio atômico se combina rapidamente com oxigênio molecular para formar ozônio, eles formam um ciclo nulo entre as reações 1a e 2:

Quando o oxigênio excitado $\text{O}(^1\text{D})$ é formado, rapidamente a maior parte colide com outras moléculas (geralmente N_2 ou O_2), perdendo energia e voltando ao estado fundamental:

O conjunto das reações 1b, 2 e 3 resultaria num ciclo nulo para o ozônio, mas uma pequena parte do $\text{O}(^1\text{D})$ pode colidir com moléculas de água. Nesse caso, duas moléculas do radical hidroxila são formadas:

O radical hidroxila (OH) é conhecido como sendo a espécie reativa mais importante na atmosfera, embora não reaja com os principais constituintes atmosféricos, entretanto, ele reage com a maior parte dos constituintes traço na atmosfera.

O ozônio também pode ser formado a partir da fotólise do NO_2 em comprimentos de onda inferiores a 424 nm:

Na atmosfera, não há fontes significativas de ozônio além do processo de formação dado pela Reação 2. O ozônio assim formado reage com NO para formar novamente NO_2 :

A remoção de NO_2 durante o dia se deve principalmente a interação do dióxido de nitrogênio com o radical OH:

Durante a noite, qualquer NO presente na atmosfera reage rapidamente com O_3 , sendo que praticamente todo o NO_x é convertido para NO_2 neste período. Assim quando o NO_2 reage com o O_3 , ele forma o radical nitrato (NO_3), sendo que esta reação é a única forma direta de formar este composto na atmosfera:

Durante o dia, o radical nitrato tem dois caminhos de fotólise, sendo que também reage com NO para formar duas moléculas de dióxido de nitrogênio:

Já durante a noite, o radical nitrato reage com NO_2 para formar N_2O_5 , sendo que este último se decompõe termicamente para voltar a formar NO_2 e NO_3 :

Estas últimas reações levam apenas poucos segundos para ocorrer e rapidamente se estabelece um equilíbrio entre os reagentes e produtos.

O tempo de vida do ozônio troposférico varia ao longo do ano, com a altitude e a latitude. O período pode variar de uns poucos dias a vários meses dependendo da época do ano, sendo que no inverno, o tempo de vida é maior assim como também a altitudes e latitudes maiores, devido a efeitos radiativos (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Os compostos orgânicos voláteis também tem um papel crítico na formação de ozônio, principalmente nas áreas urbanas, onde competem diretamente com os óxidos de nitrogênio pelo radical hidroxila. Quando a razão entre as concentrações de COVs e NO_x é alta, o radical hidroxila reagirá principalmente com os compostos orgânicos. Se a razão COVs e NO_x é baixa, a reação do radical OH com NO_x será dominante. A taxa de reação do OH com os compostos orgânicos voláteis depende do tipo de COV presente na atmosfera local. Assim, dependendo das concentrações iniciais de NO_x e COVs, na presença de radical hidroxila, a concentração final de ozônio pode variar significativamente. Na Figura 1.1 é mostrado um diagrama com concentração de ozônio formada a partir de concentrações específicas de óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis. A concentração de ozônio é máxima quando a razão COV: NO_x é 8:1. Para razões COV: NO_x acima de 15:1, a atmosfera local é considerada como COV-limitante, isto é, para uma mesma concentração inicial de NO_x , pequenas variações na concentração de COVs geram variações maiores de ozônio. Para razões COV: NO_x abaixo de 4:1, a atmosfera é considerada NO_x -limitante, em que para pequenas variações de NO_x a valores constantes de COVs, a variação da concentração final de ozônio é maior.

Figura 1.1 – Diagrama de isopletas de que entrega os maiores valores de concentração de ozônio (O_3 ppm) para determinadas concentrações iniciais de compostos orgânicos voláteis (COV ppmC) e óxidos de nitrogênio (NO_x ppm). Extraído e adaptado de: http://www.ems.psu.edu/~brune/m532/m532_ch4_troposphere.htm

1.1.1 Efeitos do ozônio

A saúde das pessoas pode ser afetada pelo ozônio presente no ar que respiram, inclusive em concentrações baixas (U.S. EPA, 2015), podendo piorar doenças preexistentes e aumentar as admissões hospitalares por doenças respiratórias, principalmente em bebês, após episódios de elevadas concentrações deste poluente (BURNETT, *et al.*, 2001). Além de provocar e agravar doenças respiratórias (ARBEX, *et al.*, 2012), a exposição ao O_3 pode estar associada à mortalidade e morbidade por doenças cardiopulmonares (CHEN, *et al.*, 2007). Os grupos de risco são, principalmente, crianças, pessoas da terceira idade e pessoas que realizam atividades ao ar livre.

Jarrett, *et al.* (2009) encontraram que o ozônio (assim como também, de forma independente, o material particulado com diâmetro inferior a 2,5 μm) contribui com o aumento anual da taxa de mortalidade nos Estados Unidos, sendo que o ozônio é altamente associado a mortes devido a doenças respiratórias. Determinaram também que para cada 10 ppb de aumento na concentração de ozônio, o risco de morte por exposição aumenta em aproximadamente 3%.

Como visto nos trabalhos de Dueñas, *et al.* (2002) e Wang, *et al.* (2003), o transporte e a formação de ozônio estão ligadas diretamente com a meteorologia local, mas mudanças climáticas podem mascarar alterações nas emissões dos seus precursores. Dueñas, *et al.* (2002) mostraram que para a região de Málaga, na Espanha, ventos de baixa intensidade podem induzir episódios de altas concentrações de ozônio, assim como também de óxidos de nitrogênio. Também foi observada uma defasagem entre a variação da temperatura ao longo do ano com relação aos valores de concentração de O_3 , sendo os máximos de temperatura, posteriores aos máximos de ozônio ao longo do ano. Situação similar foi observada com o comportamento da temperatura diurna, mas não existe uma correlação tão clara com a evolução da temperatura noturna ao longo do ano.

Mudanças no clima poderão gerar aumento nas concentrações ozônio e no número de admissões hospitalares e mortes associadas à exposição das pessoas a ele (BELL, *et al.*, 2007). Sheffield, *et al.* (2011), estimaram que o número de visitas hospitalares associadas a crise de asma na cidade de Nova York aumentará em torno de 7%, dado o aumento nos níveis de ozônio troposférico baseado no cenário A2, o mais pessimista do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC; NAKICENOVIC, *et al.*, 2000).

Assim como o ozônio afeta a saúde das pessoas, ele também influencia no desenvolvimento e funções de plantas, sendo que a sua resposta à exposição está ligada ao tipo vegetação (FUHRER, 2009).

Felzer, *et al.* (2007) fazem uma completa revisão dos efeitos que o ozônio provoca em árvores e cultivos. Entre os principais problemas associados à exposição de O₃ nos vegetais estão: redução do crescimento, diminuição da área aproveitável nos cultivos e a quantidade de carbono em solos e vegetação. Danos visíveis nas plantas podem estar associados à exposição crônica de baixas concentrações de ozônio, como por exemplo: redução anormal da coloração verde das folhas, manchas marrons, mudanças na pigmentação das folhas e o envelhecimento prematuro da planta. A redução da fotossíntese está ligada de forma direta a diminuição do crescimento da planta, tanto pela diminuição do seu volume como da quantidade de biomassa da mesma. Dado que o ozônio pode entrar na folha através dos estômatos, ele também pode provocar dano celular.

Dado que os efeitos do ozônio nas plantas estão ligados a sua capacidade de defesa, a absorção da folha e ao tipo/tempo de exposição ao gás, mudanças no clima e nas emissões antrópicas de precursores podem mudar a resposta de cultivos e plantações ante as concentrações futuras de O₃ (FELZER, *et al.*, 2007; FUHRER, 2009). Estimativas atuais mostram que a perda a nível mundial em cultivos da soja devido aos efeitos do ozônio é de mais de 10 bilhões de dólares anuais (FISHMAN, *et al.*, 2010). A perda por superfície cultivada, associada aos efeitos do ozônio, varia entre 5 e 19% quando considerados espécies como arroz, soja, feijão, trigo, batata e cevada (FENG e KOBAYASHI, 2009). Projeções das concentrações de ozônio e seu impacto em cultivos, em 2030, considerando o cenário A2 do IPCC geram perda em cultivos de trigo, soja e milho entre 10 a 30 %,

enquanto que ao se considerar as projeções de emissões do cenário B1, o menos pessimista de todos, as perdas na produção variam entre 9 e 15 % dependendo do cultivo (AVNERY, *et al.*, 2011).

1.2 Caracterização das regiões de estudo

Neste trabalho, duas grandes áreas urbanizadas da América do Sul são o foco: a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), no Brasil, e a Grande Santiago (GS), no Chile. Cada uma delas apresenta características que as individualiza, mas pelo fato de concentrarem grandes quantidades de população, altos níveis de urbanização e também poluição, os problemas que as atingem são similares. Nas seguintes subseções será apresentada uma caracterização geral das duas áreas de interesse.

1.2.1 A Região Metropolitana de São Paulo

A RMSP está situada no sudeste do Brasil, numa região de topografia acidentada (Figura 1.2), na qual a cidade de São Paulo se localiza na região mais central coincidente com os vales dos rios Tietê e Pinheiros, entre a Serra do Mar e a Serra da Cantareira, esta última, com elevações superiores a 1000 m. A Região Metropolitana de São Paulo é constituída por 39 municípios (Tabela 1.1) e concentra quase a metade da população total do estado (aproximadamente 20 milhões de habitantes), abrangendo uma área de 8051 km² (SECRETARIA DOS TRANSPORTES METROPOLITANOS, 2011) dos quais, 2100 km² são altamente urbanizados.

Figura 1.2 – Localização e topografia da Região Metropolitana de São Paulo. Escala de cores em metros.

Tabela 1.1 – Municípios que compõem a Região Metropolitana de São Paulo. Fonte: Secretaria dos Transportes Metropolitanos (2011).

Sub-região	Municípios			
Nordeste	Arujá	Guarulhos	Santa Isabel	
Norte	Caieiras	Cajamar	Francisco Morato	Franco da Rocha
	Mairiporã			
Oeste	Barueri	Carapicuíba	Cotia	Itapevi
	Jandira	Osasco	Pirapora do Bom Jesus	Santana do Parnaíba
	Vargem Grande Paulista			
Sudoeste	Embu	Embu-Guaçu	Itapeverica da Serra	Juquitiba
	São Lourenço da Serra	Taboão da Serra		
Sudeste	Diadema	Mauá	Ribeirão Pires	Rio Grande da Serra
	Santo André	São Bernardo do Campo	São Caetano do Sul	
Leste	Biritiba Mirim	Ferraz de Vasconcelos	Guararema	Itaquaquecetuba
	Mogi das Cruzes	Poá	Salesópolis	Suzano
Central	São Paulo			

O clima da região onde se localiza a RMSP é caracterizado por verões quentes e úmidos, com pouca precipitação no inverno (HOPKINS, 1977). A precipitação média anual é em torno de 1500 mm (REBOITA, *et al.*, 2010). O deslocamento mais para oeste do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) no período de inverno gera uma condição de maior estabilidade atmosférica sobre a região, impedindo o avanço de sistemas frontais, estabelecendo-se massas de ar de baixa umidade relativa por várias semanas e fazendo com que a atmosfera seja carregada com grandes quantidades de poluentes (como o ozônio e seus precursores) e que a sua dispersão seja prejudicada (MARTINS e ANDRADE, 2008). Na Figura 1.3 são apresentadas as normais climatológicas do período 1961 – 1990 da estação meteorológica do IAG-USP, localizada na porção sul do município de São Paulo. Fica evidente a queda na quantidade de precipitação entre os meses de outono e inverno, com volumes abaixo dos 50 mm. A precipitação média atinge valores

superiores a 200 mm no verão. As temperaturas médias oscilam entre 15 °C e 22 °C.

Figura 1.3 – Normais climatológicas (1961 – 1990) de precipitação, em mm, y temperatura, em °C, da estação do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, no bairro da Água Funda, São Paulo.

Dada à proximidade da RMSP com o litoral, a extensão superficial da mancha urbana da mesma e o efeito de ilha de calor que nela é visto, fazem com que este tipo de fenômeno de origem térmica gere grande influência sobre os padrões do escoamento (FREITAS, *et al.*, 2007) e, conseqüentemente, na dispersão de poluentes. A passagem da brisa marítima gera uma condição favorável para a dispersão de poluentes nesta região urbana, enquanto que dias com eventos intensos de ilha de calor geram uma condição mais estável sobre a RMSP, podendo favorecer o acúmulo de poluentes (FREITAS, 2003). No inverno e começo da primavera, existe uma maior frequência de dias com influência de sistemas de alta pressão que dificultam a passagem de frentes frias, favorecendo a formação de uma ilha de calor de alta intensidade, a qual gera condições mais apropriadas para a ocorrência de eventos de alta concentração de poluentes (MARTINS e ANDRADE, 2008; MAZZOLI, 2013).

O trabalho de Silva Junior, *et al.* (2009) mostrou as diferenças nas concentrações medidas em dias de semana e finais de semana para hidrocarbonetos não metânicos, ozônio e óxidos de nitrogênio. Foi encontrado que menores concentrações de NO_x são registradas nos finais de semana, sendo este fato atribuído a menor quantidade de veículos circulando pela cidade. Entretanto, as concentrações ambientais do ozônio apresentaram maiores valores durante este período. Isto se deve a uma característica própria da atmosfera da RMSP, a qual, como visto em vários trabalhos, é definida como sendo COV-limitante (MARTINS, 2006; MARTINS e ANDRADE, 2008). Uma forma de reduzir, então, os níveis de poluição nos finais de semana, com relação ao ozônio, é controlando a emissão de COVs vindos de fontes veiculares (MARTINS, *et al.*, 2008; ALVIM, *et al.*, 2011).

Problemas de saúde associados à poluição têm sido documentados há décadas na RMSP, sendo estes principalmente ligados à doenças respiratórias, cardiovasculares, e ao número de mortes associados aos efeitos da poluição em grupos etários de maior risco (SOBRAL, 1989; SALDIVA, *et al.*, 1994; MARTINS, *et al.*, 2002; SANTOS, *et al.*, 2005). No trabalho de RIBEIRO e CARDOSO (2003) foi mostrado que a diminuição gradual nos níveis de poluentes ao longo do tempo acarreta na diminuição dos sintomas associados a doenças respiratórias na cidade de São Paulo, mas que o controle de só um poluente em específico não melhoraria a saúde das crianças. Outros trabalhos também mostram que a interação e exposição à mistura de poluentes da RMSP são causas para o agravamento de doenças e até mesmo morte (LIN, *et al.*, 2004; GOUVEIA, *et al.*, 2006).

No ano de 2004 surgiu o primeiro decreto estadual¹ que definiu critérios para declarar regiões saturadas por poluentes no estado de São Paulo. No relatório de qualidade do ar elaborado pela CETESB (CETESB, 2007), a totalidade das estações de monitoramento na RMSP fazem com que a região seja definida, como um todo, como sendo saturada por ozônio. Outros poluentes também atingem os critérios que definem uma sub-região saturada, como o caso do CO e NO. Estes critérios se baseiam na Resolução N°3 do CONAMA (1990) que estabelece os padrões de qualidade do ar². A RMSP tem se caracterizado ao longo dos anos por ter elevado número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar em comparação com as demais estações espalhadas pelo estado, assim como também do nível de atenção (concentração acima de $200 \mu\text{g m}^{-3}$) para o poluente ozônio (CETESB, 2002; CETESB, 2011).

No Brasil, a gasolina utilizada nos veículos corresponde a uma mistura que contém 22% de álcool hidratado. A adição do etanol e sua utilização em veículos automotivos favorece a redução das emissões de material particulado e gera uma emissão de compostos orgânicos voláteis menos tóxica que a proveniente da utilização exclusiva de gasolina (SANTOS JUNIOR, 2006). Mesmo com o combustível favorecendo a emissão de poluentes, os compostos orgânicos voláteis são emitidos principalmente por veículos automotivos do ciclo Otto e a Região Metropolitana de São Paulo possui uma frota superior a 7 milhões de veículos (CETESB, 2015).

¹ Decreto Estadual N° 48.523 de 02 de março de 2004 (ALSP, 2004).

² Para o ozônio, o padrão de qualidade do ar estabelece como norma horária concentração média de $160 \mu\text{g m}^{-3}$.

1.2.2 A Grande Santiago

O polo urbano da Grande Santiago (GS) está localizado numa região de topografia acidentada no centro do Chile continental (Figura 1.4), num vale formado entre as cordilheiras da Costa e dos Andes. 40 municípios constituem a área urbana da GS (Tabela 1.2), formando o maior centro urbano do país, com uma superfície de 700 km² (MATURANA e MUÑOZ, 2007) e concentrando uma população de aproximadamente seis milhões de habitantes³ (INE, 2002, 2005), que corresponde a aproximadamente 40% da população total do país.

O clima na cidade de Santiago, localizada na região central do Chile, é caracterizado por invernos frios e chuvosos (Figura 1.5). O deslocamento para o norte do Anticiclone Subtropical do Pacífico Sul (ASPS) no inverno deixa a passagem livre para as frentes, as quais fornecem a precipitação para esta região (REBOITA, *et al.*, 2010), sendo o volume precipitado em torno de 250 mm ano⁻¹ (HOPKINS, 1977) na região central do Chile. Durante o verão, o anticiclone na sua posição mais ao sul favorece a estabilidade atmosférica, deixando dias com pouca nebulosidade. As temperaturas médias variam entre 8 e 21 °C e a precipitação é superior a 50 mm nos meses de inverno.

Pela configuração orográfica da localização da GS, as circulações locais são um fator marcante na dispersão de poluentes. Urbina Guerrero (2010) mostrou, mediante modelagem numérica, que a presença de áreas urbanas no vale central do Chile pode contribuir de forma positiva à subsidência de ar. Isto pode gerar transporte vertical de poluentes, desde os níveis mais elevados na camada limite para níveis mais próximos da superfície. Esta característica subsidente do ar sobre a

³ Atualmente, a capital do Chile possui uma população de mais de sete milhões de habitantes (INE, 2014).

GS contribui para o aprisionamento do mesmo, dificultando a dispersão vertical dos poluentes. No inverno o problema é mais grave, pois a extensão da camada de mistura sobre a cidade de Santiago chega a ter quatro vezes menos extensão vertical que a observada no verão (MUÑOZ e UNDURRAGA, 2010).

Figura 1.4 – Localização e topografia da Grande Santiago. Escala de cores em metros.

Tabela 1.2 – Municípios que compõem a Grande Santiago. Fonte: MATURANA e MUÑOZ (2007).

Provincia	Municipios			
Santiago	Cerrillos	Cerro Navia	Conchalí	El Bosque
	Estación Central	Huechuraba	Independencia	La Cisterna
	La Florida	La Granja	La Pintana	La Reina
	Las Condes	Lo Barnechea	Lo Espejo	Lo Prado
	Macul	Maipú	Ñuñoa	Pedro Aguirre Cerda
	Peñalolén	Providencia	Pudahuel	Quilicura
	Quinta Normal	Recoleta	San Joaquín	San Miguel
	San Ramón	Santiago	Renca	Vitacura
Cordillera	Puente Alto	Pirque		
Maipo	San Bernardo	Buín		
Talagante	Padre Hurtado	Peñaflor		
Chacabuco	Colina	Lampa

Figura 1.5 – Normais climatológicas (1961 – 1990) de precipitação (barras), em mm, e temperatura (linha), em °C, da estação da Dirección Meteorológica de Chile na cidade de Quinta Normal, na Grande Santiago.

No trabalho de Seguel, *et al.* (2012) foram mostradas as diferenças nas concentrações diurnas de ozônio, óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis entre dias de semana e finais de semana, considerando o período primavera-verão ao longo de 9 anos. Foi encontrado que as concentrações de NO_x são maiores nos dias prévios ao final de semana e que o mínimo de concentração ocorre no domingo, por isto, a razão COV/NO_x é maior durante os finais de semana

(o valor no final de semana [$\sim 6,4$ – atmosfera COV-limitante] é quase o dobro do valor obtido para dias de semana). Isto faz com que nos finais de semana, as concentrações de ozônio troposférico sejam maiores em comparação àsquelas registradas em dias úteis. Também encontraram que, embora medidas de controle de poluição tenham sido aplicadas nessa região, o efeito final de semana nesses poluentes ainda é visível.

Eventos de altos níveis de poluição do ar têm sido documentados na GS, associando o aumento de admissões hospitalares com doenças respiratórias, cardiovasculares, enxaquecas e, inclusive, mortes (CAKMAK, *et al.*, 2007; SAX, *et al.*, 2007; ELSHORBANY, *et al.*, 2009; DALES, *et al.*, 2009, 2010; GARCIA-CHEVESICH, *et al.*, 2014). Na maioria dos casos, os efeitos da poluição não estão associados a um poluente específico, e sim a interação entre eles (ILABACA, *et al.*, 1999; GRASS e CANE, 2008; SANHUEZA, *et al.*, 2010).

Em 1996, Santiago foi declarada como zona saturada por ozônio, material particulado inalável, partículas em suspensão e monóxido de carbono pelo Decreto Supremo N°131 do Ministério da Secretaria Geral da República (MINSEGPRES, 1996), devido ao número elevado de vezes em que a norma primária (Res. N° 1215/1978⁴) destes poluentes foi ultrapassada nas estações de monitoramento, situadas na área urbana de Santiago. Um melhoramento na rede de monitoramento existente na GS foi realizado, entrando em funcionamento a rede denominada MACAM-2 (*Red de Monitoreo de la Calidad del Aire para la región Metropolitana de Santiago* – 2; MMA, 2011) no ano de 1997. A localização destas estações de monitoramento tem a finalidade de representar a qualidade do ar nos diversos

⁴ Resolução do Ministério da Saúde que estipula norma horária para o ozônio de $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (MINSAL, 1978).

setores da cidade (com características diferentes), numa escala local e sem a proximidade das fontes (SAIDE, 2008).

Diferentemente do Brasil, no Chile não há uso relevante de bioetanol e biodiesel, embora seja possível produzir, importar e exportar estes combustíveis. Ainda assim, pelo decreto supremo N°11 de 2008, o bioetanol é permitido numa proporção entre 2 a 5 % do volume total da mistura na gasolina automotiva, para uso em motores de ignição por faísca. A mesma porcentagem é estipulada para misturas de biodiesel com diesel derivado do petróleo. Nessa faixa de mistura, o combustível pode ser utilizado nos veículos sem necessidade de realizar ajustes nos motores (SISTEMAS SUSTENTABLES LTDA., 2010). A Grande Santiago possui uma frota de quase 1,5 milhões de veículos (32,5% do total nacional), e embora tecnologias tenham sido investidas neste tipo de meio de transporte, há grande quantidade de veículos com mais de 10 anos de circulação, que influencia nos poluentes emitidos por este tipo de fonte (INSTITUTO LIBERTAD, 2014). A contribuição de compostos orgânicos voláteis por fonte móvel na GS corresponde a aproximadamente 20%, enquanto que a de óxidos de nitrogênio é de mais de 70% (DICTUC, 2007).

1.3 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi analisar tanto as condições favoráveis quanto as desfavoráveis à dispersão de poluentes, com ênfase no ozônio, em duas regiões urbanas da América do Sul.

São objetivos secundários deste trabalho:

- Determinar o comportamento médio do ozônio ao longo do dia nas regiões urbanas de interesse;
- Determinar o número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar e de ocorrências de aumento nas concentrações de ozônio noturno nas regiões urbanas de interesse;
- Obter as condições sinóticas médias associadas aos eventos de aumento de ozônio noturno nas regiões urbanas de interesse;
- Acoplar ao modelo BRAMS uma nova versão do módulo fotoquímico que contém um maior número de reações químicas e especificação de compostos orgânicos voláteis;
- Adequar o módulo de emissões para ser utilizado junto ao novo módulo fotoquímico;
- Avaliar os prováveis benefícios destas modificações na previsão da concentração de poluentes;
- Esclarecer a ocorrência de aumento nas concentrações de ozônio durante o período noturno nas regiões urbanas de interesse.

No capítulo 2 serão apresentados os resultados obtidos da análise das séries de 10 anos de concentrações horárias de ozônio para ambas as regiões de estudo, assim como a configuração sinótica média associada a eventos de aumento de ozônio noturno e a metodologia utilizada nestas análises. No capítulo 3, que faz referência aos resultados numéricos deste estudo, são apresentadas de forma resumida as características mais relevantes dos módulos do modelo utilizado, assim como detalhes da implantação do novo código fotoquímico e as modificações no módulo

de emissões. A avaliação destas modificações é apresentada também neste capítulo. Finalmente, no capítulo 4 são listadas as principais e mais relevantes conclusões deste trabalho, assim como considerações gerais e trabalhos futuros sugeridos.

