

Universidade Federal do ABC (UFABC)
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS)
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

NATASHA MURGU VALDAMBRINI

**SIMULAÇÃO DA QUALIDADE DO AR PARA OZÔNIO NA REGIÃO
DO GRANDE ABC CONSIDERANDO AS FONTES MÓVEIS E FIXAS**

SANTO ANDRÉ – SP
2017

NATASHA MURGU VALDAMBRINI

SIMULAÇÃO DA QUALIDADE DO AR PARA OZÔNIO NA REGIÃO DO GRANDE ABC CONSIDERANDO AS FONTES MÓVEIS E FIXAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cláudia Boian

SANTO ANDRÉ – SP

2017

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Murgu Valdambrini, Natasha

Simulação da qualidade do ar para ozônio na região do Grande ABC
considerando as fontes móveis e fixas / Natasha Murgu Valdambrini.
— 2017.

161 fls. : il.

Orientadora: Cláudia Boian

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André,
2017.

1. Ozônio troposférico. 2. Modelo fotoquímico. 3. Poluição do
ar. 4. Fontes industriais. 5. Região do Grande ABC. I. Boian,
Cláudia. II. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
Ambiental, 2017. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 16 de AGOSTO de 2017.

Assinatura do autor: Natasha Murgu Valdambrini

Assinatura do orientador: Glaúdia Boraf



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Natasha Murgu Valdambri, realizada em 26 de maio de 2017:

Prof.(a) Dr.(a) **Cláudia Boian** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Maria Cleofé Valverde Brambila** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Maria de Fatima Andrade** (Universidade de São Paulo) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Andréa de Oliveira Cardoso** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Rita Yuri Ynoue** (Universidade de São Paulo) – Membro Suplente

AGRADECIMENTOS

Gratidão significa que a energia recebida deve ser devolvida, portanto, não posso deixar de agradecer às pessoas que estiveram comigo durante estes anos em que estive me dedicando à conclusão de mais uma etapa da minha vida e que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma.

Agradeço primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, não somente nestes anos em que me dediquei aos estudos, mas ao longo de toda a minha vida.

Aos meus pais, Liane Murgu Valdambri e Cláudio Roberto Valdambri, pelo amor, incentivo e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Pela compreensão aos meus pedidos de silêncio, as madrugadas de trabalho e muitas vezes a ausência e falta de atenção.

A minha avó Maria Elisa Santos Murgu por ser responsável por grande parte da minha formação como pessoa, ser minha segunda mãe em muitos momentos, dedicando parte de seu tempo para isso.

Ao meu namorado e mais do que isso, amigo, Fernando da Costa Iauch, com quem decidi partilhar a vida e que juntos estamos rumando ao um mesmo objetivo. Obrigada por toda paciência, compreensão, carinho e amor, e por me ajudar muitas vezes a achar soluções de assuntos que nem mesmo você dominava. Por ter feito com que esta caminhada fosse mais fácil. Por ter abdicado, muitas vezes de você, por mim.

Não posso deixar de agradecer a minha orientadora, Prof.^a Dr.^a. Cláudia Boian, pela prontidão ao aceitar me orientar neste que não era somente um novo desafio para mim. Por todo o tempo, paciência e empenho dedicados em dias que pareciam não ter fim.

Não posso deixar de agradecer também ao Prof. Dr. Lorenzo De Micheli, o qual me deu a primeira orientação de qual caminho seguir depois da graduação.

Ao corpo docente do PPG-CTA por todo ensinamento transmitido nesses anos e pela contribuição em minha formação profissional, em especial às professoras participantes da banca de qualificação, Dr.^a. Andrea de Oliveira Cardoso e Dr.^a. Maria Cleofé Valverde Brambila pela colaboração e pelas sugestões no exame de qualificação. Aos colegas de sala pela valiosa convivência e companheirismo, em especial a Aline Alves Sanches pela recepção e ajuda durante todo o curso, a Camila de Lima, pela troca de experiências e conhecimentos não somente durante o curso, a Maíra Cristina de Oliveira Silva e Karen Yumi Akamatsu por todo apoio e companheirismo durante as disciplinas.

Agradeço também a Universidade Federal do ABC pelo apoio financeiro, através da concessão de bolsa de estudos e recursos para divulgação de meu trabalho em congresso.

Às professoras do Departamento de Ciências Atmosféricas, da Universidade de São Paulo: Dr^a. Maria de Fátima Andrade pela sempre pronta colaboração em todas as etapas do trabalho e à Dr^a. Rita Yuri Ynoue pelas importantes sugestões que contribuíram na melhor compreensão do modelo.

Aos meus tios, Tatiana Murgu Nesti, Aline Murgu e Sueli Neide Valdambri que tiveram grande contribuição mesmo que muitas vezes distantes, em especial ao Michael Murgu por indiretamente ter me influenciado na área química.

A minha amiga Monique Silva Coelho, pela amizade e compartilhamento de experiências antes mesmo do mestrado. A Milla Pechta pela minuciosa preparação inicial de dados do modelo. Ao Luiz Carlos Montevechi pelo auxílio com olhar crítico de programador.

Aos que foram cedo demais e não puderam acompanhar esta minha conquista: meu avô Herold Murgu, que demonstrou imensa alegria ao saber que eu ingressaria na faculdade e que durante sua vida demonstrou toda a força necessária para vencer as dificuldades que a vida nos impõe. À minha avó Therezinha Berthão Valdambri que não poupava esforços para me agradar e que apesar de todas as dificuldades, criou meu pai que me proporcionou a vida. À minha sogra Rosemary Aparecida da Costa Iauch, que apesar de pouco tempo de convivência, me deixou um grande exemplo de superação, que lutou bravamente até quando estava sem forças, obrigada pelas conversas de fim de tarde.

Obrigada a todos que, mesmo não citados aqui, contribuíram para a conclusão desta etapa e para a pessoa que sou hoje.

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original."

ALBERT EINSTEIN.

RESUMO

De acordo com o Decreto Estadual nº. 52469/07, a Região do Grande ABC (RGABC) encontra-se saturada por ozônio (O_3) e apresenta peculiaridades em relação a outros locais da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), porque além de uma frota veicular significativa, também possui um forte caráter industrial, com a presença do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP) na divisa dos municípios de Mauá e Santo André, em uma área residencial densamente ocupada. Os objetivos deste trabalho foram simular a qualidade do ar para O_3 na RGABC, através do uso do modelo fotoquímico de qualidade do ar CIT (*Caltech Institute Technology*), considerando três cenários para avaliar a contribuição individual das emissões das fontes móveis ou fixas e de ambas para a formação do O_3 e avaliar os efeitos da circulação meteorológica de brisa marítima no transporte de O_3 e precursores. O período de estudo foi de 28 de setembro a 01 de outubro de 2011 quando houve ultrapassagens do padrão de qualidade e/ou do nível de atenção na RGABC. Os resultados mostraram que durante o período da tarde quando a atividade fotoquímica é mais intensa, as direções preferenciais dos ventos foram de noroeste (NW) e sudoeste (SW) com velocidades dos ventos variando de condições de aragem a brisa forte (0,5 a 8,8 m/s). Neste período a região estava sob o efeito da produção local e de transporte de O_3 e precursores provenientes das sub-regiões oeste, norte e sudoeste da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e também da cidade de São Paulo. Nos períodos da madrugada, manhã e noite a direção preferencial dos ventos foi de sudeste (SE), fazendo com que a RGABC se tornasse exportadora de poluentes. Em nível local a região mais afetada pelo efeito de transporte proveniente da área fonte (PPCP), quando sob efeito de brisa marítima, foi a cidade de São Caetano Sul. Considerando este período específico de simulação, a comparação entre os três cenários em geral mostrou concentrações mais altas na pluma de O_3 para o cenário 3 (fontes móveis + fixas) seguido pelos cenários 1 (fontes móveis) e 2 (fontes fixas), mostrando que as emissões de hidrocarbonetos (HC) da fonte fixa foi mais significativa do que as de óxido de nitrogênio (NO) para a formação do O_3 . Assim, este trabalho mostrou que é de grande importância a avaliação da contribuição das emissões tanto das fontes móveis quanto fixas na RGABC, uma vez que os poluentes emitidos e gerados terão impactos não somente a nível local.

Palavras-chave: Ozônio troposférico, modelo fotoquímico, poluição do ar, fontes industriais, Região do Grande ABC.

ABSTRACT

According to the State Decree nº. 52469/07, the Great ABC Region (GABCR) is saturated with ozone once it presents peculiarities in relation to other locations in the Metropolitan Region of São Paulo (MRSP), as a significantly high vehicle fleet, it also has a strong industrial character, with the presence of the Petrochemical Capuava Complex (PCPC) on the border between the cities of Mauá and Santo André, a densely occupied residential area. The objectives of this work were to simulate air quality for O₃ in GABCR through the use of the CIT (Caltech Institute Technology) air quality model, considering three scenarios to evaluate the individual contribution of emissions from mobile and/or fixed sources for the formation of O₃ and to evaluate the effects of the meteorological circulation of sea breeze on the transport of O₃ and precursors. The study period was from September 28 to October 1, 2011 when there were exceedances of the quality standard and/or level of attention in the GABCR. The results showed that during the afternoon when the photochemical activity is more intense, the main wind directions were northwestern (NW) and southwestern (SW) with varying wind velocities from breezes to strong breezes (0.5 to 8.8 m/s). In this period the region was under the effect of local production and transport of O₃ and precursors from the western, northern and southwestern suburbs of the MRSP and also from the city of São Paulo. In the early morning, morning and night the main direction of the winds was of southeast (SE), causing the GABCR to become exporter of pollutants. At the local level, the region most affected by the transport effect from the source area (PPCP), when under sea breeze, was the city of São Caetano Sul. Considering this specific simulation period, the comparison between the three scenarios in general showed higher concentrations in the O₃ plume for scenario 3 (mobile + fixed sources) followed by scenarios 1 (mobile sources) and 2 (fixed sources), showing that HC emissions from the fixed source was more significant than those of NO for O₃ formation. Thus, this work showed that it is of great importance to evaluate the contribution of emissions from both mobile and fixed sources in the GABCR, since the generated and emitted pollutants will have impacts not only at the local level.

Keywords: Tropospheric ozone, photochemical model, air pollution, industrial sources, Great ABC Region.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do número de ultrapassagens do padrão e nível de atenção para O_3 nas estações da RGABC no período de 2002 a 2011.	25
Figura 2 - Localização das estações de monitoramento da qualidade do ar CETESB com destaque para as estações da RGABC.	25
Figura 3 - Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), com destaque para a Região do Grande ABC (RGABC).	26
Figura 4 - Classificação de saturação e graduação de severidade para os municípios do Estado de São Paulo.	28
Figura 5 - Mapa hipsométrico de parte da RMSP.	44
Figura 6 - Mapa da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) com as sub-regiões.	45
Figura 7 - Mapa da localização do Rio Tamanduateí em relação às cidades da Região do Grande ABC (RGABC) com destaque para a localização do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP).	46
Figura 8 - Vista aérea da região do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP).	47
Figura 9 - Localização geográfica do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP), dos centros dos municípios de Mauá e Santo André e os bairros adjacentes.	47
Figura 10 - Módulos do modelo fotoquímico CIT.	49
Figura 11 - Altura da CLP simulada pelo modelo WRF.	52
Figura 12 - Distribuição horária da emissão de CO dos veículos leves em cada ponto de grade.	54
Figura 13 - Distribuição horária da emissão de NO_x dos veículos pesados em cada ponto de grade.	54
Figura 14 - Características das emissões do PPCP (tanques e chaminés).	56
Figura 15 - Esquema do inventário de emissões para fontes fixas da RMSP.	57
Figura 16 - Localização geográfica do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP) em relação às estações de monitoramento da CETESB de Diadema (DIAD), Santo André Capuava (SACP), São Caetano do Sul (SCSU) e à Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).	64
Figura 17 - Variações horárias (para o período de simulação) das concentrações de O_3 (a), temperatura (b) e umidade (c) provenientes das estações da CETESB de monitoramento de: Diadema (DIAD), Santo André Capuava (SACP) e São Caetano do Sul (SCSU) e da Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).	66

Figura 18 - Rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos no período de simulação para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU) nos diferentes períodos do dia: (a) madrugada; (b) manhã; (c) tarde; (d) noite.....	68
Figura 19 - Indicativo da influência de brisa marítima através das variações horárias das direções e velocidades dos ventos, rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos, comparados com as variações de umidade e temperatura para o dia 28/09/2011 para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).....	70
Figura 20 - Indicativo da influência de brisa marítima através das variações horárias das direções e velocidades dos ventos, rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos, comparados com as variações de umidade e temperatura para o dia 29/09/2011 para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).....	71
Figura 21 - Indicativo da influência de brisa marítima através das variações horárias das direções e velocidades dos ventos, rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos, comparados com as variações de umidade e temperatura para o dia 30/09/2011 para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).....	72
Figura 22 - Indicativo da influência de brisa marítima através das variações horárias das direções e velocidades dos ventos, rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos, comparados com as variações de umidade e temperatura para o dia 01/10/2011 para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).....	73
Figura 23 - Imagens do satélite METEOSAT para o infravermelho no período de simulação (28, 29, 30/09 e 01/10/2011, respectivamente) para o horário das 15:00 <i>Universal Time Coordinated</i> - UTC.....	74
Figura 24 - Precipitação na região de estudo durante o período de simulação (28, 29, 30/09 e 01/10/2011, respectivamente).....	75
Figura 25 - Comparativo entre as concentrações horárias de O ₃ medidas e simuladas na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).	77
Figura 26 - Comparativo entre as concentrações horárias de O ₃ medidas e simuladas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).	78
Figura 27 - Erro absoluto horário das concentrações de O ₃ na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).....	80

Figura 28 - Erro absoluto horário das concentrações de O ₃ na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).....	81
Figura 29 - Comparativo entre as concentrações horárias de CO medidas e simuladas na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).	83
Figura 30 - Comparativo entre as concentrações horárias de CO medidas e simuladas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).	84
Figura 31 - Erro absoluto horário das concentrações de CO na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).....	86
Figura 32 - Erro absoluto horário das concentrações de CO na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).....	87
Figura 33 - Comparativo entre as concentrações horárias de NO medidas e simuladas na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).	89
Figura 34 - Comparativo entre as concentrações horárias de NO medidas e simuladas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).	90
Figura 35 - Erro absoluto horário das concentrações de NO na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).....	92
Figura 36 - Erro absoluto horário das concentrações de NO na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).....	93
Figura 37 - Simulações de O ₃ para o período da madrugada (01:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	95
Figura 38 - Simulações de O ₃ para o período da madrugada (05:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	96
Figura 39 - Simulações de O ₃ para o período da madrugada (01:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	98
Figura 40 - Simulações de O ₃ para o período da madrugada (05:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	99

Figura 41 - Simulações de O ₃ para o período da madrugada (01:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	101
Figura 42 - Simulações de O ₃ para o período da madrugada (05:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	102
Figura 43 - Simulações de O ₃ para o período da madrugada (01:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	104
Figura 44 - Simulações de O ₃ para o período da madrugada (05:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	105
Figura 45 - Simulações de O ₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	107
Figura 46 - Simulações de O ₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	108
Figura 47 - Simulações de O ₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	110
Figura 48 - Simulações de O ₃ para o período da manhã (11:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	111
Figura 49 - Simulações de O ₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	113
Figura 50 - Simulações de O ₃ para o período da manhã (11:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	114
Figura 51 - Simulações de O ₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	116
Figura 52 - Simulações de O ₃ para o período da manhã (11:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	117
Figura 53 - Simulações de O ₃ para o período da tarde (13:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	119
Figura 54 - Simulações de O ₃ para o período da tarde (17:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	120
Figura 55 - Simulações de O ₃ para o período da tarde (13:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	122
Figura 56 - Simulações de O ₃ para o período da tarde (17:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	123

Figura 57 - Simulações de O ₃ para o período da tarde (13:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	125
Figura 58 - Simulações de O ₃ para o período da tarde (17:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	126
Figura 59 - Simulações de O ₃ para o período da tarde (13:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	128
Figura 60 - Simulações de O ₃ para o período da tarde (17:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	129
Figura 61 - Simulações de O ₃ para o período da noite (20:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	131
Figura 62 - Simulações de O ₃ para o período da noite (22:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	132
Figura 63 - Simulações de O ₃ para o período da noite (20:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	134
Figura 64 - Simulações de O ₃ para o período da noite (22:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	135
Figura 65 - Simulações de O ₃ para o período da noite (20:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	137
Figura 66 - Simulações de O ₃ para o período da noite (22:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	138
Figura 67 - Simulações de O ₃ para o período da noite (20:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	140
Figura 68 - Simulações de O ₃ para o período da noite (22:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.....	141
Figura 69 - Evolução horária dos perfis verticais de O ₃ e NO do dia 28/09/2011 para os cenários 1, 2 e 3.....	143
Figura 70 - Evolução horária dos perfis verticais de O ₃ e NO do dia 29/09/2011 para os cenários 1, 2 e 3.....	145
Figura 71 - Evolução horária dos perfis verticais de O ₃ e NO do dia 30/09/2011 para os cenários 1, 2 e 3.....	147
Figura 72 - Evolução horária dos perfis verticais de O ₃ e NO do dia 01/10/2011 para os cenários 1, 2 e 3.....	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de severidade de O ₃	27
Tabela 2 - População do entorno do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP).	48
Tabela 3 - Dados de entrada do modelo CIT.	51
Tabela 4 - Especificação das camadas verticais do modelo: espessuras e altura do topo (m).	52
Tabela 5 - Inventário de emissões para fontes móveis da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) em 2009.	53
Tabela 6 - Emissões totais de HC, CO e NO para as diferentes alturas.	58
Tabela 7 - Taxa de emissões do Polo Petroquímico de Capuava - PPCP (ppm/min), para as alturas de 30, 70 e 100 m, agrupadas de acordo com o SAPRC99.	59
Tabela 8 - Relação entre a intensidade da velocidade dos ventos e danos na superfície terrestre de acordo com a Escala Beaufort.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AERMOD	<i>American Meteorology Society-Environmental Protection Agency Regulatory</i>
ALK1	Grupo dos alcanos 1
ALK2	Grupo dos alcanos 2
ALK3	Grupo dos alcanos 3
ARO1	Grupo dos aromáticos 1
ARO2	Grupo dos aromáticos 2
As	Arsênio
Ba	Bário
BALD	Aldeídos aromáticos (ex. benzaldeído)
BRAMS	<i>Brazilian Regional Atmospheric Modeling</i>
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etil benzeno e Xileno
BUTD	Butadieno
C	Carbono
C2	Alcanos com 2 carbonos
C5	Alcanos com 5 carbonos
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₆ H ₆	Benzeno
CH ₄	Metano
CIABC	Consórcio Intermunicipal Grande ABC
CALTECH	<i>California Institute of Technology</i>
CCHO	Acetaldeído
Cd	Cádmio
CMAQ	<i>The Community Multiscale Air Quality</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Chem	<i>Chemistry</i>
CIT	<i>Caltech Institute Technology</i>
CLP	Camada Limite Planetária
CMU	<i>Carnegie Mellon University</i>
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
Cr	Cromo
DCA	Departamento de Ciências Atmosféricas
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
DIAD	Estação de monitoramento de Diadema
E	Direção leste do vento
EMPLASA	Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano S/A
ETHE	<i>Ethene</i>
ETOH	Ethanol
EVS	Em Vias de Saturação
GNV	Gás natural veicular
H	Hidrogênio
H ₂ O	Vapor de água
HC	Hidrocarbonetos
HCHO	Formaldeído
HCNM	Hidrocarboneto não metano
h ν	Radiação solar
IAGU	Estação de Meteorologia do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
ICC	Insuficiência Cardíaca Congestiva
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IGBP	<i>International Geosphere-Biosphere Programme</i>
ISOP	Isopreno
La	Lantânio
LT	<i>Local Time</i>
M	Terceiro elemento na equação de formação de ozônio
MAUA	Estação de monitoramento de Mauá
MEK	Cetonas e outros produtos de aldeídos não oxigenados
Mn	Manganês
MP	Material particulado
N	Nitrogênio

n ^o .	Número
NE	Direção nordeste do vento
NO	Óxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio (NO + NO ₂)
NS	Não Saturadas
NW	Direção noroeste
O ₂	Oxigênio molecular
O ₂ * e O*	Átomos de oxigênio no estado excitado
O ₃	Ozônio
O (³ P)	Oxigênio no estado básico
OH•	Radical hidroxila
OLE1	Grupo das olefinas 1
OLE2	Grupo das olefinas 2
PCB	Polychlorinated Biphenyls
PM ₁₀	<i>Particulate matter</i> (<10µg)
PPCP	Polo Petroquímico de Capuava
PQAr	Padrão Nacional de Qualidade do Ar
PROCONVE	Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
QUALAR	Qualidade do Ar
RAMS	<i>Regional Atmospheric Modeling System</i>
RECAP	Refinaria de Capuava
RGABC	Região do Grande ABC
RHCO	Grupo dos aldeídos
RMC	Região Metropolitana de Campinas
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RO ₂ •	Radical intermediário peróxido
S	Direção sul
S	Enxofre
SACP	Estação de monitoramento de Santo André Capuava
SAPRC	<i>Statewide Air Pollution Research Center</i>
SAT	Saturada

Sb	Antimônio
SCSU	Estação de monitoramento de São Caetano do Sul
SE	Direção sudeste
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO _x	Óxidos de enxofre
SUS	Sistema Único de Saúde
Trad-MCN	Teste de micronúcleos em <i>Tradescantia</i>
UNID	<i>Unidentified</i>
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	Universidade de São Paulo
UTC	<i>Universal Time Coordinated</i>
UTM	<i>Universal Transverse Mercator</i>
UV	Ultravioleta
WRF	<i>Weather Research and Forecasting</i>
Zn	Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
μ/m^3	Microgramas por metro cúbico
ppb	Partes por bilhão
h	hora
km	Quilômetro
λ	Comprimento de onda
nm	Nanômetro
cm^{-3}	centímetro cúbico
m	metro
°C	Graus Celsius
km^2	Quilômetro quadrado
mdbl	Mil barris
mm	Milímetro
∂	Derivada
c_i	Concentração média das espécies i
∇	Termo transporte
u	Campo de vento
K	Parametrização da difusão turbulenta
R_i	Taxa de produção líquida da espécie i por reação química
T	Temperatura
t	Tempo
Q_i	Taxa de emissão de um determinado poluente i
°S	Direção Sul
°O	Direção Oeste
E	East
N	Norte
m/s	Metro por segundo
ppth	<i>Parts per thousand</i>
pptm	Partes por milhão $\times 10$
ppm/min	Partes por milhão/minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS.....	32
	2.1 Geral.....	32
	2.2 Específicos	32
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
	3.1 Química do O ₃ troposférico em áreas urbanas	33
	3.2 Estudos da poluição atmosférica por O ₃	35
	3.3 A brisa marítima e sua influência na dispersão de poluentes.....	38
	3.4 Modelos fotoquímicos de qualidade do ar	39
	3.5 Estudos da poluição atmosférica por O ₃ na RMSP utilizando o modelo CIT ...	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
	4.1 Área de estudo.....	43
	4.2 Descrição do modelo fotoquímico de qualidade do ar CIT	48
	4.2.1 Domínio do modelo.....	50
	4.2.2 Dados de entrada do modelo	50
	4.2.3 Condição inicial e de fronteira.....	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
	5.1 Condições meteorológicas e de qualidade do ar para o O ₃ no período de simulação	64
	5.2 Comparativos entre as concentrações horárias de O ₃ medidas e simuladas	76
	5.3 Comparativos entre as concentrações horárias de CO medidas e simuladas	82
	5.4 Comparativos entre as concentrações horárias de NO medidas e simuladas	88
	5.5 Simulações com o CIT	94
	5.5.1 Período da madrugada	94
	5.5.1.1 Simulação do dia 28/09/2011	94
	5.5.1.2 Simulação do dia 29/09/2011	97
	5.5.1.3 Simulação do dia 30/09/2011	100

<i>5.5.1.4 Simulação do dia 01/10/2011</i>	103
<i>5.5.2 Período da manhã</i>	106
<i>5.5.2.1 Simulação do dia 28/09/2011</i>	106
<i>5.5.2.2 Simulação do dia 29/09/2011</i>	109
<i>5.5.2.3 Simulação do dia 30/09/2011</i>	112
<i>5.5.2.4 Simulação do dia 01/10/2011</i>	115
<i>5.5.3 Período da tarde</i>	118
<i>5.5.3.1 Simulação do dia 28/09/2011</i>	118
<i>5.5.3.2 Simulação do dia 29/09/2011</i>	121
<i>5.5.3.3 Simulação do dia 30/09/2011</i>	124
<i>5.5.3.4 Simulação do dia 01/10/2011</i>	127
<i>5.5.4 Período da noite</i>	130
<i>5.5.4.1 Simulação do dia 28/09/2011</i>	130
<i>5.5.4.2 Simulação do dia 29/09/2011</i>	133
<i>5.5.4.3 Simulação do dia 30/09/2011</i>	136
<i>5.5.4.4 Simulação do dia 01/10/2011</i>	139
<i>5.5.5 Perfis verticais para O₃ e NO</i>	142
<i>5.5.5.1 Simulação do dia 28/09/2011</i>	142
<i>5.5.5.2 Simulação do dia 29/09/2011</i>	144
<i>5.5.5.3 Simulação do dia 30/09/2011</i>	146
<i>5.5.5.4 Simulação do dia 01/10/2011</i>	148
6 CONCLUSÃO	150
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	152
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

1 INTRODUÇÃO

Nas décadas recentes, a poluição do ar tem se tornado um dos mais importantes e desafiantes problemas para as megacidades no mundo (MOLINA; MOLINA, 2004; MOLINA, et al., 2004). O ozônio (O_3) troposférico, pela sua capacidade altamente oxidante, em altas concentrações causam impactos negativos na saúde humana e ecossistemas, podendo ainda contribuir significativamente para mudanças climáticas, uma vez que é o terceiro gás mais importante do efeito estufa após o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) (IPCC, 2001). Na troposfera, o O_3 é um poluente secundário, produzido a partir de reações químicas que envolvem os compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio ($NO_x = NO + NO_2$) na presença da luz solar. Os COV são uma classe de contaminantes com características bastante diferenciadas do restante dos poluentes atmosféricos. O número de espécies orgânicas na atmosfera é elevado e as pressões de vapor de muitas delas fazem com que a transição entre as fases gasosa e particulada seja frequente. Assim, existe uma variedade de compostos orgânicos presentes simultaneamente como vapores e como partículas no ar ambiente. O termo COV é, por vezes, estendido aos compostos semi-voláteis e engloba não só os hidrocarbonetos (HC, compostos de carbono-hidrogênio), mas também outras funções orgânicas, como, por exemplo, as que contêm oxigênio (aldeídos, cetonas, alcoóis, éteres, etc.), nitrogênio (aminas, etc.) cloro (PCBs, polivinilclorados). É também frequente utilizar o termo HC não metano (HCNM), uma vez que este último é, em geral, estudado separadamente (ALVES; PIO; GOMES, 2006).

Controlar e/ou minimizar a poluição por O_3 significa reduzir as emissões de seus precursores. As emissões de COV e NO_x provêm principalmente de emissões antropogênicas, representadas pelas fontes móveis e fixas. De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), no ano de 2011 as fontes móveis e fixas, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), foram responsáveis pela emissão para a atmosfera de cerca de 161 mil t/ano de monóxido de carbono (CO), 35 mil t/ano de HC, 84 mil t/ano de NO_x , 5 mil t/ano de material particulado (MP) e 9 mil t/ano de óxidos de enxofre (SO_x) (CETESB, 2011).

As refinarias de petróleo e petroquímicas são geralmente instalações industriais grandes, suas operações estão associadas com a emissão de vários compostos orgânicos na atmosfera, dentre eles o grupo dos COV aromáticos (benzeno, tolueno, etil benzeno e

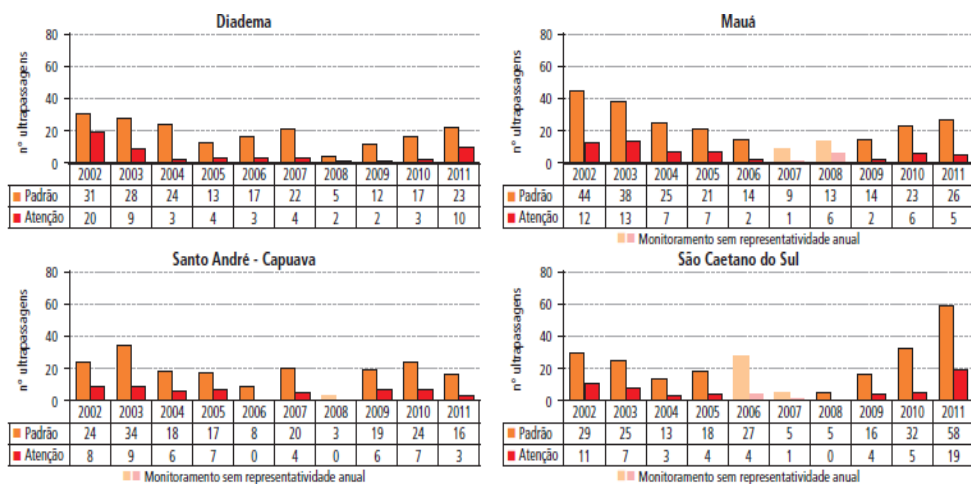
xileno, coletivamente chamados de BTEX) que são poluentes primários (emitidos diretamente da fonte) e precursores de O₃ troposférico. Estes compostos são emitidos principalmente a partir dos processos de produção industrial, de armazenamentos em tanques e áreas de resíduos (KALABOKAS, et al., 2001). Em áreas urbanas e industrializadas o grupo do BTEX constitui até 60% dos COV (LEE, et al., 2002). Apesar dos conhecidos efeitos adversos dos COV, no Brasil não existem padrões de qualidade do ar para estes compostos (JUNQUEIRA; ALBUQUERQUE; TOMAZ, 2005 apud BOIAN; BRUMATTI; FORNARO, 2015).

As concentrações de O₃ podem exceder os padrões de qualidade do ar sob condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão de poluentes e altas emissões antropogênicas de NO_x e/ou COV. Como o O₃ é um poluente secundário (formado a partir de reações fotoquímicas), as concentrações mais altas ocorrem nos períodos de verão e primavera, em função das condições meteorológicas de baixa umidade relativa, altas temperaturas e baixa velocidade dos ventos (CETESB, 2011).

De acordo com os dados de monitoramento da qualidade do ar realizado pela CETESB, mesmo com o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), implementado em 1989, as concentrações de O₃ na RMSP e também na Região do Grande ABC (RGABC), no período de 2009 a 2011, apresentaram uma evolução crescente do número de ultrapassagens do Padrão Nacional de Qualidade do Ar (PQAr) para O₃ (160 µg/m³ ou 80 ppb, em 1 h) e do nível de atenção (200 µg/m³ ou 100 ppb, em 1 h), estabelecidos pela Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA nº. 3/1990. De acordo com Andrade, et al. (2017), apesar de muitos programas bem-sucedidos implementados por agências governamentais, seguindo iniciativas internacionais terem reduzido a emissão de poluentes primários (CO, NO_x, SO₂ e PM₁₀) por fontes estacionárias e móveis na RMSP, os poluentes secundários, como o O₃ e partículas finas ainda não foram controlados.

Na Figura 1 é possível observar que a partir do ano de 2009 houve um aumento do número de ultrapassagens do padrão e do nível de atenção para O₃, nas estações de monitoramento da RGABC, principalmente na estação de São Caetano do Sul, porém nas demais estações (Diadema, Mauá e Santo André Capuava) este aumento também pôde ser observado.

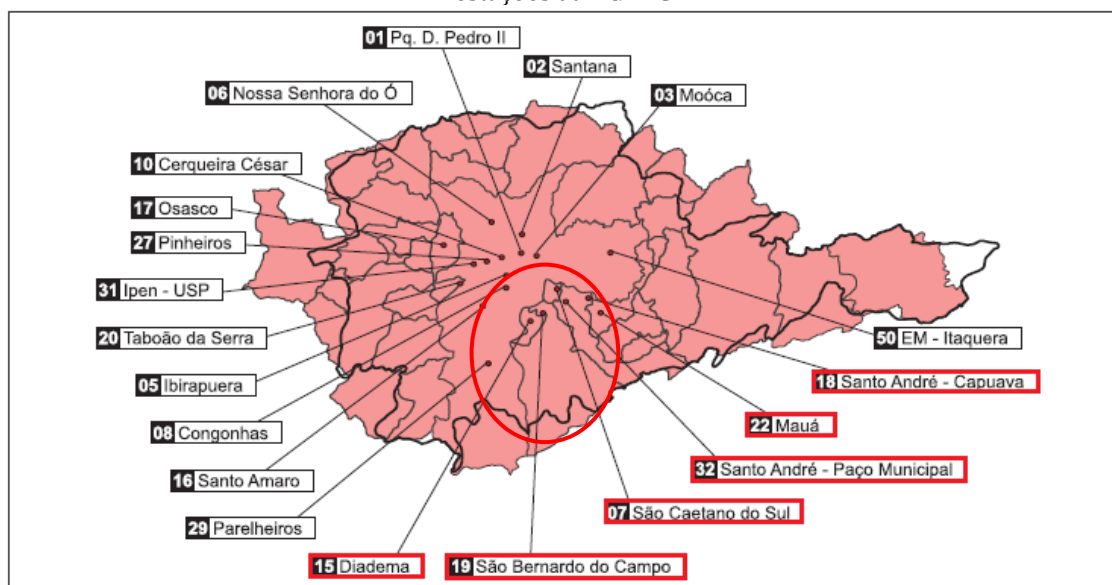
Figura 1 - Evolução do número de ultrapassagens do padrão e nível de atenção para O₃ nas estações da RGABC no período de 2002 a 2011.



Fonte: CETESB (2011).

Em 2011 existiam na RMSP, dezenove estações de monitoramento da qualidade do ar, destas, seis localizavam-se na RGABC (Figura 2), sendo que quatro destas monitoravam o O₃: Diadema, Mauá, Santo André Capuava e São Caetano do Sul (CETESB, 2011).

Figura 2 - Localização das estações de monitoramento da qualidade do ar CETESB com destaque para as estações da RGABC.

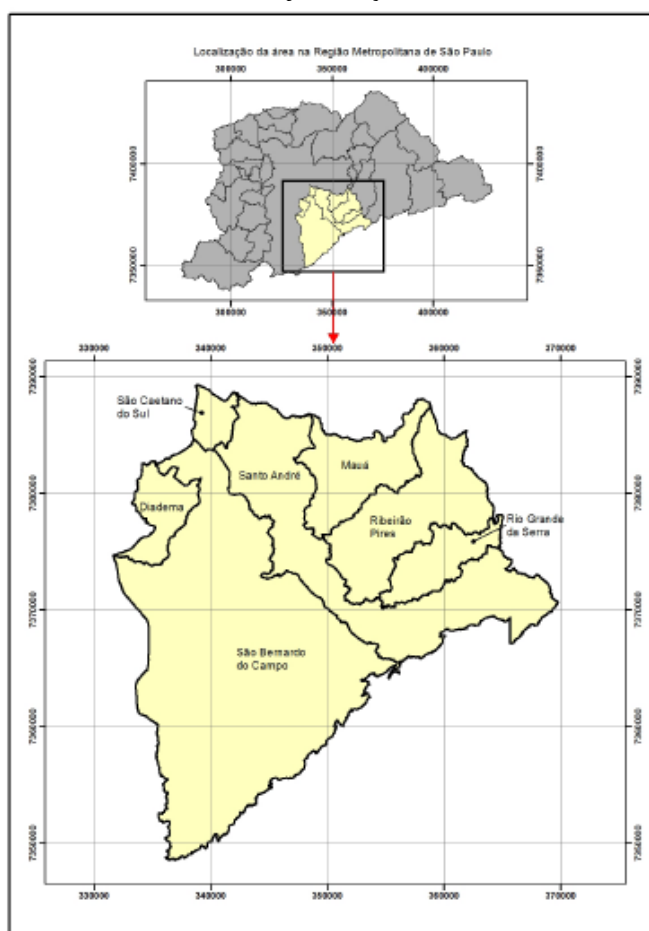


Fonte: CETESB (2011).

A RGABC compreende as cidades de Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul (apesar de não fazerem parte da sigla original, também fazem parte da região os municípios de Mauá, Ribeirão Pires, Rio Grande da Serra e Diadema), Figura 3.

A região apresenta peculiaridades porque além de uma frota veicular significativa, também possui um forte caráter industrial, com a presença do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP) na divisa dos municípios de Mauá e Santo André.

Figura 3 - Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), com destaque para a Região do Grande ABC (RGABC).



Fonte: Nogueira, Oliveira e Canil (2014).

Na RMSP grande parte das emissões de poluentes atmosféricos é devida à imensa frota de veículos automotores (de diferentes idades), rodando com os mais diversos tipos de combustíveis (etanol, gasolina, diesel, gás natural veicular - GNV, mistura diesel/biodiesel). No ano de 2011 circulavam cerca de 7 milhões de veículos na RMSP e a frota veicular era responsável por 97% das emissões de CO, 77% de HC, 80% de NO_x, 37% de dióxido de enxofre (SO₂) e 40% de MP (CETESB, 2012).

Visando definir uma política de gerenciamento da qualidade do ar foi instaurado o Decreto Estadual nº. 52469/07 que define conceitos de saturação de poluentes atmosféricos numa determinada região e instrui o licenciamento ambiental nessas regiões. O objetivo dessa regulamentação é recuperar as áreas mais degradadas em

termos de qualidade do ar e ao mesmo tempo ordenar o desenvolvimento industrial. Este decreto estabelece que a abrangência da medição de O₃ deverá ser realizada em territórios que, no todo ou em parte, estejam situados a uma distância de até 30 km da estação de monitoramento da qualidade do ar (CETESB, 2010).

Através de comparações das concentrações verificadas nos últimos três anos com o PQAr estabelecido no artigo 29 do Decreto Estadual n.º. 8468/76 e na Resolução CONAMA n.º. 3/90 determina-se o grau de saturação da qualidade do ar de um poluente específico em uma determinada região. As regiões podem ser classificadas em “Não Saturadas” (NS), “Em Vias de Saturação” (EVS) e “Saturada” (SAT). A classificação de uma região saturada é dada de acordo com a intensidade de saturação de um determinado poluente, o O₃ é classificado em “Moderado”, “Sério” e “Severo”, Tabela 1 (CETESB, 2010).