2. ESTUDO OBSERVACIONAL

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir da análise das séries de 10 anos de concentrações horárias de ozônio nas regiões de estudo. Estes resultados são apresentados em subseções relativas a cada área de interesse. A metodologia de análise empregada, igual para ambas as regiões, será também apresentada neste capítulo.

2.1 Metodologia

Para ambas as regiões de estudo foram analisadas séries da concentração atmosférica de ozônio. Para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), foram utilizados dados de 7 estações de monitoramento ambiental da rede da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), para o período de 2001 a 2010. A localização das estações na RMSP é mostrada na Figura 2.1. Para a Grande Santiago (GS), dada a representatividade das estações para o poluente ozônio (SILVA e QUIROZ, 2003) e a disponibilidade de dados horários, foram utilizadas 7 das 8 estações da rede MACAM-2 para o período de 1998 a 2007. Na Figura 2.2 é apresentada a localização das 7 estações desta rede.

Para visualizar mudanças ao longo dos anos na variação diurna da concentração de ozônio (O_3), foi calculado, a partir das médias horárias mensais de concentração de O_3 de cada estação, o valor médio de concentração para cada horário entre as estações selecionadas em ambas as regiões de estudo. O desvio padrão da média na área também foi calculado.

Figura 2.1 – Localização das estações da rede de monitoramento da CETESB na Região Metropolitana de São Paulo (em cor cinza) utilizadas para este estudo, onde CAE corresponde à estação de São Caetano do Sul, DIA à estação de Diadema, IBI à estação do Parque do Ibirapuera, MAU à estação de Mauá, SNT à estação de Santana, PDP à estação do Parque Dom Pedro II e PIN a estação de Pinheiros.

Figura 2.2 – Localização das estações da rede de monitoramento ambiental MACAM 2 na região urbana da Grande Santiago (em cor cinza) utilizadas neste estudo, onde SAN corresponde à estação de Santiago, FLO à estação de La Florida, BOS à estação de El Bosque, PUD à estação de Pudahuel, CER à estação de Cerrillos, IND à estação de Independencia e CON a estação de Las Condes.

Para obter uma distribuição ao longo do ano de eventos de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar de forma homogênea, foi considerado o limite dado pela resolução nº3 do CONAMA (CONAMA, 1990) para a RMSP e pela resolução nº1215 do Ministério da Saúde (MINSAL, 1978) para a GS, as quais estipulavam o padrão de qualidade do ar para este poluente como sendo $160 \mu\text{g m}^{-3}$ ^{5,6} de concentração média horária de 1 hora. A tendência no número de ocorrências para o período todo também será calculada.

Para identificar eventos de aumento de concentração de ozônio durante a noite em ambas as regiões foi utilizado um critério similar ao utilizado por MAZZOLI, *et al.*, (2010). Neste caso, foram selecionados como casos válidos, as noites em que a concentração registrada esteve acima de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 22 e 06 horas local (HL) e a concentração registrada não fosse remanescente do dia anterior, isto é, onde tivesse um aumento da concentração deste poluente, não fazendo discriminação entre os eventos que apresentassem um máximo relativo (ou pico secundário) de concentração neste período. A seleção dos casos foi realizada mediante um método híbrido, no qual uma primeira seleção determinava os dias nos quais a concentração se mantivesse sobre este limiar especificado, e posteriormente, por inspeção visual, foram descartados os casos que não correspondessem ao critério estipulado. A distribuição mensal ao longo do período foi calculada, para cada estação assim como também a média para cada região metropolitana e a tendência linear que estes eventos apresentaram no período. Foram obtidos os campos médios de pressão reduzida ao nível médio do mar, vento

⁵ Para a RMSP, a regulação atual para o ozônio em São Paulo é dado pelo Decreto Estadual Nº 59.113, de 23 de abril de 2013, o qual estipula a concentração média de 8 horas consecutivas de $140 \mu\text{g m}^{-3}$ como meta intermediária da etapa 1, $130 \mu\text{g m}^{-3}$ como meta intermediária da etapa 2, $120 \mu\text{g m}^{-3}$ como meta intermediária da etapa 3 e $100 \mu\text{g m}^{-3}$ como padrão final.

⁶ Para a GS o padrão de qualidade para o ozônio está regulado atualmente pelo Decreto 112 de 06 de março de 2003, o qual estabelece a concentração média de 8 horas consecutivas de $120 \mu\text{g m}^{-3}$.

médio num nível próximo das estações e altura geopotencial média nos níveis de 925 hPa e 850 hPa, utilizando dados da Reanálise do NCEP/NCAR (KALNAY et al., 1996) com espaçamento horizontal de $2,5^\circ \times 2,5^\circ$, a partir da identificação das noites com aumento na concentração de ozônio.

2.2 Resultados

2.2.1 Comportamento da concentração e ultrapassagens do padrão de qualidade do ar do ozônio

Nas Figuras 2.3 e 2.4 são apresentadas as médias dos valores horários de concentração agrupando as sete estações da RMSP e da GS⁷, respectivamente. Nos dez anos analisados, para a RMSP (Figura 2.3) os valores máximos de concentração de ozônio foram inferiores a $80 \mu\text{g m}^{-3}$, sendo que no período entre 2003 a 2009 estes valores médios apresentaram máximos diurnos ainda mais baixos, com concentração média inferior a $70 \mu\text{g m}^{-3}$. O horário em que se produz o máximo valor diurno ocorre entre 14 e 15 horas local. Um segundo máximo relativo é observado, com valores inferiores a $20 \mu\text{g m}^{-3}$, mais acentuado no período de 2004 a 2007, acontecendo em média às 04 horas da madrugada. O ano de 2007 caracterizou-se por apresentar menor diferença entre os valores registrados nas 7 estações durante o período noturno. Foi identificado que em grande parte dos dez anos selecionados, houve diminuição dos valores médios de concentração na RMSP como um todo. No ano de 2010 foi observado um aumento mais importante nas concentrações chegando a valores próximos dos obtidos entre os anos de 2001 a

⁷ Todos os resultados de médias da área desconsideram a estação de Las Condes, dado que os valores diurnos de concentrações de ozônio diferem do comportamento observado nas restantes estações da GS no mesmo período. Isto se deve à maior distancia com relação às restantes estações localizadas.

2003 para a RMSP. O ano de 2010 foi caracterizado por longos períodos sem precipitação e nem aproximação de frentes durante os meses de inverno.

Na Grande Santiago (Figura 2.4), os valores médios de concentração obtidos para a área toda mostraram uma queda importante nos valores de concentração a partir do ano de 2004, passando de valores em torno de $90 \mu\text{g m}^{-3}$ para valores inferiores a $80 \mu\text{g m}^{-3}$, e com menor desvio padrão durante o dia. O máximo diurno é registrado no período todo às 14 horas, horário local. Durante a noite, diferentemente da RMSP, não é observado um máximo relativo. Na GS, as concentrações mantêm-se próximas de $10 \mu\text{g m}^{-3}$, com menor desvio padrão quando comparado aos valores diurnos. Verifica-se um mínimo de concentração próximo das 7 horas da manhã.

Na Figura 2.5 podem ser observadas de forma mais clara algumas diferenças sobre o perfil horário de concentração de ozônio. Na RMSP o máximo de concentração acontece às 15 horas (horário local) enquanto que na GS, o máximo valor acontece em média com uma hora de antecedência com relação à RMSP. Já durante a madrugada, nota-se na Grande Santiago que o desvio padrão dos dados é menor, não sendo possível observar um máximo secundário como o que acontece na RMSP às 4 da manhã. Carvalho, *et al.* (2015) também documentaram a ocorrência de um máximo secundário de ozônio durante a noite na cidade de São Paulo.

O comportamento médio anual das concentrações para cada estação considerada neste estudo pode ser visualizado no Apêndice A, seções A.1 (RMSP) e A.2 (GS). Em geral, as estações localizadas na GS apresentaram maior variação nos valores diurnos, enquanto que o desvio padrão obtido nas estações da RMSP é menor.

Figura 2.3 – Valores médios horários de concentração de ozônio, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para o período entre 2001 e 2010 para as estações consideradas na RMSP. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura 2.4 – Valores médios horários de concentração de ozônio, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para o período entre 1998 e 2007 para as estações consideradas na GS. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura 2.5 – Valores médios horários de concentração de ozônio, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para os 10 anos considerando a média das estações na Região Metropolitana de São Paulo (à esquerda, RMSP) e da Grande Santiago (GS). As barras indicam o desvio padrão dos dados.

O número total anual de ultrapassagens de padrão de qualidade do ar para o ozônio também foi calculado para ambas as regiões de estudo. Na Tabela 2.1 são apresentados os valores obtidos para as estações da RMSP, enquanto que a contagem de casos para a GS é apresentada na Tabela 2.2. Em geral, os valores obtidos ao longo do tempo são similares para ambas as regiões de estudo. Apenas a estação de Las Condes (CON) apresenta número mais elevado, com mais de 100 casos de ultrapassagem por ano em 9 dos 10 anos estudados. Isto pode estar associado à localização da estação e a efeitos de circulações locais dominantes na região central do Chile (URBINA GUERRERO, 2010), que podem transportar tanto este poluente como seus precursores para regiões mais ao leste na GS.

A distribuição mensal do número de dias com ultrapassagem de padrão de qualidade do ar para cada estação considerada neste estudo é apresentada no Apêndice A, seções A.3 (RMSP) e A.4 (GS).

Tabela 2.1 – Número de dias de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para o ozônio nas estações de São Caetano do Sul (CAE), Diadema (DIA), Parque Ibirapuera (IBI), Mauá (MAU), Parque D. Pedro II (PDP), Pinheiros (PIN) e Santana (SNT), para os anos de 2001 a 2010. Em negrito é indicado o maior número de ultrapassagens ao padrão observado em cada estação. O sinal “—” indica que não houve dados disponíveis para análise nesse período.

Estação	Ano									
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
CAET	27	29	26	14	18	26	5	6	16	35
DIAD	35	30	31	25	14	17	23	5	12	18
IBIR	51	53	41	38	24	18	41	10	21	49
MAUA	44	44	39	26	21	15	9	14	15	26
PDP2	16	17	8	3	9	12	6	5	9	22
PINH	10	13	4	3	2	4	13	5	3	13
SANT	31	35	30	14	—	10	40	21	24	18

Tabela 2.2 – Número de dias de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para o ozônio nas estações de El Bosque (BOS), Cerrillos (CER), Las Condes (CON), La Florida (FLO), Independencia (IND), Pudahuel (PUD) e Santiago (SAN) para os anos de 1998 a 2007. Em negrito é indicado o maior número de ultrapassagem do padrão observado em cada estação.

Estação	Ano									
	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
BOSQ	31	12	20	16	7	10	6	7	5	4
CERR	29	16	20	16	11	24	5	10	11	8
COND	166	142	148	153	132	150	107	105	103	87
FLOR	71	55	76	74	56	54	27	37	38	19
INDE	39	24	30	24	23	21	11	17	10	7
PUDA	14	5	8	6	6	9	1	1	23	3
STGO	52	29	50	57	31	50	28	27	23	22

Em geral, a tendência dos dados é de uma diminuição gradual deste tipo de evento. Isto fica ainda melhor visualizado na Figura 2.6. Para o caso da GS, a tendência obtida⁸ (linha segmentada vermelha) é de uma diminuição maior no número de casos quando comparado com a RMSP (linha segmentada preta). A RMSP, embora tenha apresentado uma queda gradual dos eventos de este tipo, nos últimos dois anos observou-se, em média, um aumento no número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar, fazendo com que as ocorrências atingissem valores médios próximos aos registrados no começo do decênio.

⁸ Para a GS, o cálculo da tendência para o período todo foi realizada sem considerar a estação de Las Condes, pois ela apresentou número muito elevado de ocorrências de ultrapassagem de padrão de qualidade do ar, diferentemente das restantes estações localizadas nessa área urbana.

Figura 2.6 – Média do número de ocorrências anuais de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a Grande Santiago (GS). A linha contínua indica o valor médio calculado considerando as estações dentro da área da RMSP (preta) e da GS excluindo a estação de Las Condes (vermelha). As linhas tracejadas correspondem à regressão linear das respectivas curvas.

Na GS, a diminuição gradual do número de ultrapassagens ao padrão de qualidade do ar pode estar associada à instauração de uma série de medidas adotadas para a redução das emissões de vários poluentes⁹, entre estes os compostos orgânicos voláteis (CONAMA, 1998), conhecidos precursores do ozônio.

No Brasil, medidas para a redução das emissões de poluentes atmosféricos por fontes móveis têm sido adotadas, como, por exemplo, o PROCONVE (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores; CONAMA, 1986), vigente desde 1986 e o PROMOT (Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares; CONAMA, 2002), vigente desde 2002. Estes programas estipulam a redução gradual das emissões de poluentes por parte de veículos novos, além da melhoria dos combustíveis por eles utilizados, visando uma melhoria na qualidade do ar.

⁹ Estas medidas são conhecidas como *Plan de Prevención y Descontaminación del Aire* (PPDA, Res. N° 16/1998).

Embora o tamanho dos centros urbanos considerados neste estudo seja diferente, as diversas medidas adotadas para a redução dos poluentes têm levado à diminuição de eventos de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para o ozônio. Pelo que foi visto até aqui, o comportamento médio do poluente não depende do tamanho do centro urbano.

A distribuição anual média para o número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar mensal, para ambas as regiões de estudo, pode ser vista nas Figura 2.7. Em geral, o comportamento destes eventos é similar para ambas as regiões de estudo, com menores valores de ocorrência nos meses de inverno. Destaca-se que os maiores valores para o caso da RMSP são registrados nos meses de setembro e outubro, enquanto que para a GS, este número é maior entre os meses de março e abril.

Figura 2.7 – Distribuição média mensal do número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a Grande Santiago (GS).

2.2.2 Aumento na concentração de ozônio no período noturno

O aumento de concentração durante a noite, assim como a formação de picos secundários associados a este fenômeno, tem sido documentado em vários trabalhos (REITEBUCH, *et al.*, 2000; SALMOND e McKENDRY, 2002; MAVRAKIS,

et al., 2010; SOUSA, *et al.*, 2011; KULKARNI, *et al.*, 2013; KLEIN, *et al.*, 2014). Samson (1978), após ter estudado o ozônio noturno no nordeste dos Estados Unidos, comparando estações diferentes altitudes, encontrou como sendo a melhor explicação para o aumento noturno de ozônio a mistura vertical das camadas próximas à superfície. Num sítio rural na região leste da Alemanha, Corsmeier, *et al.* (1997) encontraram uma correlação entre o aumento de ozônio durante a noite com o aumento na velocidade do vento, o cisalhamento dele e o fluxo descendente de O_3 . Eliasson, *et al.* (2003) mostrou que em Göteborg, Suécia, é frequente observar um máximo secundário de concentração de ozônio dentro das 3 horas após o pôr-do-sol, o qual pode ser explicado tanto por mistura vertical como por transporte horizontal.

Como pode ser visto nas Tabelas 2.3 e 2.4, o fenômeno também é observado em ambas as regiões de estudo, sendo muito mais frequente a ocorrência de aumento na concentração de ozônio durante a noite nas estações da RMSP, onde a maioria das estações apresentara mais de 120 dias por ano com eventos deste tipo. Os valores médios de ocorrência para as estações selecionadas na RMSP variam ente 150 a 250 eventos por ano, sendo que a tendência geral dos mesmos, para o período selecionado é de diminuição no número de noites por ano com aumento de ozônio noturno (Figura 2.8). Na GS, destacam-se as estações de La Florida e Independencia por apresentarem baixo número de ocorrência de aumento noturno da concentração de ozônio (menos de 90 noites por ano) ao longo do período estudado. Nesta área urbana, as estações tendem a apresentar um número mais estável de ocorrências de aumento de concentração de ozônio por ano, cuja média, considerando as sete estações dentro da região toda, oscila em torno de 100 eventos de aumento noturno de concentração de ozônio por ano. Embora ambas as

estações apresentem uma tendência linear negativa neste tipo de evento, e mesmo observando-se um aumento dos mesmos nos últimos anos do período selecionado para a RMSP, a diminuição do número de noites com aumento de ozônio é muito maior para a esta área urbana.

Tabela 2.3 – Número de ocorrência de aumento na concentração de ozônio durante a noite nas estações de São Caetano do Sul (CAE), Diadema (DIA), Parque Ibirapuera (IBI), Mauá (MAU), Parque D. Pedro II (PDP), Pinheiros (PIN) e Santana (SNT) da rede da CETESB entre 2001 e 2010. Em negrito se indicam os anos em que cada estação apresentou mais de 33% das noites com aumento na concentração de ozônio.

Estação	Ano									
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
CAE	198	242	277	230	236	169	75	186	237	314
DIA	221	291	294	295	201	243	179	145	149	210
IBI	213	217	215	145	176	174	182	209	244	269
MAU	287	261	259	252	192	219	125	132	239	297
PDP	177	192	181	26	118	209	198	131	120	152
PIN	149	170	86	82	117	114	106	110	168	188
SNT	241	293	256	287	--	154	191	168	196	190

Tabela 2.4 – Número de ocorrência de aumento na concentração de ozônio durante a noite nas estações El Bosque (BOS), Cerrillos (CER), Las Condes (CON), La Florida (FLO), Independencia (IND), Pudahuel (PUD) e Santiago (SAN) da rede MACAM-2 entre 1998 e 2007. Em negrito se indicam os anos em que cada estação apresentou mais de 33% das noites com aumento na concentração de ozônio.

Estação	Ano									
	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
BOS	73	68	76	84	159	72	72	87	68	89
CER	153	169	158	192	156	171	120	159	180	181
CON	156	119	127	118	143	122	86	102	112	92
FLO	50	67	56	73	56	34	40	60	67	76
IND	65	74	58	72	69	47	62	71	71	84
PUD	132	116	74	117	105	116	112	113	109	141
SAN	106	129	121	140	118	117	115	106	104	134

Figura 2.8 – Média do número de ocorrências anuais de aumento noturno da concentração de ozônio para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a Grande Santiago (GS). A linha contínua indica o valor médio calculado considerando as estações dentro da área da RMSP (preta) e a da GS (vermelha). As linhas tracejadas correspondem à regressão linear das respectivas curvas.

Ao comparar a ocorrência simultânea nas estações selecionadas destes eventos (Figura 2.9), para o período todo, podem ser identificadas diferenças significativas entre as duas áreas urbanas de interesse. O fato de se registrar um crescimento gradual da porcentagem de casos de aumento noturno da concentração de ozônio com o decréscimo do número de estações com esta tendência na GS sugere que este tipo de evento possa estar ligado a fenômenos que abrangem escalas maiores, enquanto que a distribuição obtida para a RMSP associa a ocorrência deste fenômeno com efeitos mais locais, tais como a emissão de precursores perto da localização das estações ou as circulações atmosféricas de micro e mesoescala.

Ao observar a distribuição média mensal de eventos de aumento de ozônio noturno em ambas as áreas urbanas (Figura 2.10) obtêm-se um padrão similar no comportamento (mínimos e máximos), onde menores números de ocorrências são observados nos meses de inverno e os máximos relativos entre os meses de verão e primavera. Isto sugere que fenômenos de escala sinótica, atuantes em diversas

épocas do ano nas áreas de estudo, possam estar relacionados com maior ou menor frequência no número de noites com aumento de ozônio noturno ao longo do ano.

Figura 2.9 – Distribuição de ocorrências totais de aumento nas concentrações de ozônio noturno com relação ao número de estações com eventos simultâneos para o período de dez anos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e na Grande Santiago (GS). Sete corresponde à ocorrência do fenômeno em todas as estações do estudo, enquanto que zero indica que não foi observado o fenômeno. Os números intermediários indicam que em pelo menos neste número de estações foi observado aumento de O_3 noturno.

Figura 2.10 – Distribuição média mensal do número de ocorrências de aumento na concentração noturna de ozônio para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a Grande Santiago (GS), considerando os 10 anos de dados disponíveis para as duas áreas urbanas.

Nas Figuras 2.11 e 2.12 é apresentado o número médio de incidências mensais para as estações da RMSP e a GS, respectivamente. Podem ser observados leves padrões similares na distribuição destes eventos entre as estações de São Caetano do Sul, Diadema e Mauá, entre as estações de Pinheiros e o Parque D. Pedro II e entre Ibirapuera e Santana. Isto evidencia uma variação espacial na distribuição de eventos de aumento de ozônio noturno dentro da RMSP. No caso das estações localizadas na parte mais central da RMSP, observa-se um menor número médio de ocorrências em relação às demais estações analisadas. Já ao comparar as estações de Ibirapuera e Santana, o mínimo de ocorrências no inverno é mais marcado que nas estações restantes (CAE, DIA e MAU), sendo que a diferença entre o número médio de noites dos primeiros meses do ano e no inverno é pequena. No caso da GS, o mínimo de eventos deste tipo acontece também no inverno, no mês de junho. As estações de Pudahuel, Cerrillos e Santiago podem ser agrupadas como as que apresentaram uma maior variação no número de ocorrências observadas entre os meses de inverno e verão. As estações de El Bosque, Independencia e La Florida apresentaram uma menor amplitude no número de eventos de aumento noturno nas concentrações de ozônio ao longo do ano, mas com um padrão similar às três estações anteriormente mencionadas. Já o padrão de distribuição de ocorrência de incremento de concentração de ozônio à noite na estação de Las Condes é um pouco diferente, sendo que o maior número de noites com este tipo de evento acontece nos meses correspondentes às estações de transição.

A distribuição mensal do número de noites com aumento na concentração de ozônio para cada estação considerada neste estudo é apresentada no Apêndice A, seções A.5 (RMSP) e A.6 (GS).

Figura 2.11 – Distribuição mensal média do número de noites com aumento na concentração de ozônio para as estações de São Caetano do Sul (CAE), Diadema (DIA), Parque Ibirapuera (IBI), Mauá (MAU), Parque D. Pedro II (PDP), Pinheiros (PIN) e Santana (SNT) na Região Metropolitana de São Paulo, considerando o período de 2001 a 2010.

Figura 2.12 – Distribuição mensal média do número de noites com aumento na concentração de ozônio para estações El Bosque (BOS), Cerrillos (CER), Las Condes (CON), La Florida (FLO), Independencia (IND), Pudahuel (PUD) e Santiago (SAN) na Grande Santiago, considerando o período de 1998 a 2007.

2.2.3 Padrões sinóticos médios associados a eventos de aumento de ozônio noturno

Os padrões sinóticos médios para as noites com aumento na concentração de ozônio em ambas as regiões urbanas, foram realizados baseando-se na relação de noites obtidas na subseção anterior. Para este caso, foram apenas considerados os níveis de pressão mais próximos à superfície (925 hPa e 850 hPa) além da pressão reduzida a nível médio do mar dos campos da Reanálise do NCEP/NCAR.

Na Figura 2.13 é apresentado o campo médio obtido para os níveis de 925 hPa e 850 hPa, para as 00 UTC e 06 UTC, considerando todos os eventos de aumento noturno na concentração de ozônio simultaneamente nas estações localizadas na RMSP e no caso em que não foi registrado nenhum evento deste tipo. O padrão entre ambos os horários analisados não muda muito, sendo apenas observado um deslocamento da alta, em ambos os níveis, para o oceano, quando são registrados eventos de aumento noturno nas concentrações de O_3 nas sete estações selecionadas da RMSP. Esta mesma configuração é observada entre 00 UTC e 06 UTC, mostrando, em ambos os casos, o deslocamento para leste da alta neste nível. Os valores permanecem variando entre 1520 m e 1540 m no nível de 850 hPa, e entre 800 m e 820 m no nível de 925 hPa nas quatro situações analisadas. A diferença de altura geopotencial para estes casos que definem ocorrência ou não de aumento noturno nas concentrações de ozônio é mostrada na Figura 2.14. No nível de 850 hPa, esta diferença fica em torno de 5 m, enquanto que no nível de 925 hPa a diferença mantém-se próxima de 0 (mas também sendo positiva). Ao analisar a pressão reduzida ao nível médio do mar (Figura 2.15), observa-se o Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) mais intenso e próximo do litoral do sudeste brasileiro que no caso onde se registra aumento noturno de ozônio. Neste último

Figura 2.13 – Campo médio de altura geopotencial [m] nos níveis de 850 hPa (linha tracejada) e 925 hPa (linha contínua) para os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno (figuras superiores) e para os dias em que foi registrado o aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações (figuras inferiores) da Região Metropolitana de São Paulo para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita).

caso, uma crista se alonga em direção NE-SO, praticamente paralela à linha da costa no litoral sul do Brasil. Em ambos os casos, o deslocamento do ASAS para leste é observado, assim como nos níveis imediatamente superiores da atmosfera. O vento médio no nível de 925 hPa tende a ser mais de NE quando não existe ocorrência de aumento noturno de ozônio, para ambos horários, enquanto que sobre a RMSP torna-se de SE quando existe ocorrência de este tipo de evento nas sete estações desta região urbana. No campo de diferença de pressão reduzida ao nível do mar (Figura 2.16) também se observa a RMSP numa região neutra. Tudo isto sugere que o aumento da concentração de ozônio no período noturno, quando considerados todos os casos registrados no período de 10 anos nesta região de

estudo, esteja associado a processos de características mais locais, dado que não é afetado diretamente pelos sistemas de escalas maiores.

Figura 2.14 – Diferença do campo médio de altura geopotencial [m] nos níveis de 850 hPa (figuras superiores) e de 925 hPa (figuras inferiores) entre os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno e os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações da Região Metropolitana de São Paulo, simultaneamente, para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita).

Figura 2.15 – Campo médio de pressão reduzida ao nível médio do mar [hPa] e vento médio [ms^{-1}] em 925 hPa para os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno (figuras superiores) e para os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações (figuras inferiores) da Região Metropolitana de São Paulo para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita).

Figura 2.16 – Diferença do campo médio de pressão reduzida ao nível médio do mar [hPa] entre os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno e os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações da Região Metropolitana de São Paulo, simultaneamente, para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita).

Na Grande Santiago, o aumento na concentração noturna de ozônio está associado à presença de um cavado nos níveis de 850 hPa e 925 hPa (Figura 2.17), o qual gera um enfraquecimento da alta relativa de altura geopotencial localizada ao norte da região de interesse. Este cavado evidencia uma intrusão de ar frio de latitudes maiores, e pode estar associado a sistemas de alta pressão transientes pós-frontais. A diferença na altura geopotencial sobre a região central do Chile, onde se localiza a área urbana da GS, chega a variar entre 30 e 35 m (Figura 2.18) nos níveis de pressão selecionados. Esta diferença é 30 vezes maior que a registrada na RMSP nos mesmos níveis de pressão.

Figura 2.17 – Campo médio de altura geopotencial [m] nos níveis de 850 hPa (linha tracejada) e 925 hPa (linha contínua) para os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno (figuras superiores) e para os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações (figuras inferiores) da Grande Santiago para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita).

Figura 2.18 – Diferença do campo médio de altura geopotencial [m] nos níveis de 850 hPa (figuras superiores) e de 925 hPa (figuras inferiores) entre os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno e os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações da Grande Santiago, simultaneamente, para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita).

Os campos médios de pressão reduzida ao nível médio do mar e vento em 1000 hPa são apresentados na Figura 2.19. No caso em que se registraram casos de noites com aumento nas concentrações de ozônio noturno, o formato do Anticiclone Subtropical do Pacífico Sul (ASPS) é mais circular que no caso onde não se observou aumento noturno. O centro do mesmo localiza-se mais ao sul, próximo de 34° S. Quando não se registrou aumento de ozônio, o ASPS tem um formato mais alongado latitudinalmente com centro próximo de 30°S. O vento em 1000 hPa tende a ser mais fraco na condição média onde não se observaram eventos de aumento de concentração de O_3 de componente norte, enquanto que uma componente norte no vento aparece frente ao litoral da região central do Chile quando acontece de

forma simultânea este tipo de evento. No horário das 06 UTC, é evidente um cavado no campo de pressão associado ao vento de componente norte, lembrando que esse cavado é mais marcado nos níveis imediatamente superiores da atmosfera, podendo ser identificado como efeito de passagem de frente fria na região central do Chile. A diferença no campo de pressão reduzida ao nível médio do mar (Figura 2.20) mostra diminuição nos valores de pressão na localização da GS, efeito da mudança no formato do anticiclone, e a formação de um cavado frente ao litoral da região central do Chile. Esta diferença é mais intensa às 06 UTC e apresenta, para ambos horários analisados, uma configuração similar nos níveis imediatamente superiores da atmosfera.

Figura 2.19 – Campo médio de pressão reduzida ao nível médio do mar [hPa] e vento médio [ms^{-1}] em 1000 hPa para os dias em que não ocorreu aumento de ozônio no período noturno (figuras superiores) e para os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações (figuras inferiores) da GS para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita).

Figura 2.20 – Diferença do campo médio de pressão reduzida ao nível médio do mar [hPa] entre os dias em que não aconteceu aumento de ozônio no período noturno e os dias em que foi registrado aumento nas concentrações de ozônio durante a noite em sete estações da GS, simultaneamente, para o horário das 00 UTC (esquerda) e 06 UTC (direita).

3. ESTUDO NUMÉRICO

Neste capítulo serão apresentados os resultados do aprimoramento realizado no código fotoquímico e de emissões no *Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modelling System* (BRAMS; FREITAS, *et al.*, 2009) para considerar uma maior especificação de compostos orgânicos voláteis e melhorar a química noturna no modelo. Características gerais do modelo, das condições iniciais e das rodadas realizadas também são apresentadas.

3.1 Descrição do modelo numérico

Neste trabalho foi utilizada a versão 3.2 do modelo BRAMS o qual se baseia no *Regional Atmospheric Modeling System* (RAMS; COTTON, *et al.*, 2003). O modelo permite simular diversas escalas espaciais, integrando a microescala com as escalas maiores. O sistema de equações que governa o estado atmosférico é resolvido através de esquemas de diferenças finitas de segunda ordem, tanto no tempo quanto no espaço. É garantida a conservação de massa, momento e energia no modelo, pois os termos de advecção destas equações são tratados na forma de fluxo. A instabilidade numérica é minimizada utilizando passos de tempo menores na resolução das equações em grades de maior resolução. Processos físicos atmosféricos não resolvidos explicitamente pelo modelo são parametrizados. O modelo possui um esquema de grades múltiplas que permite a resolução simultânea das equações. Os processos de interação entre a superfície e atmosfera são realizados no BRAMS através do modelo LEAF-3 (*Land Ecosystem-Atmosphere*

Feedback model version 3; WALKO, *et al.*, 2000; WALKO e TRAMBACK, 2005) para áreas vegetadas e com o TEB (*Town Energy Budget*; MASSON, 2000; PIGEON, *et al.*, 2008) para superfícies definidas como urbanas. A seguir será explicado brevemente como funcionam estes esquemas dentro do modelo.

3.1.1 Módulos de superfície

O LEAF-3 (WALKO, *et al.*, 2000) é o esquema que representa as características da superfície, tais como solo, neve, vegetação, corpos de água, entre outros, e a sua interação com a atmosfera e entre eles. O esquema contém equações prognósticas para umidade e temperatura do solo para diversas camadas, para a temperatura da vegetação e água superficial (corpos d'água, orvalho, precipitação interceptada), assim como para a temperatura e a razão de mistura de vapor d'água do dossel. Incluem-se nas equações termos de trocas turbulentas, condução de calor, difusão de água e percolação nas camadas de solo, transpiração, precipitação e transferências radiativas de onda longa e onda curta. Os parâmetros de vegetação utilizados pelo LEAF-3 são baseados no BATS (*Biosphere-Atmosphere Transfer Scheme*; DICKINSON, *et al.*, 1986) e em dados do NASA/LDAS (*National Aeronautics and Space Administration/Land Data Assimilation Systems*).

Uma das características deste modelo de superfície é que este permite a subdivisão das células de grade (*patches*), podendo coexistir diversos tipos de ocupação de solo dentro de uma mesma célula (Figura 3.1). Cada *patch* tem sua própria vegetação, camadas de solo e ar do dossel, e interage com a coluna de ar sobre ele, sendo que as equações prognósticas contidas no LEAF-3, são evoluídas para cada componente da célula de grade.

Figura 3.1 – Esquema da transferência de calor e umidade entre os elementos no LEAF-3 e uma célula de grade com dois *patches*, onde A indica a atmosfera, C o ar no dossel, V a vegetação, S indica neve e o solo está indicado pela letra G. Somente um dos *patches* contém neve. As setas indicam os sentidos dos fluxos, a primeira letra do texto que acompanha as setas indica a que está associado o fluxo (transferência de calor [h], transferência de água [w] ou transferência radiativa de onda longa [r]); a segunda e terceira letra indicam a fonte e receptor, respectivamente. Fonte: WALKO, *et al.* (2000).

O esquema TEB é utilizado para os cálculos dos fluxos associados a superfícies urbanas no BRAMS. Dado que o esquema funciona como uma sub-rotina do LEAF-3, é ativado apenas para células de grade (ou *patches*) definidas como áreas urbanas. O TEB considera a aproximação de cânion infinito, o qual é formado pelas duas faces de edificações e a rua que as separa (Figura 3.2). Nesta parametrização urbana, podem ser consideradas várias camadas para os elementos que a compõem (Figura 3.3). Também, o esquema considera que para um mesmo tipo de ocupação de solo urbano as edificações têm as mesmas dimensões, as ruas têm a mesma largura, e seu comprimento (das ruas) é muito maior que a largura, sendo que a probabilidade de terem qualquer orientação dentro do tipo urbano é a mesma.

É por isso que é possível dar um tratamento conjunto aos cálculos associados aos processos físicos de paredes ensolaradas e sombreadas. São exceção, processos que estão relacionados com a radiação solar direta. A temperatura interna das edificações, neste esquema, é considerada constante e independente da temperatura externa. O calor é conduzido para a atmosfera através das paredes e telhados. A atividade antrópica é caracterizada mediante fluxos associados a fontes veiculares e industriais e podem ser definidos segundo a região de estudo. Fluxos de calor e umidade associados a atividades industriais afetarão de forma direta à atmosfera, enquanto que os fluxos associados a atividades veiculares modificarão o balanço de ar no cânion.

Figura 3.2 – Esquema de cânions formados pelas faces das edificações e uma rua (destaque na cor vermelha). Extraída de URBINA GUERRERO (2015).

Figura 3.3 – Esquemática das camadas que compõem o cânion. Aqui são consideradas três camadas para cada elemento. T_r , T_w e T_R indicam temperaturas para as camadas da rua, paredes e telhados, respectivamente. W_r e W_R indicam o conteúdo de água na superfície e telhados e $W_{snow\ r}$ e $W_{snow\ R}$ o conteúdo de água na superfície e telhados. δ_R e δ_r correspondem as frações de água para os telhados e as ruas, $\delta_{snow\ R}$ e $\delta_{snow\ r}$ às frações de neve para os telhados e as ruas. $T_{i\ bld}$ é a temperatura interna dos prédios. Adaptada de MASSON (2000).

3.1.2 Módulos fotoquímico e de emissões

Desenvolvido por Freitas, *et al.* (2005), o *Simple Photochemical Module* (SPM) foi inserido no modelo BRAMS com a finalidade de gerar previsões operacionais das concentrações de ozônio e outros constituintes para a RMSP com apenas 15 reações químicas (Tabela 3.1). A formação do ozônio foi representada sem considerar a especiação dos hidrocarbonetos. Estas equações foram selecionadas a partir do mecanismo químico SAPRC-99 (CARTER, 2000), que por sua vez é utilizado no modelo fotoquímico CIT (*Caltech Institute of Technology*). Os compostos

orgânicos voláteis são considerados numa única categoria, indicados como RH, a fim de simplificar o esquema numérico e reduzir o tempo de cálculo do mesmo.

Tanto os coeficientes de taxa de fotólise quanto os de taxa de reação foram obtidos baseados no modelo fotoquímico CIT e em valores previamente referenciados (McRAE, RUSSELL e HARLEY, 1992; JACOBSON, 2005). Os coeficientes k são calculados a partir da equação de Arrhenius Equação 3.1, em função da temperatura,

$$k(T) = A(T/300)^B e^{(-E_a/RT)} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde A é a taxa de colisão entre moléculas, T a temperatura do ar, B é um fator de correção, E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases.

Para as taxas de fotólise ($j_2 = 7,15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $j_6 = 3,38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) foram adotados os valores máximos dados por Jacobson (2005), sendo aplicado um fator de correção devido à variação diurna da irradiância solar, através do ângulo zenital.

Dentro do modelo, o cálculo das equações associadas às reações na Tabela 3.1 é realizado mediante um método de integração semi-implícito, o qual permite maior estabilidade numérica, valores positivos para as concentrações (positivo-definido) e destacando-se como um método de resolução para o conjunto de equações que compõem o módulo de menor custo computacional quando comparado com um esquema explícito (MARTINS, *et al.*, 2004). Para garantir menores erros relacionados à conservação de massa no esquema, são utilizados passos de tempo relativamente pequenos. Assim, o módulo fotoquímico aumenta de forma considerável o tempo de integração numérica do modelo, mesmo quando os passos de tempo de integração são menores apenas neste módulo.

Tabela 3.1 – Grupo de reações utilizadas SPM-BRAMS. R indica a taxa da reação representada no modelo, k a constante de velocidade da reação e j a taxa de fotólise da reação.

Reações	
Inorgânicas	
$2 \text{ NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ NO}_2$	$R = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (01)$
$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$	$R = j [\text{NO}_2] \quad (02)$
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$R = k [\text{O}_2] [\text{M}] [\text{O}(^3\text{P})] \quad (03)$
$\text{O}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$R = k [\text{NO}] [\text{O}_3] \quad (04)$
$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$	$R = k [\text{NO}_2] [\text{O}_3] \quad (05)$
$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$	$R = j [\text{O}_3] \quad (06)$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ OH}$	$R = k [\text{H}_2\text{O}] [\text{O}(^1\text{D})] \quad (07)$
$\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$R = k [\text{CO}] [\text{OH}] \quad (08)$
$\text{HO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$R = k [\text{HO}_2] [\text{NO}] \quad (09)$
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{OH} + 2 \text{ O}_2$	$R = k [\text{HO}_2] [\text{O}_3] \quad (10)$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$R = k [\text{HO}_2]^2 \quad (11)$
Orgânicas	
$\text{RH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$R = k [\text{RH}] [\text{OH}] \quad (12)$
$\text{RO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 + \text{RCHO} + \text{HO}_2$	$R = k [\text{RO}_2] [\text{NO}] \quad (13)$
$\text{RCHO} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{RCO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$R = k [\text{RCHO}] [\text{OH}] \quad (14)$
$\text{HO}_2 + \text{RO}_2 \longrightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$	$R = k [\text{HO}_2] [\text{RO}_2] \quad (15)$

O módulo de emissões consiste em um modelo de dispersão Euleriano que integra a equação de conservação de massa, o qual distribui a emissão evitando fontes muito localizadas (FREITAS, 1999). Para o caso da emissão veicular, a emissão é ainda distribuída no espaço e no tempo dentro da grade seguindo um ciclo diário baseado numa dupla gaussiana, com a finalidade de representar os horários com maior fluxo veicular (FREITAS, 2003). O módulo também faz um ajuste para considerar as variações da emissão durante a semana e os finais de semana. Os termos de advecção e transporte turbulento de poluentes são resolvidos pelas mesmas parametrizações do modelo.

3.2 Aprimoramento dos módulos fotoquímico e de emissões

Uma das desvantagens do SPM na explicação da formação do ozônio acontece na subestimativa dos máximos valores obtidos durante o período diurno e na deficiência em representar aumentos observados durante a noite (picos secundários noturnos). A ausência de especificação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) dentro deste módulo pode ser uma das causas para que isso aconteça (CARVALHO, *et al.*, 2007). O aprimoramento do módulo fotoquímico do BRAMS considerou a inclusão de novas reações químicas, totalizando 95 reações (ver ANEXO A), entre compostos orgânicos e inorgânicos, apelando ao avanço da capacidade e rapidez computacional para a resolução dos sistemas de equações prognósticas destes poluentes, no qual é considerada uma maior especiação de COVs. Com o novo módulo fotoquímico (*New Photochemical Module*; NPM), pretende-se representar de melhor forma, e posteriormente estudar, o aumento nas concentrações de ozônio troposférico durante o período noturno, e assim definir quais os processos físicos atmosféricos que levam a este fenômeno em diversas regiões urbanas.

Para a evolução das equações de cada composto no novo módulo fotoquímico utilizou-se o mesmo método de integração numérico que no SPM, sendo que entre os compostos inclusos nesta nova versão estão: peroxi nitratos, metano, alcanos, alcenos, etileno, dois grupos de hidrocarbonetos aromáticos, isopreno, terpeno, etanol, formaldeído, acetaldeído, acetona, entre outros. As concentrações destes compostos também evoluem tanto no tempo quanto espacialmente. Uma lista com os 52 compostos a serem evoluídos no tempo pode ser vista na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Compostos químicos cujas concentrações são evoluídas no novo módulo fotoquímico do BRAMS e correspondentes valores iniciais utilizados.

Composto	Nome	Concentração Inicial (ppm)	Composto	Nome	Concentração Inicial (ppm)	Composto	Nome	Concentração Inicial (ppm)
ACET	Acetona	4,639 10 ⁻⁰³	ALK	Alcanos C ₂ H ₆ C ₃ H ₈	0,1 10 ⁻¹⁵	ALK1	Alcanos	9,278 10 ⁻⁰³
ALK2	Alcanos	18,555 10 ⁻⁰³	ARO1	Principalmente tolueno e outros aromáticos	27,833 10 ⁻⁰³	ARO2	Principalmente 1,3-TMB, xilenos e outros com reatividade similar	27,833 10 ⁻⁰³
BACL	Biacetil	0,1 10 ⁻¹⁵	BZO	Produtos do benzeno	0,1 10 ⁻¹⁵	CH ₃ CO ₃	Composto formado pela oxidação de acetaldeído	0,1 10 ⁻¹⁵
CH ₃ OOH	Metil hidro peróxido	0,023 10 ⁻⁰³	CH ₄	Metano	2,0	CO	Monóxido de carbono	1,79
C ₂ H ₄	Etileno	9,278 10 ⁻⁰³	CH ₃ O ₂	Radical metil peroxi	11,597 10 ⁻⁰³	CH ₃ CHO	Acetaldeído	0,1 10 ⁻¹⁵
DCB	Produtos com reatividade desconhecida associados a aromáticos	0,1 10 ⁻¹⁵	ETOH	Etilanol	57,985 10 ⁻⁰³	GLY	Glioxal	0,1 10 ⁻¹⁵
HONO	Ácido nitroso	0,1 10 ⁻¹⁵	HCHO	Formaldeído	9,278 10 ⁻⁰³	HO ₂	Radicais hidro peróxidos	0,1 10 ⁻¹⁵
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio	0,023 10 ⁻⁰³	HNO ₄	Ácido peroxi nítrico	0,1 10 ⁻¹⁵	HNO ₃	Ácido nítrico	0,1 10 ⁻¹⁵
ISOP	Isopreno	2,319 10 ⁻⁰³	ISOPROD	Produtos de reações biogénicas	0,1 10 ⁻¹⁵	NO	Óxido de nitrogênio	85,00 10 ⁻⁰³
NO ₂	Dióxido de nitrogênio	15,00 10 ⁻⁰³	NO ₃	Radical nitrato	0,1 10 ⁻¹⁵	N ₂ O ₅	Pentóxido de dinitrogênio	0,1 10 ⁻¹⁵
MARCO3	Radical orgânico	0,1 10 ⁻¹⁵	MEK	Metil etil cetona	0,1 10 ⁻¹⁵	METHACRO	Metacrolein	0,1 10 ⁻¹⁵
MVK	Metil vinil cetona	0,1 10 ⁻¹⁵	O ^{(2)P}	Átomo de oxigênio no estado fundamental	0,1 10 ⁻¹⁵	O ^{(1)D}	Átomo de oxigênio no estado excitado	0,1 10 ⁻¹⁵
O ₃	Ozônio	4,639 10 ⁻⁰³	OH	Radical hidroxila	0,1 10 ⁻¹⁵	OLE1	Alcenos	13,917 10 ⁻⁰³
OLE2	Alcenos dupla conjugada	9,278 10 ⁻⁰³	PAN	Peroxiacetil nitrato	0,1 10 ⁻¹⁵	PAN2	Outros peroxi nitratos	0,1 10 ⁻¹⁵
PARO	Produtos de reações aromáticas	0,1 10 ⁻¹⁵	PROD2	Cetonas e outros produtos oxigenados não aldeídicos que reagem com OH	0,1 10 ⁻¹⁵	RCHO	Outros aldeídos com mais de 3 carbonos	13,917 10 ⁻⁰³
RCO ₃	Espécies formadas a partir de oxidação de aldeídos com mais de 3 carbonos	0,1 10 ⁻¹⁵	ROOH	Hidroperóxidos orgânicos superiores agrupados	0,1 10 ⁻¹⁵	R ₂ O ₂	Operador radical de NO para NO ₂	0,1 10 ⁻¹⁵
RNO ₃	Radicais de nitrogênio aglomerados	0,1 10 ⁻¹⁵	XO ₂	Operador radical de NO para NO ₂	0,1 10 ⁻¹⁵	TERP	Terpenos	2,319 10 ⁻³
TUBO	Radical <i>t</i> -Butoxy	0,1 10 ⁻¹⁵						

Para as taxas de fotólise j (Tabela 3.3) foram considerados valores máximos obtidos do modelo radiativo TUV (*Tropospheric Ultraviolet and Visible*; MADRONICH, *et al*, 2002), para uma condição de inverno, sem nuvens. Similarmente ao já realizado no SPM é aplicado um fator de correção associado à variação diurna do ângulo zenital solar calculado pelo modelo. As constantes de velocidade k que dependem apenas da temperatura são calculadas segundo a Equação 3.1. Para o cálculo das taxas nas quais se inclui a dependência da pressão, é utilizada a relação dada na Equação 3.2,

$$k(T, M) = \frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + \frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_{inf}(T)}} \cdot F^Z$$

$$Z = \left(1 + \left(\log_{10} \left(\frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_{inf}(T)} \right) \right)^2 \right)^{-1} \quad \text{Equação 3.2}$$

onde $[M]$ é a pressão total em moléculas cm^{-3} , k_0 e k_{inf} são calculados através da equação de Arrhenius e F é um valor tabelado. Neste caso, os valores k_0 e k_{inf} na equação dependem apenas da temperatura e são calculados segundo a equação de Arrhenius (Equação 3.1). Os valores de F , A , B e E_a necessários para estes cálculos (ver Anexo B) foram obtidos do mecanismo químico SAPRC-99 (CARTER, 2000).

No módulo de emissões, o código foi adaptado para considerar a emissão de 15 espécies de compostos orgânicos voláteis, lembrando que na versão anterior, eram agrupados em apenas uma variável. Neste caso, foi calculada uma proporção para a emissão de cada um deles com base no valor da variável de entrada que considera a massa total de COVs emitido por unidade de área e por unidade de tempo. A determinação destes valores foi feita a partir do inventário de emissões de fontes móveis utilizado na versão do WRF-Chem (GRELL, *et al.*, 2005) pelo grupo de

pesquisa do Laboratório de Análise de Poluição Atmosférica (LAPAt) do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, o qual já considera a especiação destes tipos de compostos. Embora esse inventário tenha sido elaborado considerando apenas emissões veiculares, na versão do BRAMS será também utilizada esta porcentagem obtida para a emissão industrial, mas fazendo a diferença entre os COVs totais emitidos pelos processos veiculares e pelos processos industriais. Os valores obtidos são apresentados na

Tabela 3.4.

Tabela 3.3 – Valor máximo associado a taxa de fotólise j_{xx} utilizada no novo módulo fotoquímico. Valores em s^{-1} .

Taxa de fotólise	Valor	Taxa de fotólise	Valor
j15	$8,940 \cdot 10^{-03}$	j25	$4,420 \cdot 10^{-05}$
j16	$2,978 \cdot 10^{-05}$	j26	$5,840 \cdot 10^{-05}$
j17	$1,823 \cdot 10^{-01}$	j27	$2,780 \cdot 10^{-04}$
j18	$1,956 \cdot 10^{-03}$	j90	$2,854 \cdot 10^{-05}$

Tabela 3.4 – Porcentagem do total de compostos orgânicos por variável utilizada no módulo de emissões modificado do BRAMS.