Tabela 1 - Classificação de severidade de O₃.

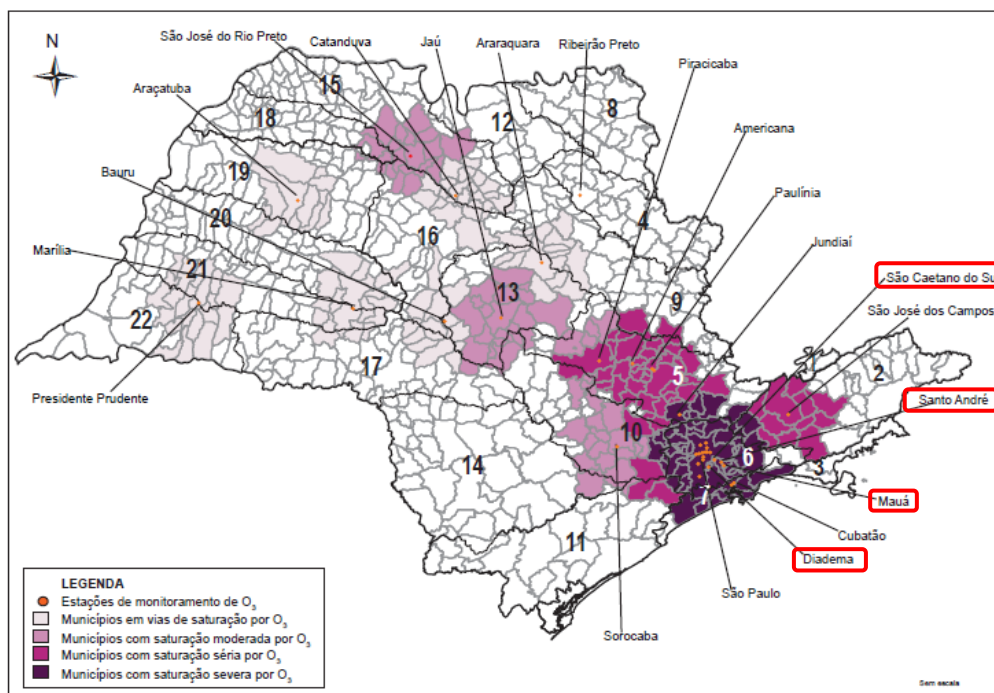
Graduação	O₃
Moderado	160 µg/m ³ < SVD ≤ 200 µg/m ³
Sério	200 µg/m ³ < SVD ≤ 240 µg/m ³
Severo	SVD > 240 µg/m ³

SVD: Segundo maior valor diário nos últimos 3 anos

Fonte: Adaptado de CETESB (2010).

A Figura 4 mostra a classificação de saturação e respectivo grau de severidade dos municípios do Estado de São Paulo, de acordo com o Decreto Estadual n.º. 52469/07, baseado no monitoramento realizado de 2008 a 2010. Observa-se que os municípios pertencentes a RMSP (em destaque) são os que apresentaram as piores condições de saturação e severidade, podemos constatar também que a RGABC possui saturação severa por O₃.

Figura 4 - Classificação de saturação e graduação de severidade para os municípios do Estado de São Paulo.



Fonte: CETESB (2010).

Assim, a RGABC situa-se em uma área estratégica para o desenvolvimento de estudos de poluição atmosférica, devido a vários aspectos como:

- Seu alto grau de industrialização e urbanização, com a presença do PPCP, na divisa entre os municípios de Mauá e Santo André;
- Sua localização geográfica, inserida em uma região metropolitana (RMSP), com todos os problemas institucionais, políticos e sociais comuns destas áreas no Brasil e no mundo;
- Sua localização geográfica entre a RMSP e a Baixada Santista, o que faz com que esteja sob a influência dos efeitos da circulação meteorológica de brisa marítima;
- Seu importante papel socioeconômico para a RMSP e para a Baixada Santista.
- Grande população na área do entorno do PPCP sujeita aos impactos.

Poucos estudos sobre a poluição atmosférica na RGABC e seus impactos foram desenvolvidos. Podem-se citar os trabalhos de:

- (a) Saiki, Alves e Marcelli (2007)** utilizaram espécies de líquens para fazer um biomonitoramento da poluição atmosférica no município de Santo André. De acordo com este estudo existem regiões no município onde a poluição está mais

concentrada, na região de Capuava e em regiões próximas às áreas industriais, por exemplo, foram encontradas as maiores concentrações de arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), lantânio (La), manganês (Mn), antimônio (Sb) e zinco (Zn), mostrando que a contribuição da poluição industrial é maior do que a da poluição de fontes móveis.

(b) Savóia, et al. (2009) fizeram um biomonitoramento dos riscos genotóxicos utilizando teste de micronúcleos em *Tradescantia* (Trad-MCN), desenvolvido com a espécie *Tradescantia pallida* "Purpurea" em áreas da cidade de Santo André contaminada por diferentes tipos de poluentes. Os resultados mostraram que as condições do meio ambiente observadas nas regiões urbanizadas e industrializadas de Santo André são estressantes o suficiente para promover o aumento do dano cromossômico em células-mãe de grãos de pólen na inflorescência da *Tradescantia pallida* "Purpurea".

(c) Evo, et al. (2011) fizeram um estudo de séries temporais em pacientes internados no Município de Santo André em hospitais conveniados ao Sistema Único de Saúde (SUS) para avaliar a relação entre a poluição do ar por PM₁₀ e as internações de idosos por Insuficiência Cardíaca Congestiva (ICC), no período de 01 de janeiro de 2000 a 31 de dezembro de 2007. Dados horários de PM₁₀, temperatura e umidade obtidos através da CETESB e foram utilizados com o objetivo de verificar se havia uma associação linear entre os poluentes do ar e as variáveis meteorológicas. Esta análise de correlação foi realizada pelo coeficiente de correlação de Pearson. Apesar de não ser possível uma comparação de efeitos entre os estudos já realizados para outras regiões pela falta de estudos realizados no Município de Santo André, os resultados mostraram uma importante contribuição dos poluentes do ar por PM₁₀ em relação às internações de idosos por ICC em Santo André, mostrando que, mesmo em níveis menores de concentração, a poluição do ar continua afetando os moradores do município.

(d) Zaccarelli-Marino (2012) realizou um estudo para investigar se havia um aumento na incidência de Tireoidite Crônica Autoimune (TCA) em indivíduos que moram perto do PPCP, na divisa entre Santo André e Mauá. Os resultados

mostraram um considerável aumento de incidência de TCA em indivíduos que moram próximo do PPCP, que realiza a manufatura de subprodutos do petróleo, em comparação com os que moram nas vizinhanças da área com indústrias de aço, em Mauá, sugerindo que fatores ambientais, incluindo agentes poluidores químicos, poderiam agir como antígenos que atuam na glândula tireoide como um gatilho externo que inicia o processo de formação do anticorpo tireoidiano, causando o TCA.

(e) Boian, Brumatti e Fornaro (2015) realizaram uma avaliação preliminar das concentrações de COV através de amostragens em dois pontos distintos de forma a representar as emissões numa região próxima ao PPCP e com contribuição significativa de fontes móveis e em uma área de influência direta do PPCP. As medidas foram realizadas após a passagem de uma frente fria, representando uma atmosfera limpa, sem a presença de plumas envelhecidas e a direção dos ventos não foram representativas da influência das emissões do PPCP. Baseada em medidas realizadas anteriormente no do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da Universidade de São Paulo (USP) (BRUMATTI, 2013), foram encontradas baixas concentrações de HC, sendo que os de maiores concentrações foram: 1,2,4 trimetilbenzeno, BTEX, n-dodecano e trans-2-hexano e n-hexano.

Uma ferramenta muito utilizada para simular a dinâmica da poluição do ar, que é recomendada pelas agências locais de proteção ambiental são os modelos fotoquímicos de qualidade do ar, que incluem representações de taxas de emissões, processos meteorológicos e fotoquímicos (BOIAN; ANDRADE, 2012).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi simular a qualidade do ar para O₃ na RGABC considerando as emissões das fontes móveis e/ou fixas, através do uso do modelo fotoquímico de qualidade do ar CIT (*Caltech Institute Technology*). Para alcançarmos o objetivo deste trabalho foram feitos cenários de simulação, considerando: (i) **Cenário 1:** fontes móveis; (ii) **Cenário 2:** fontes fixas; (iii) **Cenário 3:** ambas as fontes.

O período escolhido para simulação foi de 28/09 a 01/10/2011. Os critérios para a seleção foram:

- (i) Período entre 2009 e 2011, quando ocorreu uma tendência de aumento anual das ultrapassagens do padrão de qualidade e/ou do nível de atenção na RGABC (Figura 1);
- (ii) Altas temperaturas;
- (iii) Baixa umidade relativa;
- (iv) Altas concentrações de O₃ na RGABC medidas pelas estações de monitoramento da CETESB;
- (v) Disponibilidade de dados das estações de monitoramento da CETESB.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Simular a qualidade do ar para O₃ na RGABC considerando as fontes móveis e/ou fixas para avaliar a contribuição de cada um destes tipos de fontes.

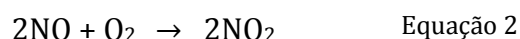
2.2 Específicos

- (a) Construir cenários para avaliar a contribuição individual das emissões das fontes móveis e fixas para a formação do O₃;
- (b) Estudar efeitos da circulação meteorológica de brisa marítima no transporte de O₃ e precursores.

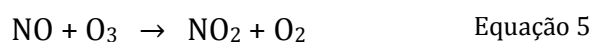
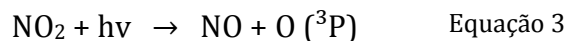
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Química do O₃ troposférico em áreas urbanas

O processo de formação do O₃ é iniciado através da emissão de NO_x pela combustão interna em motores de veículos ou por processos industriais de combustão, que em presença de oxigênio molecular (O₂) e sob elevada pressão e temperatura dão origem ao NO (Equação 1). O NO, por sua vez, oxida rapidamente formando NO₂ (Equação 2).

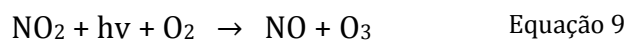
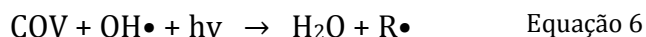


A presença de NO_x é necessária para a formação de O₃, e NO, NO₂ e O₃ estão inter-relacionados através das reações abaixo:



Na presença de radiação solar ($\lambda < 420$ nm), o NO₂ forma NO e oxigênio no estado básico O(³P) (Equação 3). O O(³P) em presença de O₂ e de um terceiro elemento (M), que pode ser o N₂ ou o O₂ estabiliza a energia da reação do O₃ (Equação 4). Na Equação 5, o O₃ formado reage com o NO presente na atmosfera formando novamente NO₂ que poderá mais uma vez formar O₃. As Equações 3 a 5 produzem um ciclo nulo (estado foto estacionário), pois o que é formado na Equação 3 é destruído na Equação 5 (SEINFELD; PANDIS, 1998 apud CARBONE, 2008).

O processo de formação de O₃ se intensifica com a presença dos COV que são emitidos principalmente em áreas rurais pela vegetação e em ambiente urbano por processos que envolvem a produção, armazenamento, transporte e queima de combustíveis fósseis. Os COV emitidos a partir das fontes móveis e/ou fixas, na atmosfera reagem com o radical hidroxila (OH•), formando um radical intermediário peróxido - RO₂• (Equação 6 e 7), que na presença dos NO_x e da radiação solar levam a formação do O₃ (Equação 8 e 9).



O $\text{OH}\bullet$ é muito reativo e reage com a maioria dos gases traços que contém hidrogênio (H), carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), gerando ciclos catalíticos fazendo com que sua concentração permaneça na ordem de 10^6 moléculas $\times \text{cm}^{-3}$ enquanto houver incidência solar, durante a noite esta concentração cai rapidamente para zero (SEINFELD; PANDIS, 2006).

A formação de $\text{OH}\bullet$ acontece quando átomos de oxigênio no estado excitado (O_2^* e O^*) resultantes da decomposição fotoquímica do O_3 reagem com vapor de água (H_2O) para remover um átomo de H de cada molécula de H_2O , Equações 10 e 11 (ORLANDO, 2008).



O processo de formação do O_3 é complexo e não linear e depende além dos parâmetros meteorológicos, das concentrações de NO_x e COV disponíveis na atmosfera. Em locais onde a concentração de COV é maior que a de NO_x (ou seja locais com limitações de NO_x), a redução das emissões de NO_x leva a uma rápida diminuição da concentração de O_3 comparado com a diminuição de COV. Já em locais com limitações de COV (baixa concentração de COV), a redução de NO_x pode levar a um aumento nas concentrações e O_3 devido à formação de HNO_3 (ácido nítrico) (MARTINS; ANDRADE, 2008b). Diferentes de tipos de COV são constantemente emitidos para a atmosfera em grandes quantidades, cada um reagindo em diferentes taxas e com diferentes mecanismos de reação, estas diferenças podem ser chamadas de reatividade dos COV (MARTINS, 2006).

Cada espécie de COV possui uma reatividade diferente para a formação de O_3 . Os COV mais reativos são aqueles que contêm ligações insaturadas devido a facilidade em se unir com o $\text{OH}\bullet$, por exemplo, o formaldeído e o acetaldeído apresentam maior potencial de formação de O_3 do que os alcanos (BAIRD, 1995 apud ORLANDO, 2008; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000 apud ORLANDO 2008; CARBONE, 2008; MARTINS; ANDRADE;

YNOUE, 2008). A reatividade dos HC segue a seguinte escala: [alcenos com ligações duplas internas] > [di e trimetil aromáticos, alcenos terminais] > [etileno] > [metil aromáticos] > [C5 e alcanos maiores] > [alcanos C2-C5] (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000 apud ORLANDO 2008). A caracterização do comportamento dos COV na atmosfera é importante não só pelo seu potencial de formação de O₃, mas também devido aos seus possíveis efeitos adversos à saúde, pois muitos deles, como por exemplo, o benzeno é considerado como carcinogênico (MARTINS; ANDRADE; YNOUE, 2008; ALVIM-FERRAZ, et al., 2011).

O reconhecimento das diferentes reatividades é o que possibilita o desenvolvimento de estratégias de controle de emissões para os COV. A verificação dos efeitos dos COV pode ser realizada através de medições experimentais em atmosferas controladas (câmaras de reações fotoquímicas) e também através da modelagem computacional (CARTER, 1994 apud ORLANDO 2008).

O tempo de permanência do O₃ na troposfera é de média a moderada, variando de dias a meses, dependendo da estação do ano, no verão, por exemplo, este tempo é de cinco dias a algumas semanas, enquanto que no inverno é de mais de 3 meses, devido a baixa incidência solar neste período (CHIQUELTO, 2008). Picos de concentração de O₃ são esperados cerca de 3 a 5 horas depois de introduzidos na atmosfera, podendo ser transportados à distâncias de 30 a 150 km (SENFIELD, 1989 apud DALLAROSA 2005).

3.2 Estudos da poluição atmosférica por O₃

A problemática da poluição atmosférica por O₃ é recorrente em todo o mundo, Molina, et al. (2004) analisaram a situação da qualidade do ar em nove centros urbanos em todo o mundo (Beijing, China; Bogotá, Colômbia; Cairo, Egito; Délhi, Índia; Região Metropolitana de Los Angeles, Estados Unidos; Região Central de Ontário, Canadá; Região Metropolitana do México, México; Santiago, Chile e São Paulo, Brasil), considerando cidades de países desenvolvidos e/ou em desenvolvimento. A maioria dos centros urbanos estudados apresentou ultrapassagens do padrão adotado para concentrações máximas de O₃, Beijing, por exemplo, chegou a ter uma concentração máxima maior que o dobro do padrão. A RMSP que sofre de poluição atmosférica severa principalmente por PM₁₀ e O₃, o padrão nacional de PM₁₀ (150 µg/m³) foi excedido principalmente durante o

inverno, o O_3 por sua vez não atingiu níveis altos devido à redução de radiação ultravioleta (UV).

Alvim-Ferraz, et al. (2006) avaliaram a contribuição dos poluentes antropogênicos para o aumento dos níveis de O_3 na Região Metropolitana do Porto (Portugal) em duas séries de dados, correspondendo a emissões atmosféricas completamente diferentes: (i) uma série de dados coletada entre 1861 e 1897, antes do desenvolvimento e (ii) uma série de dados recente coletada entre 1999 e 2003, considerando locais com influência de: (i) tráfego de veículos, (ii) indústrias, (iii) subúrbios e (iv) rural. Na primeira série de dados (século XIX), não foi identificado um ciclo periódico que pudesse ser associado a atividades antropogênicas, mostrando que essas atividades não influenciaram significativamente as concentrações de O_3 . Na segunda série de dados, a variação sazonal das concentrações de O_3 foi significativa, levando a conclusão de que as concentrações de O_3 podem estar relacionadas ao tráfego, confirmando a dependência de atividades antropogênicas.

Smoydzin, Fnais e Lelieveld (2012) utilizaram o modelo *Weather Research and Forecasting Model/Chemistry* (WRF/Chem) para verificar a contribuição das condições meteorológicas na formação de O_3 na área do Golfo Pérsico por 5 dias do mês de julho dos anos de 2009, 2010 e 2011. Chegando à conclusão que as altas concentrações de O_3 em áreas urbanas, como nas cidades de Kuwait, Bahrain, Dubai e Riyadh são devido à VOC limitante, enquanto que na maior parte da região do Golfo Pérsico a formação O_3 é limitada a NO_x .

Hassan, et al. (2013) analisaram as concentrações de O_3 e NO_x na cidade de Jeddah, uma cidade costeira situada na costa oeste da Arábia Saudita, durante 12 meses (dezembro de 2011 a dezembro 2012), verificaram que devido à formação fotoquímica do O_3 , as concentrações aumentam lentamente após o nascer do sol, atingindo um máximo durante o dia, diminuindo até a manhã seguinte, além da forte influência das condições meteorológicas e das concentrações de NO_x .

Alharbi, Alduwais e Alhudhodi (2017) mediram as concentrações de O_3 e seus precursores (acetona, tolueno, etilbenzeno, benzeno, xilenos, estireno, ciclo-hexano, NO , NO_2 e CO) de maio a agosto de 2012, em 16 cidades de Riyadh, capital da Arábia Saudita. Os resultados mostraram que as concentrações de todos os precursores de O_3 eram altas nas áreas centrais e industriais, principalmente devido ao volume de tráfego rodoviário e às emissões industriais. Com exceção do benzeno, todos os poluentes apresentaram uma

distribuição distorcida, o que indica que podem ser influenciados por fontes próximas de poluição do ar e/ou por emissões de poluentes atmosféricos pesados.

Tong, et al. (2017) observaram em três diferentes áreas (urbana, suburbana e rural) de Ningbo as características espaço-temporal do O_3 e suas relações com as variáveis meteorológicas. Observaram variações diurnas e sazonais claras com níveis máximos de O_3 ocorrendo na tarde e na primavera (ou outono) quando as condições meteorológicas foram propícias para a produção e acúmulo de O_3 . Os níveis mínimos de O_3 foram observados no início da manhã e no inverno devido à redução da atividade fotoquímica. Chegaram à conclusão que as concentrações de O_3 tem relação direta com a temperatura e relação indireta com a umidade relativa e níveis de NO_x além de diferenças significativas dos níveis de O_3 em diferentes velocidades e direções do vento.

Também para a RMSP, vários estudos sobre a poluição do ar por O_3 e os efeitos do seu transporte e precursores para áreas distantes da fonte emissora têm sido realizados. Podemos citar, como exemplo, Massambani e Andrade (1994) apresentaram o comportamento sazonal do O_3 troposférico na RMSP durante o ano de 1987 em comparação com seus precursores (NO , NO_2 e $HCNM$) e parâmetros meteorológicos, estes dados foram obtidos através das estações de monitoramento da CETESB. Foram observados dois picos diurnos na concentração média de NO : um no início da manhã e um no início da noite, estes picos dobraram de valor durante os meses de inverno. A variação da concentração diurna foi inversa à do O_3 e um comportamento semelhante foi encontrado para NO_2 e $HCNM$.

Durante o período de 10 a 12 de agosto de 1999, Andrade, et al., 2004 utilizaram um modelo fotoquímico para avaliar o impacto dos inventários de emissões sobre a formação de O_3 em uma atmosfera afetada por emissões de etanol, gasolina e veículos movidos a diesel. As simulações resultaram em valores de O_3 inferiores aos observados e concentrações de NO_x superestimadas, apontando erros no inventário de emissões fornecidos pela CETESB.

Boian e Andrade (2012) determinaram a interação em termos de transporte de O_3 e precursores entre duas regiões metropolitanas do Estado de São Paulo: Região Metropolitana de Campinas (RMC) e RMSP na primavera de 2003. Os resultados obtidos durante os seis dias de simulação mostraram que a concentração de O_3 na RMC está associada às emissões locais e do transporte do O_3 e seus precursores da RMSP. A condição meteorológica da região associada com a característica topográfica entre RMSP

e RMC foram favoráveis ao transporte entre estas regiões metropolitanas e para a baixa dispersão do O₃ e precursores na RMC.

3.3 A brisa marítima e sua influência na dispersão de poluentes

As brisas são principalmente originadas pela diferença na capacidade térmica entre a terra e a água. A água tem uma capacidade térmica maior do que a terra e, em consequência disso, quando exposta a uma mesma intensidade de radiação solar, a superfície de terra aquece mais rapidamente do que a superfície de água. A terra relativamente quente aquece o ar nas suas vizinhas diminuindo sua densidade. Comparada com a terra, a água é relativamente fria, assim como o ar nas suas vizinhanças. Consequentemente, um gradiente de pressão horizontal se desenvolve entre a terra e a água, com a pressão mais alta sobre a superfície da água. Em resposta a este gradiente de pressão, o ar frio se desloca para a terra e, por continuidade, surge um deslocamento de ar da terra para a água em níveis mais altos, com o ar ascendente sobre a terra e descendente sobre a água. Dependendo da fonte, a circulação é chamada de circulação de brisa marítima (do mar) ou lacustre (dos lagos). Depois do pôr do sol, as brisas marítimas/lacustres desaparecem até que, no final da noite, os ventos em superfície comecem a desenvolver a chamada brisa terrestre com uma inversão em sua direção (FREITAS, 2003).

A brisa marítima tem grande papel na dispersão de poluentes, podendo contribuir para o aumento da turbulência e transporte dos poluentes para áreas distantes das fontes ou mesmo prejudicar a dispersão por apresentar uma circulação parcialmente fechada, ocasionando o aprisionamento de ar poluído próximo às cidades (BERNADET, 1992 apud FREITAS 2003).

Através de dados de superfície da estação meteorológica do IAG/USP, Oliveira e Silva Dias (1982) desenvolveram um dos estudos pioneiros sobre a brisa marítima em São Paulo, definindo três padrões de entrada de brisa marítima: (i) brisa padrão, na qual o vento passa de NE, no período da manhã, para SE à tarde; (ii) vento NW no período da manhã passando a SE ou calmaria no período da tarde ou início da noite; (iii) intensificação do componente SE no período diurno. Durante o período analisado, a entrada da brisa marítima em São Paulo ocorreu principalmente entre as 13 e 14 h tendo influência direta da situação sinótica e da estação do ano.

3.4 Modelos fotoquímicos de qualidade do ar

Em áreas complexas, como áreas urbanas, com uma variedade de fontes fixas e móveis, o uso da modelagem atmosférica é recomendado para descrever e prever o efeito da poluição. Porém a modelagem nestas áreas é de difícil realização devido à complexidade da superfície urbana, os efeitos de fluxo de calor e turbulência na camada limite e a obtenção do inventário de emissões (FREITAS, et al., 2007).

Os modelos fotoquímicos são utilizados para descrever a química de formação dos poluentes secundários, especificamente a de O₃ e partículas finas, é possível também prever a qualidade do ar, caracterizar o transporte por advecção e difusão, analisar impactos e estratégias de controle de emissões na atmosfera para desenvolver inventários de emissões confiáveis (SEINFELD; PANDIS, 1986 apud BALBINO, 2005; ANDRADE, et al., 2015). Os modelos podem ser *on-line* quando a integração entre os processos meteorológicos e químicos são realizados simultaneamente, possibilitando que o módulo meteorológico seja incorporado de forma mais realista ao módulo químico, como o WRF/Chem, ou *off-line* quando esta é realizada separadamente, como o CIT, nestes tipos de modelos são utilizados dados observados ou saídas de modelos meteorológicos diagnósticos, quando é feita uma interpolação dos dados disponíveis ou de modelos meteorológicos prognósticos, que resolvem numericamente as equações que descrevem os processos dinâmicos da atmosfera, como base para a dispersão dos poluentes e interpolados para a grade do modelo, com resultados em pontos de grade (BALBINO, 2005; ROCHA, 2013).

Os modelos fotoquímicos também variam de acordo com o grau de complexidade e podem ser classificados em dois tipos principais: Lagrangeanos, que simulam a trajetória e a composição química dos poluentes seguindo o movimento das parcelas de ar e Eulerianos, como o CIT, que utilizam soluções da equação difusão-advecção em um sistema de referência fixo em relação à Terra (DALLAROSA, 2005). O Lagrangeano apesar de ser considerado mais sofisticado pela possibilidade de estabelecer descrições mais realistas são menos utilizados, porque são raros os modelos que consideram reações químicas de segunda ordem devido a alta demanda computacional. (ULKE; ANDRADE, 2001; SILVA; PIMENTEL, 2017).

Um modelo fotoquímico deve integrar os seguintes componentes: (i) um mecanismo cinético, descrevendo as taxas das reações químicas na atmosfera em função

da concentração das várias espécies presentes; (ii) a descrição das fontes, dando as distribuições temporal e espacial das emissões de fontes poluidoras importantes da região estudada; (iii) a descrição meteorológica incluindo as velocidades e direção do vento em cada local da área de estudo em função do tempo, a estrutura vertical da temperatura e a intensidade da radiação (DALLAROSA, 2005).

O uso dos modelos de qualidade do ar é uma importante ferramenta utilizada por planejadores das agências ambientais para prever os impactos das emissões de poluentes na qualidade do ar. Estes modelos estão em constante evolução, pois precisam ser capazes de assimilar todas as informações que dominam os processos físicos e químicos da atmosfera, a fim de descrever com maior fidelidade as condições da qualidade do ar (DALLAROSA, 2005; ORLANDO, 2008).

O uso da modelagem em comparação a métodos experimentais tem como vantagem estabelecer uma relação causa-efeito entre as emissões dos poluentes atmosféricos e os níveis encontrados na atmosfera, avaliando o impacto de determinada fonte emissora além de avaliar com custos relativamente reduzidos, qual o efeito sobre o ambiente que resulta da aplicação de tecnologias de controle de emissão, ou de introduzir alterações processuais através da criação de cenários (SILVA, 2013).

3.5 Estudos da poluição atmosférica por O₃ na RMSP utilizando o modelo CIT

O uso do modelo CIT na RMSP foi descrito em vários estudos, como por exemplo, para a avaliação da influência de algumas parametrizações de turbulência e de variáveis meteorológicas nas concentrações de O₃ para episódios de curto período: (i) Ulke e Andrade (2001) utilizaram uma nova parametrização no modelo CIT para melhor representar a evolução da difusão turbulenta na Camada Limite Planetária (CLP); (ii) Sanchez-Ccolyllo, et al. (2006) descreveram o impacto que três variáveis meteorológicas (altura da CLP, velocidade do vento e temperatura do ar), têm sobre a concentração e formação de O₃ na RMSP. Observou-se uma diminuição nas concentrações de pluma de O₃ quando a CLP foi alterada devido à diluição principalmente das emissões primárias em volume maior. Assim como na situação da CLP, com o aumento da velocidade dos ventos, houve uma diminuição nas concentrações de O₃, pois a velocidade aumentada dos ventos promoveu a dispersão dos precursores de O₃, diminuindo as concentrações de O₃. A temperatura original foi aumentada 2 °C, para assim gerarem cenários com o aumento de

2 e 4 °C e a diminuição de 2 e 4 °C. O aumento da temperatura conduziu a concentrações mais elevadas de O₃, enquanto que a diminuição da temperatura gerou baixas concentrações de O₃.

O uso do modelo CIT na RMSP para avaliar a sensibilidade de formação de O₃ relacionada com as emissões foi descrito em estudos como de Andrade, et al. (2004) que simularam as concentrações de O₃ utilizando o inventário de emissões oficial da CETESB. As simulações resultaram em valores de O₃ inferiores aos observados, apontando erros no inventário de emissões fornecidos pela CETESB. Erros no inventário de emissões também foram encontrados em Vivanco e Andrade (2006) que verificaram que os dados de CO, NO_x e HCNM fornecidos pelo Relatório de Qualidade do Ar da CETESB estavam em desacordo com os valores de O₃ observados, quando comparados com reformulações realizadas com o modelo. Concluíram que os valores de CO e NO_x fornecidos pela CETESB (2007) estavam superestimando em 20 e 50%, respectivamente, enquanto que o valor de HCNM estava subestimado em 20%. Martins e Andrade (2008a) fizeram comparações entre os dados das estações de monitoramento da qualidade do ar da região e seis simulações que utilizaram cenários com diferentes emissões para avaliar o impacto da utilização de reformulações da mistura de gasolina-etanol na formação do O₃. Encontraram uma ligeira redução nos picos de concentração de O₃, porém esta redução não seria suficiente para que as concentrações de O₃ ficassem abaixo do padrão de qualidade do ar. Boian; Andrade (2012) criaram dois cenários de simulação para fontes móveis, considerando (i) emissões da RMSP e da RMC; (ii) emissões somente da RMC para verificar o transporte de O₃ e interação entre estas regiões. No primeiro cenário foi observado altas concentrações de O₃ indicando a interação entre as regiões além das emissões locais, enquanto que no segundo cenário, foram verificadas concentrações mais baixas de O₃ devido retirada da influência das emissões da RMSP.

A modelagem também foi utilizada para avaliar a relação entre a sensibilidade da formação de O₃ em relação às concentrações de COV e NO_x. (i) Martins (2006), avaliou a sensibilidade da formação do O₃ troposférico com relação às emissões veiculares de COV e NO_x na RMSP, as concentrações obtidas foram comparadas às concentrações medidas pela rede de monitoramento da CETESB. Este estudo mostrou que o O₃ é altamente sensível às emissões dos COV, tendo maior sensibilidade com os seguintes compostos: aromáticos 2 (ARO2) : 1.2.4-tm-benzeno & sec-butil benzeno, 1.3.5-trimetil-benzeno, m-etil-tolueno, m-xileno & p-xileno, o-xileno, p-etil-tolueno; olefinas 1 (OLE1): 1-buteno, 1-

penteno, 3-metil-1-buteno, iso-buteno, propeno; olefinas 2 (OLE2): 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-2-penteno, ciclopenteno, cis-2-buteno, cis-2-penteno, trans-2-buteno, trans-2-hexeno, trans-2-penteno; ETHE (eteno) e HCHO (formaldeído). Concluindo assim, que para a diminuição do O_3 na RMSP é mais eficiente o controle das emissões dos COV; (ii) Martins e Andrade (2008b) estimaram o impacto que os COV e os NO_x têm sobre a formação de O_3 em dois períodos distintos, verão e inverno. Concluindo que em ambos os períodos a formação de O_3 foi mais sensível a COV do que para NO_x para a RMSP seguindo a seguinte escala de reatividade: 1,3-butadieno, isopreno, aldeídos aromáticos e metil-etil-cetona; (iii) Vivanco e Andrade (2008) verificaram a relação entre as concentrações de NO_x e COV afim de estabelecer o melhor plano de estratégia para reduzir os níveis de O_3 em uma área poluída. Através das simulações concluíram que a redução de COV resultou em uma redução nas concentrações de O_3 independente da estação e também de especiação de COV.

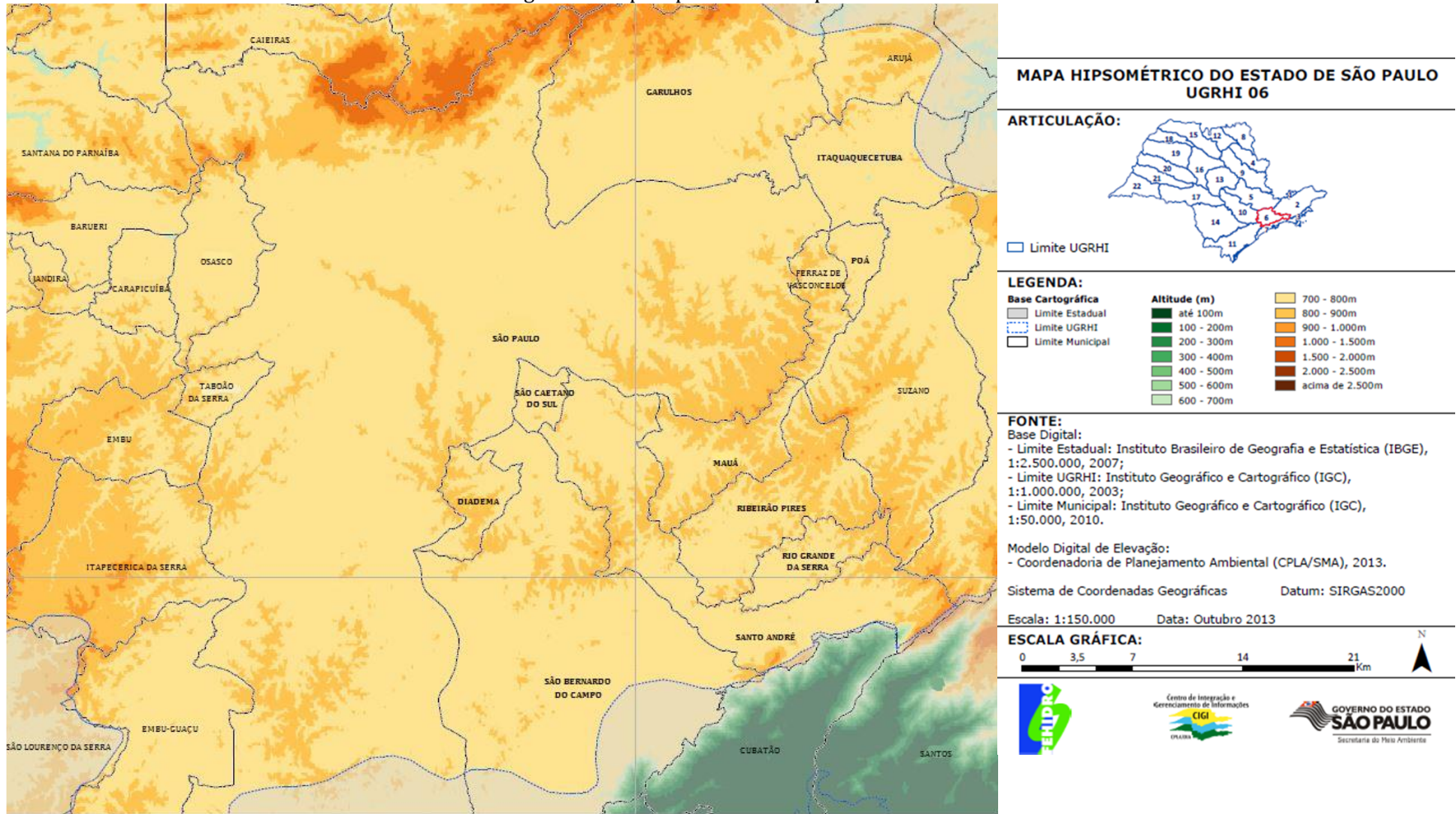
O modelo também foi utilizado como ferramenta para verificar a eficácia de programas de controle de emissões, como Sanchez-Ccolyllo, et al. (2006), que criaram em São Paulo cenários para verificar o impacto que a implementação de um programa de controle de emissões móveis tem sobre as concentrações de O_3 , utilizando como caso base um episódio típico de poluição, com altos níveis de O_3 . Foram simulados três cenários, considerando que: (i) todos os veículos estavam operando dentro das diretrizes do PROCONVE; (ii) os veículos estavam utilizando uma tecnologia inferior ao ano de 1989 e que o PROCONVE não havia sido implementado; (iii) os veículos estavam utilizando melhores tecnologias e o PROCONVE também não havia sido implementado. As simulações mostraram concordância em relação à maioria das medições, com exceção do período noturno, provavelmente resultante de uma representação imprecisa da altura da camada limite durante a noite.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A RMSP é formada por 39 municípios altamente urbanizados e está localizada em um planalto a cerca de 720 m do nível do mar e a 60 km a noroeste do Oceano Atlântico, apresenta topografia complexa, pois está próxima a cadeias de montanhas como a Serra do Mar ao sul e sudeste e a Serra da Mantiqueira a noroeste, Figura 5 (SANCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002; FREITAS, et al., 2005). Por conta desta configuração, as circulações de mesoescala possuem um importante papel no transporte de poluentes na região durante todo o ano (DIAS; VIDALE; BLANCO, 1995; DIAS; MACHADO, 1997).

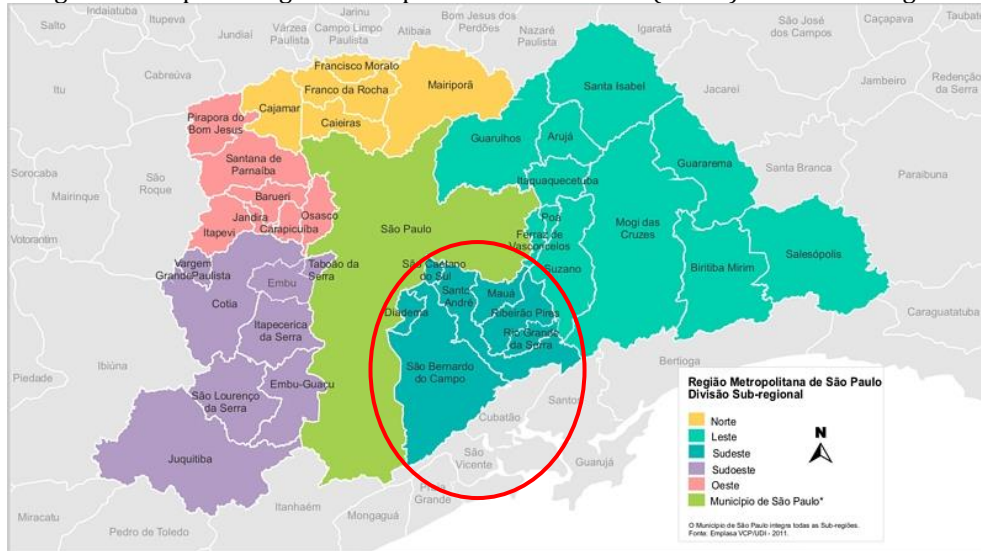
Figura 5 - Mapa hipsométrico de parte da RMSP.