Composto	Porcentagem
Acetaldeído	1,79
Aldeído	1,79
Formaldeído	1,44
Alcanos $500 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} < \text{kOH} < 5000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	10,23
Alcanos $5000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} < \text{kOH} < 10000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	12,66
Alcanos $\text{kOH} < 500 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	2,60
Etileno	3,27
Alcenos $\text{kOH} > 2000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	5,70
Alcenos $\text{kOH} < 2000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	10,90
Aromáticos $\text{kOH} > 2000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	4,53
Aromáticos $\text{kOH} < 2000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	6,96
Acetonas	0,01
Cetonas	0,01
Isopreno	0,07
Etanol	38,04

3.3 Configuração das simulações

3.3.1 Configuração das grades

Foram consideradas duas áreas de estudo, cada uma delas abrangendo uma região que contem as áreas urbanas de interesse, a Região Metropolitana de São Paulo e a Grande Santiago. As opções definidas para as grades de ambas as regiões são apresentadas na Tabela 3.5. A superfície abrangida pelas grades definidas é mostrada nas Figuras 3.4 e 3.5.

Tabela 3.5 – Configuração horizontal e vertical das grades nas simulações realizadas com o BRAMS.

Variáveis		RMSP		GS		
		Grades		Grades		
		G1	G2	G1	G2	G3
Ponto central	Latitude	-23,60	-23,60	-33,50	-33,50	-33,35
	Longitude	-46,65	-46,50	-71,00	-71,00	-70,80
Número pontos em x		42	62	30	30	50
Número pontos em y		40	50	22	22	58
Número pontos em z		33	33	32	32	32
Espaçamento horizontal (km)		16	4	64	16	4
Passo de tempo (s)		40	10	120	30	7,5
Espaçamento vertical (m)		70		70		
Proporção espaçamento vertical		1,2 até 1000 m. Após 1000 m, homogêneo.		1,2 até 1500 m. Após 1500 m, homogêneo.		
Número de camadas de solo e neve		4		4		
Profundidade das camadas de solo (m)		-2,00 ; -1,50 ; -0,25 ; -0,05		-2,00 ; -1,50 ; -0,25 ; -0,05		
Conteúdo de umidade utilizado para inicializar as camadas de solo		0,60 ; 0,54 ; 0,52 ; 0,45		0,65 ; 0,59 ; 0,57 ; 0,50		
Número de patches por célula de grade		2		2

Figura 3.4 – Grades utilizadas para as simulações sobre a Região Metropolitana de São Paulo.

Figura 3.5 – Grades utilizadas para as simulações sobre a Grande Santiago.

Na Tabela 3.6 são apresentadas as opções de parametrizações de cúmulos, radiação e fechamento de turbulência, utilizadas nas simulações enquanto que a Tabela 3.7 são apresentadas a condição de fronteira lateral utilizada e as características do *nudging*¹⁰ para as regiões de estudo selecionadas.

¹⁰ O conceito desta técnica numérica é forçar o modelo a ajustar o valor previsto com dados (ou modelos globais), através de um termo de perturbação nas equações governantes.

Tabela 3.6 – Opções de parametrização de cúmulos, radiação e turbulência utilizadas nas simulações realizadas com o BRAMS.

Variáveis	RMSP Grades		GS Grades		
	G1	G2	G1	G2	G3
Parametrização de cúmulos ativa	Sim	Não	Não	Não	Não
Tipo de fechamento da parametrização de cúmulos	Grell e Dévényi (2002)	-	-	-	-
Parametrização de cúmulos rasos ativa	Sim	Não	Não	Não	Não
Frequência de atualização das parametrizações de cúmulos (s)	1200	-	-	-	-
Fechamento de turbulência	Deformação anisotrópica (Smagorinsky, 1963) baseada nas modificações das formulações de Lilly (1962) e Hill (1974)		Deformação anisotrópica (Smagorinsky, 1963) baseada nas modificações das formulações de Lilly (1962) e Hill (1974)		
Esquemas de radiação de onda longa/curta	Chen e Cotton (1983)		Chen e Cotton (1983)		
Frequência de atualização da tendência da radiação (s)	1800		1800		
Variação longitudinal da radiação de onda curta	Sim		Sim		

Tabela 3.7 – Configuração da fronteira lateral e *nudging* para as simulações realizadas com o BRAMS.

Variáveis		RMSP		GS	
		Klemp e Wilhelmson (1978)		Klemp e Wilhelmson (1978)	
Condição de fronteira lateral					
Nudging lateral	Número de pontos	5		5	
	Escala temporal (s)	3600		3600	
Nudging central	Ativado	Não		Sim	
	Escala temporal (s)	-		10800	
Nudging no topo do domínio	Acima de (km)	16		20	
	Escala temporal (s)	1800		1800	

Para a topografia foram utilizados arquivos com espaçamento entre os pontos de grade de 1 km fornecidos pelo *United States Geological Survey* (USGS). Para a temperatura da superfície da água do mar foram utilizados como dado de entrada valores médios semanais correspondentes aos períodos simulados, mas sem considerar a atualização destes arquivos durante as rodadas. Como dados

meteorológicos de entrada foram utilizadas as saídas do modelo global *Global Forecasting System* (GFS) com espaçamento horizontal homogêneo de 1°. Para todas as análises dos resultados serão descartadas as 24 primeiras horas de simulação, isto para evitar o efeito de *spin-up* (DALEY, 1991) da parte meteorológica do modelo, e para permitir que o modelo acumule quantidades mais realísticas de poluentes na atmosfera. Serão apresentados apenas os resultados referentes ao primeiro nível da saída do modelo (33,4 m).

3.3.2 Caracterização das áreas urbanas

Nesta versão do modelo, a emissão de poluentes está ligada a existência de áreas urbanas, pois o módulo de emissões usa como referência a classificação de uso do solo. A configuração dos módulos fotoquímico e de emissões são as mesmas para ambas as regiões de estudo (Tabela 3.8), salvo pela quantidade de poluentes emitidos (Tabela 3.9). A base de dados sobre a ocupação de solo em ambas as regiões de estudo corresponde à fornecida pelo USGS. Para o caso da área urbana da GS foi utilizado o arquivo modificado por Urbina Guerrero (2010). Para a RMSP foi utilizada a área urbana obtida por Freitas (2003). Estes arquivos fornecem uma representação mais realística da extensão das superfícies urbanas de interesse. Na Figura 3.6 se mostra a área urbana nas grades de maior resolução para cada região de estudo. Nesta Figura são identificados dois tipos de ocupação urbana diferentes para ambas as regiões metropolitanas. As características que definem cada uma delas são inseridas nas opções do módulo TEB e são listadas na Tabela 3.10. Configurações adicionais deste módulo são as mesmas utilizadas por Moraes (2014).

Tabela 3.8 – Configuração do módulo fotoquímico e de emissões para as simulações realizadas com o BRAMS para a RMSP e a GS.

Variáveis	Opção
Módulo fotoquímico ativado	Sim
Frequência atualização módulo fotoquímico (s)	10
Utiliza valor inicial de rodadas previas	Não
Numero de espécies escalares adicionais	0
Módulo de emissão ativado	Sim
Fator para redução da emissão aos finais de semana	SAB=0,8 ; DOM=0,5

Tabela 3.9 – Caracterização da emissão por tipo de fonte, para as regiões urbanas da RMSP e GS utilizada pelo módulo de emissões do BRAMS. (*) Extraído de CETESB (2009). (**) Extraído de DICTUC (2007).

Tipo de Fonte	Poluente	Área Urbana	
		RMSP(*)	GS(**)
Móvel (10^{-5} kg dia $^{-1}$ m $^{-2}$)	MP ¹¹	1,04470	94,21000
	CO	5,16740	0,56672
	NO	0,10823	0,10100
	NO ₂	1,20260	1,78240
	COV	0,12758	5,78300
	SO ₂	25,72600	567,10000
Fixa (10^{-10} kg s $^{-1}$ m $^{-2}$)	MP ¹¹	1,24460	1,09040
	CO	1,52030	0,65592
	NO	49,62700	0,12378
	NO ₂	551,41000	1,37530
	COV	47,26300	6,69330
	SO ₂	60,61500	656,37000

Figura 3.6 – Áreas urbanas (em tons de cinza) nas grades de maior resolução. A cor mais obscura representa o tipo urbano com menor densidade de construções enquanto que a cor mais clara representa a área urbana com maior densidade de edificações. Os limites dos municípios das regiões metropolitanas de interesse estão delimitados pelas linhas azuis.

¹¹ Embora o módulo fotoquímico não considere o material particulado como variável de entrada, ele é utilizado em outros processos dentro do modelo e no módulo de emissões.

Tabela 3.10 – Opções de configuração do esquema urbano (TEB) nas simulações realizadas com o BRAMS.

Variáveis	RMSP		GS	
Temperatura mínima interna das construções (°C)	20		16	
Tipo urbano	21	19	21	19
Comprimento de rugosidade	3,0	0,5	3,0	0,5
Fração da célula de grade ocupada por construções	0,5	0,7	0,5	0,7
Altura das construções (m)	50,0	5,0	40,0	5,0
Razão vertical/horizontal	4,4	2,4	4,0	1,3
Albedo dos telhados	0,15	0,15	0,15	0,15
Emissividade dos telhados	0,90	0,90	0,90	0,90
Albedo das ruas	0,10	0,10	0,10	0,10
Emissividade das ruas	0,90	0,90	0,90	0,90
Albedo das paredes	0,25	0,25	0,25	0,25
Emissividade das paredes	0,85	0,85	0,85	0,85
Máximo valor de calor sensível emitido pelo tráfego veicular ($W m^{-2}$)	90,0	60,0	90,0	60,0
Máximo valor de calor sensível emitido pelas indústrias ($W m^{-2}$)	10,0	14,0	10,0	14,0
Máximo valor de calor latente emitido pelo tráfego veicular ($W m^{-2}$)	10,0	5,0	5,0	2,5
Máximo valor de calor latente emitido pelas indústrias ($W m^{-2}$)	30,0	50,0	30,0	50,0

3.4 Experimentos numéricos

3.4.1 Testes de sensibilidade do novo módulo fotoquímico acoplado ao modelo BRAMS

Seis experimentos numéricos (Tabela 3.11) foram realizados para avaliar a resposta do novo módulo fotoquímico a diferentes razões entre compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio. O período utilizado para a análise dos resultados é de 72 horas a partir das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010, o qual foi um período com altas concentrações de ozônio. A condição controle (CTRL) corresponde à fração original da emissão de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio dados pelo inventário da CETESB para o ano de 2008, tanto para emissão veicular quanto

industrial. O experimento 0-EMISS não considera a emissão de COVs e NOx. Nos casos 0-NOx e 0-COV a emissão da variável referida é zerada. Já os experimentos 0,5-NOx e 0,5-COV, a emissão das variáveis referidas é reduzida em 50%.

Tabela 3.11 – Características dos testes de sensibilidade realizados com o novo módulo fotoquímico do BRAMS, considerando diferentes razões entre compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, com base no inventário da CETESB (2009) para o ano de 2008. -- indica que o valor da razão COV/NOx tende a infinito.

Nome experimento	Fator de amplificação da emissão de COVs	Fator de amplificação da emissão de NOx	Razão COV/NOx	
			Fonte móvel	Fonte fixa
CTRL	1	1	0,097	0,079
0-EMISS	0	0	--	--
0-COV	0	1	0	0
0-NOx	1	0	--	--
0,5-COV	0,5	1	0,049	0,039
0,5-NOx	1	0,5	0,195	0,157

Os pontos utilizados para análise são apresentados na Figura 3.7. Eles foram escolhidos por ficarem paralelos à linha de costa, portanto, sofrerão influência da entrada da brisa marítima de forma praticamente simultânea. O escoamento do vento foi verificado para o período todo, mostrando que a influência da advecção de um ponto para o outro é mínima. A concentração de compostos orgânicos voláteis apresentada nos resultados corresponde à soma dos quinze compostos considerados na emissão.

Figura 3.7 – Pontos selecionados para a análise das séries temporais nos experimentos de sensibilidade do novo módulo fotoquímico acoplado ao modelo BRAMS, onde o ponto vermelho indica a localização dentro do tipo de ocupação de solo urbana com menor densidade de edificações (URB1) e o quadrado vermelho indica a localização selecionada dentro do tipo de ocupação de solo urbana com maior densidade de edificações (URB2). O campo de vento corresponde a uma condição recorrente no período estudado.

Na Figura 3.8 são apresentados os resultados das concentrações obtidas de ozônio após os testes de sensibilidade para dois pontos dentro da área urbanizada da RMSP. O experimento controle (CTRL) gerou os menores valores mínimos de acordo com o ciclo diurno observado na Figura 3.8 em ambos os pontos escolhidos. O pico de maior valor de concentração diurna foi obtido com a simulação CTRL para o tipo de ocupação de solo menos urbanizada. Já para o tipo de ocupação mais urbanizada, a curva do experimento controle, 0-NO_x e 0,5-NO_x apresentaram um pico mais elevado no primeiro e terceiro dia de análise. O único caso que não teve comportamento similar entre as curvas de concentração foi aquele em que tanto a emissão de compostos orgânicos voláteis quanto a emissão de óxidos de nitrogênio foi zerada (0-EMI). Nesse caso, o ciclo diurno é praticamente invertido, com o máximo valor acontecendo no período noturno ao redor das 00 HL, e o mínimo valor

entre 12 e 15 HL. No período noturno, a maior concentração foi obtida na simulação 0-NO_x para ambas os pontos selecionados. Na simulação onde não foi considerada emissão de compostos orgânicos voláteis (0-COV), assim como na simulação em que foi reduzida em 50% a emissão destes poluentes, a amplitude diurna da curva de ozônio, em ambos os pontos, é menor que a obtida nos outros experimentos numéricos. Uma diferença a ser destacada entre ambos os pontos é que na região mais urbanizada (Figura 3.8a) o consumo e formação de ozônio durante a noite tende a ser maior que na área com menos densidade de urbanização (Figura 3.8b).

A concentração do radical hidroxila (Figura 3.9) mostrou uma alta sensibilidade diurna às variações na emissão de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio. Tanto no primeiro quanto no terceiro dia analisado, a máxima concentração diurna foi obtida nos dois pontos dentro da RMSP na simulação 0-COV, seguido pelo experimento 0,5-COV. O pico mínimo de concentração diurna de radical OH foi obtido na simulação sem emissão de COVs e óxidos de nitrogênio (0-EMI). Por volta das 21 HL, no ponto dentro da área considerada como mais urbanizada, se observa um pico secundário para todos os experimentos que consideraram emissão de compostos orgânicos voláteis. As diferenças no valor do pico máximo obtido para ambos pontos é de aproximadamente 0,5 ppbv de concentração.

As concentrações de NO₂ (Figura 3.10) e NO (Figura 3.11) obtidas nos testes de sensibilidade apresentaram menores valores no ponto menos urbanizado da RMSP, com dois máximos ao longo do dia, em torno das 9 e 21 horas (HL). A quantidade de concentração é praticamente zero com o experimento sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI) e é máxima no experimento controle (CTRL). Quando a razão COV/NO_x é menor em comparação ao experimento controle, isto é, nos experimentos 0-COV e

0,5-COV são obtidos os menores valores de concentração ao longo do dia para o NO_2 , fenômeno que não foi sempre observado para o NO. Quando se tem uma razão COV/NO_x maior que a do experimento controle (experimento 0,5- NO_x) para o NO_2 são obtidas concentrações deste poluentes um pouco menores ao do caso CTRL.

As séries de COVs obtidas no teste de sensibilidade, para ambos os pontos dentro da RMSP, são apresentadas na Figura 3.12. Similar ao observado com os poluentes anteriormente analisados, as concentrações tem valores menores associados ao ponto menos urbanizado. Para os compostos orgânicos voláteis, foram obtidos dois máximos relativos ao longo do ciclo diurno, sendo que o maior deles acontece durante a noite. As concentrações obtidas nos experimentos 0-COV e 0-EMI são próximas de 0,1 ppmv para ambos os pontos na RMSP. As máximas concentrações foram obtidas com os experimentos CTRL, 0- NO_x e 0,5- NO_x , sendo que para o ponto mais urbanizados atingiu o valor de 4 ppmv no primeiro dia analisado. Uma concentração menor, mas com uma evolução diurna similar ao caso máximo de concentração, foi obtida no experimento 0,5-COV.

Na Figura 3.13 pode ser visto que o comportamento do monóxido de carbono está exclusivamente ligado ao fator de amplificação na emissão de compostos orgânicos voláteis. Quando este é 1, a concentração dada pelo modelo é maior, enquanto que ela adquire valores mais baixos quando a emissão dos COVs é zerada. Uma concentração intermediária de CO é obtida quando a emissão de COV é reduzida pela metade. Similar ao visto para os demais poluentes analisados, o ponto situado na região mais urbanizada apresenta valores mais elevados de concentração deste poluente na atmosfera.

Figura 3.8 – Concentração horária de O_3 ($\mu g m^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0- NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5- NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de b) região de menor densidade de edificações.

Figura 3.9 – Concentração horária de OH (ppbv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de b) região de menor densidade de edificações.

Figura 3.10 – Concentração horária de NO₂ (µg m⁻³), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de (b) região de menor densidade de edificações.

Figura 3.11 – Concentração horária de NO ($\mu\text{g m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de (b) região de menor densidade de edificações.

Figura 3.12 – Concentração horária de COVs (ppbv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de (b) região de menor densidade de edificações.

Figura 3.13 – Concentração horária de CO (ppmv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para o período entre 21 HL do dia 26 de agosto e 21 HL do dia 29 de agosto de 2010, para um ponto dentro da a) região de maior densidade de edificações e de (b) região de menor densidade de edificações.

Nas Figuras 3.14 e 3.15 é mostrada a concentração de O_3 obtida nos testes de sensibilidade para o horário de máximo diurno e mínimo noturno, respectivamente. Para o horário selecionado durante o dia, valores de concentração de ozônio acima de $50 \mu g m^{-3}$ cobrem a Região Metropolitana de São Paulo, com máximos acima de $100 \mu g m^{-3}$ sobre a área mais central nos caso controle (CTRL) e quando a emissão de óxidos de nitrogênio é reduzida em 50% (0,5- NO_x). No caso com redução de emissão de COVs pela metade (0,5-COV), o máximo diurno acima de $100 \mu g m^{-3}$ se observa localizado no extremo sul do município de São Paulo e de menor extensão que o observado no caso 0,5- NO_x . Nos casos em que não houve emissão de compostos orgânicos voláteis (0-COV) e óxidos de nitrogênio (0- NO_x), os máximos valores nesse período se propagam pela região central da RMSP. Durante a noite, quando não há emissão tanto de COVs quanto de NO_x (0-EMI), o campo de concentração de O_3 apresenta maiores valores em comparação com o período diurno, inclusive em setores mais ao interior do continente, devido ao efeito da advecção horizontal. Já nos restantes casos, um mínimo de concentração é gerado na região central da RMSP, a que se projeta para o interior com o escoamento do vento. As áreas mais extensas de valores baixos de ozônio sobre a RMSP foram geradas pelos casos CTRL, 0-COV e 0,5-COV.

Para o caso do radical hidroxila (Figura 3.16), o formato do campo de concentração nos casos CTRL, 0-COV e 0,5-COV são similares, podendo se observar claramente uma maior concentração deste poluente sobre a RMSP, sendo que os valores mais altos são atingidos nas simulações em que a emissão de compostos orgânicos voláteis foi modificada. Os menores valores de concentração são obtidos no experimento 0-EMI e os valores tendem a ser mais próximos entre as simulações restantes sobre uma grande extensão da RMSP.

Figura 3.14 – Concentração de ozônio ($\mu\text{g m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NOx e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NOx (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NOx (0,5-NO_x) para as 17 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário.

Figura 3.15 – Concentração de ozônio ($\mu g m^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para as 00 HL do dia 28 de agosto de 2010 (horário de mínima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento ($m s^{-1}$) para esse horário.

Figura 3.16 – Concentração do radical hidroxila (ppbv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para as 12 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário.

Nas Figuras 3.17 e 3.18 são apresentados os resultados obtidos para períodos de concentração mais elevada de NO_2 e NO . As concentrações de NO_2 ficam mais elevadas nas áreas mais centrais e urbanizadas da RMSP, sendo que somente não se observa concentração deste poluente no experimento em que tanto a emissão de óxidos de nitrogênio quanto os compostos orgânicos voláteis foram zeradas de forma simultânea (0-EMI). Para o NO , os máximos valores se registram na parte mais a oeste na região metropolitana de São Paulo (casos CTRL, 0-COV e 0,5-COV). Um núcleo máximo mais central, embora de concentração muito baixa, se observa na simulação 0,5- NO_x sobre a RMSP.

A concentração de compostos orgânicos, para um horário de máxima concentração (Figura 3.19), obtida nas simulações em que não foi modificada a emissão dos mesmos (CTRL, 0- NO_x e 0,5- NO_x) é muito similar, tanto no formato quanto nos valores máximos atingidos (assim como foi visto nas curvas de concentração horaria deste poluente). Quando é reduzida a emissão de COVs pela metade (caso 0,5-COV), o formato das maiores concentrações é mantido, observando-se as mesmas na região mais central da área urbana. Nos restantes experimentos numéricos, as concentrações mantem-se baixas sobre toda a grade visualizada.

A concentração de monóxido de carbono obtida nos testes de sensibilidade é mostrada na Figura 3.20, para um horário com valores elevados. Similar ao observado com a máxima concentração de COVs, a concentração de CO tem seus maiores valores localizados na parte mais centro sul da RMSP (caso CTRL, 0- NO_x , 0,5- NO_x e 0,5-COV), mas com concentração acima de 0.16 ppmv cobrindo toda a extensão da RMSP. Quando a emissão de compostos orgânicos voláteis foi completamente zerada (casos 0-EMI e 0-COV), a concentração de CO tende a ser

mais homogênea sobre a área da Região Metropolitana de São Paulo, no horário analisado.

Figura 3.17 – Concentração de dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para as 23 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário.

Figura 3.18 – Concentração de monóxido de nitrogênio ($\mu\text{g m}^{-3}$), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0- NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5- NO_x) para as 9 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s^{-1}) para esse horário.

Figura 3.19 – Concentração de compostos orgânicos voláteis (ppmv) considerados na emissão, no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para as 23 HL do dia 27 de agosto de 2010, sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s⁻¹) para esse horário.

Figura 3.20 – Concentração de monóxido de carbono (ppmv), no nível de 33,4 m, para as simulações controle (CTRL), sem emissão de NO_x e COVs (0-EMI), sem emissão de COVs (0-COV), sem emissão de NO_x (0-NO_x), com redução de 50% da emissão de COVs (0,5-COV) e redução de 50% de NO_x (0,5-NO_x) para as 23 HL do dia 27 de agosto de 2010 (horário de máxima concentração), sobre a RMSP. A escala de cores indica os valores de concentração deste poluente. Os vetores mostram o campo de vento (m s⁻¹) para esse horário.

3.4.2 Avaliação quantitativa e qualitativa do NPM

Alguns índices estatísticos para avaliar a proximidade do resultado gerado pelo modelo com relação aos valores observados de alguns poluentes na RMSP foram calculados.

O viés (ou erro médio) mede a tendência do modelo em subestimar ou superestimar o valor de uma variável com relação ao seu valor observado e é definido pela expressão na Equação 3.3,

$$\text{VIÉS} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{s_i} - X_{o_i}) \quad \text{Equação 3.3}$$

onde X_i corresponde ao valor i -éssimo da variável simulada s e da mesma variável observada o , e N ao número de dados.

A raiz do erro médio quadrático (*Root Mean Square Error*, RMSE) é utilizada para expressar a acurácia dos resultados numéricos e é dada pela expressão na Equação 3.4,

$$\text{RMSE} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{s_i} - X_{o_i})^2 \right]^{1/2} \quad \text{Equação 3.4}$$

onde X_i corresponde ao valor i -éssimo da variável simulada s e da mesma variável observada o , e N ao número de dados.

O $\text{RMSE}_{\text{VIÉS}}$ corresponde à raiz do erro médio quadrático após a remoção de um viés constante associado à tendência do modelo. Ele é calculado pela relação dada na Equação 3.5,

$$\text{RMSE}_{\text{VIÉS}} = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [(X_{s_i} - \bar{X}_s) - (X_{o_i} - \bar{X}_o)]^2 \right\}^{1/2} \quad \text{Equação 3.5}$$

onde X_i corresponde ao valor i -ésimo da variável simulada s e da mesma variável observada o , $\bar{X}$ corresponde à média da variável simulada s e da mesma variável observada o , e N ao número de dados.

O desvio padrão foi calculado também, tanto para os valores simulados como para os valores observados. Ele é dado pela relação na Equação 3.6,

$$\sigma(X) = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \right\}^{1/2} \quad \text{Equação 3.6}$$

onde X_i corresponde ao valor i -ésimo da variável, $\bar{X}$ corresponde ao valor médio da mesma variável, e N ao número de dados.

A qualidade da simulação será avaliada seguindo os critérios sugeridos por Pielke (2002). Aqui, a destreza de uma simulação é avaliada segundo os seguintes três critérios:

- a. $\sigma_s \cong \sigma_o$
- b. $RMSE < \sigma_o$
- c. $RMSE_{VIÉS} < \sigma_o$

Hallak e Pereira Filho (2011) propuseram um índice (D_{PIELKE}) baseado nestes três critérios propostos por Pielke (2002). O resultado permite verificar a destreza de um modelo em simular de forma realística um campo ou variável, e ele é calculado segundo a Equação 3.7.

$$D_{PIELKE} = \left| 1 - \frac{\sigma_s}{\sigma_o} \right| + \frac{RMSE}{\sigma_o} + \frac{RMSE_{VIÉS}}{\sigma_o} \quad \text{Equação 3.7}$$

onde σ corresponde ao desvio padrão da variável simulada s ou observada o , RMSE corresponde à raiz do erro médio quadrático, e $\text{RMSE}_{\text{VIÉS}}$ corresponde à raiz do erro médio quadrático sem o viés.

Quando o índice D_{PIELKE} tem valor inferior a 2 a destreza do modelo para simular aquela variável fica demonstrada. Quando o índice outorga um valor igual a zero, a simulação considera-se perfeita.

Alguns pontos representativos das estações de monitoramento de poluentes da CETESB foram escolhidos para avaliar o desempenho do modelo em representar a concentração em níveis próximos da superfície. A localização destes pontos é apresentada na Figura 3.21. Os poluentes escolhidos para esta avaliação foram o monóxido de carbono, os óxidos de nitrogênio e o ozônio.

Figura 3.21 – Localização dos pontos representativos das estações da CETESB utilizados para avaliação do modelo. Os tons de cinza representam a área urbanizada representada no BRAMS, sendo que o tom cinza mais claro corresponde à área mais urbanizada e o tom de cinza obscuro indica áreas urbanas com menos densidade de urbanização.

Na Tabela 3.12 são apresentados os valores dos índices obtidos para o monóxido de carbono nas simulações com os módulos fotoquímicos novo (NPM) e original (SPM) do modelo BRAMS. As séries temporais deste poluente, para os pontos avaliados, encontram-se na Figura 3.22. Para este poluente o índice D_{PIELKE} melhorou para o NPM em comparação ao SPM, diminuindo o seu valor para praticamente todos os pontos comparados. A raiz do erro médio quadrático com remoção do viés também apresentou uma diminuição com relação ao módulo fotoquímico original embora o valor absoluto do viés tenha aumentado. Nas séries temporais pode ser observado que o NPM subestimou os valores de concentração de CO em todos os pontos selecionados, enquanto que com o SPM a tendência de superestimar os valores de concentração é mais frequente.

Para as concentrações simuladas de óxidos de nitrogênio (NO, NO₂ e NO_x) o índice de Pielke também mostrou uma melhoria nos valores obtidos com o NPM, sendo esta mais importante para o NO (Tabela 3.13) e consequentemente para o NO_x (Tabela 3.15). As séries mostraram valores mais próximos aos observados, especialmente para o final do período simulado (Figuras 3.23 e 3.25) e uma redução importante dos valores dos picos de concentração superestimados pelo SPM. O RMSE fica abaixo dos valores de desvio padrão da observação apenas quando é retirado o viés, para o NO, na maioria das estações. Já para o NO_x, dependendo da estação, o RMSE também toma valores inferiores ao desvio padrão da observação.

Tabela 3.12 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do *Simple Photochemical Module* (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para o CO, nas estações de Cerqueira César (CCES), Congonhas (CONG), Parque do Ibirapuera (IBIR), Mooca (MOOC), Osasco (OSAS), Parque Dom Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).

Estação	Versão Módulo Fotoquímico	VIÉS (ppmv)	RMSE (ppmv)	RMSE _{VIÉS} (ppmv)	σ_o (ppmv)	σ_s (ppmv)	D _{PIELKE} (adim)
CCES	SPM	1,31	2,76	2,43	0,87	2,59	7,96
	NPM	-1,28	1,53	0,84	0,87	0,09	3,64
CONG	SPM	-0,26	1,87	1,85	1,22	2,07	3,73
	NPM	-2,02	2,35	1,19	1,22	0,08	3,83
IBIR	SPM	1,22	2,92	2,66	1,18	2,82	6,10
	NPM	-1,43	1,84	1,15	1,18	0,09	3,45
MOOC	SPM	1,82	3,34	2,81	0,69	3,02	12,34
	NPM	-1,08	1,25	0,64	0,69	0,10	3,60
OSAS	SPM	-1,47	1,78	1,00	0,95	0,45	3,44
	NPM	-1,92	2,14	0,94	0,95	0,06	4,16
PDP2	SPM	1,89	3,49	2,93	0,67	3,17	13,27
	NPM	-1,15	1,30	0,62	0,67	0,10	3,72
PINH	SPM	-0,07	1,68	1,68	1,49	1,58	2,31
	NPM	-1,73	2,27	1,46	1,49	0,08	3,45
TDAS	SPM	-1,14	1,79	1,38	1,49	0,65	2,69
	NPM	-1,74	2,28	1,48	1,49	0,06	3,48

Figura 3.22 – Concentração medida (OBS, x preto) e simulada de CO (ppmv) com a versão original do módulo fotoquímico (SPM, linha contínua azul) no modelo BRAMS e com a nova versão (NPM, linha contínua vermelha), para o período das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010 e as 21 HL de dia 29 de agosto de 2010, para um ponto representativo da estação da CETESB de a) Cerqueira César, b) Congonhas, c) Parque do Ibirapuera, d) Mooca, e) Osasco, f) Parque D. Pedro II, g) Pinheiros e h) Taboão da Serra.

Tabela 3.13 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do *Simple Photochemical Module* (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para o NO, nas estações de Cerqueira César (CCES), Congonhas (CONG), Parque do Ibirapuera (IBIR), Mooca (MOOC), Osasco (OSAS), Parque Dom Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).

Estação	Versão Módulo Fotoquímico	VIÉS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE _{VIÉS} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	σ_o ($\mu\text{g m}^{-3}$)	σ_s ($\mu\text{g m}^{-3}$)	D _{PIELKE} (adim)
CCES	SPM	674,84	1030,87	796,74	127,71	812,12	19,67
	NPM	-69,49	135,40	118,79	127,71	25,72	2,79
CONG	SPM	385,16	756,53	651,33	203,19	680,25	9,28
	NPM	-147,07	248,38	200,16	203,19	27,47	3,07
IBIR	SPM	713,50	1118,33	989,85	132,07	888,27	21,69
	NPM	-51,85	134,74	142,92	132,07	32,08	2,86
MAUA	SPM	172,75	377,09	374,77	39,91	355,32	26,74
	NPM	-14,42	38,76	40,22	39,91	7,19	2,80
OSAS	SPM	93,16	185,28	160,26	105,35	189,60	4,08
	NPM	-92,07	124,84	84,31	105,35	26,59	2,73
PDP2	SPM	806,24	1235,63	1086,53	98,60	954,89	32,24
	NPM	-46,48	99,95	102,67	98,60	25,31	2,80
PINH	SPM	417,48	636,07	480,05	185,54	543,33	7,94
	NPM	-97,86	193,40	166,82	185,54	26,07	2,80
TDAS	SPM	137,71	248,33	208,31	164,14	259,59	3,36
	NPM	-90,85	172,80	148,05	164,14	24,9	2,80

Figura 3.23 – Concentração medida (OBS, x preto) e simulada de NO ($\mu\text{g m}^{-3}$) com a versão original do módulo fotoquímico (SPM, linha contínua azul) no modelo BRAMS e com a nova versão (NPM, linha contínua vermelha), para o período das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010 e as 21 HL de dia 29 de agosto de 2010, para um ponto representativo da estação da CETESB de a) Cerqueira César, b) Congonhas, c) Parque do Ibirapuera, d) Mauá, e) Osasco, f) Parque D. Pedro II, g) Pinheiros e h) Taboão da Serra.

Para o caso do NO_2 , o desvio padrão da simulação se aproxima bastante do valor de desvio da observação quando utilizado o novo módulo fotoquímico (Tabela 3.14). O índice de Pielke toma valores inferiores a 4 enquanto que com o SPM este último índice tem valores superiores a 4 em quase todos os pontos avaliados. Nas séries de concentração (Figura 3.24) pode ser visto que o SPM superestima os valores de concentração horária enquanto que o NPM tende a uma subestimativa. Mesmo assim, com o novo módulo fotoquímico, os valores de concentração deste poluente ficam mais próximos dos registrados nas estações da CETESB para este período.

Para o O_3 , o índice de Pielke (Tabela 3.16) mostra que o SPM tem uma boa destreza em simular a concentração deste poluente. O NPM se mostra não adequado para representar os níveis de ozônio próximo da superfície para este período. A diferença do desvio padrão fica maior quando comparado ao resultado obtido com o modelo utilizando o novo módulo fotoquímico. Já os valores de RMSE e $\text{RMSE}_{\text{VIÉS}}$ ficam mais próximos do valor de desvio padrão da observação quando obtidos para a simulação com o NPM. Na Figura 3.26 pode ser vista que ambos os módulos fotoquímicos subestimam os picos diurnos. Já o NPM faz com que possa ser visível o aumento de concentração de ozônio durante a noite, embora os valores simulados sejam superestimados nesse período.

Tabela 3.14 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do *Simple Photochemical Module* (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para o NO_2 , nas estações de Cerqueira César (CCES), Congonhas (CONG), Parque do Ibirapuera (IBIR), Mauá (MAUA), Osasco (OSAS), Parque Dom Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).

Estação	Versão Módulo Fotoquímico	VIÉS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE _{VIÉS} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	σ_o ($\mu\text{g m}^{-3}$)	σ_s ($\mu\text{g m}^{-3}$)	D _{PIELKE} (adim)
CCES	SPM	86,83	146,58	118,13	47,45	129,46	7,31
	NPM	-44,81	72,06	56,49	47,45	51,68	2,80
CONG	SPM	41,03	122,98	115,97	44,87	120,54	7,01
	NPM	-64,72	86,28	57,10	44,87	50,54	3,32
IBIR	SPM	110,22	164,60	122,29	42,33	143,70	9,17
	NPM	-21,69	49,71	44,79	42,33	56,98	2,58
MAUA	SPM	43,36	71,68	57,09	24,11	66,51	7,10
	NPM	-10,42	32,12	30,39	24,11	36,13	3,09
OSAS	SPM	-1,68	69,68	69,67	50,31	55,21	2,87
	NPM	-59,70	85,93	61,82	50,31	39,19	3,16
PDP2	SPM	90,00	162,07	134,80	48,34	146,46	8,17
	NPM	-49,86	78,64	60,84	48,34	57,52	3,08
PINH	SPM	21,23	86,83	84,25	37,58	97,49	6,15
	NPM	-81,46	93,35	45,64	37,58	46,64	3,94
TDAS	SPM	22,49	68,48	64,71	47,84	65,32	3,15
	NPM	-41,46	69,88	56,27	47,84	40,96	2,78

Figura 3.24 – Concentração medida (OBS, x preto) e simulada de NO_2 ($\mu\text{g m}^{-3}$) com a versão original do módulo fotoquímico (SPM, linha contínua azul) no modelo BRAMS e com a nova versão (NPM, linha contínua vermelha), para o período das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010 e as 21 HL de dia 29 de agosto de 2010, para um ponto representativo da estação da CETESB de a) Cerqueira César, b) Congonhas, c) Parque do Ibirapuera, d) Mauá, e) Osasco, f) Parque D. Pedro II, g) Pinheiros e h) Taboão da Serra.

Tabela 3.16 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do Simple Photochemical Module (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para o O_3 , nas estações de Diadema (DIAD), Parque do Ibirapuera (IBIR), Mauá (MAUA), Mooca (MOOC), Parque Dom Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Santana (SANT).

Estação	Versão Módulo Fotoquímico	VIÉS ($\mu g\ m^{-3}$)	RMSE ($\mu g\ m^{-3}$)	RMSE _{VIÉS} ($\mu g\ m^{-3}$)	σ_o ($\mu g\ m^{-3}$)	σ_s ($\mu g\ m^{-3}$)	D _{PIELKE} (adim)
DIAD	SPM	-35,29	50,05	35,51	58,82	37,31	1,82
	NPM	-15,02	54,45	52,34	58,82	22,80	2,43
IBIR	SPM	-50,09	71,86	51,54	79,27	36,64	2,09
	NPM	-32,21	74,78	67,49	79,27	24,43	2,49
MAUA	SPM	-37,45	48,57	30,99	57,36	38,47	1,72
	NPM	-19,81	56,41	52,82	57,36	19,69	2,56
MOOC	SPM	-39,35	59,17	45,52	70,46	37,13	1,96
	NPM	-23,81	63,30	60,40	70,46	23,07	2,43
PDP2	SPM	-34,06	60,45	59,10	77,24	36,59	2,07
	NPM	-17,68	68,68	78,53	77,24	23,55	2,60
PINH	SPM	-23,81	37,31	28,74	55,03	38,80	1,50
	NPM	-9,34	47,65	46,72	55,03	24,25	2,27
SANT	SPM	-26,43	45,23	38,71	67,02	37,96	1,69
	NPM	-11,35	59,98	62,08	67,02	21,38	2,50

Figura 3.26 – Concentração medida (OBS, x preto) e simulada de O_3 ($\mu g\ m^{-3}$) com a versão original do módulo fotoquímico (SPM, linha contínua azul) no modelo BRAMS e com a nova versão (NPM, linha contínua vermelha), para o período das 21 HL do dia 26 de agosto de 2010 e as 21 HL de dia 29 de agosto de 2010, para um ponto representativo da estação da CETESB de a) Diadema, b) Parque do Ibirapuera, c) Mauá, d) Mooca, e) Parque D. Pedro II, f) Pinheiros e g) Santana.

3.4.3 Aumento na concentração noturna de ozônio

Para estudar os fatores meteorológicos locais que influenciam no aumento de concentração noturna de ozônio num setor específico de cada área urbana, foram selecionados três períodos diferentes para cada região metropolitana. Um deles corresponde à condição onde se registrou aumento noturno de ozônio em todas as estações (caso 7E), outro onde não foi registrado na totalidade das estações selecionadas (caso 0E) e um caso onde se registrou aumento de concentração de O_3 apenas num grupo de estações (caso GP) definidas previamente na subseção 2.2.2. A data de interesse para cada caso a ser estudado em ambas as regiões urbanas é mostrada na Tabela 3.17. Estas simulações foram realizadas com o SPM, dado que foi demonstrado seu melhor desempenho em simular o comportamento deste poluente. As configurações do modelo serão as mesmas definidas nas subseções 3.3.1 e 3.3.2.

Tabela 3.17 – Períodos a serem estudados para cada região metropolitana, considerando o agrupamento de estações definidas quando observados casos simultâneos de aumento de concentração de ozônio noturna. O grupo GS-GP considera às estações de Cerrillos (CERR), Pudahuel (PUDA) e Santiago (STGO) todos na Grande Santiago. Para a Região Metropolitana de São Paulo, as estações São Caetano do Sul (CAET), Diadema (DIAD) e Mauá (MAUA) estão no grupo RMSP-GP. 7E corresponde a um evento de aumento simultâneo nas 7 estações selecionadas de cada área urbana e 0E a não observância destes fenômeno nas mesmas estações.

Região Metropolitana	Grupo de estações	Data de interesse
GS	7E	02/06/2003
	0E	17/03/2003
	GP (CERR-PUD-STGO)	18/08/2001
RMSP	7E	25/12/2010
	0E	22/01/2005
	GP (CAET-DIAD-MAUA)	12/10/2001

Na Figura 3.27 é mostrada a concentração de ozônio obtida com o modelo para os três casos selecionados na GS. Quando não foi registrado aumento de ozônio

noturno (caso 0E, Figura 3.27, coluna da esquerda) o modelo conseguiu representar a concentração noturna de ozônio observada nas estações de Las Condes, La Florida e El Bosque e Independencia. Nos pontos correspondentes às estações de Cerrillos e Pudahuel, o modelo gerou um pico no período noturno com valor próximo do simulado para este dia (acima de $90 \mu\text{g m}^{-3}$), não refletindo as observações. Na estação de Santiago, o pico noturno obtido é de aproximadamente $40 \mu\text{g m}^{-3}$. A condição média simulada para o período da noite (Figura 3.28, figura superior) mostra uma baixa no campo de pressão reduzida ao nível médio do mar sobre a região da GS e um núcleo de valores máximos de concentração no litoral, na latitude da Grande Santiago. Na região mais próxima da cordilheira, a sudeste da área urbana, se observa um mínimo de concentração de ozônio. O vento médio no período noturno foi de noroeste, o que explicaria o aumento na concentração de ozônio nas estações localizadas mais ao oeste nesta área urbana.

Para o período onde apenas foi registrado aumento de ozônio noturno nas estações de Cerrillos, Pudahuel e Santiago (caso GP) o modelo gerou aumento de ozônio em todas as estações avaliadas (Figura 3.27, coluna central). Neste caso, as concentrações simuladas para o período diurno foram menores que as obtidas para a condição onde não se apresentou o aumento de ozônio, e os picos obtidos com o modelo para o primeiro dia, são próximos dos registrados nas estações da GS. No segundo dia, o pico diurno é superestimado nas estações mais próximas da cordilheira. Com relação à concentração noturna de O_3 , esta é superestimada, mesmo nas estações onde foi registrado o aumento na concentração. No campo médio de ozônio para o período noturno (Figura 3.28, figura central) se observa um máximo de concentração bem a sudeste na área de estudo, enquanto que o mínimo se localiza a nordeste da GS. Neste caso, o vento médio do período foi de uma

componente zonal mais marcada que no caso anterior, o que favoreceu a advecção de ozônio desde a região mais ao oeste, fazendo com que as estações localizadas nesse setor da GS apresentassem picos mais elevados. No campo médio de pressão reduzida ao nível médio do mar se observa uma área de baixo gradiente barométrico a sudeste da GS e vento fraco de sudeste na parte mais ao sul da região urbana. Isto favorece a menor advecção de ozônio para as estações localizadas na parte central e leste da cidade fazendo com o pico noturno gerado pelo modelo não fosse tão intenso quanto o gerado no setor mais a oeste na GS.

No caso em que todas as estações da GS apresentaram um aumento de concentração noturna (Figura 3.27, coluna direita), o modelo subestimou a concentração pontual de O_3 para o período analisado, sendo que em nenhum dos pontos associados às estações de monitoramento o modelo mostrou pico noturno. No campo médio do período noturno de concentração de O_3 e pressão reduzida ao nível médio do mar (Figura 3.28, figura inferior) se observa que as concentrações médias no período foram abaixo de $12 \mu g m^{-3}$ numa ampla extensão que vai desde aproximadamente $32^\circ S$ em direção ao sul. Toda a parte central do Chile se observa sob a influência de um cavado com seu centro situado sobre a GS. Este cavado é recorrente na região central do Chile é conhecido localmente como “*vaguada costera*” (RUTLLANT, 1994; GARREAUD e RUTLLANT, 2003). As principais características da baixa associada a este cavado é a sua pouca extensão vertical e o fato de não estar associada a algum sistema frontal (GARREAUD, *et al*, 2002).

O comportamento vertical da concentração de ozônio, assim como o vento zonal e vertical, nos três casos selecionados para a GS, para o período noturno, é visto nas Figuras 3.29 a 3.31. As duas simulações que não apresentaram aumento nas concentrações de ozônio durante a noite (Figura 3.29 e Figura 3.31) tem a

característica de mostrarem correntes ascendentes mais intensas sobre a GS. No caso da presença do cavado em superfície, um núcleo de concentração mantém-se aprisionado durante a noite na camada residual, com concentrações maiores em torno de 1500 m de altura e mais próximo do litoral. O estabelecimento da baixa pressão sob a GS favorece ao movimento ascendente mais intenso que se observa na Figura 3.31 a leste desta região urbana. No caso onde não se observou aumento de ozônio noturno (0E, Figura 3.29) as concentrações mais altas de ozônio se encontram no lado oeste da Cordilheira da Costa e mais próximos da superfície. Após as 03 HL o núcleo de concentração alta (acima de $120 \mu\text{g m}^{-3}$) se eleva até aproximadamente 1500 m acima da superfície. Uma circulação fechada na ladeira leste da Cordilheira da Costa faz com que o ozônio fique confinado até essa longitude e não atinja a GS. No caso em que o modelo simulou picos noturnos, mas estes foram observados apenas em algumas estações (Figura 3.30) a componente zonal do vento próximo da superfície é mais intensa e o ozônio que se encontra no lado oeste da cordilheira da Costa atinge a GS, com valores mais elevados de concentração ficando no canto oeste da cidade. Neste caso, o núcleo de valores mais altos de concentração de O_3 fica próximo dos 3000 m, mas na região leste do domínio simulado. A corrente ascendente que se forma entre a GS e a Cordilheira dos Andes é menos intensa em comparação à formada no caso 0E, o que faz com que o ozônio se disperse menos na vertical no caso GP. Após as 04 HL, concentrações abaixo de $36 \mu\text{g m}^{-3}$ são observadas nas camadas próximas à superfície sob a região urbana da GS.

Figura 3.27 – Concentração medida (OBS, x preto) e simulada (SPM, linha continua azul) de O_3 ($\mu g\ m^{-3}$) nas estações de El Bosque (BOS), Cerrillos (CERR), Las Condes (COND), La Florida (FLOR), Independencia (INDE), Pudahuel (PUDA) e Santiago (STGO) para os casos com aumento de ozônio noturno em algumas das estações da GS (GP), sem aumento noturno (0E) e com aumento de ozônio em todas as estações (7E). Os períodos são os definidos na Tabela 3.17.

Figura 3.28 – Concentração média de ozônio (campo colorido, $\mu g m^{-3}$), pressão reduzida ao nível médio do mar média (hPa) e vento médio ($m s^{-1}$) para o período entre as 20 HL e 08 HL correspondente ao primeiro nível de saída do modelo, para os casos onde foi observado aumento de ozônio noturno num grupo de estações (GP), em nenhuma estação (OE), e em todas as estações analisadas para a GS. Os períodos são os definidos na Tabela 3.17.

Figura 3.29 – Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu g m^{-3}$) e composição do vento vertical ($w: 30 m s^{-1}$) com vento zonal (u ; $m s^{-1}$) para um corte vertical na latitude 33,445° S, para o caso sem aumento de concentração noturna de ozônio. A linha azul indica a localização da área urbana da GS. A data e horário se indicam na correspondente figura.

Figura 3.30 – Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu g\ m^{-3}$) e composição do vento vertical ($w-30\ m\ s^{-1}$) com vento zonal (u ; $m\ s^{-1}$) para um corte vertical na latitude $33,445^\circ\ S$, para o caso com aumento de concentração noturna de ozônio em algumas estações. A linha azul indica a localização da área urbana da GS. A data e horário se indicam na correspondente figura.

Figura 3.31 – Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu g m^{-3}$) e composição do vento vertical (w : $30 m s^{-1}$) com vento zonal (u ; $m s^{-1}$) para um corte vertical na latitude $33,445^\circ S$, para o caso com aumento de concentração noturna de ozônio em todas as estações. A linha azul indica a localização da área urbana da GS. A data e horário se indicam na correspondente figura.

A Figura 3.32 mostra as concentrações simuladas pelo modelo para estações da RMSP, nos casos em que não foi observado aumento da concentração de ozônio durante a noite (0E, coluna esquerda), no caso em que foi registrado pico noturno em algumas das estações selecionadas (GP, coluna central) e no caso em que foi observado aumento de O_3 nas sete estações selecionadas (7E, coluna direita). Nas estações da RMSP onde não foi registrado aumento de concentração durante a noite, neste período, o modelo representou relativamente bem o comportamento das concentrações noturnas, enquanto que o pico diurno é subestimado, especialmente, no segundo dia. O campo médio de ozônio e pressão reduzida ao nível médio do mar (Figura 3.33, figura superior) mostra um anticiclone situado a sudeste do domínio de simulação o qual concentra o núcleo de valores máximos de concentração de ozônio. Valores abaixo de $36 \mu g m^{-3}$ são observados em quase toda a parte continental. O campo de pressão tende a ser homogêneo sobre a RMSP e o vento médio neste período é fraco.