Fonte: Governo do Estado de São Paulo (2013).

A RGABC localiza-se na sub-região sudeste da RMSP (em destaque), possui fronteiras regionais com os municípios de Mogi das Cruzes, Suzano, Ferraz de Vasconcelos, São Paulo e as cidades da Baixada Santista (Figura 6). Com uma população de cerca de 2,7 milhões de habitantes em uma área de 828 km² (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 2016).

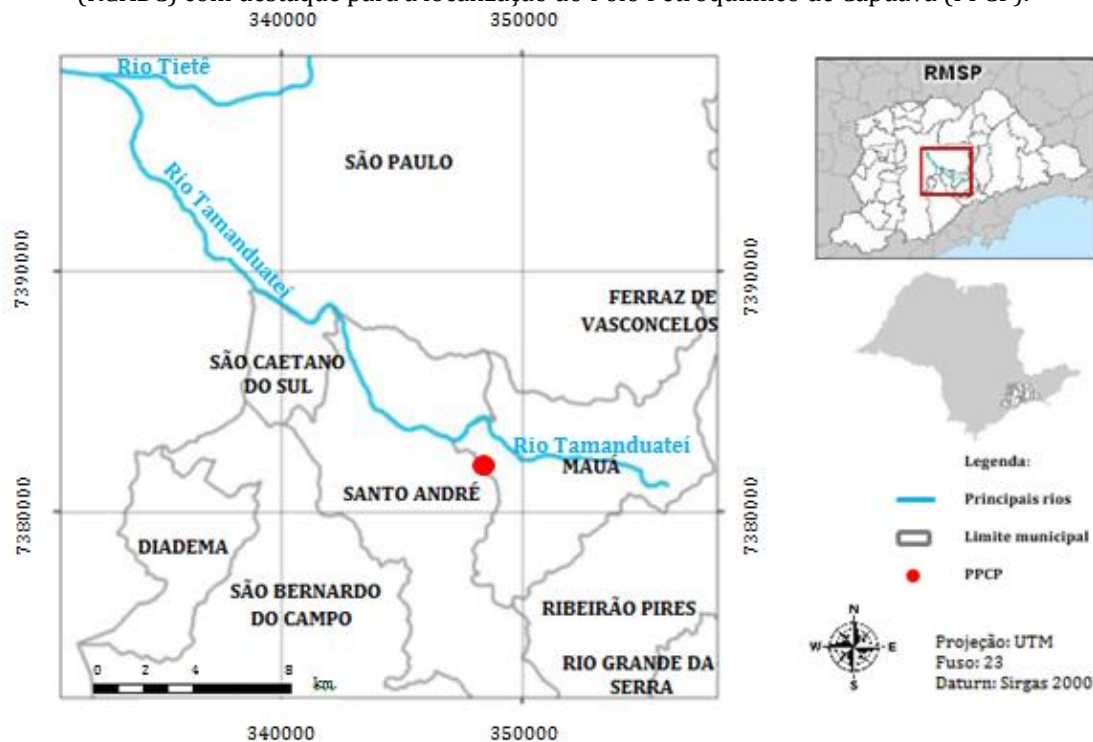
Figura 6 - Mapa da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) com as sub-regiões.



Fonte: Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano S/A - EEMPLASA (2017).

A área industrializada da RGABC localiza-se às margens do Rio Tamanduateí (Figura 7), esta região sofreu intensa industrialização após a década de 1950, acompanhando os eixos ferroviários, que interligavam essa região ao Porto de Santos, os incentivos fiscais e a oferta de terrenos, o que fez com que aliado ao processo de implantação de plantas industriais houvesse crescimento populacional na região (SILVA, 2014).

Figura 7 - Mapa da localização do Rio Tamanduateí em relação às cidades da Região do Grande ABC (RGABC) com destaque para a localização do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP).



Fonte: Adaptado de Silva (2014).

Nesta mesma região, na divisa de Santo André com Mauá está instalado o PPCP (Figura 7), constituído pela Refinaria de Capuava (RECAP), com uma capacidade instalada, em 2015, de aproximadamente 53 mil barris (mdbl) de petróleo por dia, além de mais 14 indústrias, inseridas numa planta industrial de manufaturados de subprodutos de petróleo, produzindo polietileno e polipropietileno, a partir da destilação da nafta e várias substâncias intermediárias que são usadas como matéria prima para a manufatura de outros produtos (PETROBRAS, 2016). O PPCP apresenta uma peculiaridade em relação aos demais distribuídos pelo Brasil, é o único com localização no entorno de uma área residencial densamente ocupada, como pode ser visto na Figura 8 (ZACCARELLI-MARINO, 2012; BRUMATTI, 2013; BOIAN, BRUMATTI; FORNARO, 2015).

Figura 8 - Vista aérea da região do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP).



Fonte: Petrobrás (2016).

A Figura 9 mostra a localização do PPCP com relação aos centros de Mauá e Santo André, o qual dista cerca de 3,5 km e 7,0 km, respectivamente. A população do entorno do Polo, segundo censo (IBGE, 2010), de cada bairro é mostrada na Tabela 2.

Figura 9 - Localização geográfica do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP), dos centros dos municípios de Mauá e Santo André e os bairros adjacentes.



Fonte: Google Earth (2016).

Tabela 2 - População do entorno do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP).

Município	Bairro	População
Mauá	Região de Planejamento 5	2.924
Santo André	Jardim Alzira Franco	6.137
	Jardim Ana Maria	4.886
	Jardim Rina	2.721
	Parque Capuava	8.167
	Parque Novo Oratório	16.506
São Paulo	São Rafael	143.992
Total da população adjacente		185.333

Fonte: IBGE (2010).

Também estão inseridas na região vias de tráfego rodoviário, como a Avenida do Estado, corredor de ligação entre as cidades do Grande ABC (Mauá, Santo André e São Caetano) e São Paulo (centro e região norte), localizado a noroeste do Polo, com um fluxo de cerca de 12.000 veículos por hora e o Rodoanel Mário Covas, que dista cerca de 9 km do Polo e comporta um tráfego intenso de veículos pesados e a Avenida Costa e Silva (paralela ao PPCP) que interliga Santo André e Mauá com a região leste de São Paulo.

O clima predominante na RGABC apresenta características tropicais e subtropicais, com médias de temperatura entre 15 e 24 °C com verões quentes e chuvosos e invernos caracteristicamente frios e secos. Os índices pluviométricos médios anuais estão em torno de 1.350 mm, com a distribuição de chuvas marcada pela sazonalidade: são observados períodos mais chuvosos no verão, de dezembro a março; e períodos mais secos e frios nos meses de inverno (Consórcio Intermunicipal do Grande ABC, CIABC 2016). No período da manhã a direção dos ventos varia entre nordeste (NE), noroeste (NW) e sudeste (SE) e no período da tarde são preferencialmente de SE (NETO SCAPIN; BOIAN, 2013).

4.2 Descrição do modelo fotoquímico de qualidade do ar CIT

O modelo fotoquímico de qualidade do ar CIT foi desenvolvido no *California Institute of Technology* (CALTECH) e *Carnegie Mellon University* (CMU), para o estudo da formação e transporte de poluentes, considerando a fotoquímica na camada limite planetária (CLP), (MCRAE; SEINFELD; GOODIN, 1982; MCRAE; SEINFELD, 1983; RUSSEL;

MCCUE; CASS, 1988; HARLEY, et al., 1993; ULKE; ANDRADE, 2001; SANCHEZ-CCOYLLO, et al., 2006). É um modelo Euleriano que descreve a distribuição espacial e temporal de poluentes inertes e ativos quimicamente na atmosfera, baseado na solução numérica da equação da advecção difusão, mostrada a seguir na Equação 13.

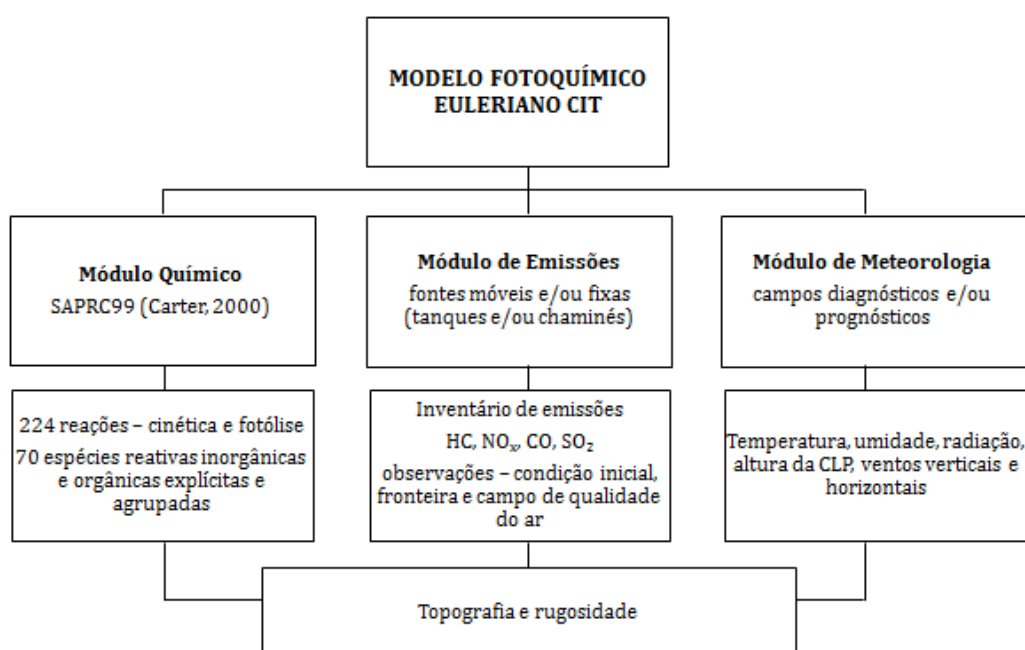
$$\frac{\partial(c_i)}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (u(c_i))}_{\text{Advecção}} = \underbrace{\nabla \cdot (K\nabla(c_i))}_{\text{Difusão Turbulenta}} + \underbrace{Ri[(c_1), (c_2), \dots, (c_i); T, t]}_{\text{Produção Líquida}} + \underbrace{Q_i}_{\text{Taxa de Emissão}}$$

Equação 13

Onde (c_i) é concentração média das espécies i no espaço e no tempo, (u) é o campo de vento, (R_i) é a taxa de produção líquida da espécie i por reação química, temperatura (T) e tempo (t) , (Q_i) é a taxa de emissão de um determinado poluente i devido às emissões a partir da superfície, (K) é a parametrização da difusão turbulenta.

Para a resolução da Equação 13, o modelo está dividido em três módulos básicos: módulo químico, de emissões e meteorologia, os quais simulam, respectivamente, a dispersão e fotoquímica na CLP, o inventário de emissões e a meteorologia, incluindo a distribuição espacial e temporal (BOIAN; ANDRADE, 2012), Figura 10.

Figura 10 - Módulos do modelo fotoquímico CIT.



Fonte: Adaptado de Martins (2006).

O modelo utiliza o mecanismo fotoquímico *Statewide Air Pollution Research Center*, de 1999 (SAPRC99) desenvolvido por Carter (2000). Contém 224 reações agrupadas pela reatividade em 90 grupos de espécies químicas, orgânicas e inorgânicas, onde 70 espécies são reativas.

O módulo de emissões contempla informações quanto à emissão de espécies químicas provenientes de fontes móveis (veiculares) e/ou fixas (indústrias).

No módulo meteorológico são inseridos os dados de: temperatura, umidade absoluta, radiação solar e UV, altura da CLP e campos de ventos bi e tridimensionais.

4.2.1 Domínio do modelo

A área de simulação (grade do modelo) tem origem em 24 °S 48,1 °O como o modelo utiliza as coordenadas do *Universal Transverse Mercator* (UTM), neste sistema o canto inferior (origem) é definido como 180 km E, 7340 km N. Esta grade cobre uma área de 300 km leste-oeste e 200 km sul-norte (60 pontos na direção longitudinal, 40 pontos na direção latitudinal), com resolução de 5 km x 5 km.

4.2.2 Dados de entrada do modelo

A Tabela 3 mostra os dados de entrada do modelo CIT de acordo com os módulos definidos anteriormente.

Tabela 3 - Dados de entrada do modelo CIT.

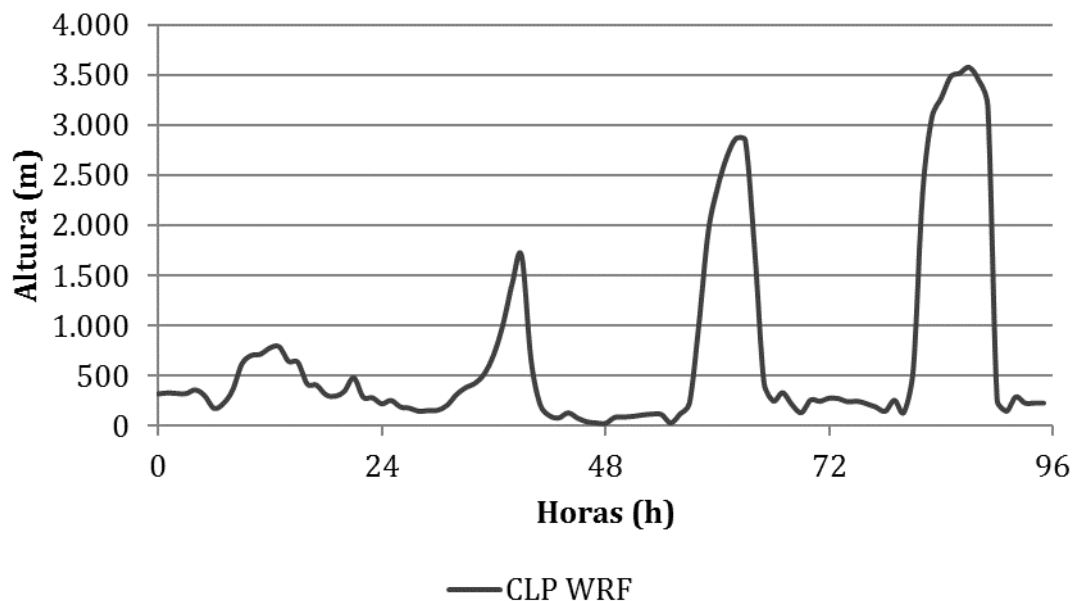
Módulos	Campos de dados
Meteorológico	Vento bi e tri dimensional (m/s)
	Altura da camada de mistura (m)
	Radiação ultravioleta (%)
	Radiação solar total (%)
	Temperatura (°C)
	Concentração do vapor d' água (ppth)
Qualidade do ar	CO (pptm)
	SO ₂ (ppb)
	NO ₂ (ppb)
	NO (ppb)
	O ₃ (ppb)
	HC (pptm)
Inventário de emissões	Fontes móveis
	Fontes fixas
Características topográficas	Topografia
	Rugosidade

Fonte: Elaborada pela autora.

Com exceção do vento tri dimensional (direção e velocidade do vento na vertical) e da CLP, que foram obtidos por simulações com o modelo WRF (GRELL, et. al., 2005; SALUSTIANO; ANDRADE, 2013; VARA-VELA, et al, 2016), os demais parâmetros meteorológicos foram provenientes da base de dados de qualidade do ar (QUALAR) da CETESB (2011). Pelo mesmo sistema foram obtidos os dados de qualidade do ar.

As simulações com o WRF (GRELL, et. al., 2005; SALUSTIANO; ANDRADE, 2013; VARA-VELA, et al, 2016) foram feitas pelo Grupo de Modelagem do Departamento de Ciências Atmosféricas (DCA, IAG/USP). A Figura 11 mostra a simulação da variação da altura CLP para o período de estudo. Esta simulação não apresentou uma boa representação da CLP no período noturno, por mostrar valores muito baixos.

Figura 11 - Altura da CLP simulada pelo modelo WRF.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com base na altura máxima da CLP para o período de simulação foi definido o topo do modelo (3575 m). A resolução vertical do modelo é dividida em 5 níveis (1 a 5 níveis) com base no topo do modelo e nas espessuras das camadas determinadas pelas frações: 0,010; 0,105; 0,165; 0,330 e 0,390 (Tabela 4).

Tabela 4 - Especificação das camadas verticais do modelo: espessuras e altura do topo (m).

Camada	Fração	Espessura (m)	Topo (m)
1	0,010	35,8	35,8
2	0,105	375,4	411,1
3	0,165	589,9	1001,0
4	0,330	1179,8	2180,8
5	0,390	1394,3	3575,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Os dados de uso da terra e topografia foram obtidos do *Brazilian Regional Atmospheric Modeling/Regional Atmospheric Modeling System* (BRAMS/RAMS) (FREITAS, et al., 2005), através de colaboração com o Grupo de Modelagem do DCA/IAG/USP.

O inventário oficial de emissões para CO, NO_x, SO₂ e HC, utilizado para a descrição das emissões das fontes móveis foi obtido através do Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo da CETESB (2009). Foram feitas simulações com os inventários de emissões de 2011 e 2015, porém as maiores concordâncias foram com os dados de 2009.

A massa total de emissões de poluentes é apresentada na Tabela 5 e é dividido em três mecanismos: (i) emissão pelo tubo de escapamento, (ii) emissão pela evaporação que ocorre no cârter, juntamente com outras emissões evaporativas devido a outros tipos de vazamento de combustível líquido, e (iii) emissões que acontecem durante a operação de transferência de combustível ou no reabastecimento do veículo.

Tabela 5 - Inventário de emissões para fontes móveis da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) em 2009.

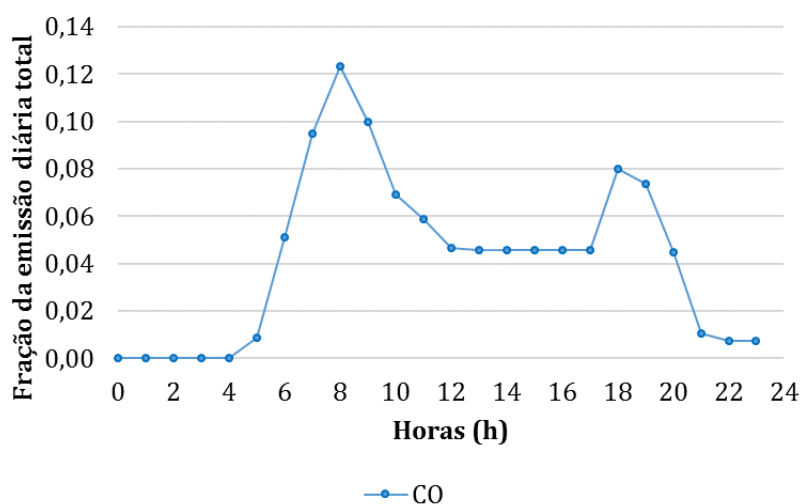
Fonte de emissão	Processo	Emissão (1000t/ano)			
		CO	HC	NO _x	SO _x
Gasolina	Exaustão	646,4	66,3	42,4	3,7
Álcool		204,4	22,7	14,0	0,0
Diesel		410,1	62,8	300,6	4,2
Taxi		1,9	1,1	2,2	0,0
Motos		269,9	36,5	3,1	0,5
Gasolina	Evaporativa	0,0	113,5	0,0	0,0
Álcool		0,0	20,0	0,0	0,0
Diesel		0,0	0,0	0,0	0,0
Taxi		0,0	0,0	0,0	0,0
Motos		0,0	31,1	0,0	0,0
Gasolina	Transferência	0,0	12,8	0,0	0,0
Álcool		0,0	3,3	0,0	0,0
Diesel		0,0	0,0	0,0	0,0
Taxi		0,0	0,0	0,0	0,0
Motos		0,0	0,0	0,0	0,0
Total		1532,7	370,1	362,3	8,4

Fonte: CETESB (2009).

A especificação dos HC foi baseada em medidas ambientais em túneis e agrupada de acordo com o mecanismo químico SAPRAC99. Estes inventários foram espacialmente e temporalmente distribuídos em toda a área de estudo. A distribuição espacial foi realizada por Leila Martins e Odon Sanchez-Ccoyllo (DCA/IAG/USP) e adaptada à distribuição fornecida pelo IGBP (*International Geosphere-Biosphere Programme*). O inventário de emissões para fontes móveis da CETESB (2009) é em relação a RMSP, desta forma, a distribuição espacial foi feita proporcionalmente ao número de veículos de cada cidade da RMSP, com dados do Departamento Nacional de Trânsito, DENATRAN (DENATRAN, 2011).

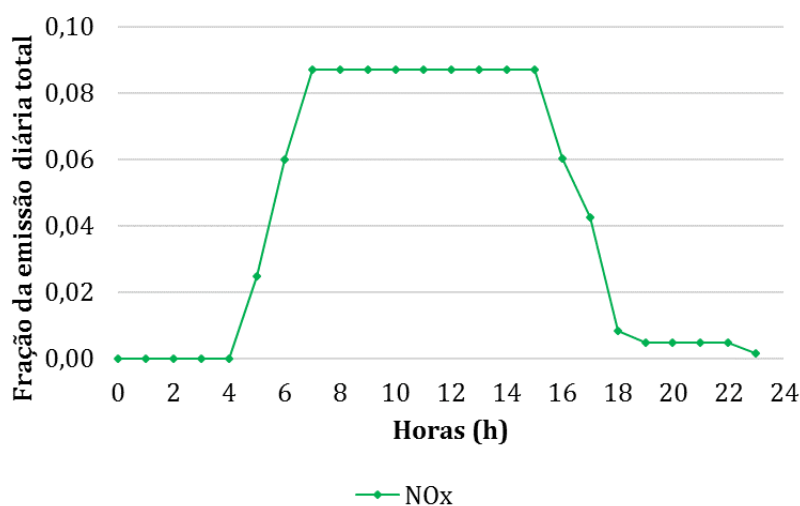
Para a realização da distribuição temporal considerou-se que as emissões em todos os pontos tinham a mesma distribuição horária para os veículos leves (Figura 12), esta distribuição foi baseada no número de quilômetros de congestionamento segundo dados da Companhia de Engenharia de Tráfego, CET (CASTANHO, 1999 apud BOIAN, 2006). Para os veículos pesados, movidos a diesel, a distribuição foi considerada conforme mostrada na Figura 13.

Figura 12 - Distribuição horária da emissão de CO dos veículos leves em cada ponto de grade.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 13 - Distribuição horária da emissão de NO_x dos veículos pesados em cada ponto de grade



Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação às emissões de HC, CO e NO para a descrição das fontes fixas (tanque ou chaminé), os parâmetros necessários para a representação no modelo CIT são (Figura 14):

- i. Coordenadas geográficas da fonte (em pontos de grade);
- ii. Caracterização da fonte (chaminé e/ou tanque);
- iii. Diâmetro da fonte;
- iv. Temperatura de emissão dos gases;
- v. Velocidade de emissão dos gases;
- vi. Fluxo de emissão dos gases (velocidade x altura x diâmetro).

Estes parâmetros foram obtidos a partir de dados existentes em Pareceres Técnicos da CETESB (2008) de domínio público e também foram estimados com base em Mucciato (2005).

Figura 14 - Características das emissões do PPCP (tanques e chaminés).

Características da fonte PPCP



Pontos de grade x = 33 y = 9	Temperatura de emissão de gases [°C] 166,1
Altura [m] 30,0	Velocidade de emissão [m/s] 7,7
Diâmetro [m] 2,3	Fluxo de emissão [m ³ /s] 306,0

Características da fonte PPCP



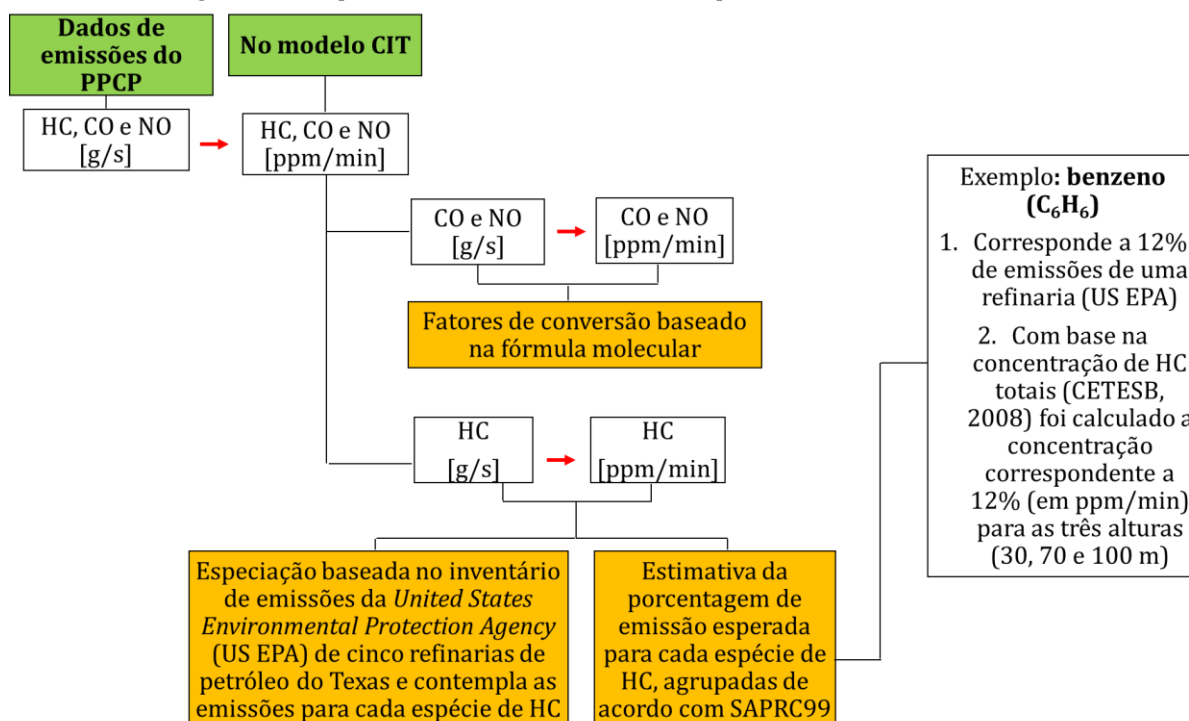
Pontos de grade x = 33 y = 9	Temperatura de emissão de gases [°C] 230,8; 226,9
Altura [m] 70,0; 100,0	Velocidade de emissão [m/s] 10,0; 8,7
Diâmetro [m] 2,3	Fluxo de emissão [m ³ /s] 1128,1; 1184,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Os dados originais de emissões para HC, CO e NO para as três alturas (30, 70 e 100 m) foram obtidos em g/s (Tabela 6), porém no modelo CIT as emissões das espécies devem ser inseridas em partes por milhão/minuto (ppm/min) e as espécies usadas para representar as emissões orgânicas (HC) devem ser agrupadas de acordo com a lista de espécies químicas do SAPRC99 (Tabela 7).

Para fazer esta especificação dos HC foi utilizado o inventário de emissões da *United States Environmental Protection Agency* (US EPA). Este inventário foi preparado com base em emissões de cinco refinarias de petróleo do Texas e contempla as emissões para cada espécie de HC. A partir da emissão total foi estimada a porcentagem de emissão esperada para cada espécie orgânica, por exemplo, o C_6H_6 (benzeno) corresponde a 12% das emissões de uma refinaria, com base neste percentual foi calculado a sua emissão em ppm/min para as três alturas (Tabela 6, Figura 15). Do mesmo modo foram feitos os cálculos para as demais espécies.

Figura 15 - Esquema do inventário de emissões para fontes fixas da RMSP.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 6 - Emissões totais de HC, CO e NO para as diferentes alturas.

Identificação da fonte	Altura [m]	Diâmetro [m]	Temperatura de emissão [°C]	Fluxo de emissão [m ³ /s]	Velocidade de emissão [m/s]	Taxa de emissão HC [g/s]	Taxa de emissão CO [g/s]	Taxa de emissão NO [g/s]	Razão HC/NO
Tanque	30	2,3	166,1	306,0	7,7	3,31E+07	7,90E+03	1,88E+05	1,76E+02
Chaminé	70	2,3	230,8	1128,1	10,0	6,27E-01	3,69E+04	1,22E+06	5,14E-07
Chaminé	100	2,3	226,9	1184	8,7	1,04E+00	1,06E+03	4,78E+04	2,17E-05

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 7 - Taxa de emissões do Polo Petroquímico de Capuava - PPCP (ppm/min), para as alturas de 30, 70 e 100 m, agrupadas de acordo com o SAPRC99.

Identificação	Grupo	Nome	Total taxa de emissão 30 m	Total taxa de emissão 70 m	Total taxa de emissão 100 m
			[ppm/min]	[ppm/min]	[ppm/min]
1	CO	monóxido de carbono	.553E+03	.110E+04	.223E+02
2	NO	monóxido de nitrogênio	.123E+05	.341E+05	.938E+03
3	SO ₂	dióxido de enxofre	.000E+00	.000E+00	.000E+00
4	NH ₃	amônia	.000E+00	.000E+00	.000E+00
5	ALK1	2.2-dimetil-butano	.112E+06	.912E-03	.105E-02
		iso-butano			
		n-butano			
6	ALK2	2.3-dimetil-butano	.313E+06	.254E-03	.294E-02
		2-metil-pentano			
		3-metil-pentano			
		ciclopentano			
		i-pentano			
		n-hexano			
n-pentano					

Continuação da Tabela 7.

Identificação	Grupo	Nome	Total taxa de emissão 30 m [ppm/min]	Total taxa de emissão 70 m [ppm/min]	Total taxa de emissão 100 m [ppm/min]
7	ALK3	2.3.4-trimetil-pentano	.339E+05	.257E-03	.381E-03
		2.3-dimetil-pentano			
		2.4-dimetil-pentano			
		2-metil-heptano			
		2-metil-hexano			
		3-etil-hexano			
		3-metil-hexano			
		ciclohexano			
		metil-ciclohexano			
		metil-ciclopentano			
		n-heptano			
n-nonano					
n-octano					
8	ARO1	isopropil-benzeno	.724E+05	.588E-03	.680E-03
		n-propil-benzeno			
		tolueno			
9	ARO2	1.2.4-tm-benzeno & sec-butil benzeno	.440E-05	.357E-13	.413E-13
		1.3.5-trimetil-benzeno			
		m-etil-tolueno			
		m-xileno & p-xileno			
		o-xileno			
p-etil-tolueno					

Continuação da Tabela 7.

Identificação	Grupo	Nome	Total taxa de emissão 30 m	Total taxa de emissão 70 m	Total taxa de emissão 100 m
			[ppm/min]	[ppm/min]	[ppm/min]
10	BALD	o-tolualdeído (2-metil-benzaldeído)	.000E+00	.000E+00	.000E+00
11	BUTD	butadieno	.589E-06	.487E-14	.553E-14
12	C ₂ H ₂	acetileno	.000E+00	.000E+00	.000E+00
13	C ₆ H ₆	benzeno	.943E+05	.765E-03	.885E-03
14	CCHO	acetaldeído	.108E-05	.875E-14	.101E-13
15	ETHE	etileno	.120E+06	.971E-03	.112E-02
16	ETOH	etanol	.000E+00	.000E+00	.000E+00
17	HCHO	formaldeído	.258E+04	.210E-02	.243E-02
18	ISOP	isopreno	.318E-06	.258E-14	.298E-14
19	MEK	2-heptanona	.000E+00	.000E+00	.000E+00

Continuação da Tabela 7.

Identificação	Grupo	Nome	Total taxa de emissão 30 m [ppm/min]	Total taxa de emissão 70 m [ppm/min]	Total taxa de emissão 100 m [ppm/min]
20	OLE1	1-buteno	.113E+06	.914E-03	.106E-02
		1-penteno			
		3-metil-1-buteno			
		iso-buteno			
		propeno			
21	OLE2	2-metil-1-buteno	.235E-04	.191E-12	.220E-12
		2-metil-2-buteno			
		2-metil-2-penteno			
		ciclopenteno			
		cis-2-buteno			
		cis-2-penteno			
		trans-2-buteno			
		trans-2-hexeno			
trans-2-penteno					
22	RCHO	acroleína (2-propenal)	.449E-06	.365E-14	.422E-14
23	UNID	UNIDENTIFIED	.000E+00	.000E+00	.000E+00

Fonte: Elaborada pela autora.

Os inventários tanto de emissões de fontes móveis quanto de fontes fixas foram ajustados por um fator de 1,0 para CO e SO₂, por um fator de 1,5 para HC e de 0,5 para NO_x com base na análise de medições de CO, NO e HC realizados pela CETESB (2009) e estudos anteriores de modelagem fotoquímica para São Paulo considerando as fontes móveis (ANDRADE, et al., 2004; VIVANCO; ANDRADE, 2006). Foram utilizados os mesmos fatores para os três cenários com o propósito de analisar a influência das fontes fixas no cenário 3 (fontes móveis + fixas). Estes ajustes foram necessários porque o inventário de emissões para a área de estudo estava superestimado para os NO_x e ligeiramente subestimado para os HC, ver Vivanco e Andrade (2006).

4.2.3 Condição inicial e de fronteira

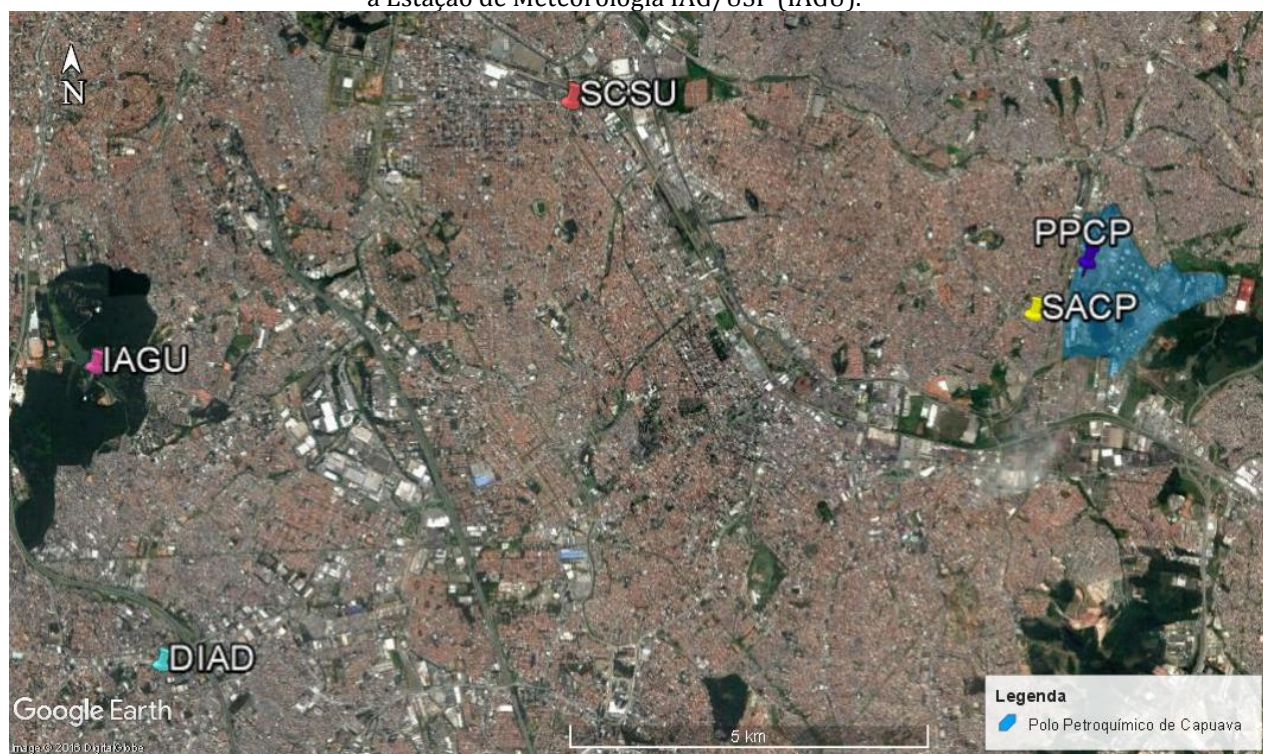
As entradas de condição inicial e de limite, bem como as concentrações de O₃, CO, NO_x e SO₂ foram obtidas a partir de medições de qualidade de ar CETESB feitas em estações automáticas. Os dados horários foram espacialmente interpolados de acordo com Goodin, MCRae e Seinfeld (1979) e utilizados como condição inicial para O₃, CO, NO_x e SO₂ (BOIAN; ANDRADE, 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Condições meteorológicas e de qualidade do ar para o O₃ no período de simulação

Para a análise conjunta da qualidade do ar para o O₃ e das condições meteorológicas (temperatura e umidade) foram utilizados os dados das estações de monitoramento de Diadema (DIAD), Santo André Capuava (SACP) e São Caetano do Sul (SCSU), que distam respectivamente 13,7 km, 760m e 7,5 km em relação ao PPCP. Para as variáveis meteorológicas temperatura e umidade existiam dados somente para a estação de SCSU. Devido a indisponibilidade de dados nas estações de monitoramento da RGABC, os dados de velocidade e direção dos ventos foram obtidos da Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU) (<http://www.estacao.iag.usp.br>) que dista 14 km na direção oeste do PPCP. A Figura 16 mostra todos os pontos mencionados.

Figura 16 - Localização geográfica do Polo Petroquímico de Capuava (PPCP) em relação às estações de monitoramento da CETESB de Diadema (DIAD), Santo André Capuava (SACP), São Caetano do Sul (SCSU) e à Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).



Fonte: Google Earth (2016).