Embora no caso GP (Figura 3.32, coluna central) o modelo tenha simulado concentrações mais próximas dos valores observados nas estações desta área urbana, o comportamento do ozônio a noite não foi fielmente representado. Nas estações de DIAD (Diadema) e MAUA (Mauá) o modelo simulou o pico noturno, mas seu valor máximo ficou desfasado com relação ao valor observado. Na estação de São Caetano do Sul (CAET) o modelo não foi capaz de reproduzir o aumento de ozônio noturno. Na Figura 3.33 (figura central), observam-se valores de concentração baixos na região central e noroeste da RMSP, a sotavento da mesma e coincidente com a localização dos pontos das estações de São Caetano do Sul, Parque Dom Pedro II, Parque do Ibirapuera e Pinheiros enquanto que valores um pouco maiores (mas abaixo de $24 \mu g m^{-3}$) são observados na periferia da área

urbana. O vento médio no período sob a RMSP foi de sudoeste e fraco durante a noite.

No caso 7E (Figura 3.32, coluna direita) o modelo representou o aumento noturno de ozônio embora, na maioria das estações, tenha ocorrido uma subestimativa (diferença de quase $30 \mu\text{g m}^{-3}$). Nas estações de Diadema e Parque Dom Pedro II, embora o aumento noturno de ozônio tenha sido representado, observa-se uma defasagem na concentração dada pelo modelo e a obtida em tais estações. Com relação aos máximos diurnos, houve superestimativa para ambos os dias em todos os pontos analisados. O campo médio de ozônio para esta simulação (Figura 3.33, figura inferior) mostrou valores abaixo de $24 \mu\text{g m}^{-3}$ na parte continental e um núcleo de valores máximos a sudoeste do domínio, onde o vento tende a apresentar uma maior intensidade média quando comparada ao resto da área de estudo. Uma diferença no campo médio de concentração do caso GP é que neste último, os maiores valores de concentração são observados continente adentro, diferente dos máximos valores observados sobre o oceano para o caso 7E.

O comportamento noturno da concentração de ozônio, na vertical, para os três períodos selecionados, é mostrado nas Figuras 3.34 a 3.36, para uma latitude sobre a RMSP. O caso 0E (Figura 3.34) o vento se mantém fraco durante todo o período, com uma componente vertical muito pequena. A atmosfera sob a RMSP se apresenta limpa para todas as horas da noite. No caso GP (Figura 3.35), o ozônio fica concentrado na camada residual, com valores mais elevados de concentração entre 500 a 1000 m e mais afastados para oeste da área urbana. Observa-se uma componente subsidente do vento em níveis próximos à superfície, embora fraca, na região leste da cidade, a qual contribui com o transporte de ozônio a partir de camadas superiores. Quando é observado aumento de concentração de ozônio em

todas as estações da RMSP (Figura 3.36) a componente subsidente do vento é mais intensa que no caso em que é observado este fenômeno em apenas algumas estações. Concentrações maiores a do caso GP são observadas na camada residual, para este caso. Ambos os fatores contribuem com o aumento da concentração de ozônio em níveis mais próximos da superfície.

A principal diferença observada, com relação à representação das concentrações noturnas de ozônio, entre as simulações realizadas para as duas regiões metropolitanas, corresponde ao fato de que para a RMSP o modelo consegue simular melhor a evolução temporal dos valores de ozônio próximos à superfície nos períodos escolhidos. Já durante o dia, em dois dos três casos, o modelo gerou concentrações de ozônio para as estações da GS mais próximos dos registrados nas estações para aqueles períodos, sendo que na RMSP os valores diurnos tendem a ser superestimados. A condição atmosférica simulada pelo BRAMS gerou condições similares de gradiente barométrico sobre a região próxima da RMSP para os três casos estudados, mostrando que a condição meteorológica de escalas maiores não tem muita relação, neste caso, sobre a incidência de eventos de aumento de concentração noturna de ozônio. Este resultado é similar ao obtido no estudo observacional da climatologia de eventos de aumento noturno de O_3 para esta área. Os cortes verticais mostraram, nos casos de ocorrência de pico noturno, que o transporte vertical de ozônio presente na camada residual, tem uma contribuição importante na geração de aumento de concentração em níveis próximos à superfície. Para a GS, foram obtidos resultados similares com relação aos padrões sinóticos associados ao aumento de O_3 durante a noite, onde a condição sinótica que atua sobre a região tem uma ligação com a ocorrência de

Figura 3.32 – Concentração medida (OBS, x preto) e simulada (SPM, linha contínua azul) de O_3 ($\mu g m^{-3}$) nas estações de São Caetano do Sul (CAET), Diadema (DIAD), Pq. do Ibirapuera (IBIR), Mauá (MAUA), Pq. D. Pedro II (PDP2), Pinheiros (PINH) e Santana (SANT) para os casos com aumento de ozônio noturno em algumas das estações da GS (GP), sem aumento noturno (0E) e com aumento de ozônio em todas as estações (7E). Os períodos são os definidos na Tabela 3.17.

Figura 3.33 – Concentração média de ozônio (campo colorido, $\mu g m^{-3}$), pressão reduzida ao nível médio do mar média (hPa) e vento médio ($m s^{-1}$) para o período entre as 22 HL e 10 HL (horário de verão) correspondente ao primeiro nível de saída do modelo, para os casos onde foi observado aumento de ozônio noturno num grupo de estações (GP), em nenhuma estação (0E), e em todas as estações analisadas para a RMSP. Os períodos são os definidos na Tabela 3.17.

Figura 3.34 – Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu g m^{-3}$) e composição do vento vertical ($w-50; m s^{-1}$) com vento zonal ($u; m s^{-1}$) para um corte vertical na latitude $23,616^\circ S$, para o caso sem aumento de concentração noturna de ozônio. A linha azul indica a localização da RMSF. A data e horário se indicam na correspondente figura.

Figura 3.35 – Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu g m^{-3}$) e composição do vento vertical (w ; $m s^{-1}$) com vento zonal (u ; $m s^{-1}$) para um corte vertical na latitude $23,616^\circ S$, para o caso com aumento de concentração noturna de ozônio em algumas estações. A linha azul indica a localização da RMSP. A data e horário se indicam na correspondente figura.

Figura 3.36 – Concentração de ozônio (campo colorido, $\mu g m^{-3}$) e composição do vento vertical (w-50; $m s^{-1}$) com vento zonal (u; $m s^{-1}$) para um corte vertical na latitude 23,616° S, para o caso com aumento de concentração noturna de ozônio em todas as estações. A linha azul indica a localização da RMSP. A data e horário se indicam na correspondente figura.

eventos deste tipo. Os cortes verticais confirmaram que o transporte horizontal é a principal contribuição, dado que existe uma componente vertical intensa do vento por efeito topográfico, quase permanente, a que favorece a advecção e dissipação vertical deste poluente sobre a Grande Santiago.

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões mais relevantes desde trabalho no qual o comportamento do ozônio e alguns dos seus precursores foi estudado. Sugestões para a continuação e melhoria deste trabalho também são listadas.

4.1 Conclusões

Foi realizada uma estatística de eventos de ultrapassagem de padrão de qualidade do ar e de aumento noturno da concentração de ozônio em duas áreas urbanas na América do Sul: a Região Metropolitana de São Paulo e a Grande Santiago, ambas com grande quantidade de urbanização e conhecidos problemas associados a níveis elevados de poluição do ar. Para isto, foram considerados dez anos de concentrações horárias de ozônio. A evolução horária média anual também foi calculada para as duas regiões de estudo. Com relação a isto, foi encontrado que o máximo diurno acontece praticamente no mesmo horário, próximo das 14 HL, observando-se uma diminuição de aproximadamente $10 \mu\text{g m}^{-3}$ nos valores máximos de concentração entre o início e o final do período analisado. Também foi visto que o desvio padrão horário obtido nas estações da RMSP é maior que o obtido na GS, principalmente durante o dia. De noite, na RMSP é claramente registrado um máximo relativo de concentração de ozônio perto das 04 HL, durante a madrugada, enquanto que na GS este fenômeno não é claramente visto nos valores médios. Com relação ao número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar, ambas as regiões apresentaram uma tendência negativa ao longo dos dez anos, sendo que a

GS apresenta um decaimento maior no número de eventos deste tipo com relação à RMSP. As duas regiões apresentaram um mínimo de ocorrências no período de inverno, mas o máximo difere, sendo nos meses de primavera para a RMSP e no outono para a GS. O número de noites com aumento na concentração de ozônio tem um comportamento similar em ambas as regiões de estudo, com maior número de casos registrado (em média) nos meses de primavera, embora o número de casos registrados seja muito maior nas estações da RMSP. A tendência do número de dias com este tipo de evento é negativa nas duas regiões urbanas, sendo que o decaimento linear no número de casos é maior para as estações da RMSP. Distribuições médias de noites com aumento de ozônio ao longo do ano para cada estação sugerem um padrão associado a sub-regiões dentro de cada área urbana, embora para a GS a ocorrência simultânea deste tipo de eventos nas estações estudadas, indique que existe também uma componente meteorológica de escala sinótica que influencia fortemente a sua ocorrência. Com dados das Reanálises do NCEP/NCAR foram realizadas médias da altura geopotencial em níveis próximos à superfície e de pressão reduzida ao nível médio do mar. Estes campos mostraram que um cavado em 925 hPa e 850 hPa se localiza próximo da GS quando existe aumento na concentração do ozônio durante a noite, e que o Anticiclone Subtropical do Pacífico Sul encontra-se numa posição mais para oeste e com eixo alongado meridionalmente. Para os casos estudados na RMSP não foram vistas diferenças importantes entre a condição sem e com ocorrência de aumento de concentração noturna de ozônio.

Na tentativa de melhorar a previsão da evolução diária das concentrações do ozônio, um novo módulo fotoquímico foi inserido no modelo BRAMS, contendo 95 reações químicas que intervêm no processo de formação e consumo deste poluente.

Uma característica importante deste novo módulo é a maior especificação de compostos orgânicos voláteis em comparação com o módulo fotoquímico inicialmente inserido no BRAMS, o *Simple Photochemical Module*. Foram realizados testes de sensibilidade para avaliar a resposta do ozônio e outros poluentes às emissões de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio. Considerando dois pontos dentro da área urbanizada da RMSP, sendo o primeiro num ponto considerado mais urbanizado e outro em um ponto menos urbanizado, foram encontradas variações superiores a $25 \mu\text{g m}^{-3}$ para as concentrações de ozônio quando modificadas as emissões. Maiores diferenças para o radical hidroxila foram encontradas em regiões mais densamente urbanizadas da RMSP. Diferenças nas concentrações ambientais de NO e NO₂ resultaram ser mais fáceis de identificar que aquelas entre as concentrações de compostos orgânicos voláteis nos diversos testes de sensibilidade realizados. Já o monóxido de carbono, apresentou um comportamento ligado diretamente à emissão de COVs, sendo que, para emissões reais de compostos orgânicos voláteis, a concentração de CO é máxima dentro da área urbana.

Com relação à distribuição na área, o ozônio próximo do horário de ocorrência do máximo mostrou um comportamento similar entre todos os experimentos, com núcleo máximo de valores acima de $100 \mu\text{g m}^{-3}$ sobre a parte mais central da RMSP. Mas quando não teve emissão de COVs e NO_x, o máximo se propaga em direção norte por uma ampla área da região metropolitana. De noite, foi observado um mínimo sobre a RMSP, salvo no caso em que tanto a emissão de COVs quanto a de NO_x foram nulas. Nesse caso, a concentração nesse período é muito similar à obtida para o dia. Para o radical hidroxila as maiores concentrações foram obtidas quando houve alterações na emissão de compostos orgânicos voláteis. Um padrão

de distribuição mais homogêneo e de menores valores foi obtido nos restantes experimentos. Para o horário de máxima concentração do NO_2 e NO , são obtidos valores próximo de $0 \mu\text{g m}^{-3}$ apenas quando existe redução da emissão de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio de forma simultânea. Com relação aos núcleos máximos destes poluentes, o NO_2 se localiza na região central da RMSP enquanto que o NO se afasta um pouco da região central sobre os municípios da região noroeste. No caso da variação na área das concentrações de COVs, os maiores núcleos máximos sobre a região central da RMSP foram obtidos quando não teve modificação na sua emissão. Já quando ela foi zerada, a concentração permaneceu muito baixa e homogênea sobre todo o domínio de simulação. Já o campo de concentração de CO apresentou maiores valores quando a concentração de COVs não foi alterada com relação ao experimento controle.

A avaliação quantitativa do novo módulo fotoquímico (NPM) acoplado ao modelo BRAMS foi realizada com alguns índices que permitem verificar a proximidade dos resultados obtidos com as observações de poluentes registradas em 11 estações da RMSP. Em geral, o modelo apresentou uma melhoria com relação aos resultados obtidos com o SPM, salvo para o ozônio. O índice de Pielke ficou mais próximo de 2 (limiar que define uma boa destreza do modelo em simular aquela variável), embora ainda com valores superiores a este número. Para o ozônio, este índice forneceu valores abaixo de 2 para as concentrações obtidas com o módulo fotoquímico original do modelo. No período avaliado, o NPM superestimou as concentrações noturnas de ozônio enquanto que durante o dia, subestimou os valores máximos mais que o SPM.

Para avaliar a nível local as características que levam ao aumento das concentrações noturnas de ozônio nas duas áreas urbanas estudadas trabalho, seis

casos foram simulados, sendo três para cada região metropolitana. Foi registrado aumento de ozônio durante a noite em sete estações, num grupo pré-definido de estações e em nenhuma delas. As simulações foram realizadas com o módulo fotoquímico simplificado (SPM) ativado. O modelo conseguiu representar melhor a evolução noturna das concentrações de ozônio próximo à superfície nas estações localizadas na RMSP. Para as concentrações diurnas, o modelo simulou melhor as concentrações para a GS que para a RMSP, sendo que nesta última, os valores máximos tendem a ser superestimados. A condição atmosférica resultante das simulações dos três casos para a RMSP foi similar, ratificando que a formação de picos noturnos de ozônio não está ligada à situação sinótica nesta região de estudo. Neste caso, a maior influencia reside na quantidade de ozônio que fica preso na camada residual e a intensidade das correntes subsidentes sobre a área urbana, tal como foi visto nos cortes verticais para todos os casos. Os resultados obtidos com o modelo para a GS mostraram que o padrão sinótico continua a ser importante no aumento noturno de ozônio a nível superficial, sendo que o transporte horizontal deste poluente de áreas com maior concentração noturna para a GS contribui para o seu aumento na área urbana.

4.2 Sugestões para trabalhos futuros

Com relação ao estudo observacional:

- O estudo associado aos eventos máximos diurnos de ozônio, do número de ultrapassagens de padrão de qualidade do ar e do número de noites com aumento de concentração, para ambas as regiões de estudo, foi realizado considerando um período de 10 anos. Este período poderia ser prolongado a

fim de considerar maiores variações de normas e programas de redução e controle de emissão dos seus precursores e, assim, ter um período maior para avaliar a evolução e tendência da ocorrência deste tipo de fenômeno.

- O padrão de qualidade do ar para o ozônio utilizado neste estudo para definir o número de ultrapassagens foi o correspondente ao padrão horário, o qual não está mais vigente. Um novo estudo similar poderia ser realizado considerando o padrão atual (que considera uma média móvel de 8 horas das concentrações ambientais deste poluente) para verificar o impacto desta mudança no número de eventos deste tipo.
- Este estudo apenas realizou uma inspeção associada ao poluente ozônio. Estudos similares, mas considerando outros poluentes medidos, poderiam ser realizados.

Com relação ao estudo numérico:

- Neste trabalho considerou-se uma proporção com relação ao total de COVs para a emissão de algumas espécies de compostos orgânicos voláteis baseados nos dados de emissão veicular utilizados no modelo WRF-Chem, sem diferenciar se estavam associados à fonte industrial ou veicular. Portanto, é preciso estimar melhor a proporção de cada COV associado a fontes industriais e inseri-la no código do módulo de emissões.
- O código fotoquímico utilizado calcula as taxas de fotólise considerando apenas a variação do ângulo zenital e um valor máximo de referência. Alguns testes realizados modificando este parâmetro mostraram variações nos resultados do ozônio e outros poluentes. Por isto, uma revisão dos valores

utilizados pode fazer com que o novo módulo fotoquímico melhore o seu desempenho em simular o ozônio.

- Considerando que o novo módulo fotoquímico (NPM) está em estágio inicial de desenvolvimento, a utilização de um inventário de emissão mais atual e a inclusão da emissão de COVs associados a veículos pesados poderia ajudar na obtenção de melhores resultados com o NPM.

APÊNDICE A – Referente à concentração de ozônio nas regiões urbanas de São Paulo e Santiago

A.1 Médias horárias mensais de concentração de ozônio para as estações na Região Metropolitana de São Paulo

Figura A.1 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de São Caetano do Sul. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.2 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de Diadema. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.3 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação do Parque Ibirapuera. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.4 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de Mauá. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.5 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação no Parque Dom Pedro II. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.6 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de Pinheiros. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.7 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 2001 e 2010 para a estação de Santana. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

A.2 Médias horárias mensais de concentração de ozônio para as estações na Grande Santiago

Figura A.8 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de El Bosque. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.9 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Cerrillos. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.10 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Las Condes. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.11 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de La Florida. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.12 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Independencia. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.13 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Pudahuel. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

Figura A.14 – Valores médios horários de concentração de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período entre 1998 e 2007 para a estação de Santiago. As barras indicam o desvio padrão dos dados.

A.3 Distribuição mensal do número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade nas estações da Região Metropolitana São Paulo

Figura A.15 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de São Caetano do Sul entre os anos 2001 e 2010.

Figura A.16 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Diadema entre os anos 2001 e 2010.

Figura A.17 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação do Parque Ibirapuera entre os anos 2001 e 2010.

Figura A.18 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Mauá entre os anos 2001 e 2010.

Figura A.19 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação do Parque Dom Pedro II entre os anos 2001 e 2010.

Figura A.20 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Pinheiros entre os anos 2001 e 2010.

Figura A.21 – Número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Santana entre os anos 2001 e 2010.

A.4 Distribuição mensal do número de dias com ultrapassagem do padrão de qualidade nas estações da Grande Santiago

Figura A.22 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de El Bosque entre os anos 1998 e 2007.

Figura A.23 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Cerrillos entre os anos 1998 e 2007.

Figura A.24 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Las Condes entre os anos 1998 e 2007.

Figura A.25 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de La Florida entre os anos 1998 e 2007.

Figura A.26 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Independência entre os anos 1998 e 2007.

Figura A.27 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Pudahuel entre os anos 1998 e 2007.

Figura A.28 – Número de ocorrências de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar por mês para a estação de Santiago entre os anos 1998 e 2007.

A.5 Distribuição mensal do número de dias com aumento na concentração de ozônio durante o período noturno nas estações da Região Metropolitana de São Paulo

Figura A.29 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2000 e 2010 na estação de São Caetano do Sul.

Figura A.30 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2000 e 2010 na estação de Diadema.

Figura A.31 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação do Parque Ibirapuera.

Figura A.32 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação de Mauá.

Figura A.33 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação do Parque D. Pedro II.

Figura A.34— Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação de Pinheiros.

Figura A.35— Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 2001 e 2010 na estação de Santana.

A.6 Distribuição mensal do número de dias com aumento na concentração de ozônio durante o período noturno nas estações da Grande Santiago

Figura A.36 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de El Bosque.

Figura A.37 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Cerrillos.

Figura A.38 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Las Condes.

Figura A.39 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de La Florida.

Figura A.40 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Independencia.

Figura A.41– Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Pudahuel.

Figura A.42 – Distribuição mensal de noites com aumento na concentração de ozônio entre 1998 e 2007 na estação de Santiago.

APÊNDICE B – AVALIAÇÃO QUANTITATIVA E QUALITATIVA DO BRAMS

B.1 Índices estatísticos

Tabela B.1 – Índices estatísticos para a avaliação do desempenho do *Simple Photochemical Module* (SPM) e o novo módulo fotoquímico NPM acoplados ao BRAMS, para a temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$), umidade relativa do ar (%) e intensidade do vento (ms^{-1}) próximo da superfície, nas estações de Parque do Ibirapuera (IBIR), Osasco (OSAS), Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).

Variável	Estação	Versão Módulo Fotoquímico	VIÉS (ppmv)	RMSE (ppmv)	RMSE _{VIÉS} (ppmv)	σ_o (ppmv)	σ_s (ppmv)	D _{PIELKE} (adim)
Temperatura do ar	PINH	SPM	3,17	4,06	2,55	6,52	4,64	1,30
		NPM	3,17	4,06	2,55	6,52	4,64	1,30
	TDAS	SPM	4,08	4,68	2,29	6,00	4,43	1,42
		NPM	4,08	4,68	2,29	6,00	4,43	1,42
Umidade relativa	PINH	SPM	15,34	19,96	12,78	22,46	25,71	1,60
		NPM	15,34	19,96	12,78	22,46	25,71	1,60
	TDAS	SPM	11,27	17,75	13,71	24,28	23,21	1,34
		NPM	11,27	17,75	13,71	24,28	23,21	1,34
Intensidade do vento	IBIR	SPM	0,89	1,42	1,37	0,77	0,98	3,91
		NPM	0,89	1,42	1,37	0,77	0,98	3,91
	OSAS	SPM	0,95	1,79	1,52	0,70	1,64	6,04
		NPM	0,95	1,79	1,52	0,70	1,64	6,04
	PINH	SPM	1,01	1,53	1,34	0,74	1,17	4,45
		NPM	1,01	1,53	1,34	0,74	1,17	4,45
	SANT	SPM	0,60	1,14	0,97	0,51	0,82	4,73
		NPM	0,60	1,14	0,97	0,51	0,82	4,73

B.2 Comparação das séries temporais

Figura B.1 – Umidade relativa (acima) em porcentagem e temperatura do ar (abaixo) em °C para o nível mais próximo da superfície, simulados com o modelo BRAMS (linha contínua) e observados (X) nas estações de Pinheiros (PINH) e Taboão da Serra (TDAS).

Figura B.2 – Intensidade do vento, em ms^{-1} , para o nível mais próximo da superfície, simulados com o modelo BRAMS (linha contínua) e observados (X) nas estações do Parque do Ibirapuera (IBIR), Osasco (OSAS), Pinheiros (PINH) e Santana (SANT).