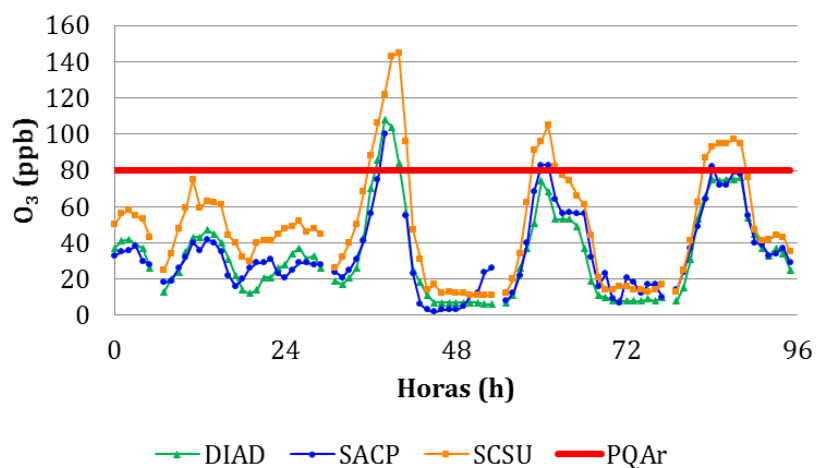
A Figura 17 (a-c) mostra as variações horárias das concentrações de O_3 , temperatura e umidade, respectivamente, nas estações de medidas da CETESB na RGABC (DIAD, SACP e SCSU) e da Estação de Meteorologia IAGU.

Nos dois últimos dias (30/09 e 01/10) observou-se temperaturas mais elevadas e valores de umidade relativa significativamente menores, de acordo com Camalier, et al, (2007), níveis mais altos de umidade relativa estão associados com maior ocorrência de nuvens e instabilidade atmosférica, o que resulta em processos fotoquímicos mais lentos e maior dispersão de poluentes, dificultando a formação do O_3 , explicando a relação inversa entre eles (CAMALIER, et al., 2007).

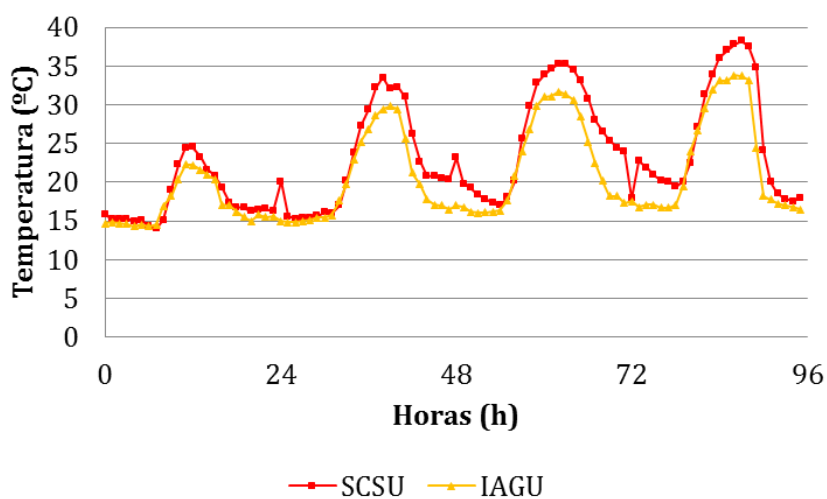
Conforme o esperado observa-se uma relação diretamente proporcional de concentração de O_3 e temperaturas, uma vez que o O_3 é um poluente secundário formado por reações fotoquímicas.

Figura 17 - Variações horárias (para o período de simulação) das concentrações de O_3 (a), temperatura (b) e umidade (c) provenientes das estações da CETESB de monitoramento de: Diadema (DIAD), Santo André Capuava (SACP) e São Caetano do Sul (SCSU) e da Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).

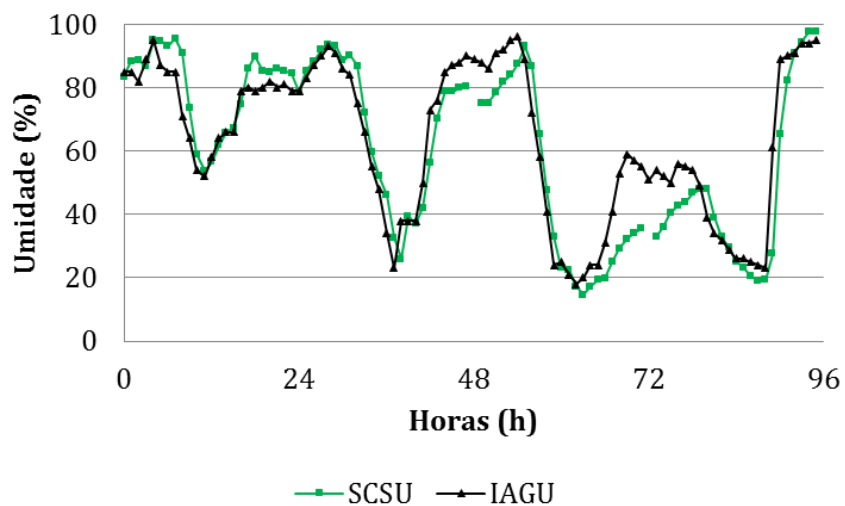
(a)



(b)



(c)



Fonte: Elaborada pela autora.

Com a evolução temporal as concentrações de O₃ foram aumentando, tendo sido observado ultrapassagens do padrão de qualidade do ar nas estações de medidas, acompanhada de um aumento de temperatura e uma redução significativa da umidade relativa. As máximas concentrações de O₃ foram medidas no período das 11 às 17 h, tendo variado de 81 a 145 ppb (Figura 17 a).

A Tabela 8 mostra a relação entre a intensidade da velocidade dos ventos e os danos na superfície terrestre de acordo com a Escala de Beaufort.

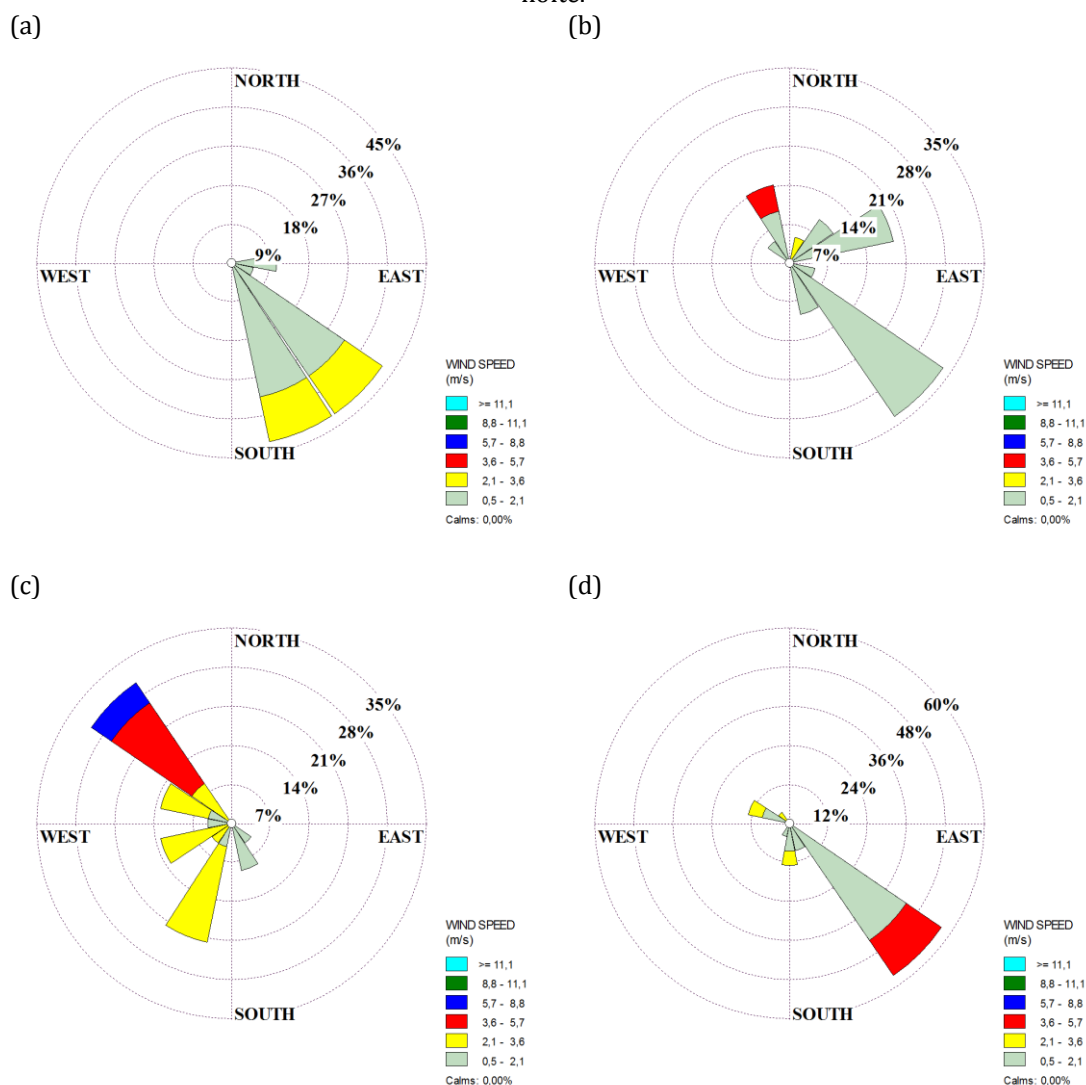
Tabela 8 - Relação entre a intensidade da velocidade dos ventos e danos na superfície terrestre de acordo com a Escala Beaufort.

Grau	Designação	m/s	Indicações visuais na superfície terrestre
0	Calmaria	0,0 - 0,2	Folhas de árvores sem movimento. Fumaça sobe verticalmente.
1	Aragem	0,3 - 1,5	Desvio da fumaça. Cataventos não são deslocados.
2	Brisa leve	1,6 - 3,3	Ventos sentidos no rosto. Folhas de árvores farfalham. Catavento se move.
3	Brisa fraca	3,4 - 5,4	Bandeiras levemente agitadas. Folhas e galhos de árvores em movimento.
4	Brisa moderada	5,5 - 7,9	Poeira e papeis soltos se elevam. Pequenos ramos são movimentados.
5	Brisa forte	8,0 - 10,7	Árvores pequenas e folhagem oscilam. Ondas com cristas em lagos.
6	Vento fresco	10,8 - 13,8	Galhos grandes agitados. Assovio nos fios. Difícil usar guarda-chuvas.
7	Vento forte	13,9 - 17,1	Árvores inteiras em movimento Difícil caminhar contra o vento.
8	Ventania	17,2 - 20,7	Galhos de árvores são quebrados. Impossível andar.
9	Ventania forte	20,8 - 24,4	Pequenos danos em edificações. Chaminés e telhas são arrancados.
10	Tempestade	24,5 - 28,4	Raro. Árvores são derrubadas. Danos consideráveis em edificações.
11	Tempestade violenta	28,5 - 32,6	Raríssimos. Grandes devastações. Derrubada de edificações, placas de sinalização etc.
12-17	Furacão/Tornado	>32,7	-

Fonte: Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura - CEPAGRI (2017).

A Figura 18 (a-d) mostra a rosa dos ventos com a direção e velocidade no período de simulação para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU). Para melhor compreensão das variações nos diferentes períodos do dia, os dados foram agrupados da seguinte maneira: (a) 00:00 h – 05:00 h (madrugada); (b) 06:00 h – 11:00 h (manhã); (c) 12:00 h – 17:00 h (tarde); (d) 18:00 h – 23:00 h (noite).

Figura 18 - Rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos no período de simulação para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU) nos diferentes períodos do dia: (a) madrugada; (b) manhã; (c) tarde; (d) noite.



Fonte: Elaborada pela autora.

No período da madrugada, manhã e noite (18 a, b e d, respectivamente) a predominância do vento foi de SE. Enquanto que no período da tarde (c), a direção dos ventos foi variável (NW e SW).

No período da tarde (Figura 18 c) foram observadas as maiores velocidades dos ventos (3,6 - 5,7 m/s - brisa fraca a moderada) e no período da noite (d) para a madrugada (a) houve uma diminuição da velocidade (0,5 a 2,1 m/s – aragem à brisa leve).

Neste período, como a direção preferência dos ventos foi de SE (efeitos da circulação de brisa marítima) a RGABC estava comportando-se como exportadora de poluentes e precursores, fazendo com que a região funcionasse como uma exportadora de poluentes e precursores.

As Figuras 19, 20, 21 e 22 mostram as variações horárias das direções e velocidades dos ventos comparadas com as variações de umidade e temperatura para cada dia da simulação (28, 29, 30/09 e 01/10/2011, respectivamente), objetivando identificar a entrada de brisa marítima.

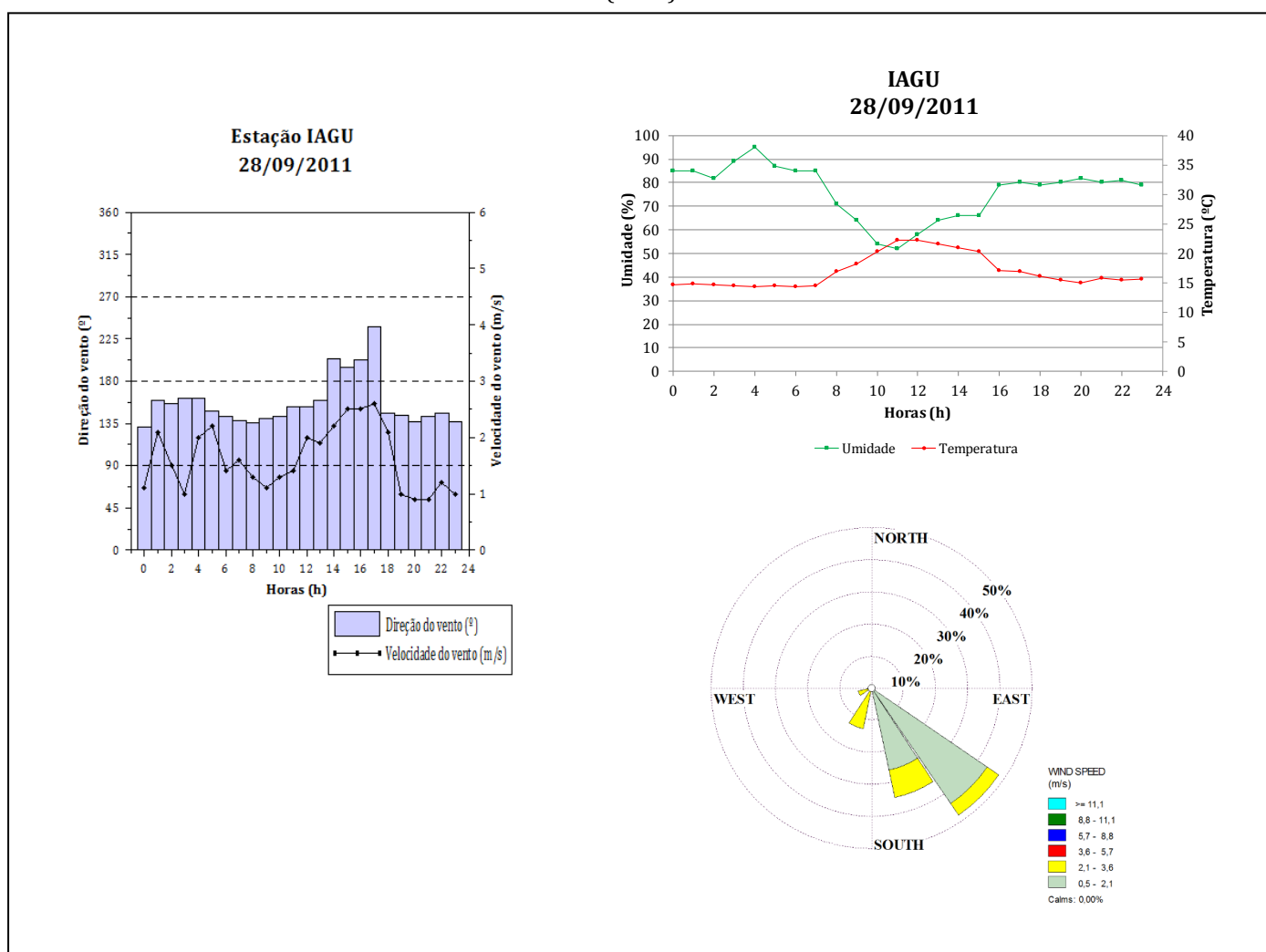
Conforme citado anteriormente (item 3.3), de acordo com Oliveira e Silva (1982), que utilizou dados de superfície da estação meteorológica do IAG/USP para caracterizar a variação diurna e sazonal dos ventos existem três padrões de entrada da brisa marítima em São Paulo: (i) brisa padrão, na qual o vento passa de NE, no período da manhã, para SE à tarde; (ii) vento NW no período da manhã passando a SE ou calmaria no período da tarde ou início da noite; (iii) intensificação do componente SE no período diurno, acompanhada de um aumento de umidade e ligeira queda ou manutenção da temperatura (em condições de ausência de nebulosidade).

No dia 28/09 (Figura 19) os ventos estavam de SE nos horários das 00:00 h às 13:00 h e voltaram a ser de SE entre às 18:00 h às 23:00 h, com diminuição da velocidade dos ventos e temperatura e aumento da umidade. No dia 29/09 (Figura 20) observou-se um comportamento similar ao dia 28/09 em que a direção dos ventos foi de SE nos horários das 00:00 h às 08:00 h, voltando a ter essa direção entre 19:00 h e 23:00 h, com diminuição da velocidade dos ventos e temperatura e aumento da umidade. Com base nos parâmetros meteorológicos destes dois dias, existe um indicativo da influência da brisa marítima, não sendo observados estes mesmos padrões para os dias 30/09 e 01/10 (Figuras 21 e 22, respectivamente).

Ao longo do dia 30/09 (Figura 21) a direção dos ventos foi bastante variada (SE, SW, NE e NW). Nos horários das 18:00 h às 23:00 h a direção dos ventos passou a ser de SE, porém, ocorreu um aumento significativo da velocidade dos ventos, com um aumento da umidade a partir das 18:00 h e diminuição da temperatura a partir das 16:00 h.

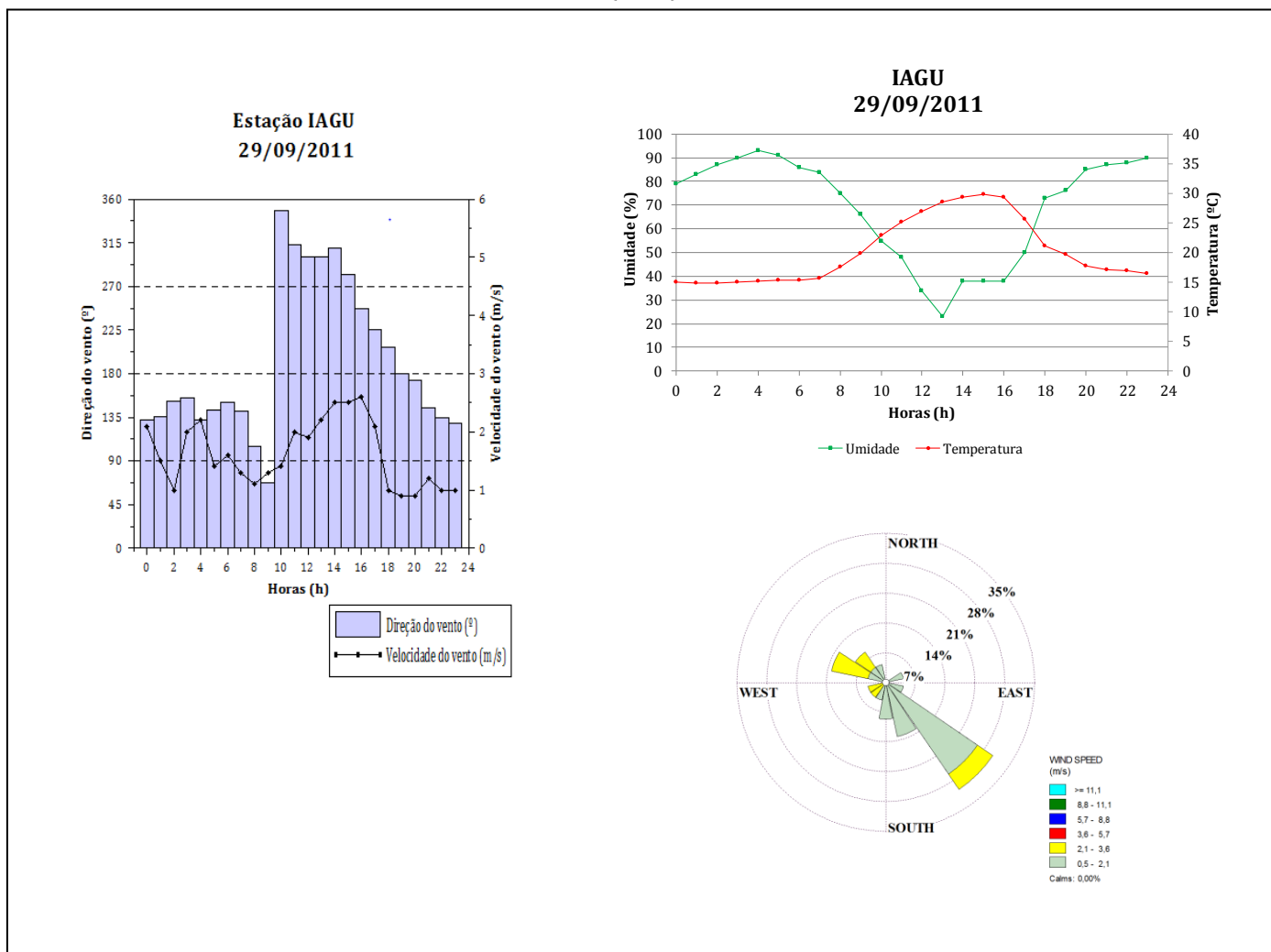
No dia 01/10 (Figura 22) nos horários das 00:00 h às 07:00 h a direção preferencial dos ventos foi de SE, das 08:00 h às 10:00 h NE, das 11:00 h às 21:00 h NW e das 22:00 h às 23:00 h SE. As velocidades dos ventos também foram bastante variadas (0,5 a 5,8 m/s) entre os horários das 00:00 h às 12:00 h, nos horários das 13:00 às 21:00 h variaram (4,6 a 1,0 m/s), entre 22:00 h e 23:00 h variaram (3,1 a 2,0 m/s). Houve um aumento da umidade a partir das 17:00 h e uma diminuição da temperatura a partir das 16:00 h.

Figura 19 - Indicativo da influência de brisa marítima através das variações horárias das direções e velocidades dos ventos, rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos, comparados com as variações de umidade e temperatura para o dia 28/09/2011 para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).



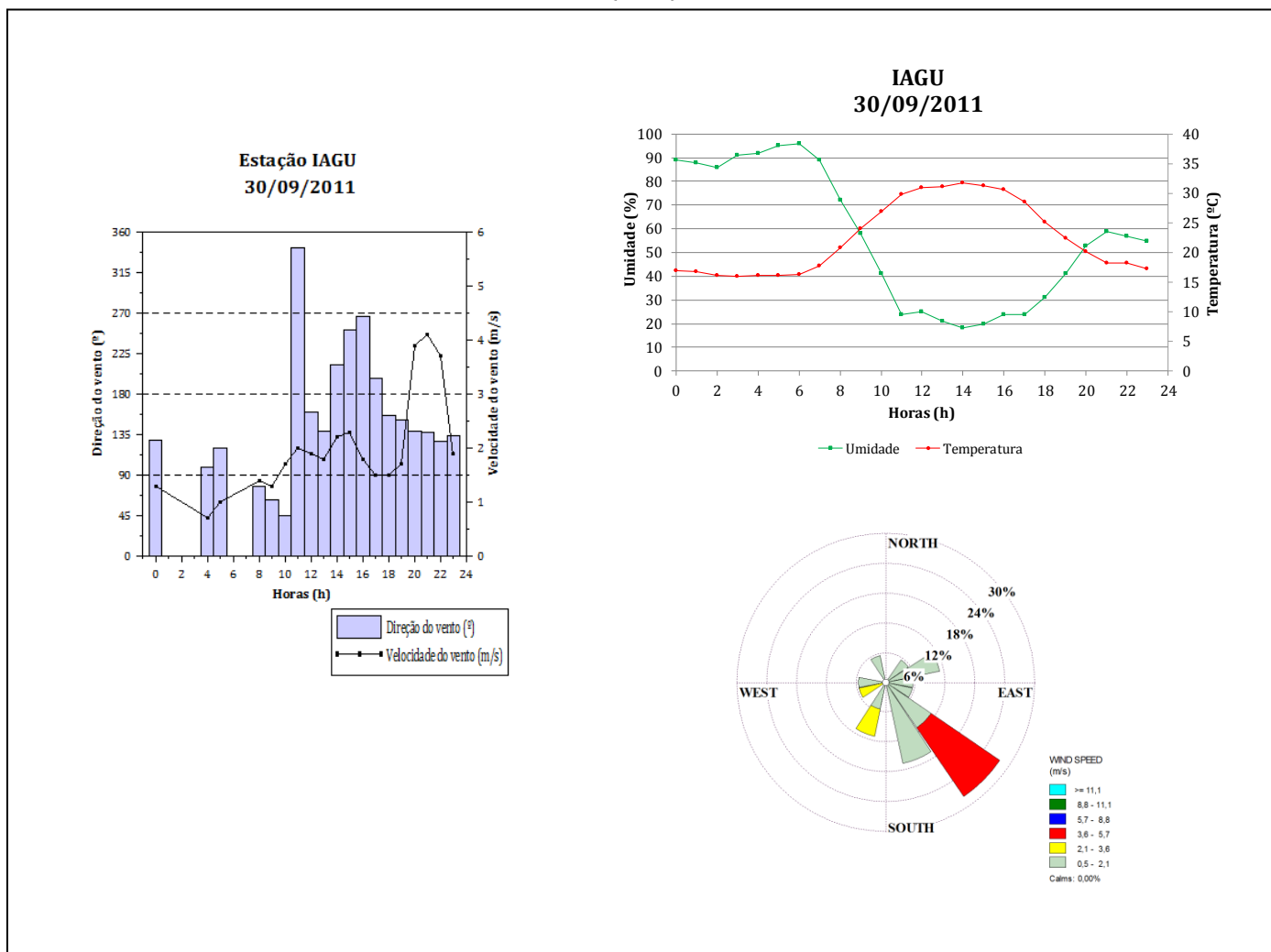
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 20 - Indicativo da influência de brisa marítima através das variações horárias das direções e velocidades dos ventos, rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos, comparados com as variações de umidade e temperatura para o dia 29/09/2011 para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).



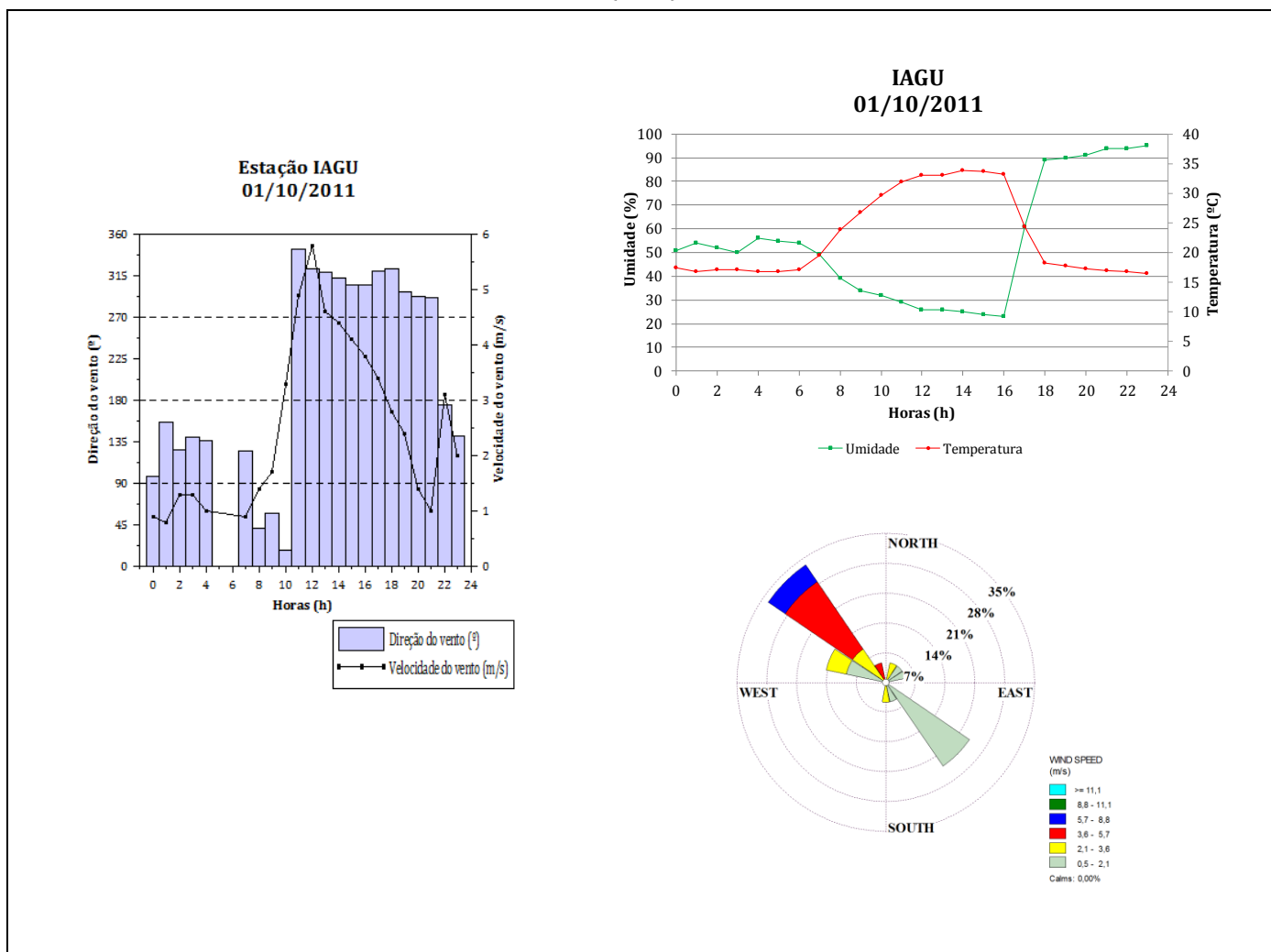
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 21- Indicativo da influência de brisa marítima através das variações horárias das direções e velocidades dos ventos, rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos, comparados com as variações de umidade e temperatura para o dia 30/09/2011 para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).



Fonte: Elaborada pela autora.

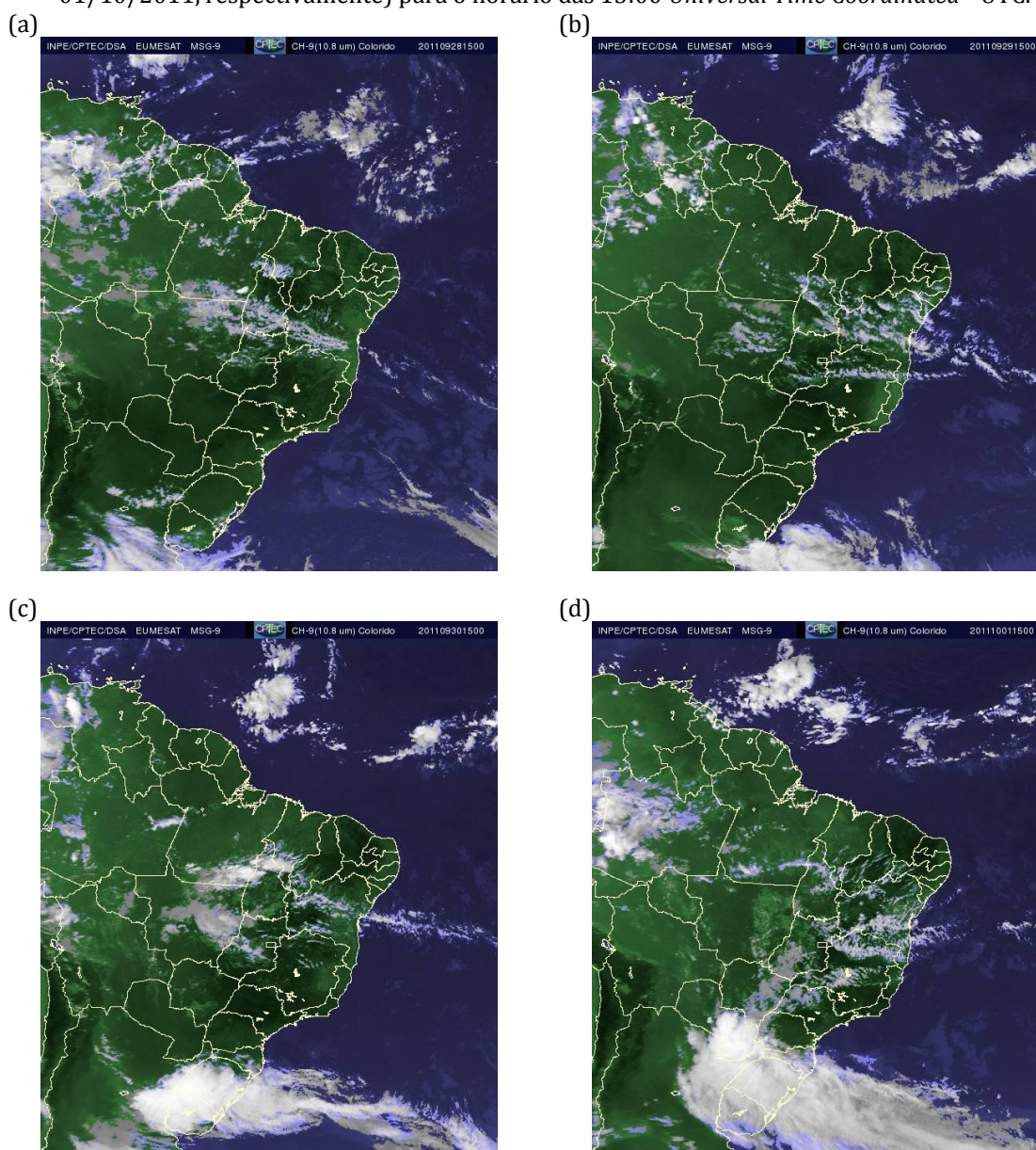
Figura 22 - Indicativo da influência de brisa marítima através das variações horárias das direções e velocidades dos ventos, rosa dos ventos com direção e velocidade dos ventos, comparados com as variações de umidade e temperatura para o dia 01/10/2011 para a Estação de Meteorologia IAG/USP (IAGU).



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 23 (a-d) mostra as imagens do satélite METEOSAT para o infravermelho no período de simulação (28, 29, 30/09 e 01/10/2011, respectivamente), onde é possível observar a ausência de cobertura de nuvens sobre a região de estudo. É importante também ressaltar que no modelo não são incluídos processos de remoção úmida, portanto não pode ser utilizado em situações de precipitação (DALLAROSA, 2005; CARBONE, 2008). A Figura 24 (a-d) mostra a ausência de precipitação (mm) na região de estudo durante o período de simulação.

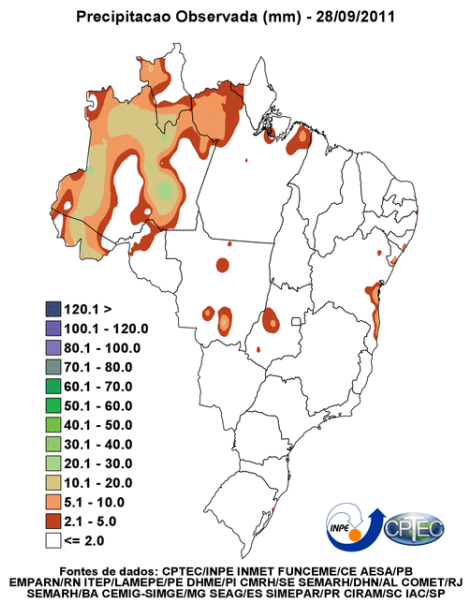
Figura 23 - Imagens do satélite METEOSAT para o infravermelho no período de simulação (28, 29, 30/09 e 01/10/2011, respectivamente) para o horário das 15:00 *Universal Time Coordinated* - UTC.



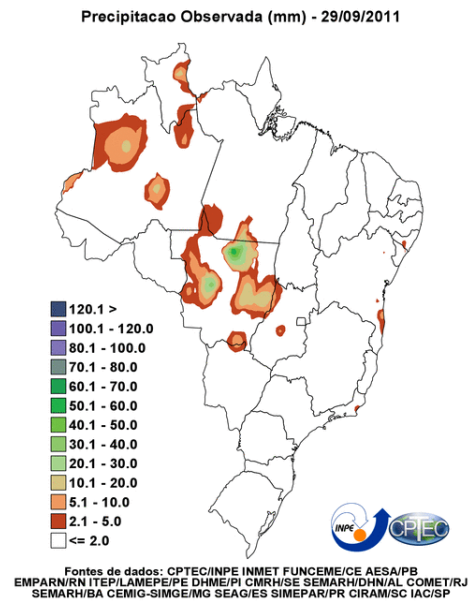
Fonte: Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos/Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - CPTEC/INPE (2015).

Figura 24 - Precipitação na região de estudo durante o período de simulação (28, 29, 30/09 e 01/10/2011, respectivamente).

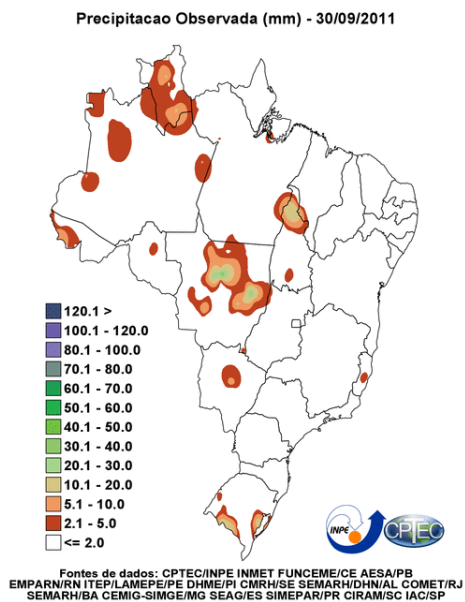
(a)



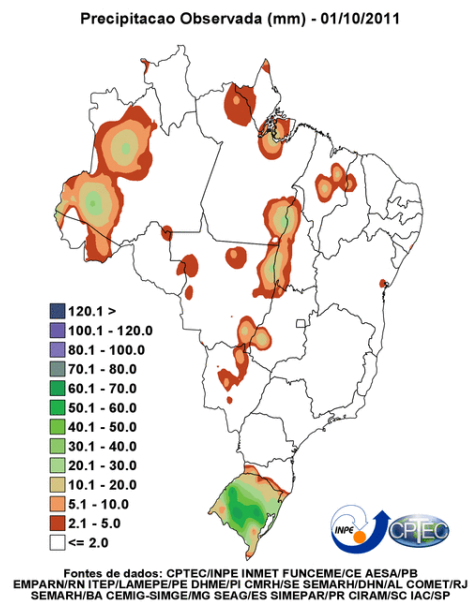
(b)



(c)



(d)



Fonte: CPTEC/INPE (2016).

5.2 Comparativos entre as concentrações horárias de O₃ medidas e simuladas

As Figuras 25 e 26 (a-d) mostram o comparativo entre as concentrações horárias de O₃ medidas (estações de monitoramento da CETESB) e simuladas (modelo fotoquímico CIT) na RGABC e RMSP, respectivamente, para o período de simulação. As simulações foram feitas para os três cenários: fontes móveis, fontes fixas e fontes móveis + fixas, identificados por (a), (b) e (c), respectivamente. Ressaltamos que os valores simulados são para o primeiro nível do modelo (36 m), ver Tabela 4.

Nos primeiros dois dias (28 e 29/09/2011) as simulações mostraram concentrações horárias de O₃ menores do que o medido em ambas as regiões e cenários e nos últimos dois últimos dias apresentaram uma boa concordância entre as concentrações simuladas e medidas. As diferenças entre o medido e o simulado nos primeiros dias podem ser devido a estabilização do modelo e também ao fato que a CLP foi obtida através de modelagem (Figura 11).

Figura 25 - Comparativo entre as concentrações horárias de O_3 medidas e simuladas na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).

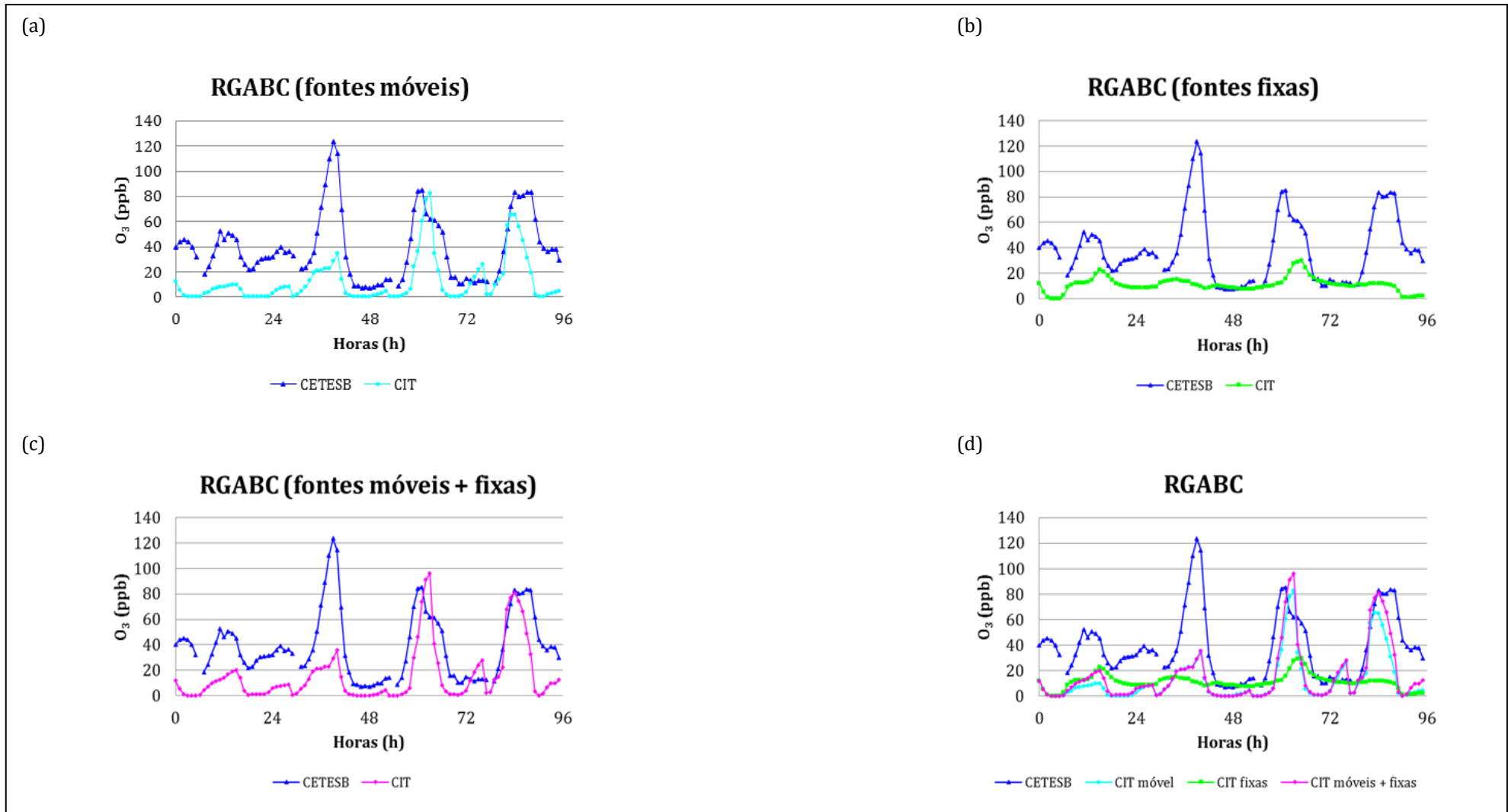
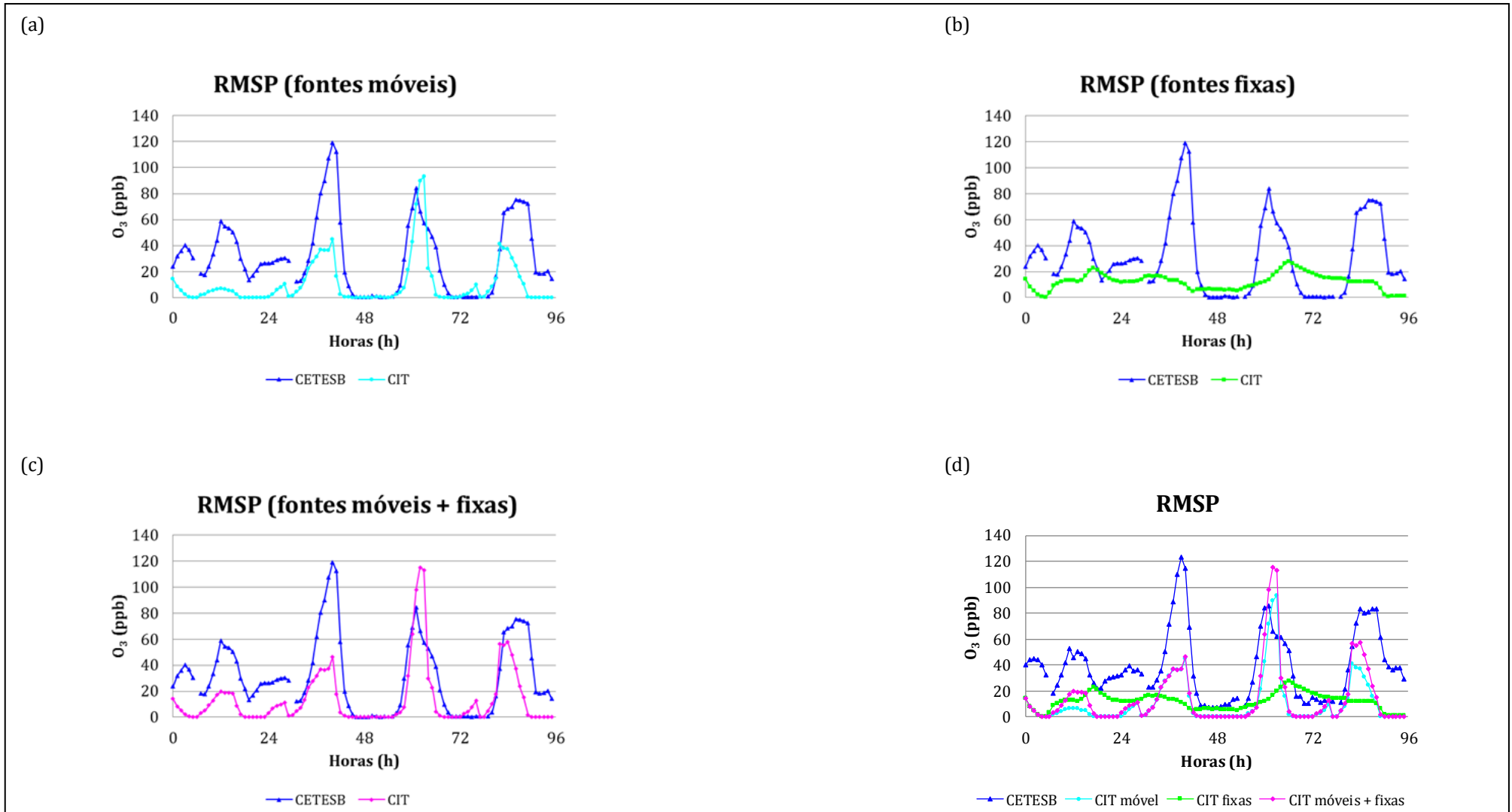


Figura 26 - Comparativo entre as concentrações horárias de O_3 medidas e simuladas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



Fonte: Elaborada pela autora.

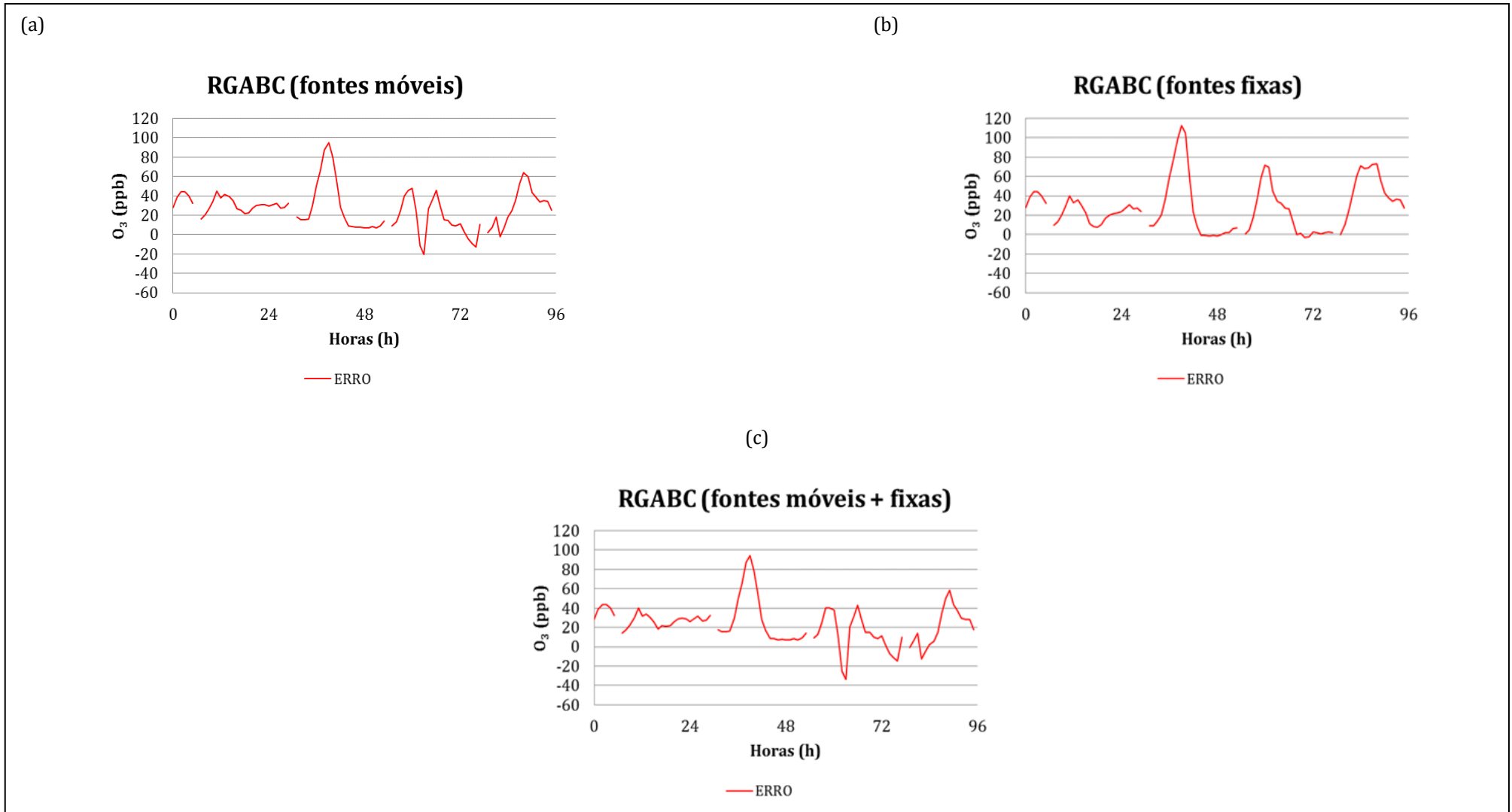
As Figuras 27 e 28 mostram o erro absoluto, calculado através da diferença entre os dados medidos pelas estações de monitoramento da CETESB e dos dados simulados pelo modelo CIT para a RGABC e RMSP, respectivamente, para os cenários 1 (fontes móveis), 2 (fontes fixas) e 3 (fontes móveis + fixas), representados por (a), (b) e (c).

Na RGABC, nos cenários 1 e 3 (Figura 27 a e c) foram observados erros negativos nos últimos dois dias (30/09 e 01/10), demonstrando que o modelo superestimou as concentrações de O_3 neste período. Por outro lado, no cenário 2 (Figura 27 b), não foram observados erros negativos, demonstrando assim, que o modelo subestimou as concentrações de O_3 neste período.

Na RMSP (Figura 28), o mesmo comportamento da RGABC pôde ser observado, porém com valores de erros ligeiramente maiores, em ambos os erros.

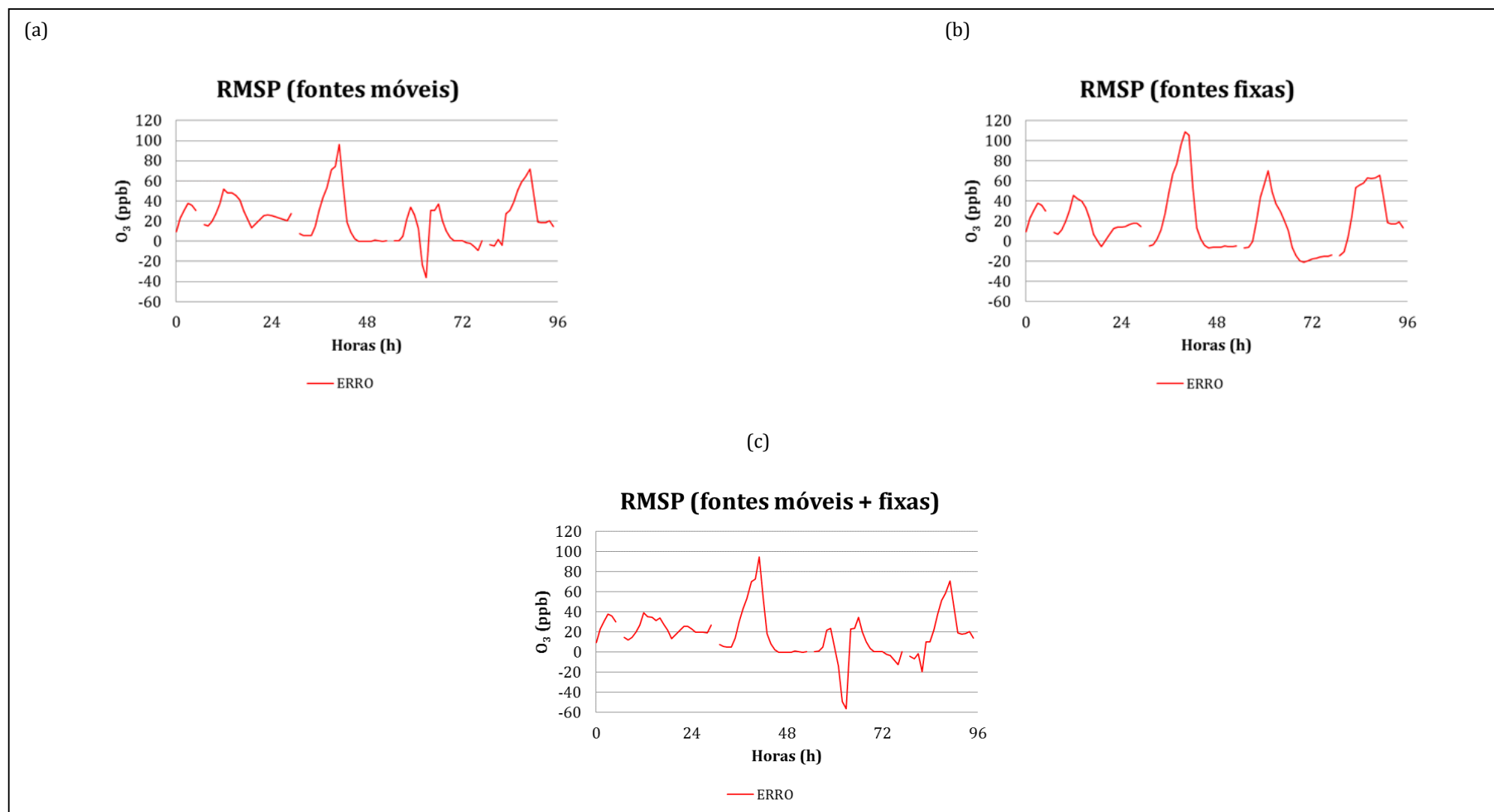
As possíveis fontes de erros podem ser explicadas pelo fato da CLP ter sido simulada através de outro modelo (WRF), gerando assim, incertezas; também pelo fato da variação muito grande da umidade relativa (15 - 98%), sendo as máximas temperaturas e mínimas umidades para os dois últimos dias (30/09 e 01/10). Relembrando que níveis mais altos de umidade relativa estão associados com maior ocorrência de nuvens e instabilidade atmosférica, o que resulta em processos fotoquímicos mais lentos e maior dispersão de poluentes (CAMALIER, et al., 2007), dificultando a formação do O_3 .

Figura 27 - Erro absoluto horário das concentrações de O_3 na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 28 - Erro absoluto horário das concentrações de O_3 na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



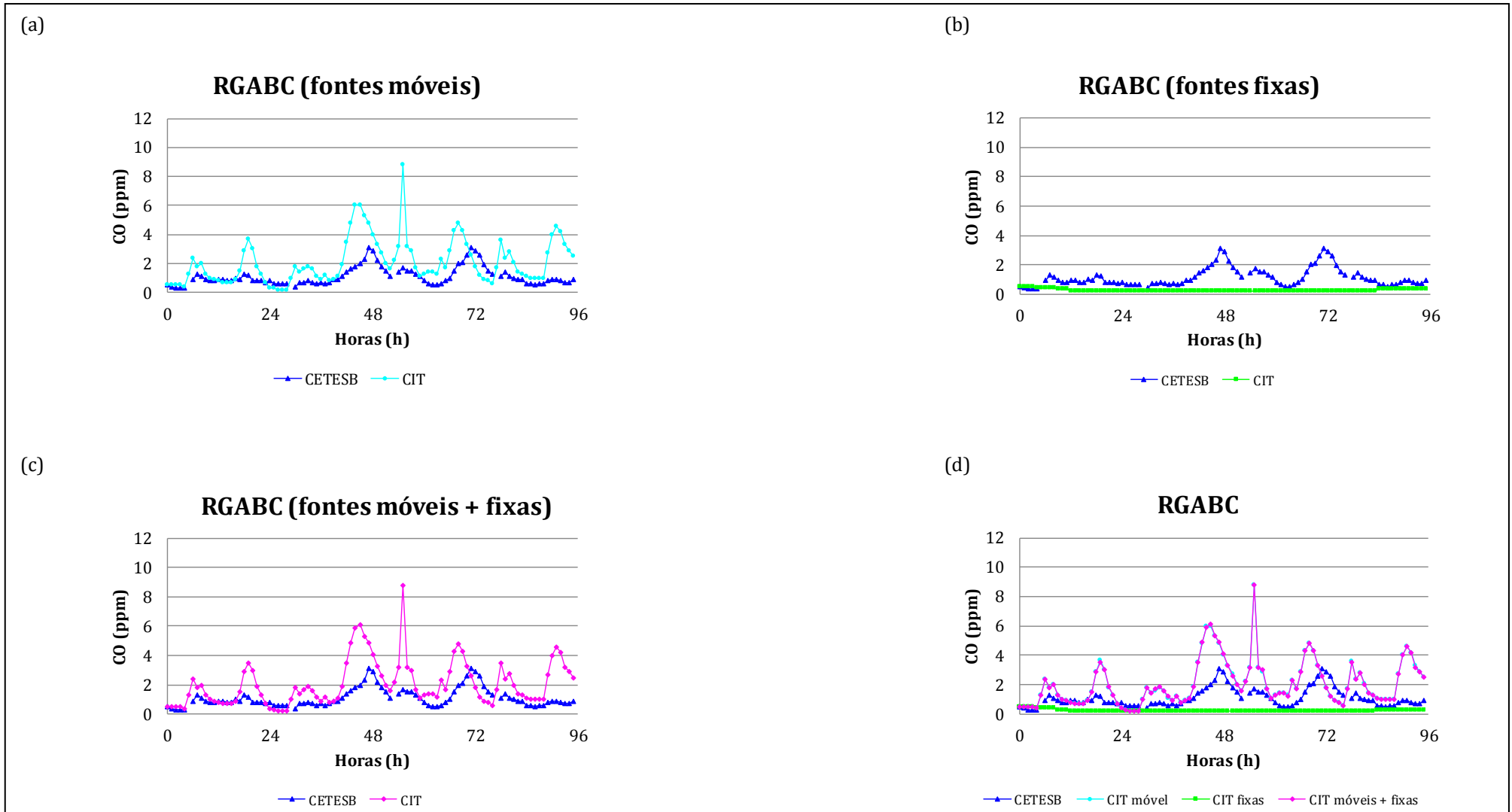
Fonte: Elaborada pela autora.

5.3 Comparativos entre as concentrações horárias de CO medidas e simuladas

As Figuras 29 e 30 (a-d) mostram o comparativo entre as concentrações horárias de CO medidas (estações de monitoramento da CETESB) e simuladas (modelo fotoquímico CIT) na RGABC e RMSP, respectivamente, para o período de simulação, para o primeiro nível do modelo (36 m). Os três cenários são representados por (a), (b) e (c): fontes móveis, fontes fixas e fontes móveis + fixas, respectivamente.

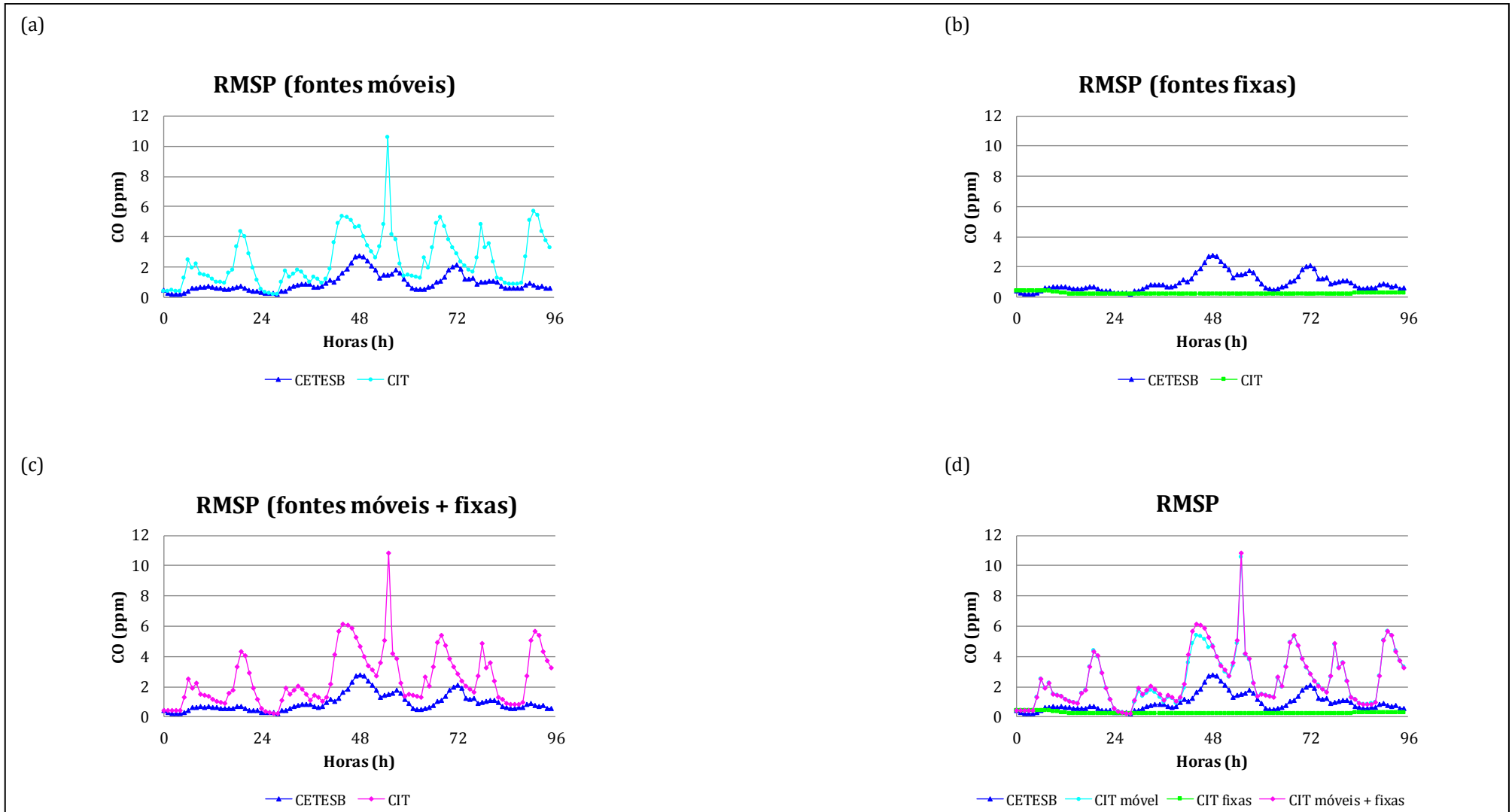
Em todo o período de simulação, os cenários (a) e (c), apresentaram concentrações de CO simuladas maiores que as concentrações medidas. Enquanto que no cenário (b), as concentrações de CO simuladas, estiveram bem abaixo dos valores de concentrações medidas pela CETESB.

Figura 29 - Comparativo entre as concentrações horárias de CO medidas e simuladas na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 30 - Comparativo entre as concentrações horárias de CO medidas e simuladas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



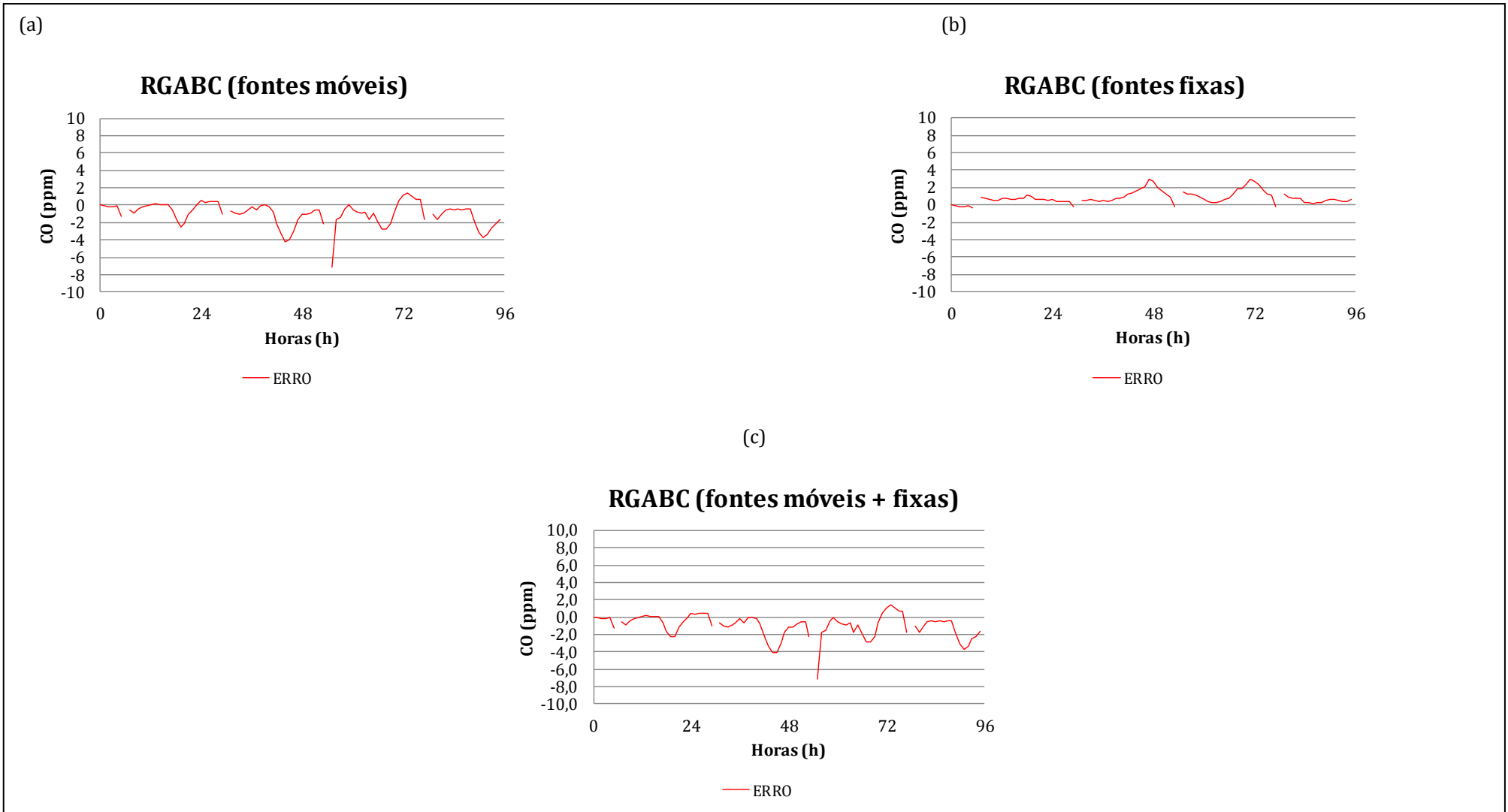
Fonte: Elaborada pela autora.

Nas Figuras 31 e 32 são mostrados o erro absoluto para a RGABC e RMSP, respectivamente, através da diferença entre as concentrações medidas pelas estações de monitoramento da CETESB e concentrações simuladas através do modelo CIT para os cenários 1 (fontes móveis), 2 (fontes fixas) e 3 (fontes móveis + fixas), representados por (a), (b) e (c).

A Figura 31 mostra os erros na RGABC, onde nos cenários 1 e 3 (Figura 31 a e c) é possível observar erros negativos em todo o período de simulação, mostrando que o modelo superestimou as concentrações de CO. No cenário 2 (Figura 31 b) existem poucos erros negativos, portanto o modelo subestimou as concentrações de CO neste cenário durante a maioria do período de simulação.

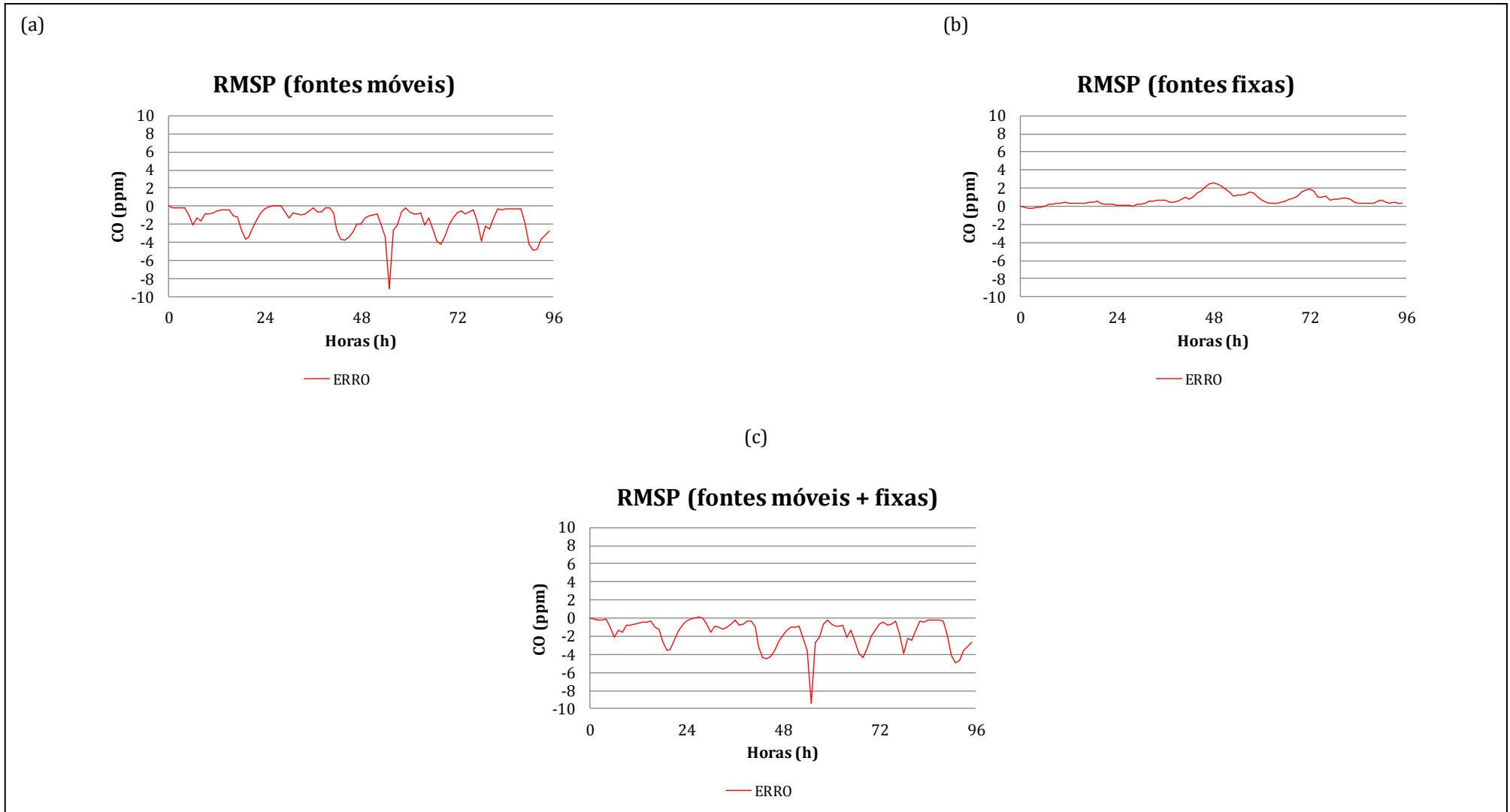
O mesmo comportamento foi observado na RMSP (Figura 32), apresentando erros negativos ligeiramente maiores nos cenários 1 e 3 (Figura 32 a e c) e erros em sua maioria positivos no cenário 2 (Figura 32 b), porém em menor quantidade quando comparada à RGABC (Figura 31 b).

Figura 31 - Erro absoluto horário das concentrações de CO na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 32 - Erro absoluto horário das concentrações de CO na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



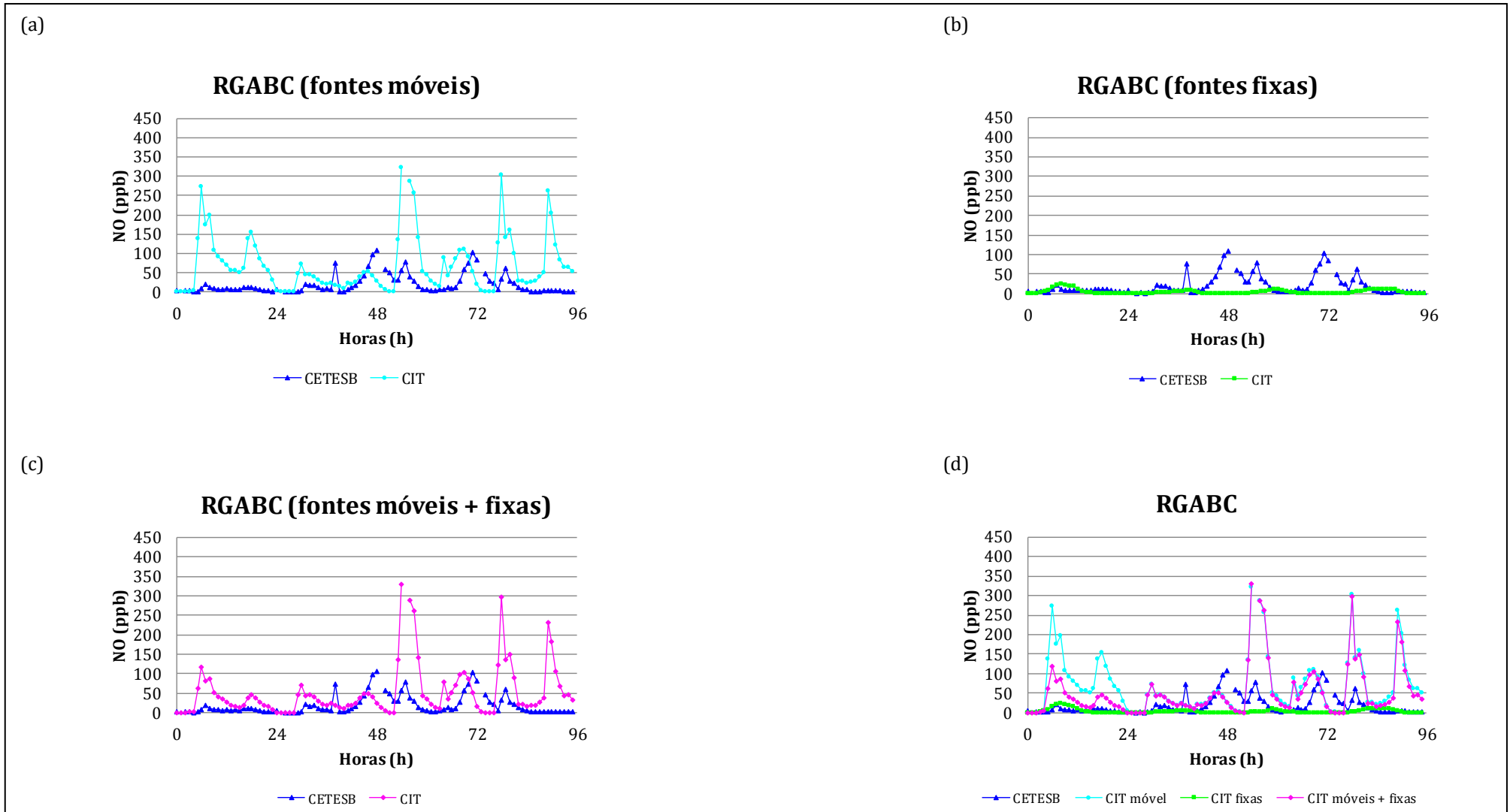
Fonte: Elaborada pela autora.