ANEXO A – Lista de reações químicas consideradas para o novo módulo fotoquímico do BRAMS

– Reações inorgânicas

Nº Ordem

1	$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$R01 = k1 [O_2] [M] [O(^3P)]$
2	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$R02 = k2 [NO] [O_3]$
3	$O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$	$R03 = k3 [NO_2] [O_3]$
4	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2 O_2$	$R04 = k4 [HO_2] [O_3]$
5	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$R05 = k5 [O_3] [OH]$
6	$NO + HO_2 \rightarrow OH + NO_2$	$R06 = k6 [NO] [HO_2]$
7	$NO + NO_3 \rightarrow 2 NO_2$	$R07 = k7 [NO] [NO_3]$
8	$NO_3 + OH \rightarrow HO_2 + NO_2$	$R08 = k8 [NO_3] [OH]$
9	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 OH$	$R09 = k9 [H_2O] [O(^1D)]$
10	$OH + CO \xrightarrow{O_2} HO_2 + CO_2$	$R10 = k10 [CO][OH]$
11	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$R11 = k11 [OH][HO_2]$
12	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$R12 = k12 [HO_2]^2$
13	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$R13 = k13 [H_2O_2] [OH]$
14	$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	$R14 = k14 [HNO_3] [OH]$
15	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$	$R15 = j15 [NO_2]$
16	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	$R16 = j16 [O_3]$
17	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	$R17 = j17 [NO_3]$
18	$HONO + h\nu \rightarrow HO + NO$	$R18 = j18 [HONO]$
19	$NO_3 + NO_2 \xrightarrow{M} N_2O_5$	$R19 = k19 [NO_2] [NO_3]$
20	$N_2O_5 \xrightarrow{M} NO_2 + NO_3$	$R20 = k20 [N_2O_5]$
21	$OH + NO \xrightarrow{M} HONO$	$R21 = k21 [OH] [NO]$
22	$OH + NO_2 \xrightarrow{M} HNO_3$	$R22 = k22 [OH] [NO_2]$
91	$O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$R91 = k91 [O(^3P)] [NO_2]$
92	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	$R92 = k92 [O(^1D)] [M]$
93	$HO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_4$	$R93 = k93 [HO_2] [NO_2]$
94	$HNO_4 \rightarrow HO_2 + NO_2$	$R94 = k94 [HNO_4]$
95	$NO + NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$	$R95 = k95 [NO] [NO] [O_2]$

– Reações orgânicas

– PAN

Nº Ordem

23	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} \xrightarrow{\text{M}} \text{PAN}$	$\text{R23} = k_{23} [\text{CH}_3\text{CO}_3] [\text{NO}_2]$
24	$\text{PAN} \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2$	$\text{R24} = k_{24} [\text{PAN}]$

– Fotólise

Nº Ordem

25	$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$\text{R25} = j_{25} [\text{HCHO}]$
26	$\text{GLY} + h\nu \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{HO}_2$	$\text{R26} = j_{26} [\text{GLY}]$
27	$\text{BACL} + h\nu \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{CH}_3\text{CO}_3$	$\text{R27} = j_{27} [\text{BACL}]$
90	$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow 2 \text{HO}_2 + \text{CO}$	$\text{R90} = j_{90} [\text{HCHO}]$

– PAN2

Nº Ordem

28	$\text{RCO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN2}$	$\text{R28} = k_{28} [\text{RCO}_3] [\text{NO}_2]$
29	$\text{PAN2} \rightarrow \text{RCO}_3 + \text{NO}_2$	$\text{R29} = k_{29} [\text{PAN2}]$

– Orgânicas

Nº Ordem

30	$\text{CH}_4 + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R30} = k_{30} [\text{CH}_4] [\text{OH}]$
31	$\text{HCHO} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R31} = k_{31} [\text{HCHO}] [\text{OH}]$
32	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R32} = k_{32} [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{OH}]$
33	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3$	$\text{R33} = k_{33} [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{NO}_3]$
34	$\text{RCHO} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} 0,035 \text{XO}_2 + 0,965 \text{RCO}_3 + 0,034 \text{CO} + 0,034 \text{CH}_3\text{CHO} - 0,003 \text{XC}$	$\text{R34} = k_{34} [\text{RCHO}] [\text{OH}]$
35	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{XO}_2 + 1,6 \text{HCHO} + 0,195 \text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{R35} = k_{35} [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{OH}]$
36	$\text{ALK1} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} 0,765 \text{XO}_2 + 0,559 \text{R}_2\text{O}_2 + 0,236 \text{TBUO} + 0,026 \text{HCHO} + 0,445 \text{CH}_3\text{CHO} + 0,122 \text{RCHO} + 0,024 \text{ACET} + 0,332 \text{MEK} - 0,05 \text{XC}$	$\text{R36} = k_{36} [\text{ALK1}] [\text{OH}]$
37	$\text{ALK2} + \text{OH} \rightarrow 0,978 \text{XO}_2 + 0,936 \text{R}_2\text{O}_2 + 0,011 \text{CH}_3\text{O}_2 + 0,11 \text{CH}_3\text{CO}_3 + 0,002 \text{CO} + 0,024 \text{HCHO} + 0,455 \text{CH}_3\text{CHO} + 0,244 \text{RCHO} + 0,452 \text{ACET} + 0,11 \text{MEK} + 0,125 \text{PROD2} - 0,105 \text{XC}$	$\text{R37} = k_{37} [\text{ALK2}] [\text{OH}]$

38	$\text{OLE1} + \text{OH} \rightarrow \text{XO}_2 + 0,205 \text{ R}_2\text{O}_2 + 0,732 \text{ HCHO} + 0,294 \text{ CH}_3\text{CHO} + 0,497 \text{ RCHO} + 0,005 \text{ ACET} + 0,119 \text{ PROD2} + 0,92 \text{ XC}$	$\text{R38} = k38 [\text{OLE1}] [\text{OH}]$
39	$\text{OLE1} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{XO}_2 + 0,488 \text{ R}_2\text{O}_2 + 0,009 \text{ CH}_3\text{CHO} + 0,037 \text{ RCHO} + 0,024 \text{ ACET} + 0,511 \text{ RNO}_3 + 0,677 \text{ XC} + 0,489 \text{ XN}$	$\text{R39} = k39 [\text{OLE1}] [\text{NO}_3]$
40	$\text{OLE2} + \text{OH} \rightarrow \text{XO}_2 + 0,001 \text{ R}_2\text{O}_2 + 0,244 \text{ HCHO} + 0,732 \text{ CH}_3\text{CHO} + 0,511 \text{ RCHO} + 0,127 \text{ ACET} + 0,072 \text{ MEK} + 0,064 \text{ PARO} + 0,025 \text{ METHACRO} + 0,025 \text{ ISO-PROD} - 0,054 \text{ XC}$	$\text{R40} = k40 [\text{OLE2}] [\text{OH}]$
41	$\text{ARO1} + \text{OH} \rightarrow 0,224 \text{ HO}_2 + 0,776 \text{ XO}_2 + 0,055 \text{ PROD2} + 0,296 \text{ GLY} + 0,295 \text{ PARO} + 0,65 \text{ DCB} + 1,288 \text{ XC}$	$\text{R41} = k41 [\text{ARO1}] [\text{OH}]$
42	$\text{ARO2} + \text{OH} \rightarrow 0,187 \text{ HO}_2 + 0,813 \text{ XO}_2 + 0,527 \text{ GLY} + 0,087 \text{ BACL} + 0,249 \text{ PARO} + 0,753 \text{ DCB} + 1,68 \text{ XC}$	$\text{R42} = k42 [\text{ARO2}] [\text{OH}]$
43	$\text{ACET} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{R}_2\text{O}_2$	$\text{R43} = k43 [\text{ACET}] [\text{OH}]$
44	$\text{ETOH} + \text{OH} \rightarrow 0,95 \text{ HO}_2 + 0,05 \text{ XO}_2 + 0,081 \text{ HCHO} + 0,96 \text{ CH}_3\text{CHO}$	$\text{R44} = k44 [\text{ETOH}] [\text{OH}]$

– *Radicais orgânicos e produtos orgânicos*

Nº Ordem

45	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$\text{R45} = k45 [\text{CH}_3\text{O}_2] [\text{NO}]$
46	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$\text{R46} = k46 [\text{CH}_3\text{O}_2] [\text{HO}_2]$
47	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{ HCHO} + 2 \text{ HO}_2$	$\text{R47} = k47 [\text{CH}_3\text{O}_2]^2$
48	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$\text{R48} = k48 [\text{CH}_3\text{CO}_3] [\text{NO}]$
49	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} 0,75 \text{ CH}_3\text{CO}_3\text{H} + 0,75 \text{ O}_2 + 0,25 \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,25 \text{ O}_3$	$\text{R49} = k49 [\text{CH}_3\text{CO}_3] [\text{HO}_2]$
50	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$\text{R50} = k50 [\text{CH}_3\text{CO}_3] [\text{NO}_3]$
51	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{R}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{O}_2$	$\text{R51} = k51 [\text{CH}_3\text{CO}_3] [\text{R}_2\text{O}_2]$
52	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{XO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{PROD2}$	$\text{R52} = k52 [\text{CH}_3\text{CO}_3] [\text{XO}_2]$
53	$\text{RCO}_3 + \text{R}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{RCO}_3 + \text{O}_2$	$\text{R53} = k53 [\text{RCO}_3] [\text{R}_2\text{O}_2]$
54	$\text{RCO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{XO}_2 + \text{O}_2$	$\text{R54} = k54 [\text{RCO}_3] [\text{CH}_3\text{CO}_3]$
55	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + 0,35 \text{ HCHO} + 0,35 \text{ OH} + 0,65 \text{ CO}_2$	$\text{R55} = k55 [\text{CH}_3\text{OOH}] [\text{OH}]$
56	$\text{R}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$	$\text{R56} = k56 [\text{R}_2\text{O}_2] [\text{NO}]$
57	$\text{R}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	$\text{R57} = k57 [\text{R}_2\text{O}_2] [\text{HO}_2]$
58	$\text{R}_2\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$\text{R58} = k58 [\text{R}_2\text{O}_2] [\text{NO}_3]$
59	$\text{R}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	$\text{R59} = k59 [\text{R}_2\text{O}_2] [\text{CH}_3\text{O}_2]$
60	$\text{XO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$\text{R60} = k60 [\text{XO}_2] [\text{NO}]$
61	$\text{XO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$	$\text{R61} = k61 [\text{XO}_2] [\text{HO}_2]$
62	$\text{XO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$\text{R62} = k62 [\text{XO}_2] [\text{NO}_3]$
63	$\text{XO}_2 + \text{XO}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	$\text{R63} = k63 [\text{XO}_2]^2$
64	$\text{XO}_2 + \text{XO}_2 \rightarrow \text{MEK} + \text{HO}_2 + \text{PROD2} + \text{O}_2 + 2\text{XC}$	$\text{R64} = k64 [\text{XO}_2]^2$

65	MVK + OH → 0,325 XO ₂ + 0,675 R ₂ O ₂ . + 0,675 CH ₃ CO ₃ . + 0,3 HCHO + 0,675 RCHO + 0,45 GLY – 0,725 XC	R65 = k65 [MVK] [OH]
66	MVK + O ₃ → 0,064 HO ₂ . + 0,05 XO ₂ + 0,164 OH. + 0,05 RCO ₃ . + 0,475 CO + 0,124 CO ₂ + 0,1 HCHO + 1,43 GLY + 0,351 HCOOH – 0,05 XC	R66 = k66 [MVK] [O ₃]
67	METHACRO + OH → 0,5 XO ₂ + 0,416 CO + 0,084 HCHO + 0,416 MEK + 0,126 GLY + 0,5 MA-RCO ₃ – 0,416 XC	R67 = k67 [METHACRO] [OH]
68	METHACRO + O ₃ → 0,008 HO ₂ . + 0,1 XO ₂ + 0,208 HO. + 0,1 RCO ₃ . + 0,45 CO + 0,117 CO ₂ + 0,2 HCHO + 1,35 GLY + 0,333 HCOOH – 0,1 XC	R68 = k68 [METHACRO] [O ₃]
69	GLY + OH → 0,63 HO ₂ . + 1,26 CO + 0,37 RCO ₃ – 0,37 XC	R69 = k69 [GLY] [OH]
70	ROOH + OH → H ₂ O + RCHO + 0,34 XO ₂ + 0,66 OH.	R70 = k70 [ROOH] [OH]
71	PARO + OH → 0,24 BZ-O. + 0,76 XO ₂ . + 0,23 GLY + 4,76 XC	R71 = k71 [PARO] [OH]
72	PARO + NO ₃ → HNO ₃ + BZ-O. + 0,66 XC	R72 = k72 [PARO] [NO ₃]
73	BZ-O + HO ₂ → PARO – 0,66XC	R73 = k73 [BZO] [HO ₂]
74	BZ-O → PARO – 0,66XC	R74 = k74 [BZO]
75	DCB + OH → RCHO + XO ₂ + CO	R75 = k75 [DCB] [OH]
76	RNO ₃ + OH → 0,338 NO ₂ + 0,113 HO ₂ . + 0,549 XO ₂ + 0,596 R ₂ O ₂ . + 0,01 HCHO + 0,439 CH ₃ CHO + 0,213 RCHO + 0,006 ACET + 0,177 MEK + 0,048 PROD ₂ + 0,31 RNO ₃ + 0,351 XN + 0,56 XC	R76 = k76 [RNO ₃] [OH]
77	MA-RCO ₃ + NO → NO ₂ + CO ₂ + HCHO + CH ₃ CO ₃ .	R77 = k77 [MARCO ₃] [NO]
78	MA-RCO ₃ + RCO ₃ → HCHO + CH ₃ CO ₃ + CH ₃ CHO + XO ₂ + 2 CO ₂	R78 = k78 [MARCO ₃] [RCO ₃]
79	MEK + OH → 0,79 XO ₂ + 0,616 R ₂ O ₂ . + 0,492 CH ₃ CO ₃ + 0,096 RCO ₃ + 0,115 HCHO + 0,482 CH ₃ CHO + 0,37 RCHO + 0,287 XC	R79 = k79 [MEK] [OH]
87	HCHO + NO ₃ → HNO ₃ + HO ₂ + CO	R87 = k87 [HCHO][NO ₃]
88	ALK + OH → XO ₂ + 0.5 CH ₃ CHO + 0.131 RCHO + 0.352 ACET - 0.052 XC	R88= k88 [ALK][OH]
89	TUBO → ACET + CH ₃ O ₂	R89 = k89 [TUBO]

– Compostos biogênicos

Nº Ordem

80	TERP + OH → XO ₂ + 0,5 R ₂ O ₂ + 0,276 HCHO + 0,474 RCHO + 0,276 PROD ₂ + 5,146 XC	R80 = k80 [TERP] [OH]
81	TERP + NO ₃ → 0,474 NO ₂ + 0,526 XO ₂ + 0,75 R ₂ O ₂ . + 0,474 RCHO + 0,276 RNO ₃ + 5,421 XC + 0,25 XN	R81 = k81 [TERP] [NO ₃]
82	TERP + O ₃ → 0,567 OH. + 0,033 HO ₂ . + 0,211 XO ₂ + 0,729 R ₂ O ₂ . + 0,123 CH ₃ CO ₃ . + 0,201 RCO ₃ . + 0,157 CO + 0,037 CO ₂ + 0,235 HCHO + 0,205 RCHO + 0,13 ACET + 0,276 PROD ₂ + 0,001 GLY + 0,031 BACL + 0,103 CHOOH + 0,189 RCOOH + 4,183XC	R82 = k82 [TERP] [O ₃]
83	ISOP + OH → XO ₂ + 0,079 R ₂ O ₂ . + 0,624 HCHO + 0,23 METHACRO + 0,32 MVK + 0,357 ISO-PROD – 0,167 XC	R83 = k83 [ISOP] [OH]

- 84 $\text{ISOP} + \text{NO}_3 \rightarrow 0,187 \text{NO}_2 + 0,813 \text{XO}_2 + 0,187 \text{R}_2\text{O}_2.$ $\text{R84} = k84 [\text{ISOP}] [\text{NO}_3]$
 $+ 0,936 \text{ISO-PROD} - 0,064 \text{XC} + 0,813 \text{XN}$
- 85 $\text{ISO-PROD} + \text{OH} \rightarrow 0,711 \text{XO}_2 + 0,289 \text{MA-RCO}_3. + \text{R85} = k85 [\text{ISOPROD}] [\text{OH}]$
 $0,336 \text{CO} + 0,055 \text{HCHO} + 0,129 \text{CH}_3\text{CHO} + 0,013$
 $\text{RCHO} + 0,15 \text{MEK} + 0,332 \text{PROD2} + 0,411 \text{GLY} -$
 $0,504 \text{XC}$
- 86 $\text{PROD2} + \text{OH} \rightarrow 0,379 \text{HO}_2. + 0,543 \text{XO}_2 + 0,029 \text{R86} = k86 [\text{PROD2}] [\text{OH}]$
 $\text{CH}_3\text{CO}_3. + 0,049 \text{RCO}_3. + 0,213 \text{HCHO} + 0,084$
 $\text{CH}_3\text{CHO} + 0,558 \text{RCHO} + 0,115 \text{MEK} + 0,329 \text{PROD2}$
 $+ 0,886 \text{XC}$

ANEXO B – Coeficientes utilizados para o cálculo da taxa de reação, mediante a equação de Arrhenius

– Taxa de colisão entre moléculas ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

A = [	3,400x10 ⁻⁰⁷	4,403x10 ⁺⁰¹	3,425x10 ⁺⁰⁰	3,425x10 ⁻⁰¹	4,648x10 ⁺⁰¹
	8,318x10 ⁺⁰¹	4,403x10 ⁺⁰²	4,893x10 ⁺⁰²	5,382x10 ⁺⁰³	5,113x10 ⁺⁰⁰
	1,174x10 ⁺⁰³	7,022x10 ⁺⁰¹	7,095x10 ⁺⁰¹	1,333x10 ⁻⁰¹	293,500x10 ⁺⁰⁰
	2,000x10 ⁺¹⁵	52,600x10 ⁺⁰⁰	210,333x10 ⁺⁰⁰	137,000x10 ⁺⁰⁰	34,250x10 ⁺⁰⁰
	489,333x10 ⁺⁰⁰	47,950x10 ⁺⁰⁰	249,500x10 ⁺⁰⁰	145,567x10 ⁺⁰⁰	173,667x10 ⁺⁰⁰
	1,089x10 ⁺⁰⁰	425,667x10 ⁺⁰⁰	44,283x10 ⁺⁰⁰	645,833x10 ⁺⁰⁰	26,917x10 ⁺⁰⁰
	13,603x10 ⁺⁰⁰	68,500x10 ⁺⁰⁰	9,297x10 ⁺⁰⁰	14,435x10 ⁺⁰⁰	190,833x10 ⁺⁰⁰
	10,520x10 ⁺⁰⁰	97,867x10 ⁺⁰⁰	183,500x10 ⁺⁰⁰	183,500x10 ⁺⁰⁰	183,500x10 ⁺⁰⁰
	70,950x10 ⁺⁰⁰	70,950x10 ⁺⁰⁰	66,050x10 ⁺⁰⁰	4,648x10 ⁺⁰⁰	56,267x10 ⁺⁰⁰
	4,893x10 ⁺⁰⁰	66,050x10 ⁺⁰⁰	4,648x10 ⁺⁰⁰	56,267x10 ⁺⁰⁰	0,856x10 ⁺⁰⁰
	0,856x10 ⁺⁰⁰	101,283x10 ⁺⁰⁰	0,018x10 ⁺⁰⁰	455,000x10 ⁺⁰⁰	0,033x10 ⁺⁰⁰
	318,333x10 ⁺⁰⁰	269,167x10 ⁺⁰⁰	661,667x10 ⁺⁰⁰	154,000x10 ⁺⁰⁰	4,648x10 ⁺⁰⁰
	0,001x10 ⁺⁰⁰	1223,167x10 ⁺⁰⁰	190,833x10 ⁺⁰⁰	305,833x10 ⁺⁰⁰	70,950x10 ⁺⁰⁰
	31,800x10 ⁺⁰⁰	447,667x10 ⁺⁰⁰	89,550x10 ⁺⁰⁰	0,026x10 ⁺⁰⁰	611,667x10 ⁺⁰⁰
	74,133x10 ⁺⁰⁰	1514,333x10 ⁺⁰⁰	367,000x10 ⁺⁰⁰	48,9333x10 ⁺⁰⁰	3,39x10 ⁺⁰¹
	750x10 ⁺¹⁴	159,017x10 ⁺⁰⁰	511,333x10 ⁺⁰⁰	3,300x10 ⁻³⁹	

]

– Energia de ativação (kcal mol^{-1})

E _a = [	0,000	2,720	4,910	1,190	1,990
	-0,540	-0,220	0,000	0,000	0,000
	-0,500	0,000	0,320	-1,950	0,000
	25,440	3,450	-0,040	-0,620	3,700
	0,000	-0,870	0,860	0,180	-0,900
	0,750	-0,760	-0,700	0,000	1,030
	-1,060	-0,570	-1,550	1,010	-0,600
	-2,070	0,000	0,000	0,000	0,000
	-0,990	-0,380	-0,710	-2,580	0,000
	0,000	-0,710	-2,580	0,000	0,000
	0,000	-0,900	3,020	-0,350	4,200
	0,000	0,000	0,000	0,000	-2,580
	0,000	0,000	0,000	-0,480	-0,990
	0,050	-0,890	-0,350	1,630	-0,810
	0,890	0,000	0,000	4,830	0,550
	16,200	-0,240	-0,190	-1,050	

]

– *Coefficiente de para correção da temperatura (adimensional)*

B	=	[	-4,800	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,900	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			0,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	
			-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000	1,000	
			0,000	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000		]

– *Coefficientes utilizados para os casos em que a taxa de reação varia com a pressão e temperatura*

A ₀	=	[	1,676x10 ⁻⁰³ 1,198x10 ⁺¹¹	2,446x10 ⁺¹⁰ 1,076x10 ⁻⁰⁴	4,190x10 ⁻⁰⁴ 1,003x10 ⁺⁰⁹	1,455x10 ⁻⁰³	0,161x10 ⁺⁰⁰	]
A _{Inf}	=	[	48,933x10 ⁺⁰⁰ 4,000x10 ⁺¹⁶	9,700x10 ⁺¹⁴ 115,000x10 ⁺⁰⁰	880,666x10 ⁺⁰⁰ 5,700x10 ⁺¹⁵	408,333x10 ⁺⁰⁰	293,500x10 ⁺⁰⁰	]
E _{a0}	=	[	0,00 24,05	21,86 0,00	0,00 21,16	0,00	0,00	]
E _{aInf}	=	[	0,00 27,03	22,02 0,00	0,00 22,2	0,00	0,00	]
B ₀	=	[	-5,5 -1,0	-4,5 -5,2	-4,6 -1,0	-5,1	-9,1	]
B _{Inf}	=	[	-0,8 0,0	0,1 -1,0	-1,1 -0,0	-3,1	-1,9	]
F	=	[	0,45 0,30	0,45 0,60	0,60 0,50	0,60	0,30	]

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALSP (Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo). Decreto Nº 48.523 de 02 de março de 2004. Disponível em: <http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/2004/decreto-48523-02.03.2004.html> (acesso em 31 de outubro de 2015).
- ALVIM, D. S.; GATTI, L. V.; SANTOS, M. H.; YAMAZAKI, A.; Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.16, n.2, p. 189-196. 2011.
- ARBEX, M. A.; SANTOS, U. P.; MARTINS, L. C.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L. F.; A poluição do ar e o sistema respiratório. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**. v. 38, n. 5, p. 643-655. 2012.
- AVNER, S.; MAUZERALL, D. L.; LIU, J.; HOROWITZ, L. W.; Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 2. Year 2030 potential crop production losses and economic damage under two scenarios of O₃ pollution. **Atmospheric Environment**. v. 45, p. 2297-2309. 2011.
- BELL, M. L.; DAVIS, D. L.; GOUVEIA, N.; BORJA-ABURTO, V. H.; CIFUENTES, L. A.; The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. **Environmental Research**. v. 100, p. 431-440. 2006.
- BELL, M. L.; GOLDBERG, R.; HOGREFE, C.; KINNEY, P. L.; KNOWLTON, K.; LYNN, B.; ROSENTHAL, J.; ROSENZWEIG, C.; PATZ, J. A.; Climate change, ambient ozone, and health in 50 US cities. **Climatic Change**. v. 82, p. 61-76. 2007.
- BURNETT, R. T.; SMITH-DOIRON, M.; STIEB, D.; RAIZENNE, M. E.; BROOK, J. R.; DALES, R. E.; LEECH, J. A.; CAKMAK, S.; KREWSKI, D.; Association between Ozone and Hospitalization for Acute Respiratory Diseases in Children Less than 2 Years of Age. **American Journal of Epidemiology**. v. 153, n. 5, p. 444-452. 2001.
- CAKMAK, S.; DALES, R. E.; BLANCO V., C.; Air pollution and mortality in Chile: susceptibility among the elderly. **Environmental Health Perspectives**. v. 115, p. 524-527. 2007.

- CARTER, W. P. L.; **Documentation of the saprc-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment volume 1 of 2 documentation text Final Report to California Air Resources Board**. Air Pollution Research Center and College of Engineering Center for Environmental Research and Technology, University of California. Riverside, CA, USA. 2000. (Contract 92-329 and Contract 95-308 9252100-AP-RT17-001-FR).
- CARVALHO, V. S. B.; FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; MARTINS, J. A.; MAZZOLI, C. R.; ANDRADE, M. F.; Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental Science & Policy**. v. 47, p. 68-79. 2015.
- CARVALHO, V. S. B.; ITIMURA, M. S.; MARTINS, L. D., FREITAS, E. D.; Avaliação dos resultados de concentração de ozônio troposférico simulados pelo modelo SPM-BRAMS sobre a RMSP. **Ciência e Natura**, v. Especial, p. 241-244, 2007.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo); **Emissões veiculares no estado de São Paulo 2014** São Paulo, 2015. Disponível em: <http://veicular.cetesb.sp.gov.br/relatorios-e-publicacoes/>.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo); **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2010**. São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-doar/31-publicacoes-e-relatorios>.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo); **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2001**. São Paulo. 2002. 124 p.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo); **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2006**. São Paulo. 2007. 167 p.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo); **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2008**. São Paulo. 2009. 340 p. ISSN 0103-4103. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>.
- CHEN, C.; COTTON, W. R.; A one dimensional simulation of the stratocumulus capped mixed layer. **Boundary-Layer Meteorology**. v. 25, p. 289-321. 1983.
- CHEN, T.; GOKHALE, J.; SHOFRER, S.; KUSCHNER, W. G.; Outdoor Air Pollution: Ozone Health Effects. **The American Journal of the Medical Sciences**. v. 333, n. 4, p. 244-248. 2007.

- CONAMA (Comisión Nacional del Medio Ambiente); **Decreto Nº 16**. 22 de Janeiro 1998. Disponível em: <http://www.cenma.cl/cenma/legislacion/D16%20.html> (acesso em 06 de dezembro de 2010).
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente); **Resolução Nº 003**. 28 de Junho 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html> (acesso em 06 de setembro de 2011).
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente); **Resolução Nº 018**. 06 de maio 1986. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886.html> (acesso em 01 de setembro de 2015).
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente); **Resolução Nº 297**. 26 de Fevereiro de 2002. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2002_297.pdf (acesso em 01 de setembro de 2015).
- CORSMEIER U.; KALTHOFF, N.; KOLLE, O.; KOTZIAN, M.; FIEDLER, F.; Ozone concentration jump in the stable nocturnal boundary layer during a LLJ-event, **Atmospheric Environment**. v.31, n. 13, p. 1977-1989.1997.
- COTTON, W. R.; PIELKE, R. A. Sr.; 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. **Meteorology and Atmospheric Physics**. v. 82, p. 5-29. 2003.
- DALES, R. E.; CAKMAK, S.; VIDAL, C. B.; Air Pollution and Hospitalization for Headache in Chile. **American Journal of Epidemiology**. v. 170, p. 1057-1066, 2009.
- DALES, R. E.; CAKMAK, S.; VIDAL, C. B.; Air pollution and hospitalization for venous thromboembolic disease in Chile. **Journal of Thrombosis and Haemostasis**. v, 8, p. 669–674. 2010.
- DALEY, R.; **Atmospheric Data Analysis**, New York, Cambridge Press, 1991, 457 p.
- DICTUC S.A. **Actualización del Inventario de Emisiones de Contaminantes Atmosféricos en la Región Metropolitana 2005**. Resumen Ejecutivo. Santiago, dezembro de 2007. Disponível em: http://www.sinia.cl/1292/articles-49590_inf_final_inventario.pdf. (acesso em 06 de dezembro de 2009).

- DICKINSON, R. E.; HENDERSON-SELLERS, A.; KENNEDY, P. J.; WILSON, M. F. **Biosphere–Atmosphere Transfer Scheme for the NCAR Community Climate Model**. NCAR Tech. Rep. NCAR/TN 2751STR, 69 pp. [Available from NCAR, P.O. Box 3000, Boulder, CO 80307-3000.], 1986.
- DUEÑAS, C.; FERNÁNDEZ, M. C.; CAÑETE, S.; CARRETERO, J.; LIGER, E.; Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast. **The Science of the Total Environment**. v. 299, p. 97-113. 2002.
- ELIASSON, I.; THORSSON, S.; ANDERSSON-SKÖLD, Y.; Summer nocturnal ozone maxima in Göteborg, Sweden. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 19. p. 2615-2627. 2003.
- ELSHORBANY, Y. F. ; GRAMSCH, E.; KLEFFMANN, J.; RICKARD, A. R.; KURTENBACH, R.; PILLING, M.J.; RUBIO, M.; WIESEN, P.; Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile. **Atmospheric Environment** v. 43, p. 6398–6407. 2009.
- FELZER, B. S.; CRONIN, T.; REILLY, J. M.; MELILLO, J. M.; WANG, X.; Impacts of ozone on trees and crops. **C. R. Geoscience**. v. 339, p. 784-798. 2007.
- FENG, Z.; KOBAYASHI, K.; Assessing the impacts of current and future concentrations of surface ozone on crop yield with meta-analysis. **Atmospheric Environment**. v. 43, p. 1510-1519. 2009.
- FISHMAN, J.; CREILSON, J. K.; PARKER, P. A.; AINSWORTH, E. A.; VINING, G. G.; SZARKA, J.; BOOKER, F. L.; XU, X.; An investigation of widespread ozone damage to the soybean crop in the upper Midwest determined from ground-based and satellite measurements. **Atmospheric Environment**. v. 44, p. 2248-2256. 2010.
- FREITAS, E. D.; **Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes**. São Paulo: USP, 2003. 156 p. Tese (Doutorado em Ciências Atmosféricas) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; DIAS, P. L. S.; ANDRADE, M. F.; A simple photochemical module implemented in RAMS for tropospheric ozone concentration forecast in the Metropolitan Area of São Paulo - Brazil: Coupling and validation. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6352-6361, 2005.

- FREITAS, E. D.; ROZOFF, C. M.; COTTON, W. R.; DIAS, P. L. S.; Interactions of an urban heat island and sea-breeze circulations during winter over the metropolitan area of São Paulo, Brazil. **Boundary-Layer Meteorology**. v. 122, p. 43-65. 2007.
- FREITAS, S. R.; **Modelagem numérica do transporte e das emissões de gases e aerossóis de queimadas no cerrado e floresta tropical da América do Sul**. São Paulo: USP, 1999. 185p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; SILVA DIAS, M. A. F.; CHATFIELD, R.; SILVA DIAS, P.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O.; GRELL, G. RODRIGUES, L. F.; FAZENDA, A. PANETTA, J.; The Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (CATT-BRAMS) – Part 1: Model description and evaluation. **Atmospheric Chemistry and Physics**. v. 9, p. 2843–2861. 2009.
- FUHRER, J.; Ozone risk for crops and pastures in present and future climates. **Naturwissenschaften**. v. 96, p. 173-194. 2009.
- GARCIA-CHEVESICH, P. A.; ALVARADO, S.; NEARY, D. G.; VALDES, R.; VALDES, J.; AGUIRRE, J. J.; MENA, M.; PIZARRO, R.; JOFRE, P.; VERA, M.; OLIVARES, C.; Respiratory disease and particulate air pollution in Santiago Chile: Contribution of erosion particles from fine sediments. **Environmental Pollution**. v. 187, p. 202-205. 2014.
- GARREAUD, R.; RUTLLANT, J.; Coastal lows in north-central Chile: Numerical simulation of a typical case. **Monthly Weather Review**. v. 131, p. 891-908. 2003.
- GARREAUD, R.; RUTLLANT, J.; FUENZALIDA, H.; Coastal lows along of the subtropical west coast of South America: mean structure and evolution. **Monthly Weather Review**, v. 130, n. 1, p. 75-88. 2002.
- GOUVEIA, N.; FREITAS, C. U.; MARTINS, L. C.; MARCILLO, I. O.; Hospitalizações por causas respiratórias e cardiovasculares associadas à contaminação atmosférica no Município de São Paulo, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**. v. 22, n. 12, p. 2669-2677. 2006.
- GRASS, D.; CANE, M.; The effects of weather and air pollution on cardiovascular and respiratory mortality in Santiago, Chile, during the winters of 1988–1996. **International Journal of Climatology**. v. 28, p. 1113-1126. 2008.

- GRELL, G. A.; DÉVÉNYI, D.; A generalized approach to parameterizing convection combining ensemble and data assimilation techniques. **Geophysical Research Letters**. v. 29, n. 14. doi:10.1029/2002GL015311, 2002.
- GRELL, G. A.; PECKHAM, S. E., SCHMITZ, R.; MCKEEN, S.A.; FROST, G.; WILLIAN, C.; SKAMAROCK, W. C.; EDER, B.; Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6957-6975, 2005.
- GURJAR, B. R.; JAIN, A.; SHARMA, A.; AGARWAL, A.; GUPTA, P.; NAGPURE, A. S.; LELIEVELD, J.; Human health risks in megacities due air pollution. **Atmospheric Environment**. v. 44, p. 4046-4613. 2010.
- HALLAK, R.; PEREIRA FILHO, A. J.; Metodologia para a análise de desempenho de simulações de sistemas convectivos na Região Metropolitana de São Paulo com o modelo ARPS: Sensibilidade à variações com os esquemas de advecção e assimilação de dados. **Revista Brasileira de Meteorologia**. v. 26, n. 4, p. 591-608. 2011.
- HILL, G. E.; Factors controlling the size and spacing of cumulus clouds as revealed by numerical experiments. **Journal of the Atmospheric Sciences**. v. 31, n. 3, p. 646-673. 1974.
- HOPKINS, J. S.; (1977), **World survey of climatology, volume 12, climates of central and South America**. Editor: W. Schwerdtfeger, (Editor-in-chief of the survey - H. E. Landsberg), Amsterdam (Elsevier), 1976. Pp. 532. Q.J.R. Meteorol. Soc., 103: 219–220.
- ILABACA, M.; OLAETA, I.; CAMPOS, E.; VILLAIRES, J.; TELLEZ-ROJO, M. M.; ROMIEU, I.; Association between Levels of Fine Particulate and Emergency Visits for Pneumonia and other Respiratory Illnesses among Children in Santiago, Chile. **Journal of the Air & Waste Management Association**. v. 49, p. 154-163. 1999.
- INE (Instituto Nacional de Estadísticas); **Censos de población**. 2002. Disponível em: http://espino.ine.cl/CuadrosCensales/apli_excel.asp.
- INE (Instituto Nacional de Estadísticas); **Estadísticas del medio ambiente 2000 – 2004**. Setembro 2005. Disponível em: http://www.ine.cl/canales/chile_estadistico/estadisticas_medio_ambiente/pdf/anuario2004.zip
- INE (Instituto Nacional de Estadísticas); **Población, país y regiones: Actualización de población 2002-2012 y proyecciones 2013-2020**. 2014. Disponível em: http://www.ine.cl/canales/chile_estadistico/familias/demograficas_vitales.php.

- INSTITUTO LIBERTAD; **Análisis del uso de la leña en la Región Metropolitana de Santiago y su incidencia en la contaminación.** Setembro 2014. 20 p. Disponível em: <http://www.institutolibertad.cl/wp-content/uploads/2014/10/AN%C3%81LISIS-DEL-USO-DE-LA-LE%C3%91A-EN-LA-REGI%C3%93N-METROPOLITANA-Y-SU-INCIDENCIA-EN-LA-CONTAMINACI%C3%93N.pdf>.
- JACOBSON, Z. M; **Fundamentals of Atmospheric Modeling.** Segunda. ed. New York: Cambridge University Press, 2005. 813 p.
- JARRETT, M.; BURNETT, R. T.; POPE III, C. A.; ITO, K.; THURSTON, G.; KREWSKI, D.; SHI, Y.; CALLE, E.; THUN, M.; Long-Term Ozone Exposure and Mortality. **The New England Journal of Medicine.** v. 360, p. 1085-1095. 2009.
- KALNAY, E.; KANAMITSU, M.; KISTLER, R.; COLLINS, W.; DEAVEN, D.; GANDIN, L.; IREDELL, M.; SAHA, S.; WHITE, G.; WOOLLEN, J.; ZHU, Y.; LEETMAA, A.; REYNOLDS R.; The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. **Bulletin of the American Meteorological Society.** v. 77, p 437-470. 1996.
- KAMPA, M.; CASTANAS, E.; Human health effects of air pollution. **Environmental Pollution.** v. 151. p. 362-367. 2008.
- KLEIN, P. M.; HU, X.; XUE, M.; Impacts of Mixing Processes in Nocturnal Atmospheric Boundary Layer on Urban Ozone Concentrations. **Boundary-Layer Meteorology,** v. 150, p. 107-130, 2014.
- KLEMP, J. B.; WILHELMSON, R. B.; The simulation of three-dimensional convective storm dynamics. **Journal of the Atmospheric Sciences.** v. 35, n. 6, p. 1070-1096. 1978.
- KULKARNI, P. S.; BORTOLI, D.; SILVA, A.M.; Nocturnal surface ozone enhancement and trend over urban and suburban sites in Portugal. **Atmospheric Environment.** v. 71, p. 251-259. 2013.
- LILLY, D. K.; On the numerical simulation of buoyant convection. **Tellus XIV.** v. 2, p. 148–172. 1962.
- LIN, C. A.; PEREIRA, L. A. A.; NISHIOKA, D. C.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; BRAGA, A. L. F.; SALDIVA, P. H. N.; Air pollution and neonatal deaths in São Paulo, Brazil. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research.** v. 37, p. 765-770. 2004.

- MADRONICH, S.; FLOCKE, S.; ZENG, J.; PETROPAVLOVSKIKH, I.; LEE-TAYLOR, J.; **Tropospheric Ultraviolet-Visible Model (TUV), version 4.1**. Atmospheric Chemistry Division, National Center for Atmospheric Research. Jan. 2002. Disponível em: <http://www-personal.umich.edu/~sillman/direct/jval/TUVDocumentation.txt>.
- MARTINS, L. C.; LATORRE, M. R. D. O.; CARDOSO, M. R. A.; GONÇALVES, F. L. T.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F.; Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. **Revista de Saúde Pública**. v. 36, n. 1, p. 88-94. 2002.
- MARTINS, L. D.; **Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo: USP, 2006. 198p. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F.; Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds and Ozone Sensitivity to Their Emission in the Megacity of São Paulo, Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**. v. 195, p. 201-213. 2008.
- MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F.; YNOUE, R. Y.; ALBUQUERQUE, E. L.; TOMAZ, E.; VASCONCELLOS, P. C.; Ambienta volatile organic compounds in the megacity of São Paulo. **Química Nova**. v. 31, n. 8, p. 2009-2013. 2008.
- MARTINS, L. D.; FREITAS, E. D.; DIAS, P. L. S.; ANDRADE, M. F.; Avaliação dos esquemas numéricos explícito e semi-implícito na solução de um sistema STIFF.; **Anais do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia**. 2004. XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia. Fortaleza.
- MASSON, V. A Physically-based Scheme for the Urban Energy Budget in Atmospheric Models. **Boundary-Layer Meteorology**. v. 94, n. 3, p. 357-397. 2000.
- MATURANA M., F.; MUÑOZ A., P.; **Medición de la superficie ocupada por las ciudades de Chile de más de 15.000 habitantes: 1993-2003**. Observatorio Urbano – Ministerio de Vivienda y Urbanismo. Santiago, Chile. Fev. 2007. 63 p. Disponível em: <http://www.observatoriourbano.cl/docs/pdf/Medici%C3%B3n%20de%20la%20superficie%20ocupada%20por%20las%20ciudades%20de%20Chile%20de%20m%C3%A1s%20de%2015.000%20habitantes%201993%20-%202003%20Noviembre%202003%20vers%202.pdf>

- MAVRAKIS, A.; FLOCAS, H. A.; MAVROMATIDIS, E.; KALLOS, G.; THEOHARATOS, G.; CHRISTIDES, A.; A case of nighttime high ozone concentration over the greater Athens area. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 19, n. 1, p. 35-45. 2010.
- MAZZOLI, C. R.; **Estudo numérico da influência das mudanças climáticas e das emissões urbanas no ozônio troposférico da Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo: USP, 2013. 162p. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- MAZZOLI, C. R.; FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; CARVALHO, V. S. B.; MARTINS, J.; ANDRADE, M. F.; Some Features of Nocturnal Ozone Maxima Occurred Over the Metropolitan Area of São Paulo-Brazil. In: The Meeting of the Americas. **Eos Trans AGU - Meet Am Suppl**, Foz do Iguaçu, v. 91(26), 2010. U23A-03.
- McRAE, G. J.; RUSSELL, A. G.; HARLEY, R. A.; **CIT Photochemical Airshed Model - Installation and Operation Manual**. Carnegie Mellon University. Pittsburgh, PA, USA. 1992. and California Institute of Technology, Pasadena.
- MINSAL (Ministerio de la Salud); **Resolución N° 1215**. Junho 1978. Disponível em: <http://www.cenma.cl/cenma/legislacion/Res 1215.htm>
- MINSEGPRES (Ministerio de la Secretaria General de la Presidencia); **Decreto Supremo N° 131**. Junio 1996. Disponível em: <http://www.cenma.cl/cenma/legislacion/D.S 131.htm>
- MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F. A.; FORNARO, A.; ASTOLFO, R.; ANDRE, P. A.; SALDIVA, P.; Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentration in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere, & Health**. v. 5, n. 1, p. 63-77. 2012.
- MMA (Ministerio del Medio Ambiente), 2011. Historia de la red estatal de monitoreo de calidad aire. Disponível em: macam.mma.gob.cl/index.php/pagina/historia. Acesso em: 04 de outubro de 2013.
- MORAIS, M. V. B.; **Efeitos da vegetação sobre os termos do balanço de energia em áreas urbanas**. São Paulo: USP. 2014. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

- MUÑOZ, R. C.; UDURRAGA, A.; Daytime mixed layer over the Santiago Basin: description of two years of observations with a lidar ceilometer. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 49, p. 1728-1741, 2010.
- NAKICENOVIC, N.; ALCAMO, J.; DAVIS, G.; VRIES, B.; FENHANN, J.; GAFFIN, S.; KERMETH G.; AMULF, G.; JUNG, T. Y.; KRAM, T.; ROVERE, E. L.; MICHAELIS, L.; SHUNSUKE, M.; TSUNEYUKI, M.; PEPPER, W.; PITCHER, H.; PRICE, L.; RIAHI, K.; ROEHRL, A.; ROGNER, H-H.; SANKOVSKI, A.; SCHLESINGER, M.; SHUKLA, P.; SMITH, S.; SWART, R.; ROOIJEN, S.; VICTOR, N.; DADI, Z. **Special Report on Emission Scenarios, Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, 608 pp, 2000.
- PIELKE, R. A. Sr.; **Mesoscale Meteorological Modeling**. International Geophysics Series. 2ª. Edição, Estados Unidos da América, Academic Press, v. 78, 2002. 676 p.
- PIGEON, G.; MOSCICKI, M.; VOOGT, J.; MASSON, V. Simulation of fall and winter surface energy balance over a dense urban area using the TEB scheme. **Meteorology and Atmospheric Physics**. v. 102, p. 159-171. 2008.
- REBOITA, M. S.; GAN, M. A.; ROCHA, R.P.; AMBRIZZI, T.; Regimes de precipitação na América do Sul: uma revisão bibliográfica. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 25, p.185-204, 2010.
- REITEBUCH, O.; STRASSBURGER, A.; EMEIS, S.; KUTTLER, W.; Nocturnal secondary ozone concentration maxima analysed by sodar observations and surface measurements. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 25, p. 4315-4329. 2000.
- RIBEIRO, H.; CARDOSO, M. R. A.; Air pollution and children's health in São Paulo (1986-1998). **Social Science & Medicine**. v. 57, p. 2013-2022. 2003.
- RUTLLANT, J. **On a generation of coastal lows in Central Chile**. Centro Internacional de Física Teórica, Miramare-Trieste, Italia. IC/94/167 INTERNAL REPORT. 1994.
- SAIDE, P. **Emisiones de monóxido de carbono en Santiago de Chile: Distribución espacial y optimización por modelación inversa**. Santiago, 2008. 252p. Tese (Mestrado em Ciências da Engenharia) - Departamento Engenharia Mecânica, Universidade do Chile.
- SALDIVA, P. H. N.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; PAIVA, P. S. O.; BARONE, I. A.; MARTINS, M. A.; MASSAD, E.; PEREIRA, J. C. R.; XAVIER, V. P.; SINGER, J.

- M.; BÖHM, G. M.; Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: A preliminary report. **Environmental Research**. v. 65, p. 218-225. 1994.
- SALMOND, J. A.; McKENDRY, I. G.; Secondary ozone maxima in a very stable nocturnal boundary layer: observations from the Lower Fraser Valley, BC. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5771-5782, 2002.
- SAMSON, P. J. Nocturnal ozone maxima. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 12, n. 4, p. 951-955, 1978.
- SANHUEZA, P.; PIZARRO, J.; VARGAS, C.; TORREBLANCA, M.; PASSALACQUA, M.; Health risk estimation due to carbon monoxide pollution at different spatial levels in Santiago, Chile. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 167, p. 165-173. 2010.
- SANTOS JUNIOR, W. N.; **Um estudo sobre o impacto ambiental dos combustíveis automotivos na qualidade do ar na RMSP – Região Metropolitana de São Paulo – período de 2001 a 2005**. Taubaté: Universidade de Taubaté. 2006. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Pós-graduação em Ciências Ambientais, Universidade de Taubaté, Taubaté, 2006.
- SANTOS, U. P.; BRAGA, A. L. F.; GIORGI, D. M. A.; PEREIRA, L. A. A.; GRUPI, C. J.; LIN, C. A.; BUSSACOS, M. A.; ZANETTA, D. M. T.; SALDIVA, P. H. N.; TERRA FILHO, M.; Effects of air pollution on blood pressure and heart rate variability: a panel study of vehicular traffic controllers in the city of São Paulo, Brazil. **European Heart Journal**. v. 26, p. 193-200. 2005.
- SAX, S. N.; KOUTRAKIS, P.; RUIZ RUDOLPH, P. A.; CERECEDA-BALIC, F.; GRAMSCH, E.; OYOLA, P. Trends in the elemental composition of fine particulate matter in Santiago, Chile, from 1998 to 2003. **Journal of the Air & Waste Management Association**. v. 57, p. 845-855. 2007.
- SECRETARIA DOS TRANSPORTES METROPOLITANOS; **Região Metropolitana de São Paulo**. Disponível em: <http://www.stm.sp.gov.br/index.php/rmas-de-sao-paulo/rmde-sao-paulo> (acesso em 08 de outubro de 2011).
- SEGUEL, R. J.; MORALES, R. G. E.; LEIVA G., M. A.; Ozone weekend effect in Santiago, Chile. **Environmental Pollution**. v. 162, p. 72-79. 2012
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N.; **Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change**. Segunda ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc. 2006. 1232 p.

- SHEFFIELD, P. E.; KNOWLTON, K.; CARR, J. L.; KYNNEY, P. L.; Modeling of Regional Climate Change Effects on Ground-Level Ozone and Childhood Asthma. **American Journal of Preventive Medicine**. v. 43, n. 3, p. 2551-257. 2011.
- SILVA JUNIOR, R. S.; OLIVEIRA, M. G. L.; ANDRADE, M. F.; Weekend/Weekday differences in concentration of ozone, NO_x and nonmethane hydrocarbon in the metropolitan area of São Paulo. **Revista Brasileira de Meteorologia**. v.24, n.1, p.100-110. 2009.
- SILVA, C.; QUIROZ, A.; Optimization of the atmospheric pollution monitoring network at Santiago de Chile. **Atmospheric Environment**. v. 37, p. 2337-2345. 2003.
- SISTEMAS SUSTENTABLES LTDA.; **Determinación de factores de emisión para el parque vehicular asociado al uso de biocombustibles**. Relatório Final para o Centro Nacional el Medio Ambiente. 83 p. 2010. Disponível em: <http://www.sistemas-sustentables.com/archivos/file/Final%20Reports/Informe%20Final-CENMA-Biocombustibles.pdf> (acesso em 25 de outubro de 2012).
- SMAGORINSKY, J.; General circulation experiments with the primitive equations. 1. The basic experiment. **Monthly Weather Review**. v. 91, n. 3, p. 99-164. 1963.
- SOBRAL, H. R.; Air pollution and respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil. **Social Science & Medicine**. v. 29, n. 8, p. 959-964. 1989.
- SOUSA, S.I.V.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; MARTINS, F.G.; Identification and origin of nocturnal ozone maxima at urban and rural areas of Northern Portugal – Influence of horizontal transport. **Atmospheric Environment**. v. 45, n. 4, p. 942-956. 2011.
- U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). **Ground-level Ozone: Health Effects**. Disponível em: <http://www3.epa.gov/ozonepollution/health.html> (acesso em 19 de outubro de 2015).
- URBINA GUERRERO, V. V. **Influencia de los grandes centros urbanos en la atmósfera local de la zona central de Chile**. Valparaíso: UV, 2015. 154 pp. Tese (Título profesional de Meteorólogo) – Departamento de Meteorología, Universidad de Valparaíso, Valparaíso, 2015.
- URBINA GUERRERO, V. V.; **Características das circulações locais em regiões metropolitanas do Chile Central**. São Paulo: USP, 2010. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

- 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-biosphere-biophysics-hydrology models for environmental modeling. **Journal of Applied Meteorology**, v.39, n.6, p. 931-944. 2000.
- WALKO, R.; TREMBACK, C. **Modifications for the transition from LEAF-2 to LEAF-3**. ATMET, Boulder. Out. 2005.
- WANG, X.; LU, W.; WANG, W.; LEUNG, A. Y. T.; A study of ozone variation trend within area of affecting human health in Hong Kong. **Chemosphere**. v. 52, p. 1405-1410. 2003.