5.4 Comparativos entre as concentrações horárias de NO medidas e simuladas

O comparativo entre as concentrações horárias de NO medidas (estações de monitoramento da CETESB) e simuladas (modelo fotoquímico CIT) na RGABC e RMSP para o período de simulação são mostrados nas Figuras 33 e 34 (a-d). As identificações (a), (b) e (c) representam os cenários: fontes móveis, fontes fixas e fontes móveis + fixas, respectivamente. Os valores simulados foram para o primeiro nível do modelo (36 m, Tabela 4).

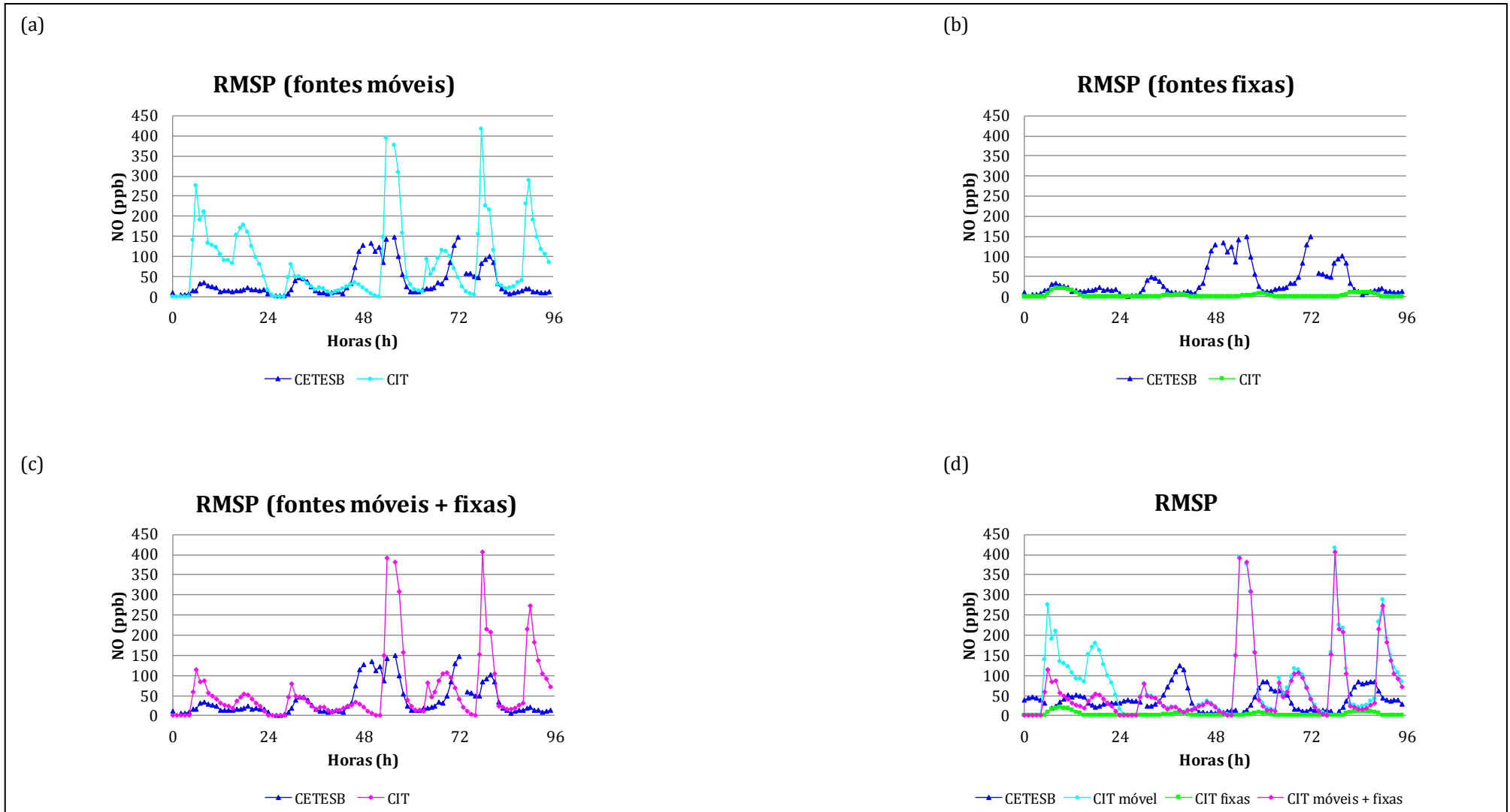
Em grande parte do período de simulação, nos cenários representados por (a) e (c), as concentrações simuladas ultrapassaram o valor das concentrações medidas. Já no cenário de fontes fixas (b), as concentrações de NO mantiveram-se abaixo das concentrações medidas pelas estações de monitoramento da CETESB.

Figura 33 - Comparativo entre as concentrações horárias de NO medidas e simuladas na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 34 - Comparativo entre as concentrações horárias de NO medidas e simuladas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



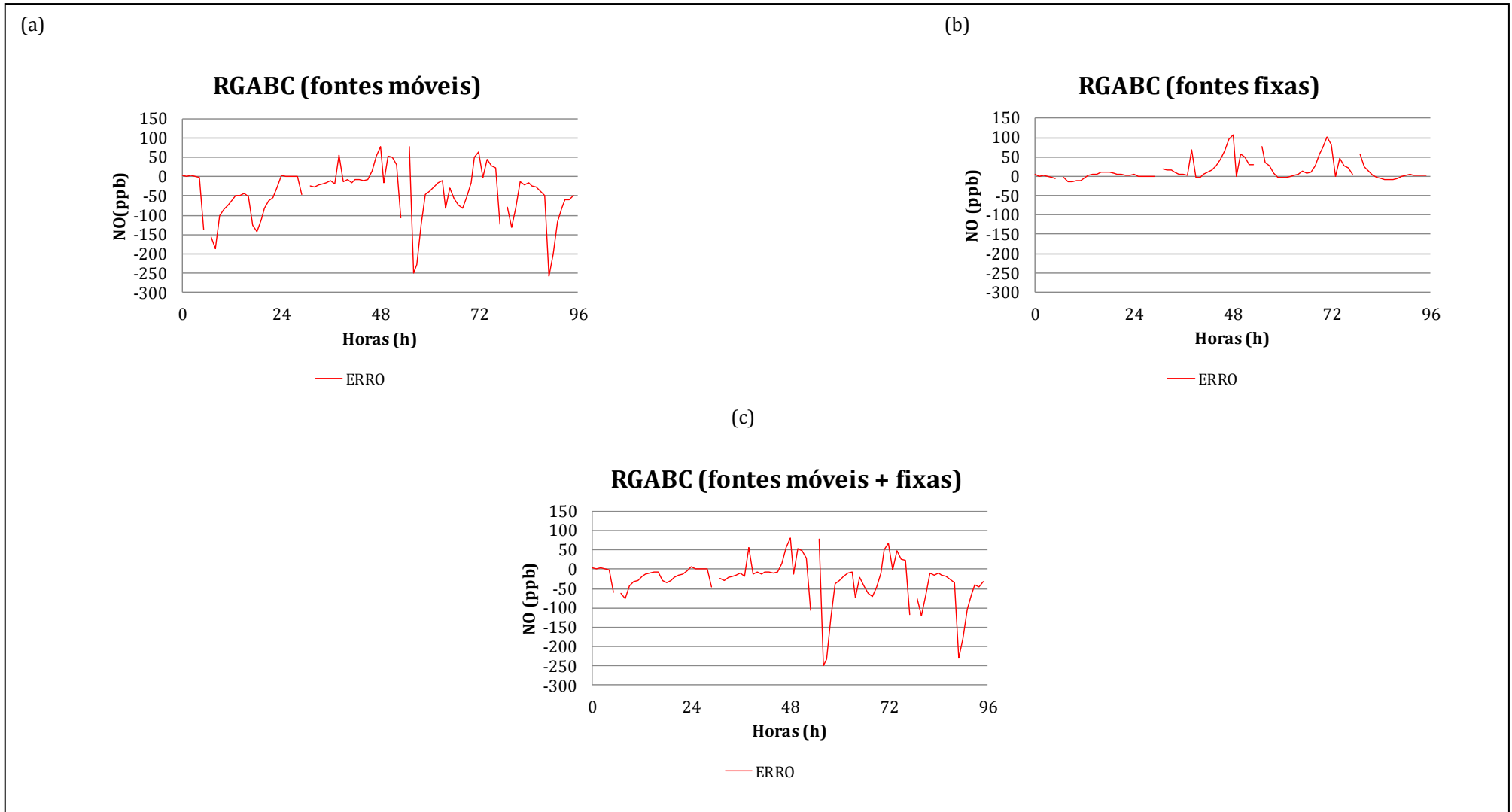
Fonte: Elaborada pela autora.

A diferença entre as concentrações de NO medidas pelas estações de monitoramento da CETESB e as concentrações de NO simuladas pelo modelo CIT para os três cenários: fontes móveis, fontes fixas e fontes móveis + fixas, representados respectivamente por (a), (b) e (c) para a RGABC e RMSP são mostrados nas Figuras 35 e 36, através do erro absoluto.

Na RGABC (Figura 35 a e c) foram observados erros negativos em todo o período de simulação, com maior valor nos dois últimos dias (30/09 e 01/10), demonstrando que o modelo superestimou as concentrações de NO neste período. No cenário 2 (Figura 35 b) foram observados a maioria de erros positivos, portanto o modelo neste cenário subestimou as concentrações de NO.

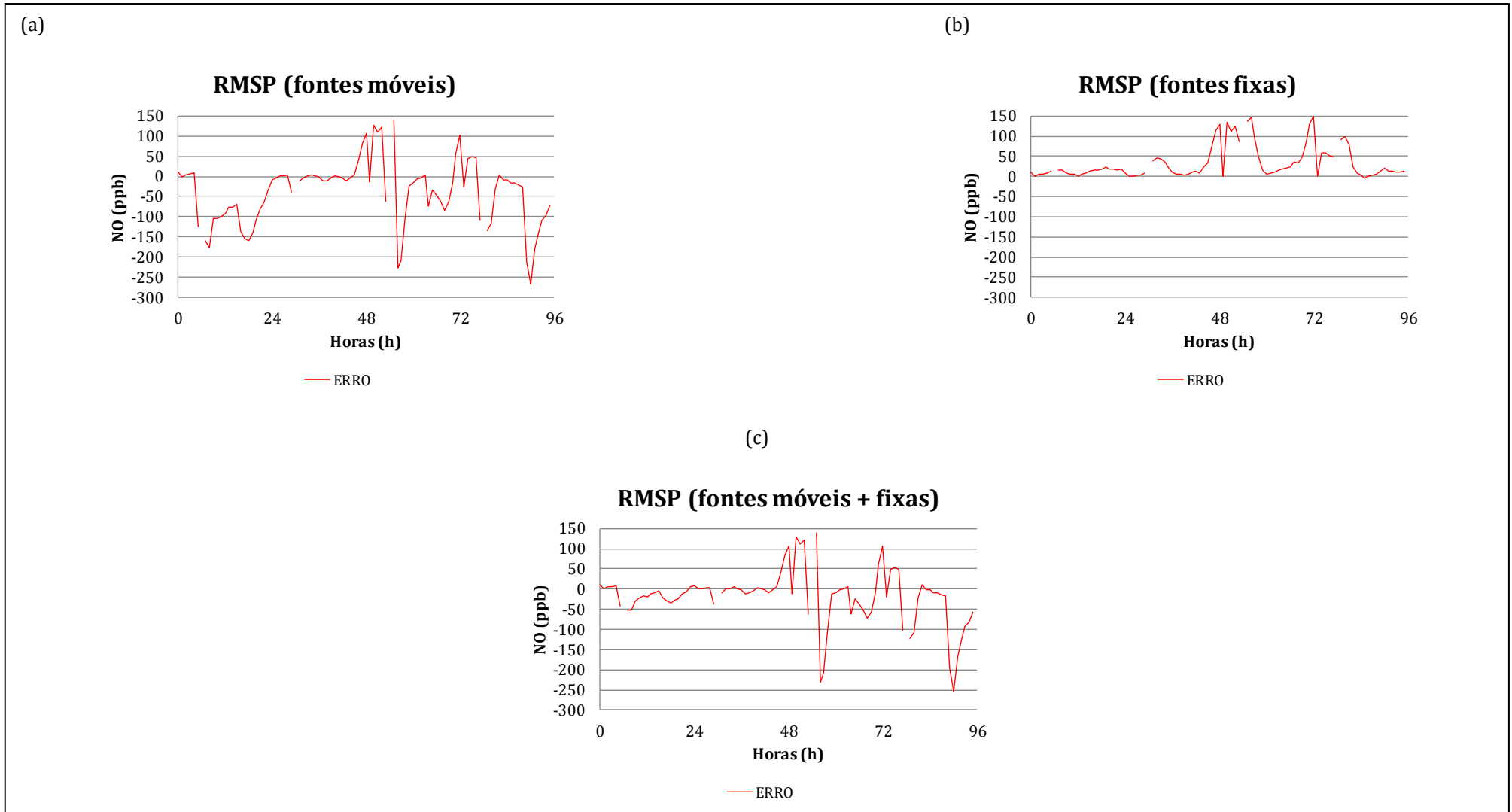
A Figura 36 mostra o erro absoluto para a RMSP, onde o mesmo comportamento da RGABC foi observado.

Figura 35 - Erro absoluto horário das concentrações de NO na Região do Grande ABC (RGABC) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 36 - Erro absoluto horário das concentrações de NO na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) para os 3 cenários para o período de simulação (28/09 a 01/10/2011).



Fonte: Elaborada pela autora.

5.5 Simulações com o CIT

Para melhor compreensão das variações nos diferentes períodos do dia, os dados foram agrupados da seguinte maneira: madrugada (00:00 – 05:00 *Local Time*, LT); manhã (06:00 – 11:00 LT); tarde (12:00 – 17:00 LT) e noite (18:00 – 23:00 LT) e para a análise de cada período foram escolhidos dois horários significativos que caracterizassem o período.

Conforme citado anteriormente, as simulações foram feitas para os três cenários: fontes móveis, fontes fixas e fontes móveis + fixas, identificados por 1, 2 e 3, respectivamente. As simulações são referentes aos níveis 1 e 2 do modelo, que correspondem, respectivamente, a 36 e 411 m.

Para identificação das cidades da RGABC, foi utilizada uma legenda numérica onde: Santo André (1), São Bernardo do Campo (2), São Caetano do Sul (3), Diadema (4), Mauá (5), Ribeirão Pires (6) e Rio Grande da Serra (7).

5.5.1 Período da madrugada

5.5.1.1 Simulação do dia 28/09/2011

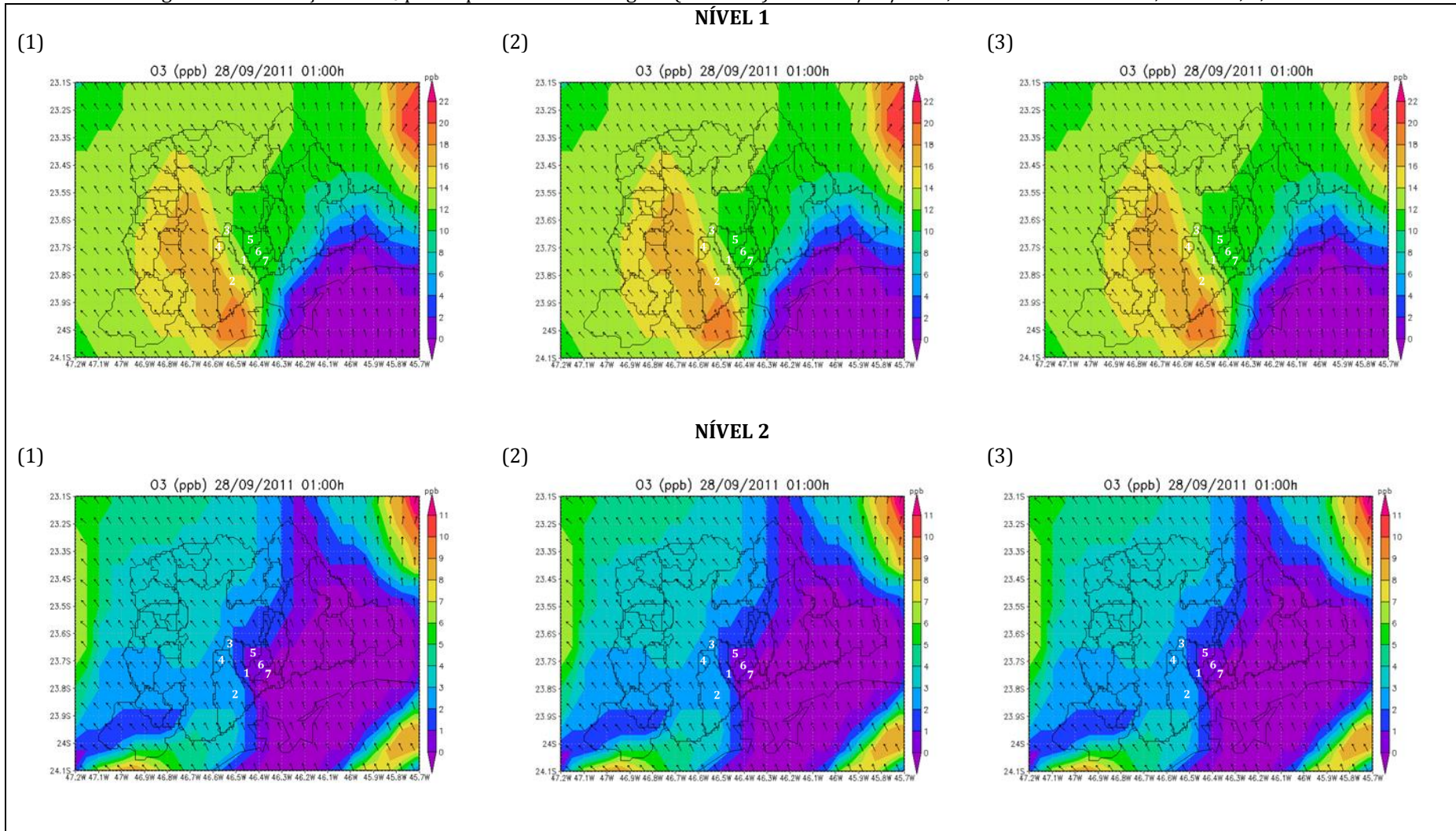
Para representar o período da madrugada foram escolhidos os horários das 01:00 h e 05:00 h para análise.

Para 01:00 LT (Figura 37) é possível observar que a pluma remanescente de O₃ foi transportada para as sub-regiões oeste e sudoeste da RMSP, com concentrações entre 14 a 18 ppb no nível 1 (Figura 37: 1, 2 e 3) e no nível 2 (Figura 3: 1, 2 e 3) estiveram entre 2 a 6 ppb.

No decorrer da madrugada, ocorreu uma diluição desta pluma, como por exemplo, para 05:00 LT (Figura 38), diminuindo as concentrações para cerca de 6 a 8 ppb no nível 1 (Figura 38: 1, 2 e 3) e mantendo as mesmas concentrações observadas no horário da 01:00 h no nível 2 (Figura 37: 1, 2 e 3).

Neste período não são observadas diferentes concentrações de O₃ entre os três cenários, possivelmente em função da não existência de radiação solar neste período e não atividade fotoquímica.

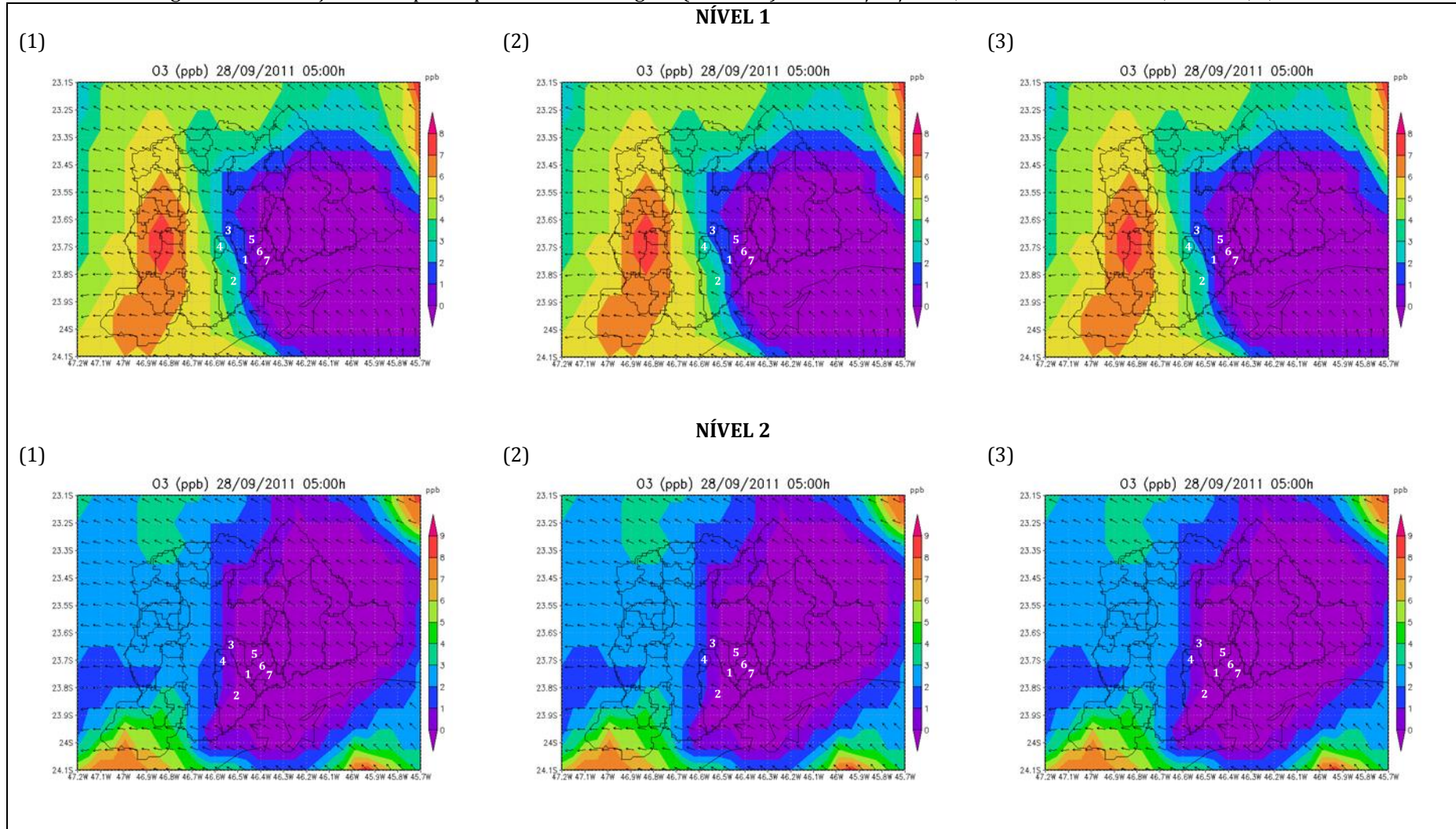
Figura 37 - Simulações de O₃ para o período da madrugada (01:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 38 - Simulações de O₃ para o período da madrugada (05:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

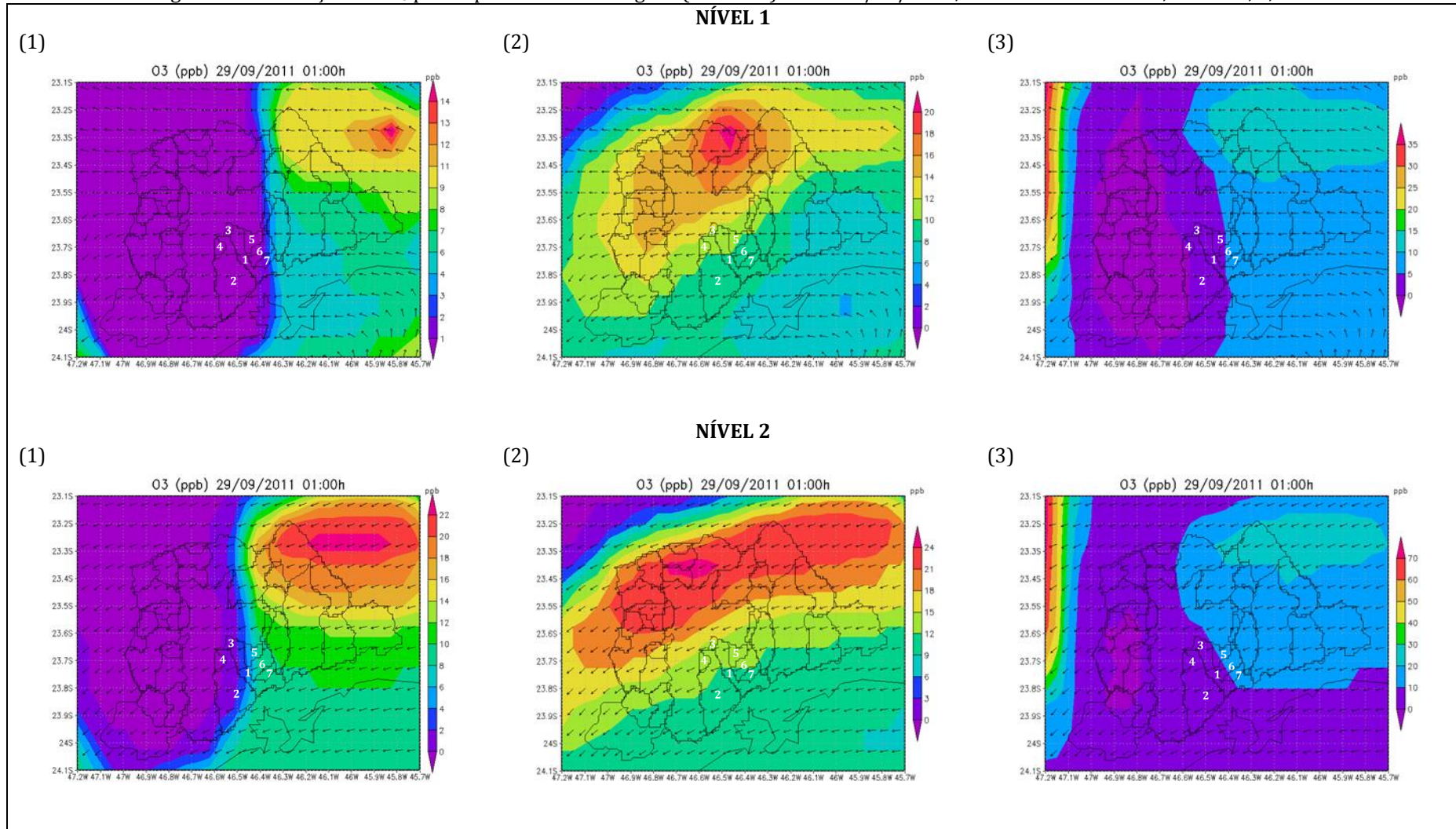
5.5.1.2 Simulação do dia 29/09/2011

No período da noite do dia 28/09/2011 houve um acúmulo de O_3 na sub-região leste da RMSP (cerca de 20 a 25 ppb), no decorrer da madrugada do dia 29/09/2011 (Figuras 39 e 40) esta pluma foi redistribuída para as sub-regiões norte e oeste.

Neste período houve diferenças nas direções do vento entre os níveis 1 e 2 do modelo (Figuras 39 e 40).

Para o cenário 2 a pluma estava localizada na sub-região norte e foi dispersada também para as sub-regiões norte e oeste. As direções dos ventos variaram de E, no horário da 01:00 LT (Figura 39: 2) para NE, no horário das 05:00 LT.

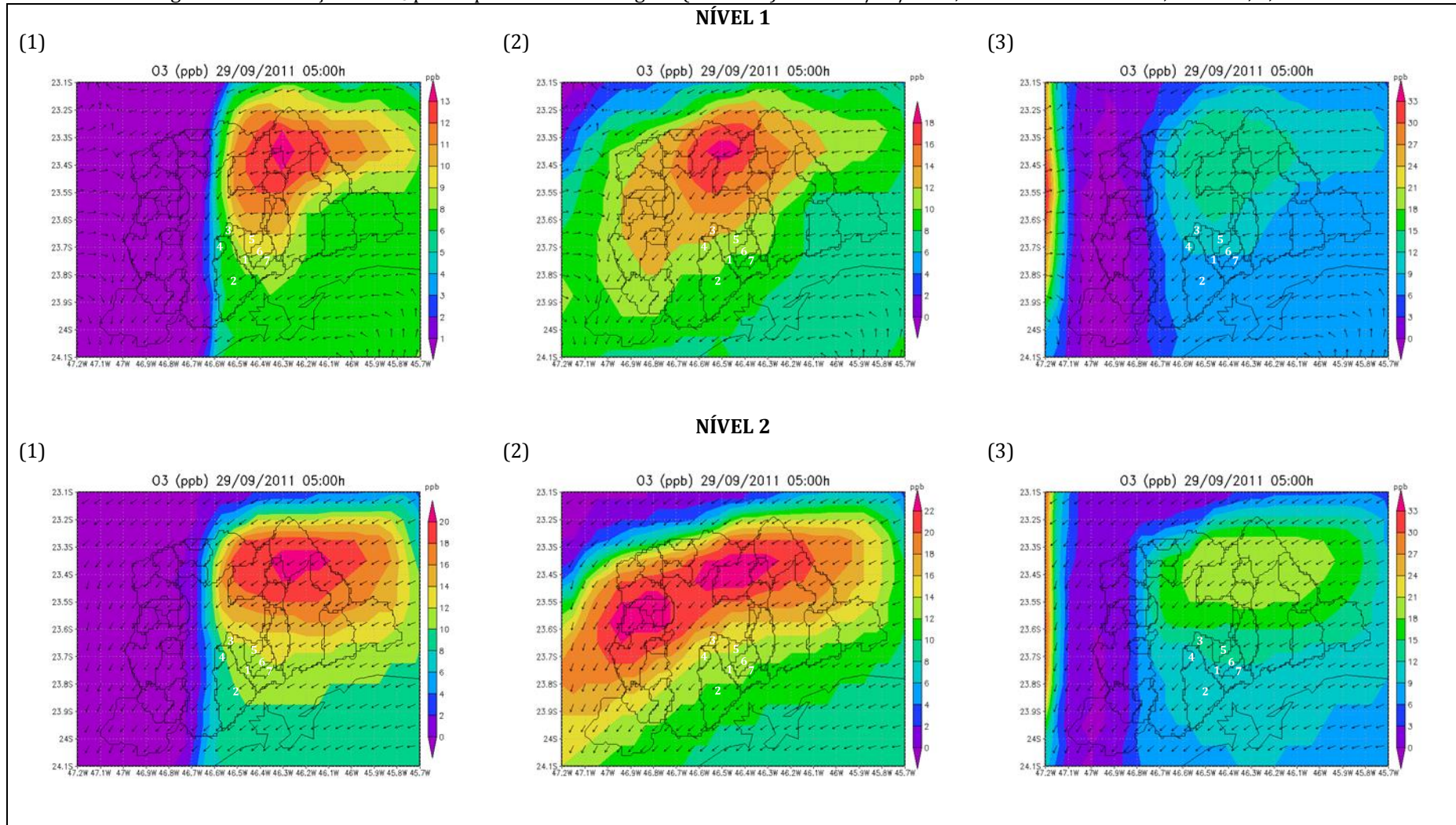
Figura 39 - Simulações de O₃ para o período da madrugada (01:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 40 - Simulações de O₃ para o período da madrugada (05:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



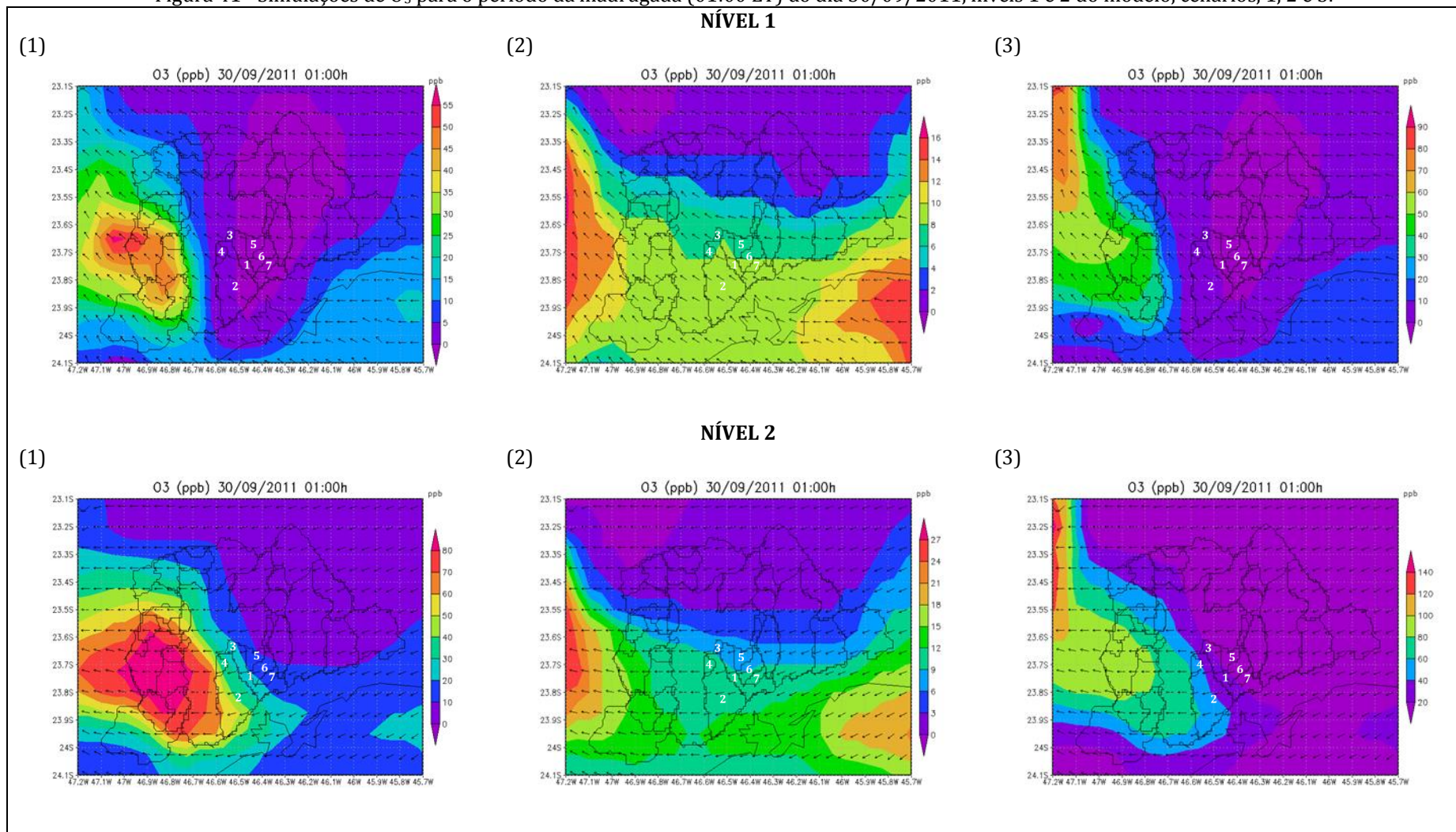
(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.1.3 Simulação do dia 30/09/2011

Neste período as direções dos ventos, no nível 1 do modelo variaram entre S e SE, fazendo com que a pluma de O₃ fosse deslocada para as sub-regiões oeste e sudoeste da RMSP (Figuras 41 e 42). No nível 2 do modelo (Figuras 41 e 42) a direção preferencial dos ventos foi E e a pluma continuou na mesma direção que a do nível 1.

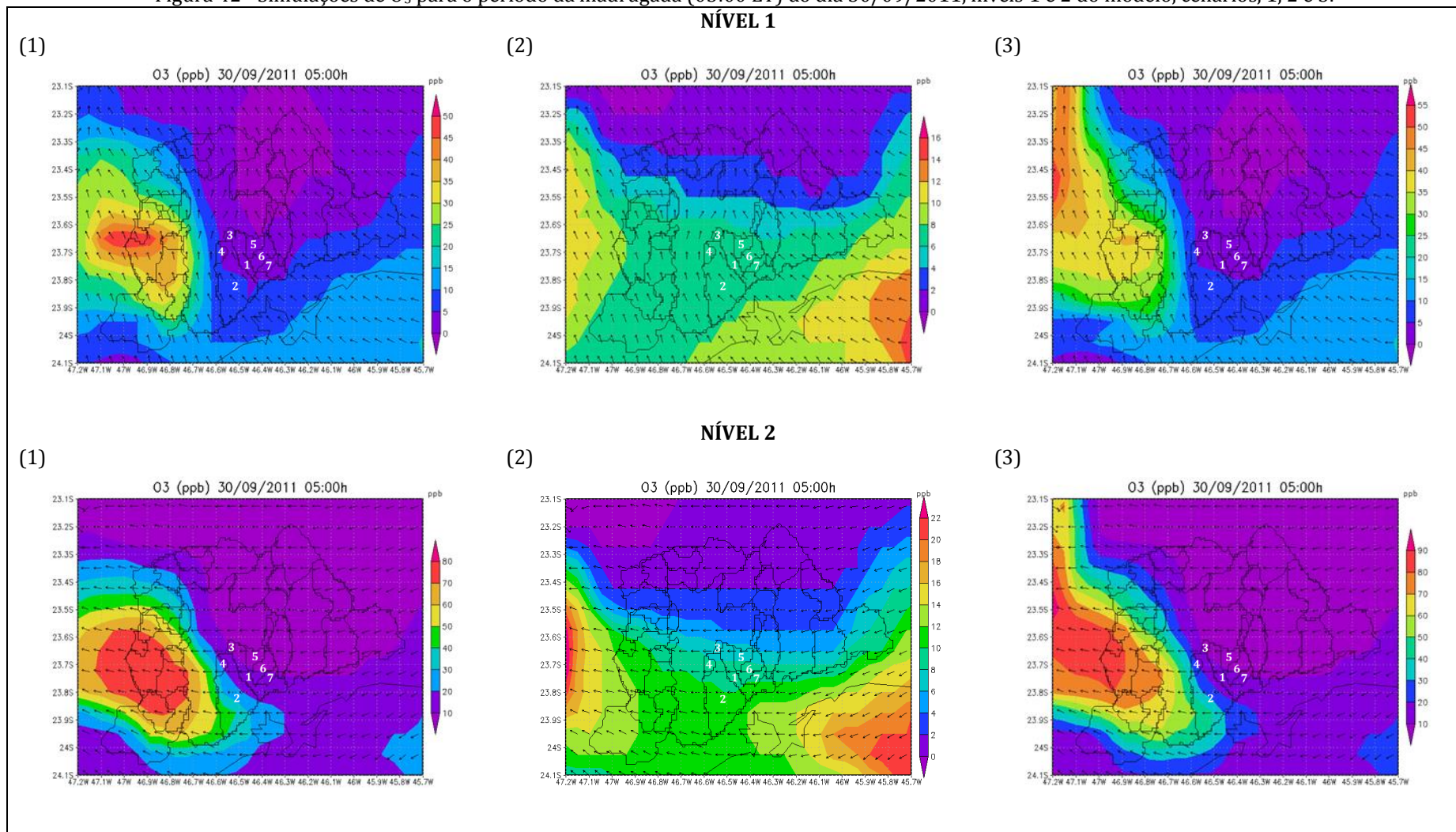
Figura 41 - Simulações de O₃ para o período da madrugada (01:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 42 - Simulações de O₃ para o período da madrugada (05:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

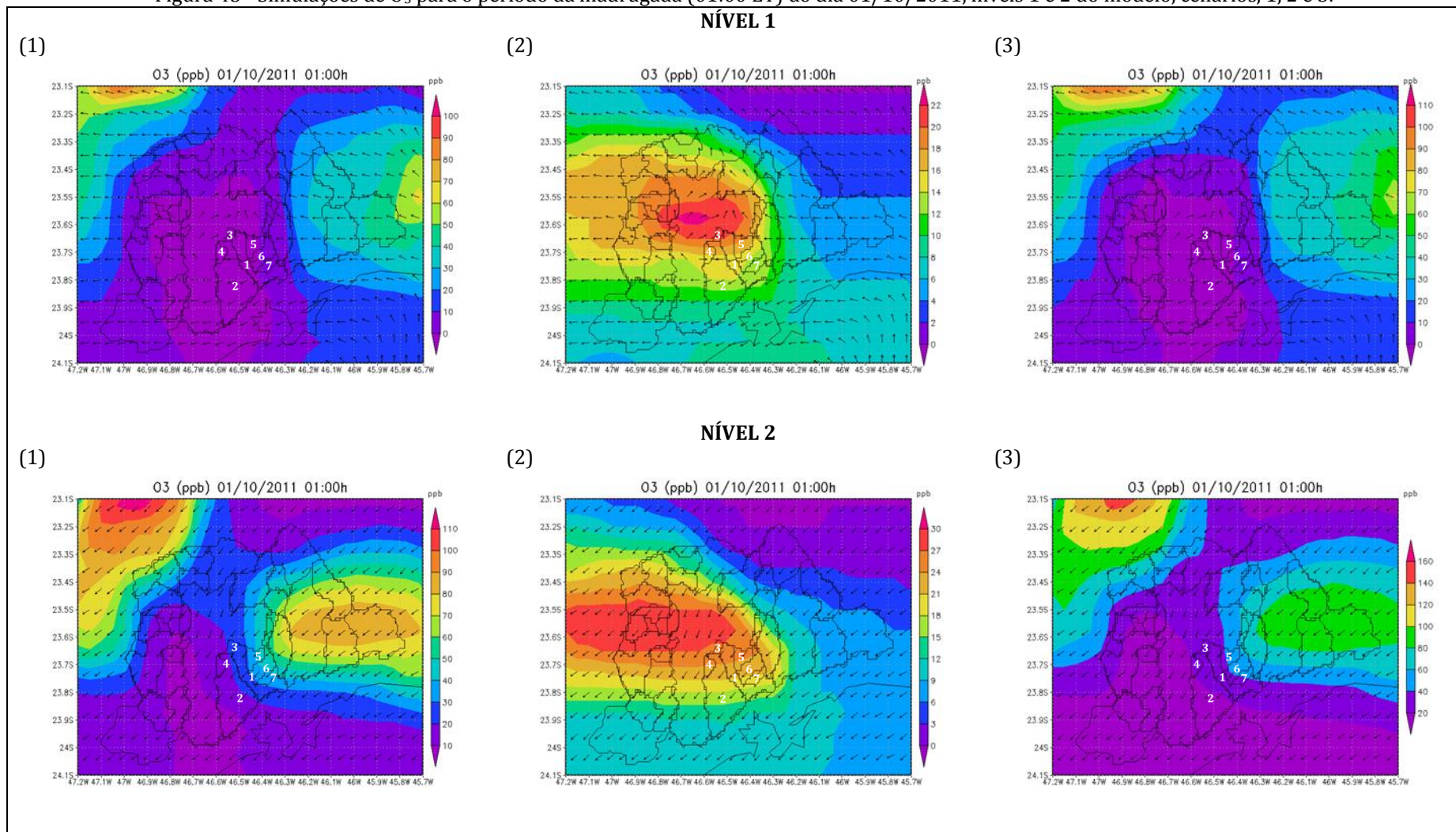
Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.1.4 Simulação do dia 01/10/2011

Entre às 00:00 e 05:00 LT, as direções são bastante variadas: à leste da RMSP os ventos variaram de SE, E e sob a RMSP os ventos tiveram direções variadas (SE e SW), fazendo com que houvessem duas plumas distintas: uma pluma a noroeste e outra a leste da RMSP (Figura 43 e 44: 1 e 3, nível 1). Para o nível 2 do modelo embora estas duas plumas também tivessem sido observadas, a direção dos ventos na área de estudo estava de N e NE (Figura 43 e 44: 1 e 3).

Para o cenário das fontes fixas, nos níveis 1 e 2, a pluma estava localizada na região central de São Paulo, deslocando-se para a sub-região oeste da RMSP (Figuras 43 e 44: 2).

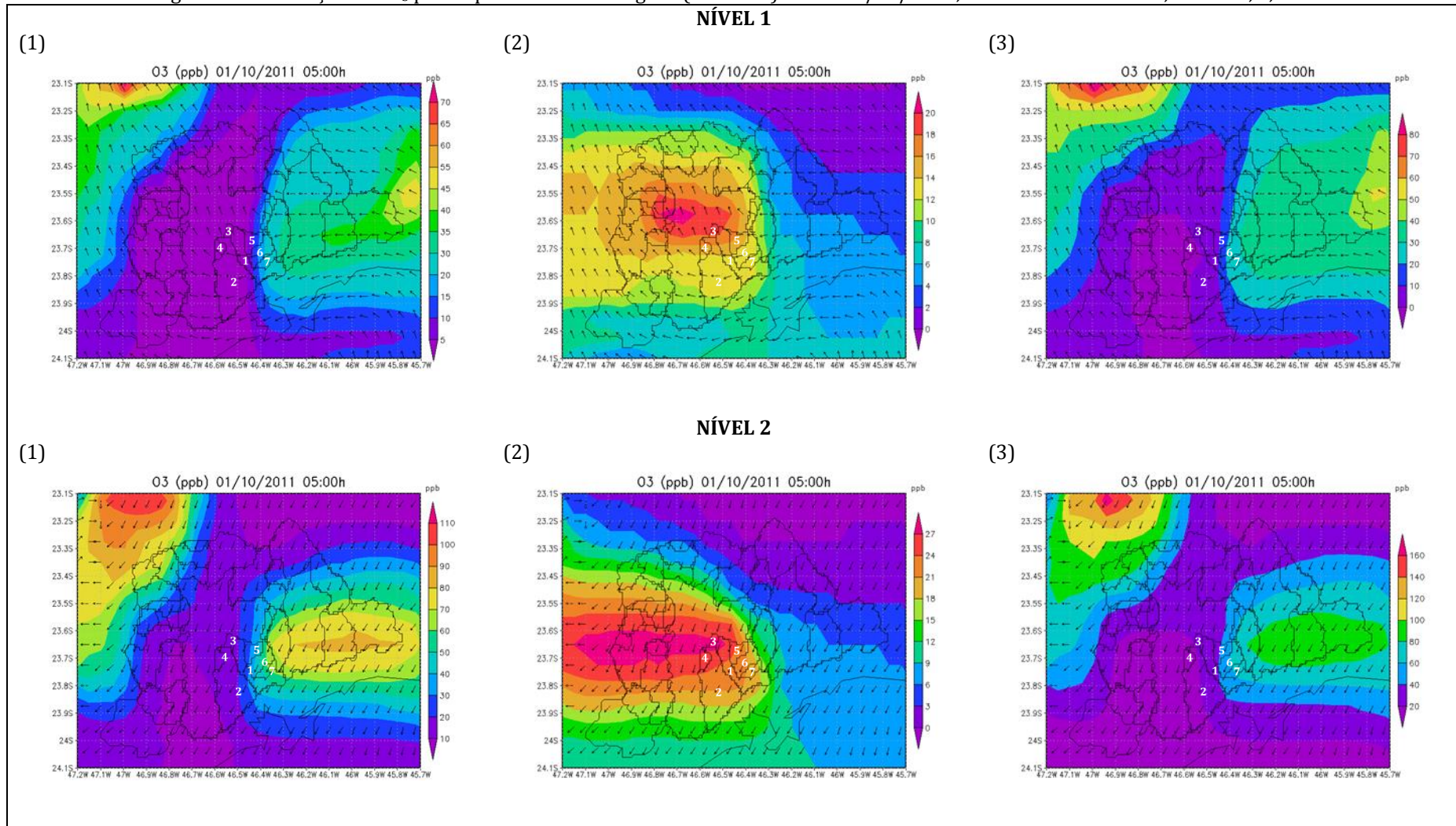
Figura 43 - Simulações de O₃ para o período da madrugada (01:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 44 - Simulações de O₃ para o período da madrugada (05:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.2 Período da manhã

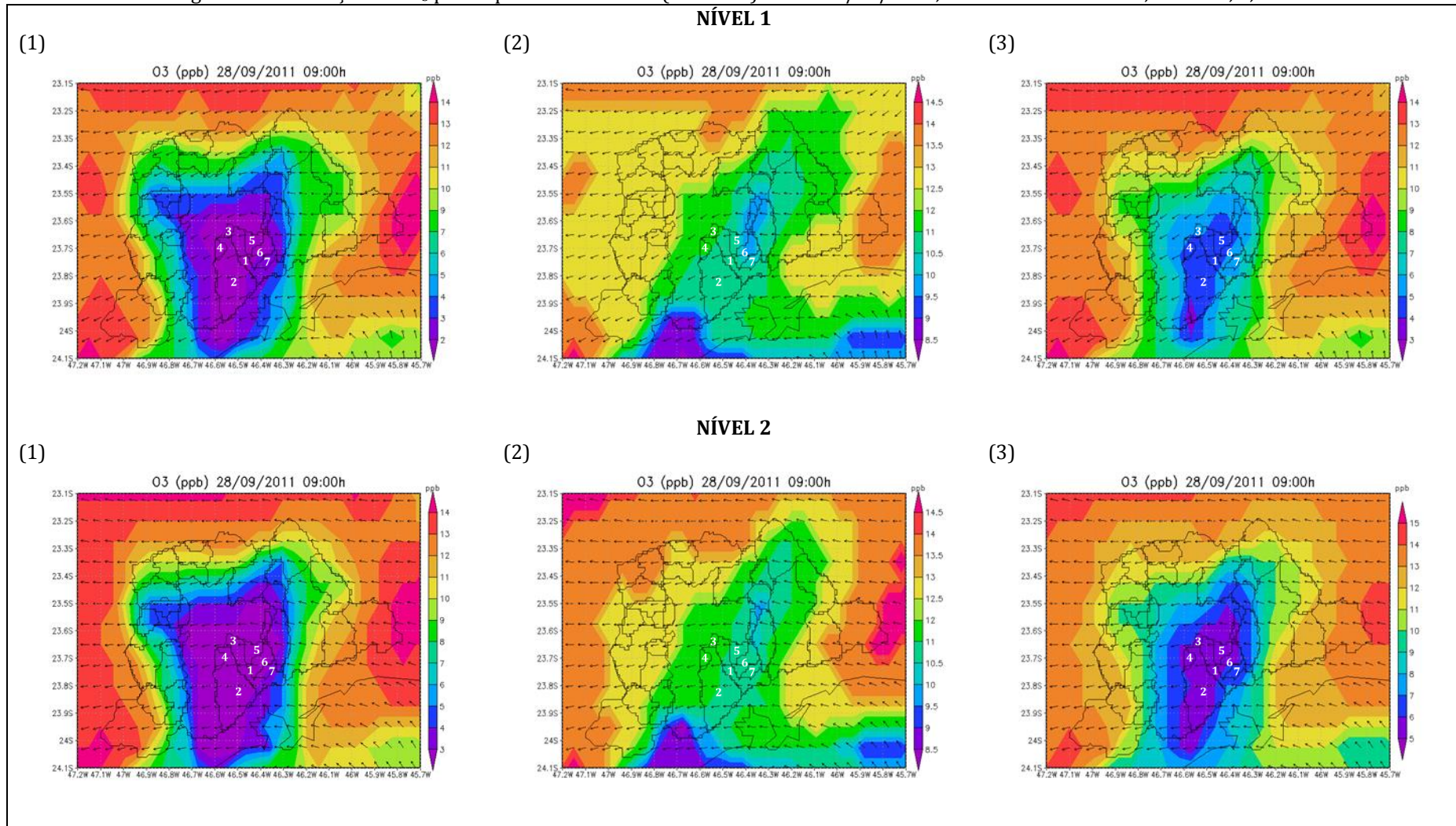
5.5.2.1 Simulação do dia 28/09/2011

A partir das 06:00 LT os ventos mudaram da direção SE para leste (E) e as concentrações de O_3 diferem para os três cenários.

Às 09:00 LT (Figura 45), com o início da incidência solar, torna-se mais evidente a contribuição das emissões das diferentes fontes, por exemplo, no cenário 3 (fontes móveis + fixas) as concentrações de O_3 foram maiores do que o cenário 1 (fontes móveis).

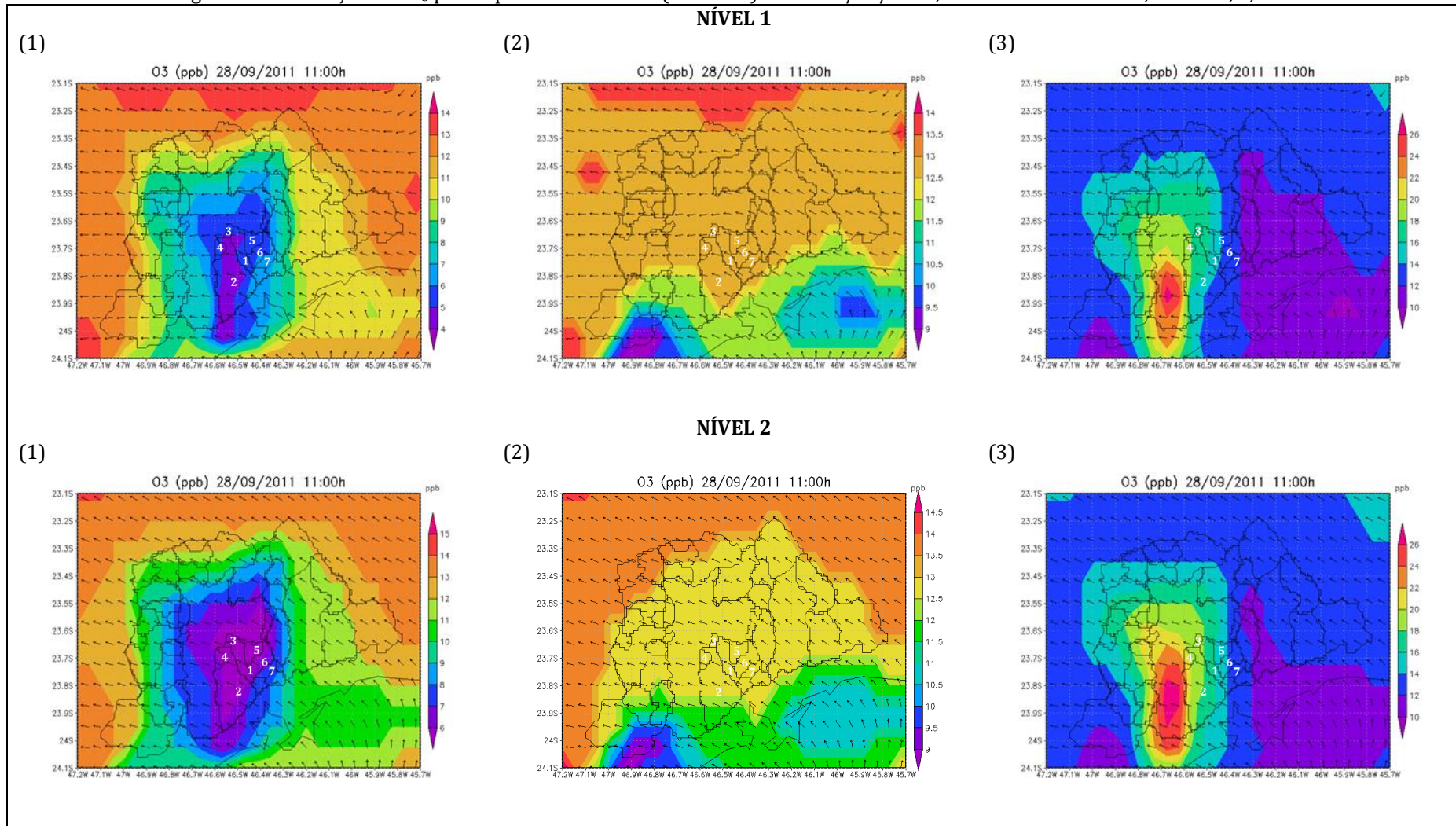
Para às 11:00 LT (Figura 46) as concentrações de O_3 são maiores no entorno da RMSP devido a influência da direção dos ventos (E) na dispersão da pluma.

Figura 45 - Simulações de O₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 46 - Simulações de O₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



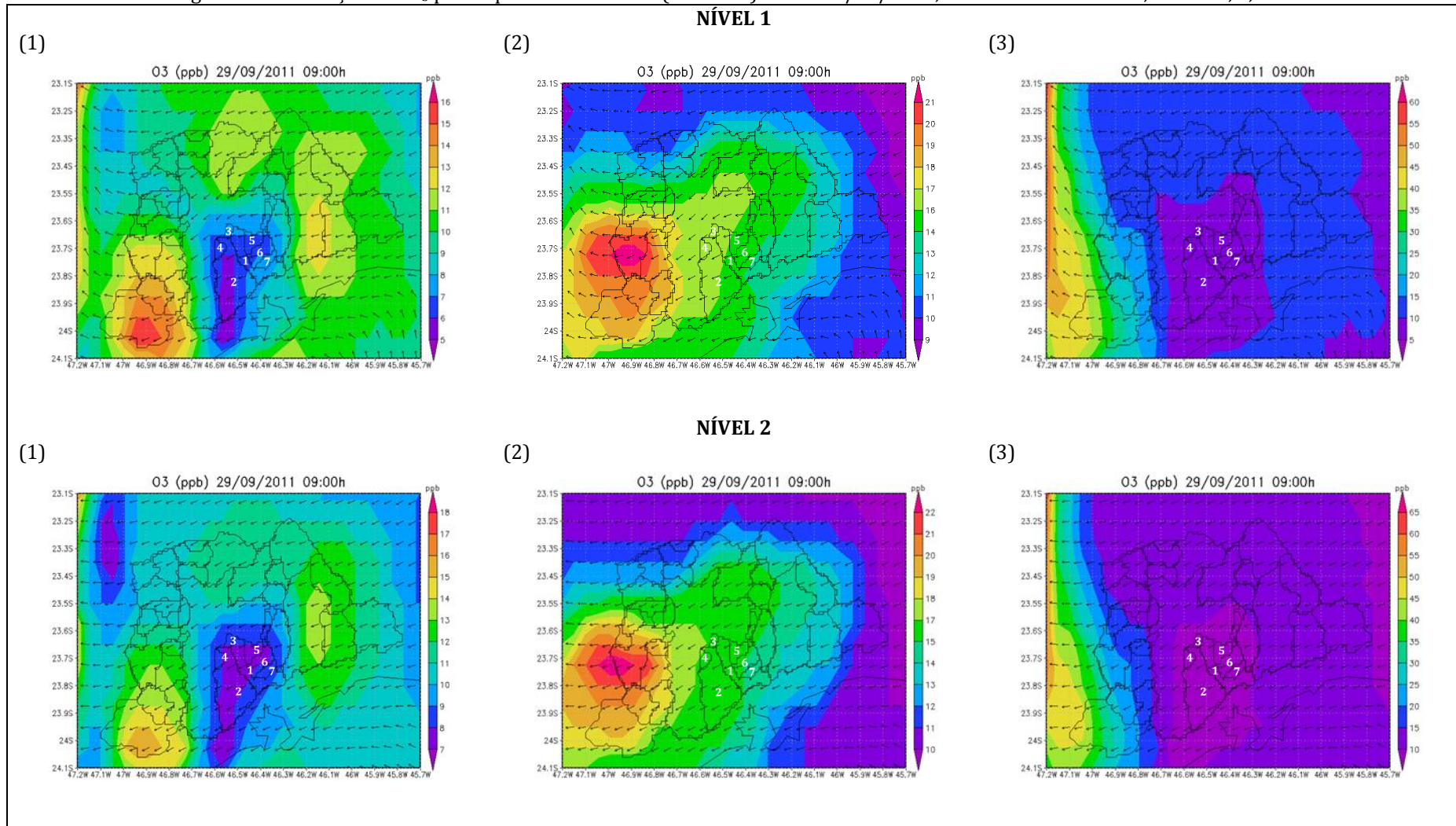
(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.2.2 Simulação do dia 29/09/2011

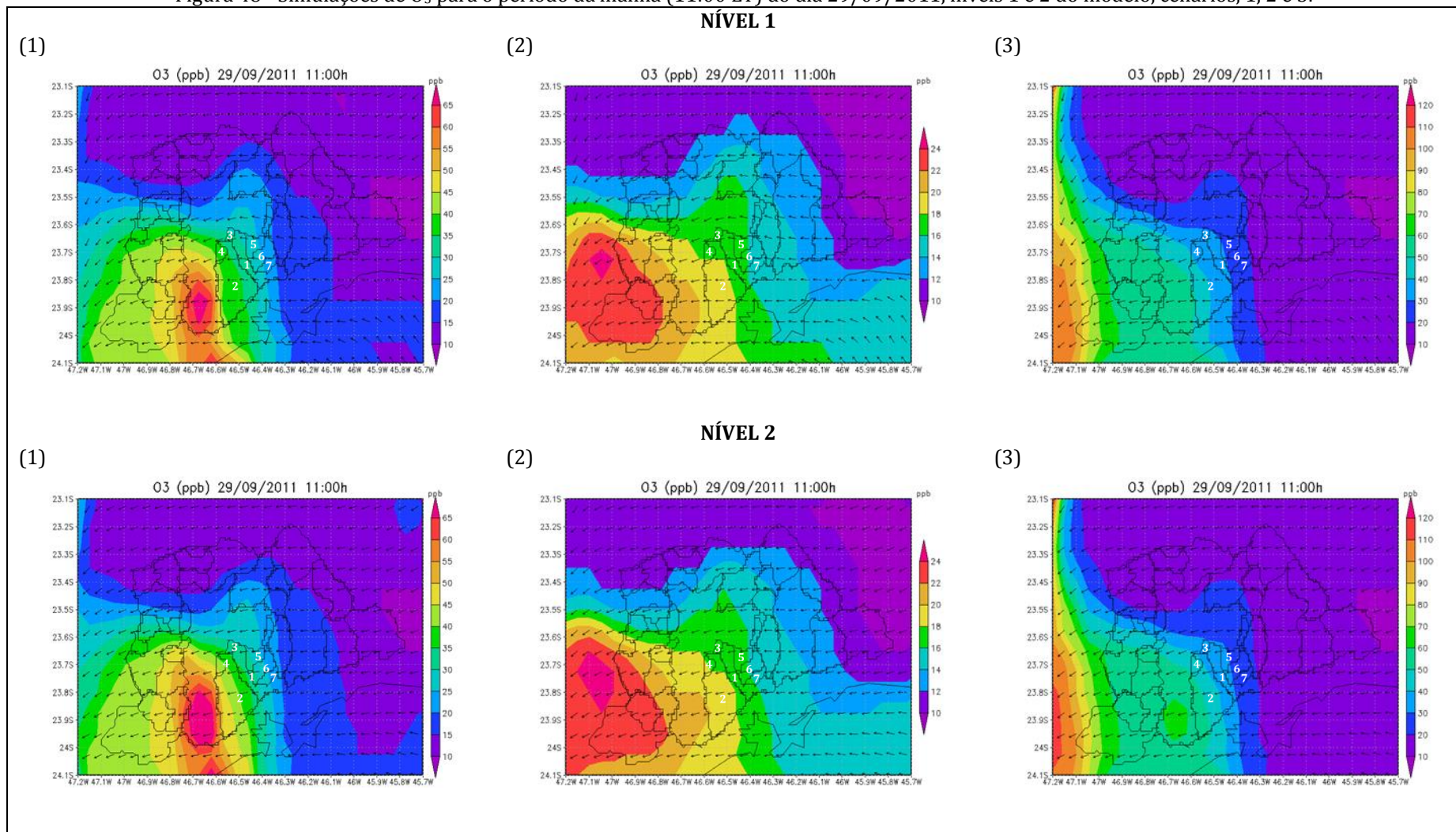
No período da manhã (06:00 – 11:00 LT) a direção dos ventos variou de E para NE, fazendo com que a pluma fosse deslocada para a sub-região sudoeste da RMSP e sul da cidade de São Paulo. Em função disto as simulações mostraram baixas concentrações de O₃ na RGABC (Figuras 47 e 48), por exemplo, para o horário das 11:00 LT no nível 1 as concentrações estiveram entre 20 a 40 ppb (Figura 48: 1); 14 a 20 ppb (Figura 48: 2) e 20 a 50 ppb (Figura 48: 3).

Figura 47 - Simulações de O₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 48 - Simulações de O₃ para o período da manhã (11:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



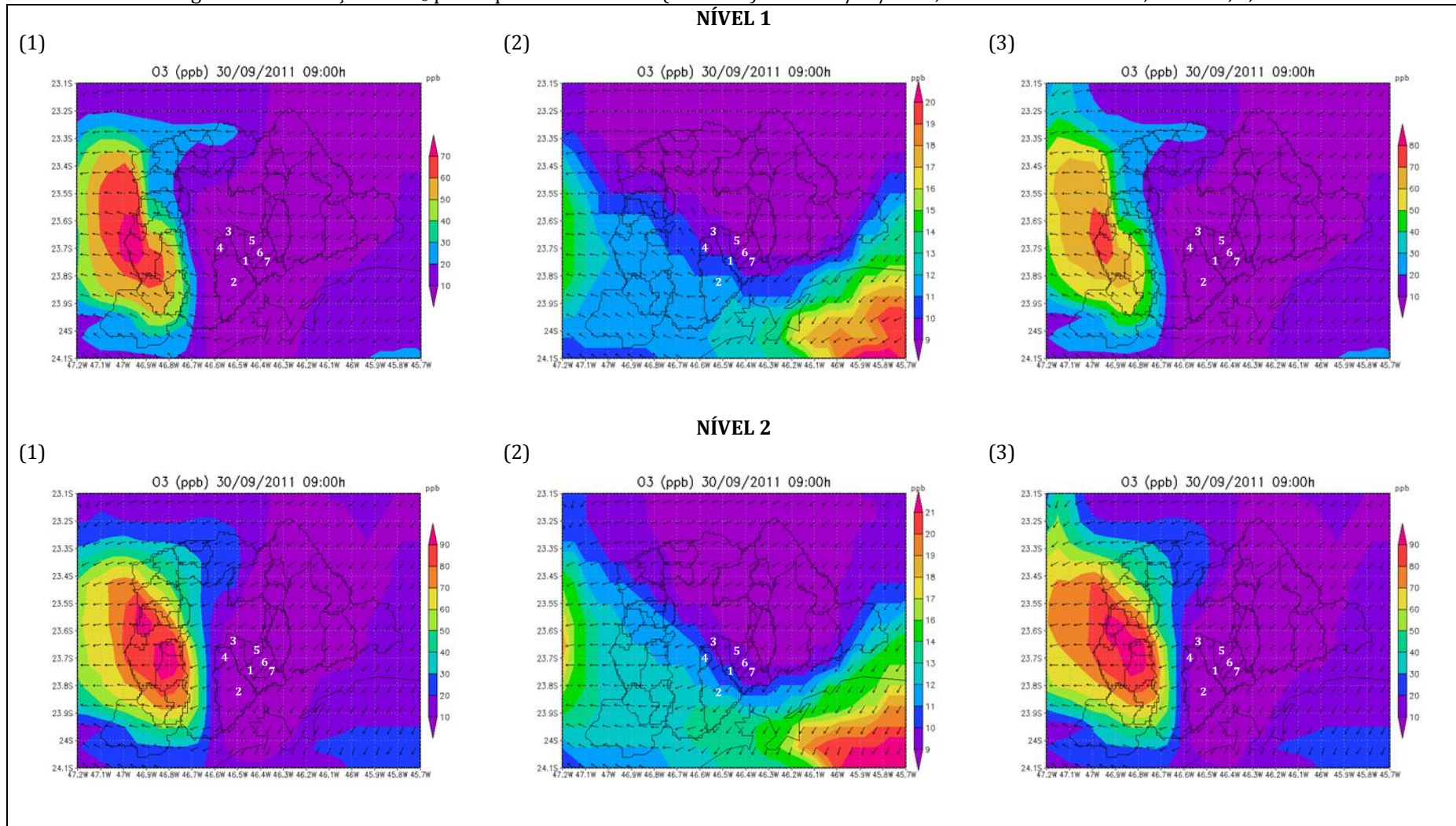
(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.2.3 Simulação do dia 30/09/2011

A dinâmica dos ventos da madrugada permaneceu inalterada (Figuras 41 e 42), contribuindo para que houvesse uma intensificação das concentrações da pluma de O_3 com valores variando entre 60 a 130 ppb nos níveis 1 e 2 (Figura 49 e 50: 1 e 3).

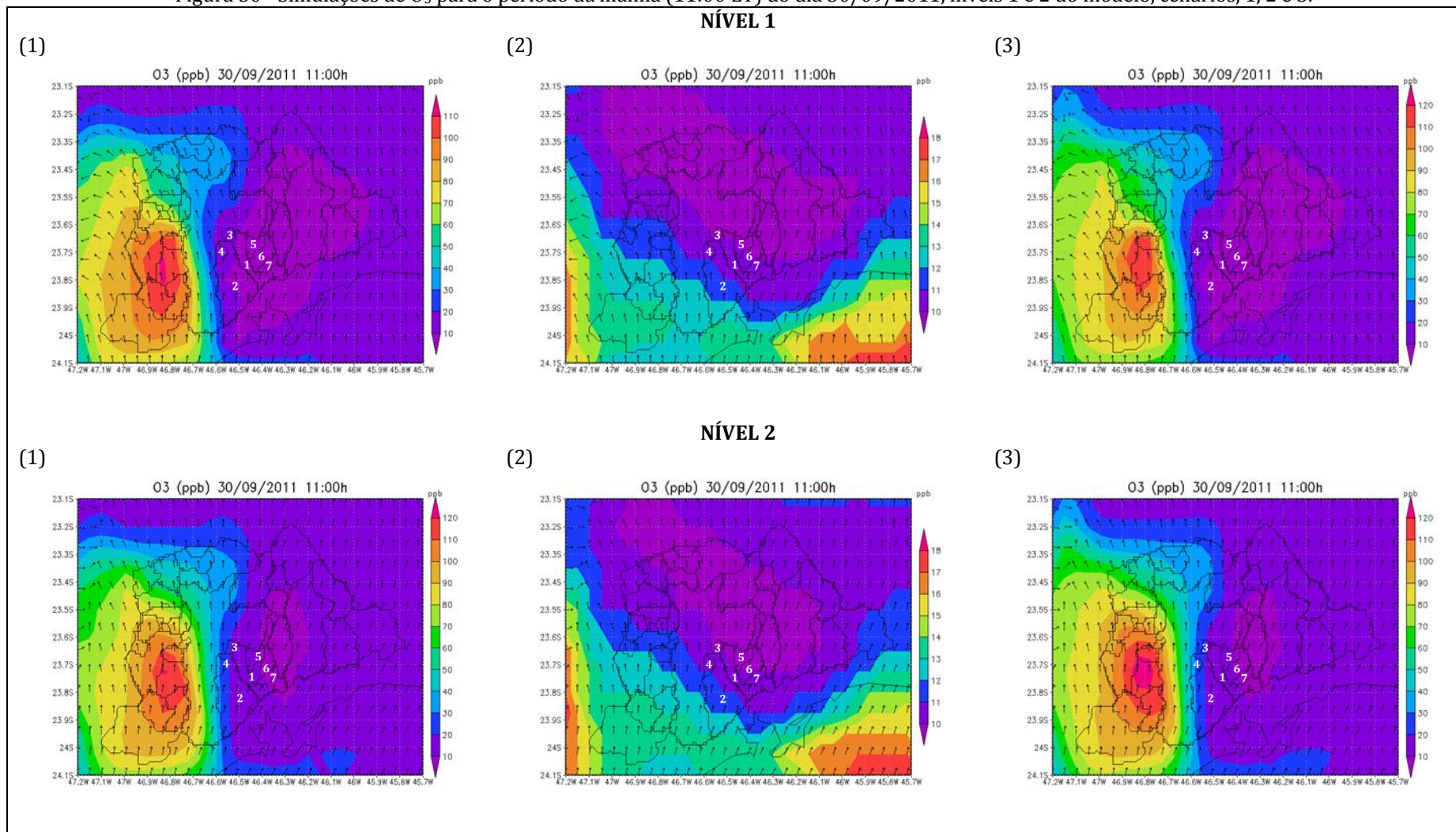
Figura 49 - Simulações de O₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 50 - Simulações de O₃ para o período da manhã (11:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



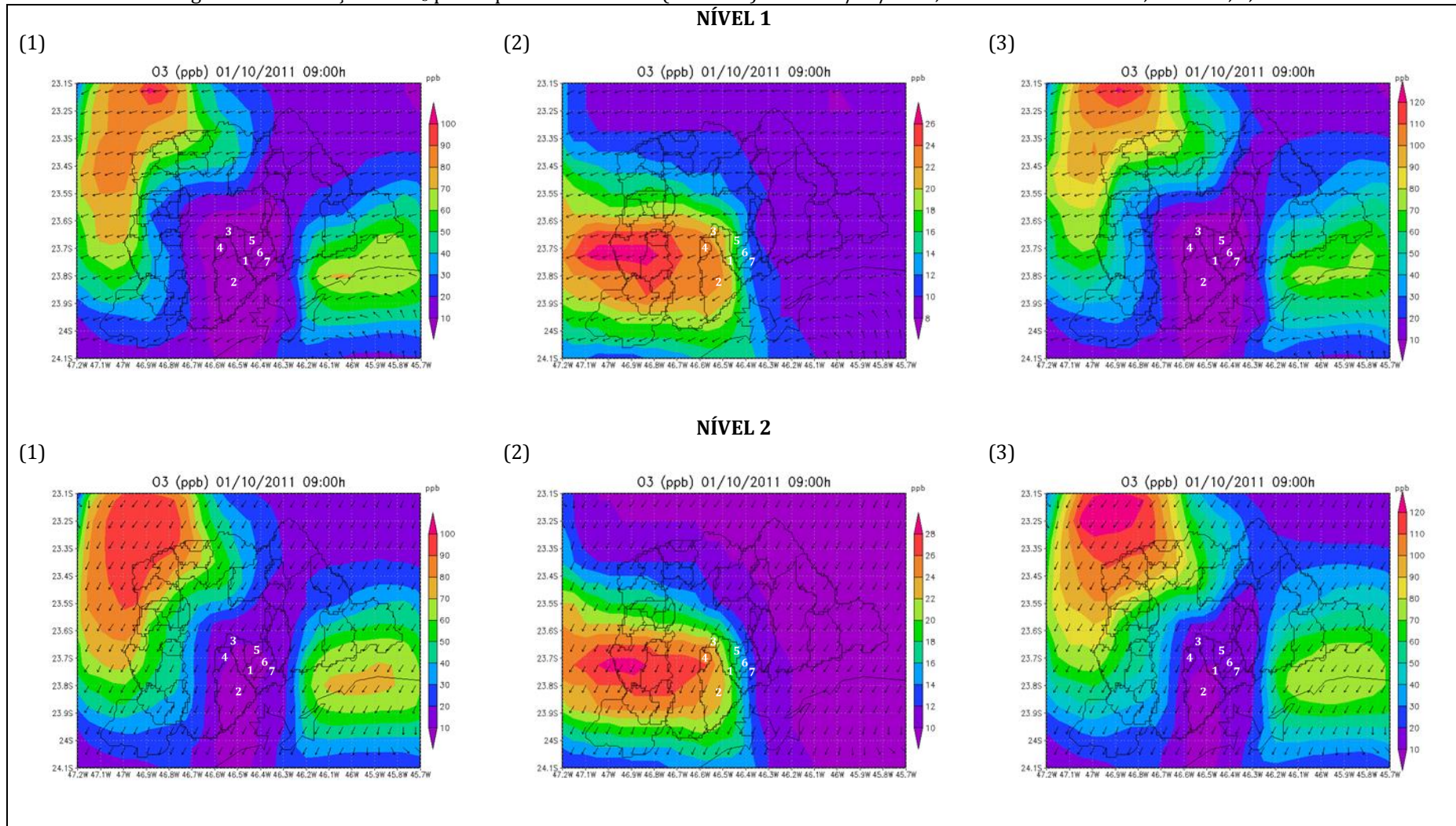
Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.2.4 Simulação do dia 01/10/2011

Às 09:00 LT haviam duas plumas uma a noroeste e outra a leste da RMSP (Figura 51: 1 e 3, níveis 1 e 2), com a mudança na direção preferencial dos ventos para N houve a junção destas duas plumas na direção sul (Figura 52: 1 e 3, níveis 1 e 2).

Para o cenário 2, a pluma que antes estava localizada na região central de São Paulo, deslocou-se totalmente para fora da RMSP pela porção sudoeste (Figura 52: 2, níveis 1 e 2).

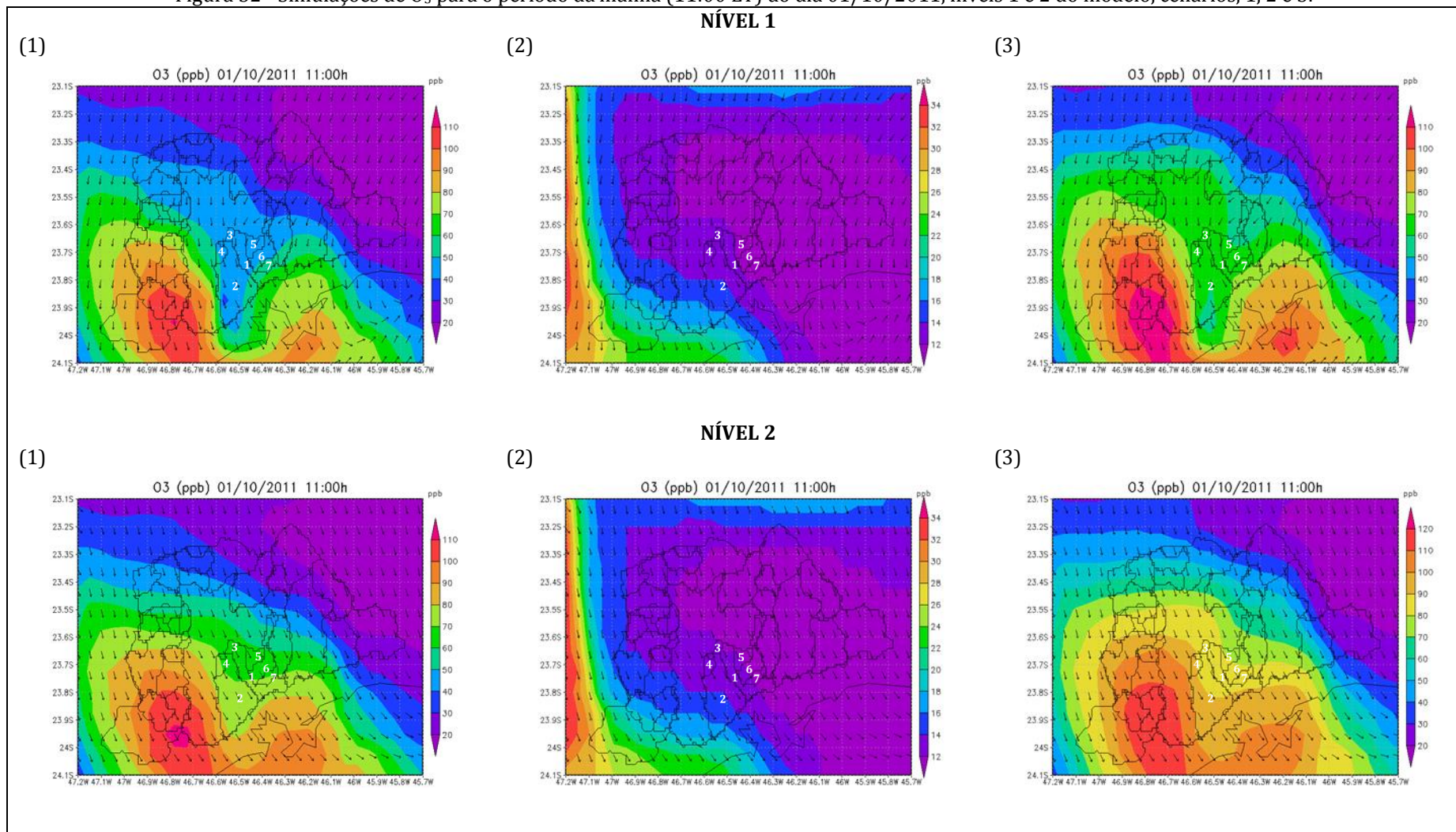
Figura 51 - Simulações de O₃ para o período da manhã (09:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 52 - Simulações de O₃ para o período da manhã (11:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

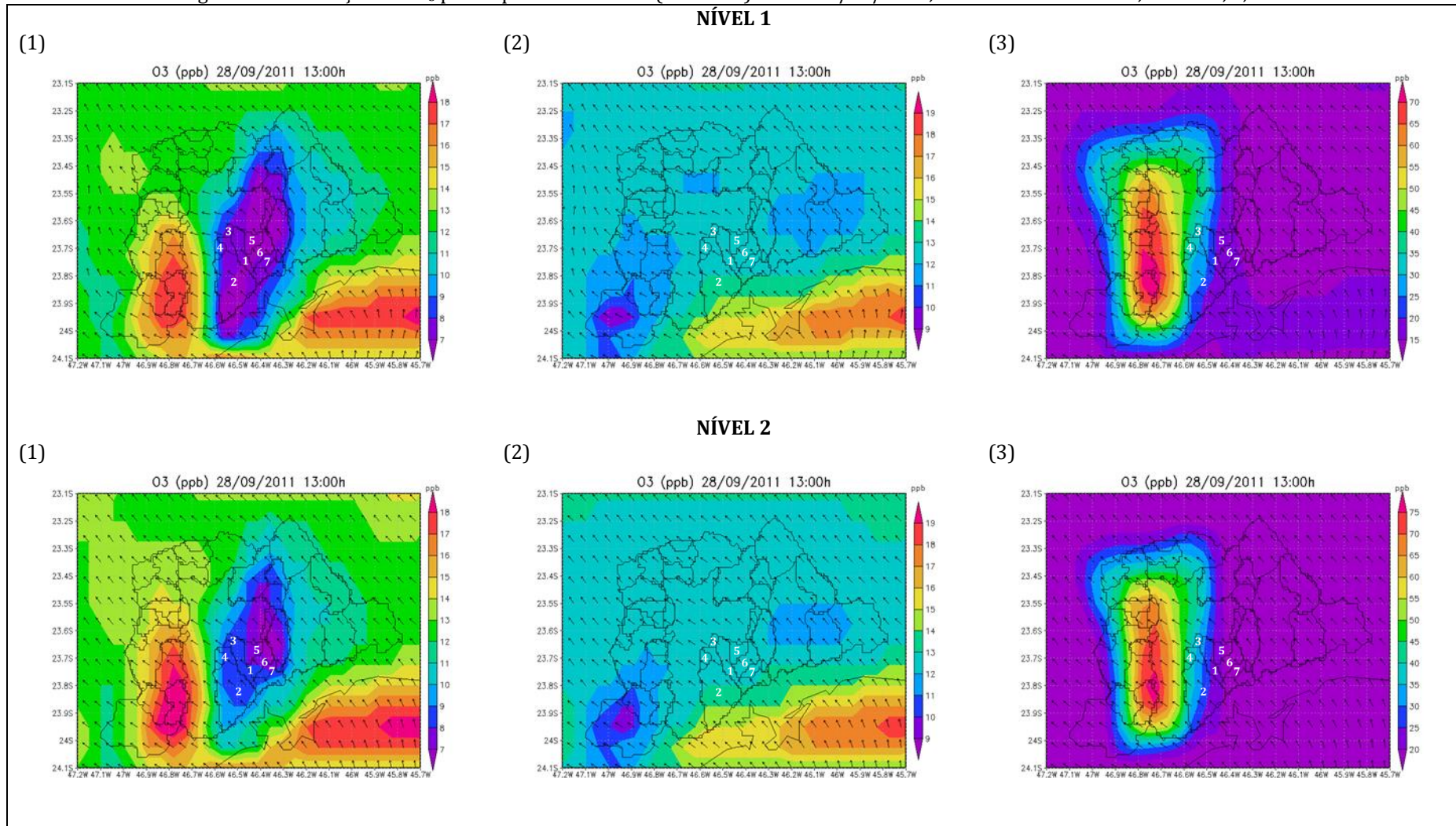
5.5.3 Período da tarde

5.5.3.1 Simulação do dia 28/09/2011

No período das 12:00 às 17:00 LT os ventos mantiveram-se de SE (Figura 53) devido aos efeitos da brisa marítima, fazendo com que o O_3 e seus precursores fossem transportados para as sub-regiões oeste e sudoeste da RMSP.

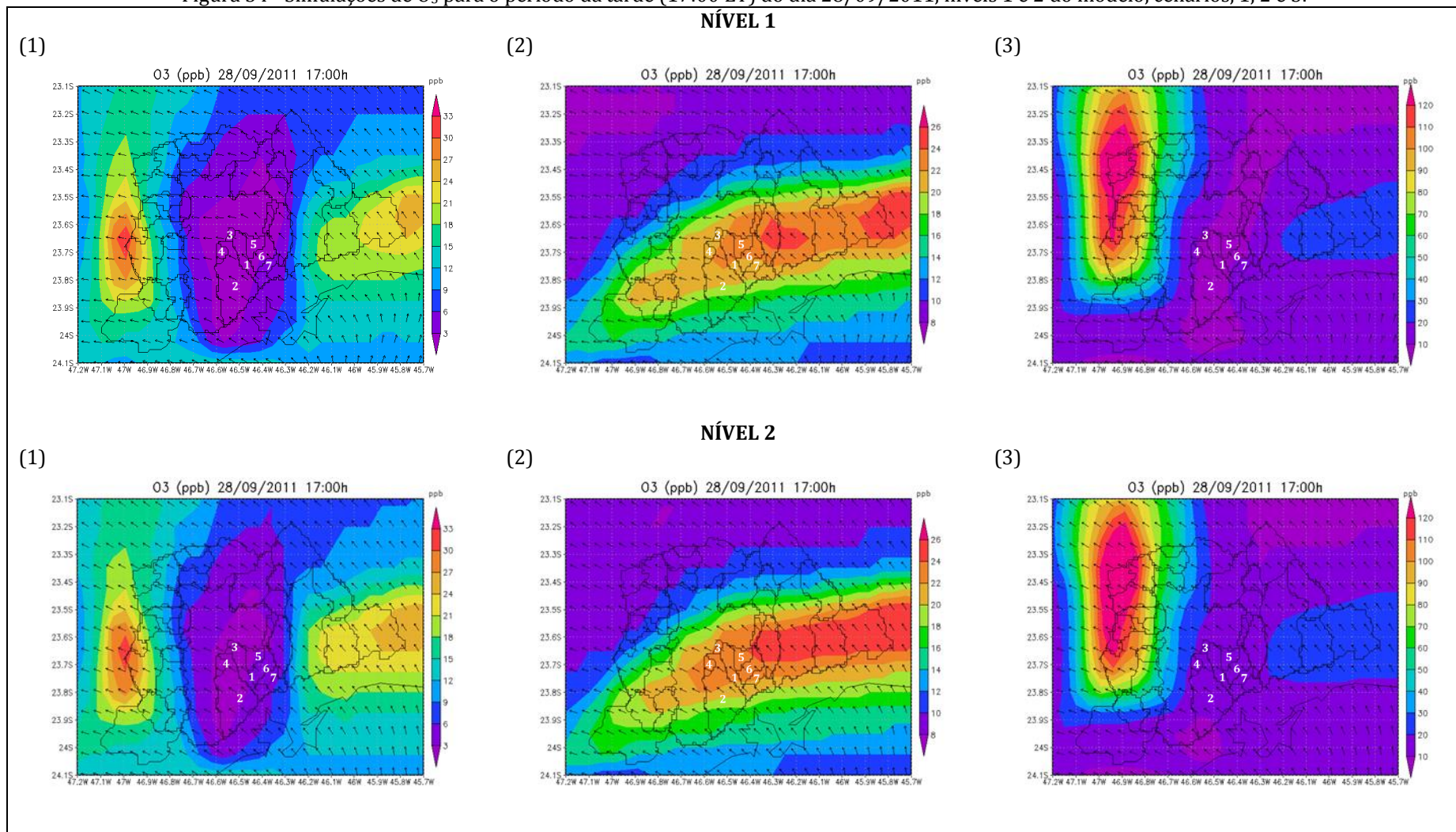
Às 17:00 LT no cenário 2 (fontes fixas), nos dois níveis do modelo, a pluma de O_3 se distribuiu ao longo das sub-regiões sudeste e sudoeste da RMSP e região sul e central da cidade de São Paulo (Figura 54).

Figura 53 - Simulações de O₃ para o período da tarde (13:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 54 - Simulações de O₃ para o período da tarde (17:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



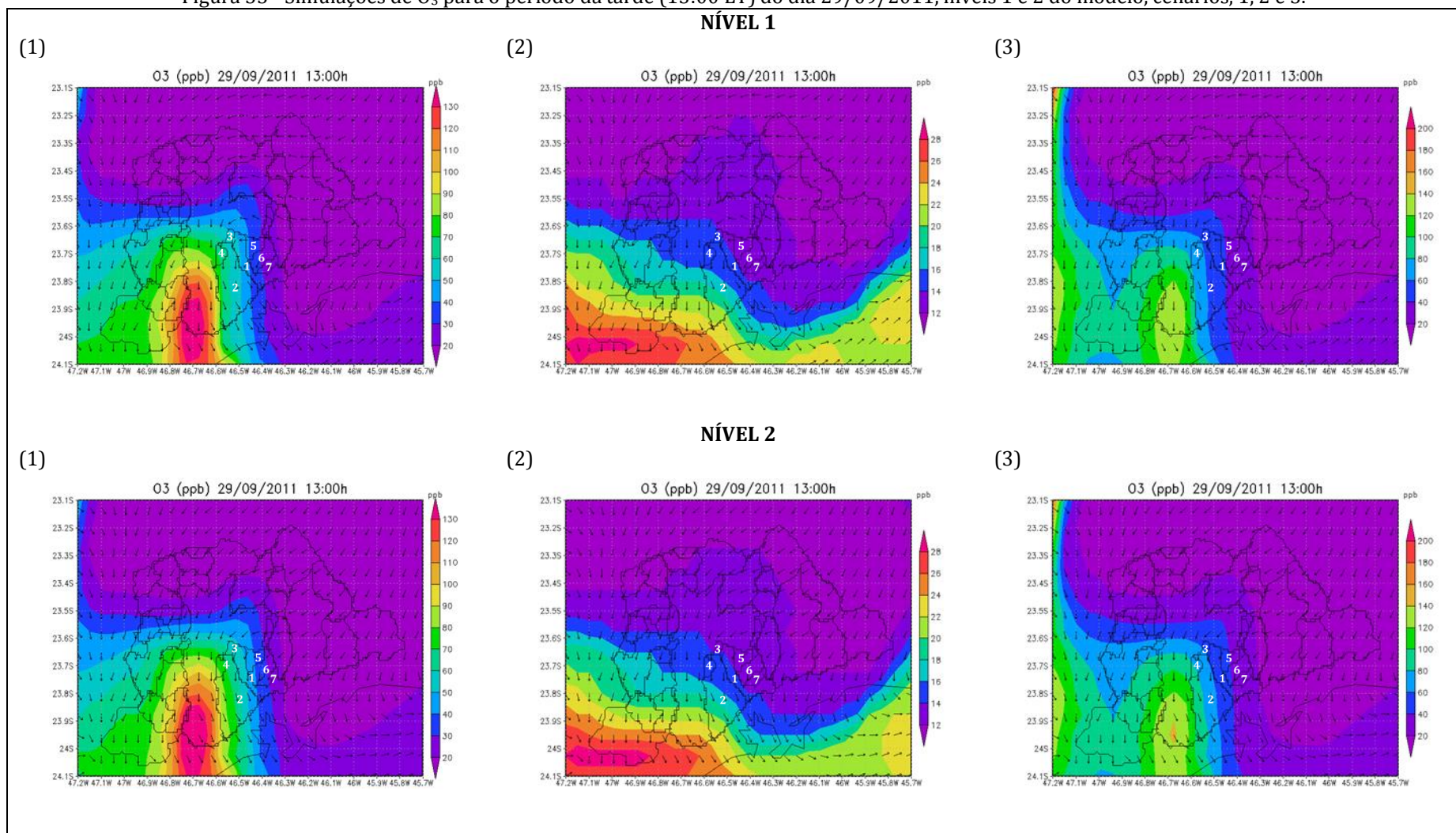
(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.3.2 Simulação do dia 29/09/2011

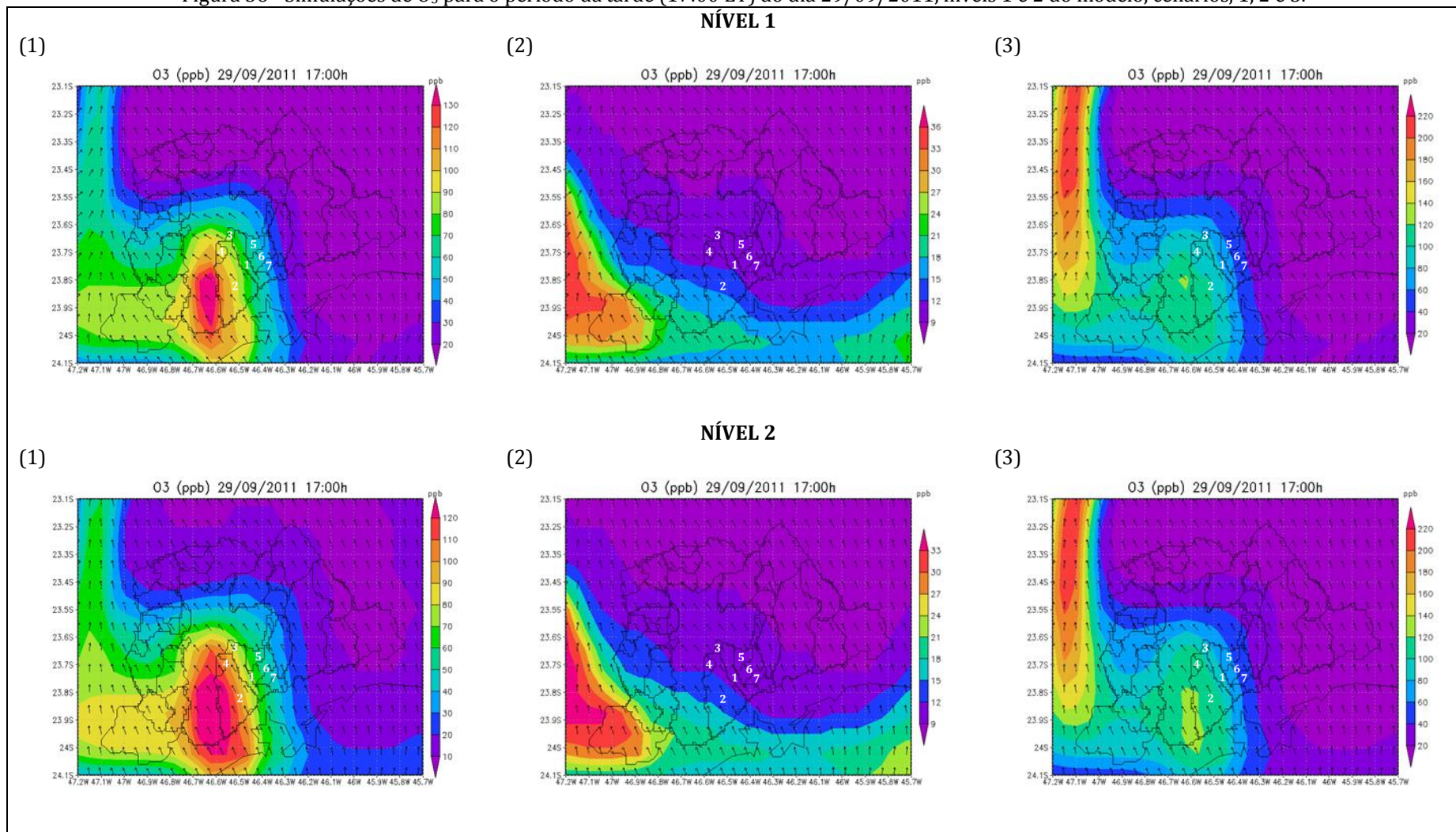
No período da tarde a direção dos ventos foi bastante variada passando por E (12:00 e 14:00 LT), N (13:00 LT), sul - S (15:00 e 16:00 LT) e SE (17:00 LT), Figuras 55 e 48. Esta configuração dos ventos ocasionou deslocamento da pluma de O₃ da região sul da cidade de São Paulo para as regiões sul e central de São Paulo e sub-regiões sudeste, sudoeste e oeste da RMSP no nível 1 (Figura 55: 1, 2 e 3) e no nível 2 (Figura 55: 3). Exemplificando o ocorrido, a Figura 56:1 (nível 1) mostrou concentrações de O₃ que variaram entre 50 a 120 ppb e a Figura 56:3 (nível 1) concentrações entre 40 a 120 ppb na RGABC.

Figura 55 - Simulações de O₃ para o período da tarde (13:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 56 - Simulações de O₃ para o período da tarde (17:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

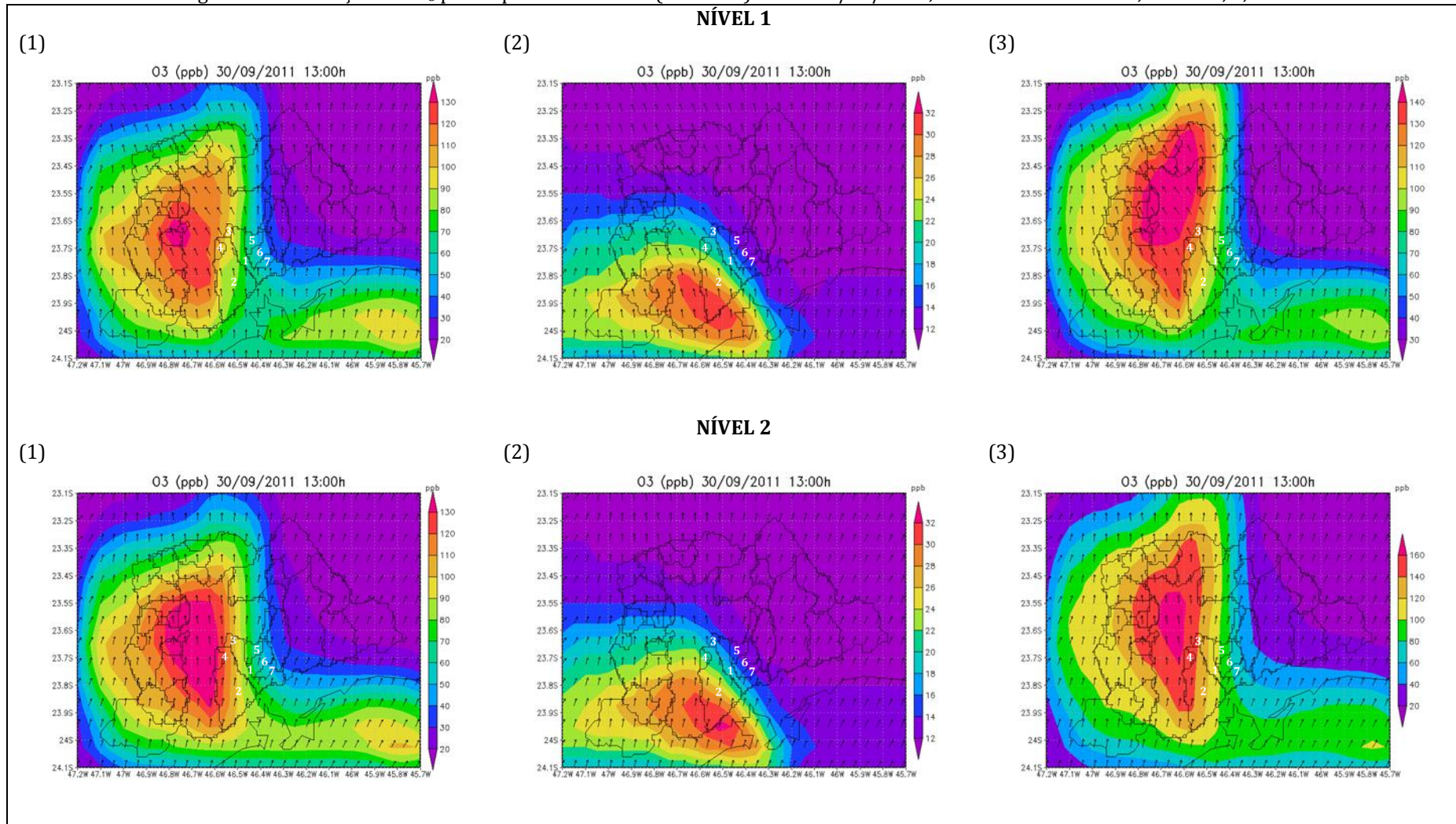
Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.3.3 Simulação do dia 30/09/2011

As direções dos ventos variaram de S para SE deslocando a pluma para a sub-região norte da RMSP (Figuras 57 e 58). Este deslocamento fez com que as concentrações de O₃, no nível 1, que às 13:00 LT (Figura 57: 1) estavam entre 40 a 100 ppb diminuíssem para 20 a 30 ppb às 17:00 LT (Figura 58: 1). Para o nível 2 obteve-se a mesma evolução (Figuras 57 e 58: 1 e 3).

Quando considerado somente as fontes fixas (cenário 2), assim como nas simulações para os dias anteriores houve uma distribuição da pluma ao longo das sub-regiões sudeste e sudoeste da RMSP e região sul e central da cidade de São Paulo (Figuras 57 e 58: 2).

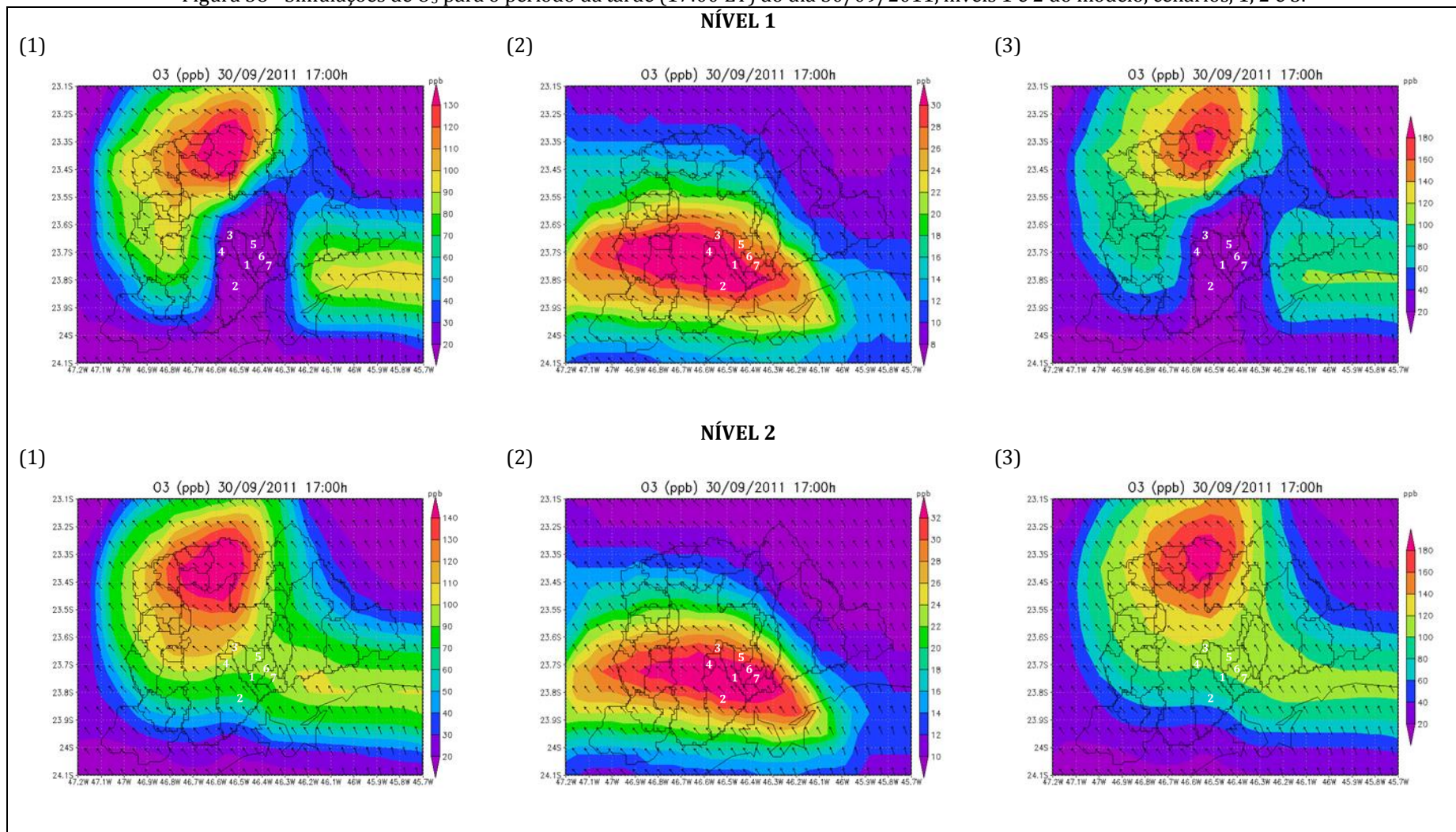
Figura 57 - Simulações de O₃ para o período da tarde (13:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 58 - Simulações de O₃ para o período da tarde (17:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



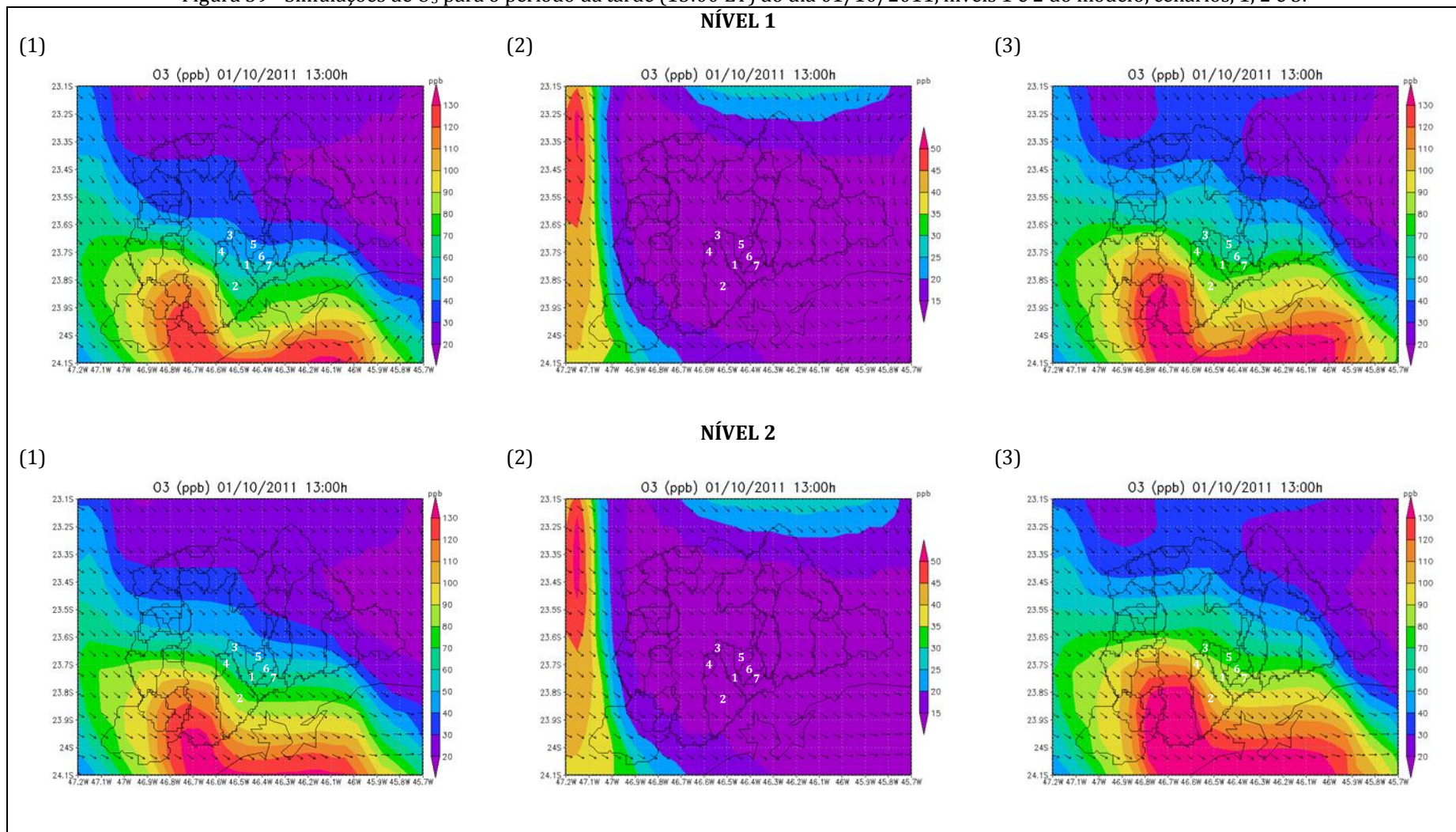
(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.3.4 Simulação do dia 01/10/2011

Entre às 12:00 e às 17:00 LT a direção preferencial dos ventos foi NW, fazendo com que toda a pluma fosse deslocada para fora da RMSP, pela porção sudeste (Figuras 59 e 60: 1 e 3, níveis 1 e 2).

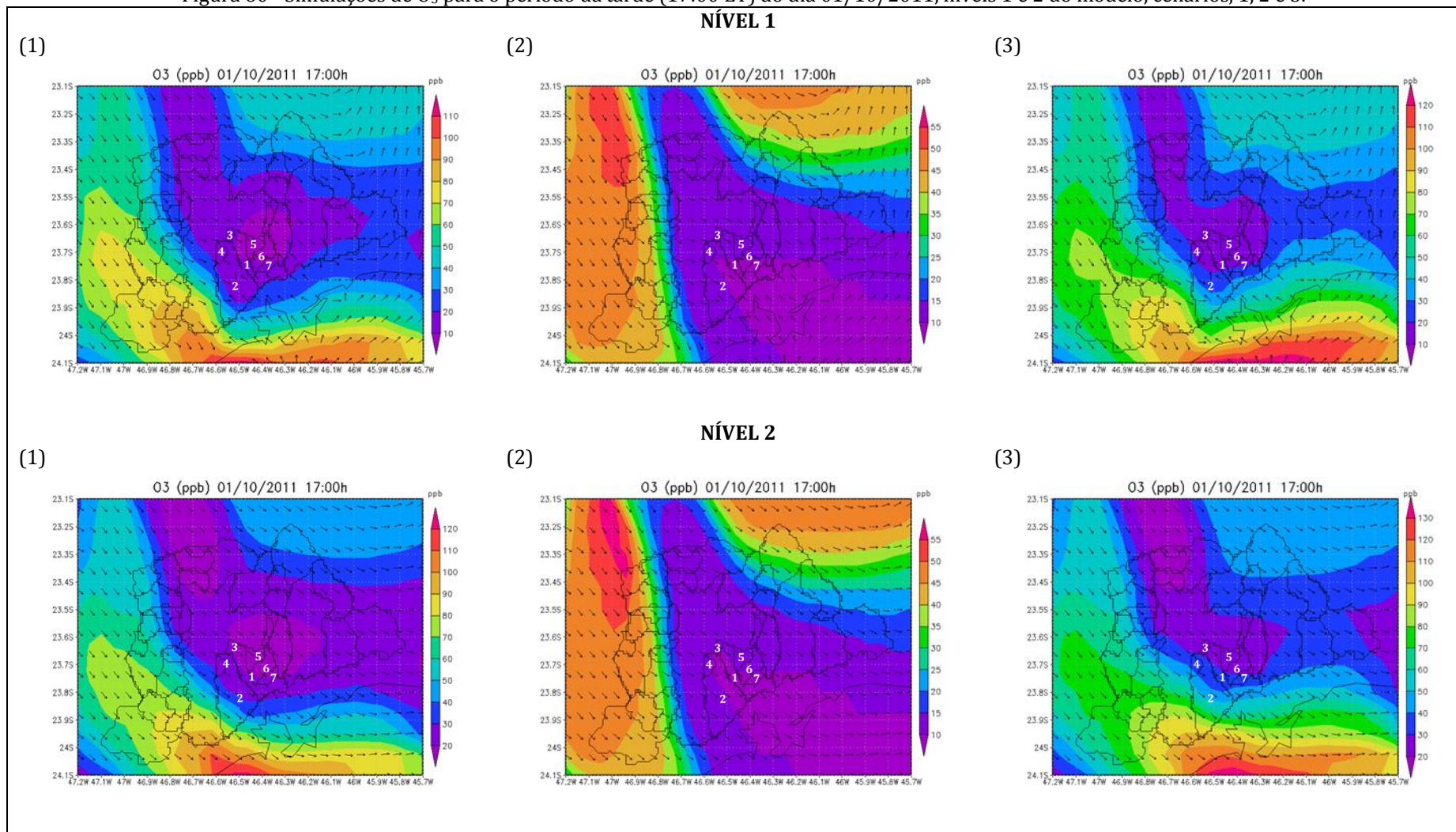
Figura 59 - Simulações de O₃ para o período da tarde (13:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 60 - Simulações de O₃ para o período da tarde (17:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

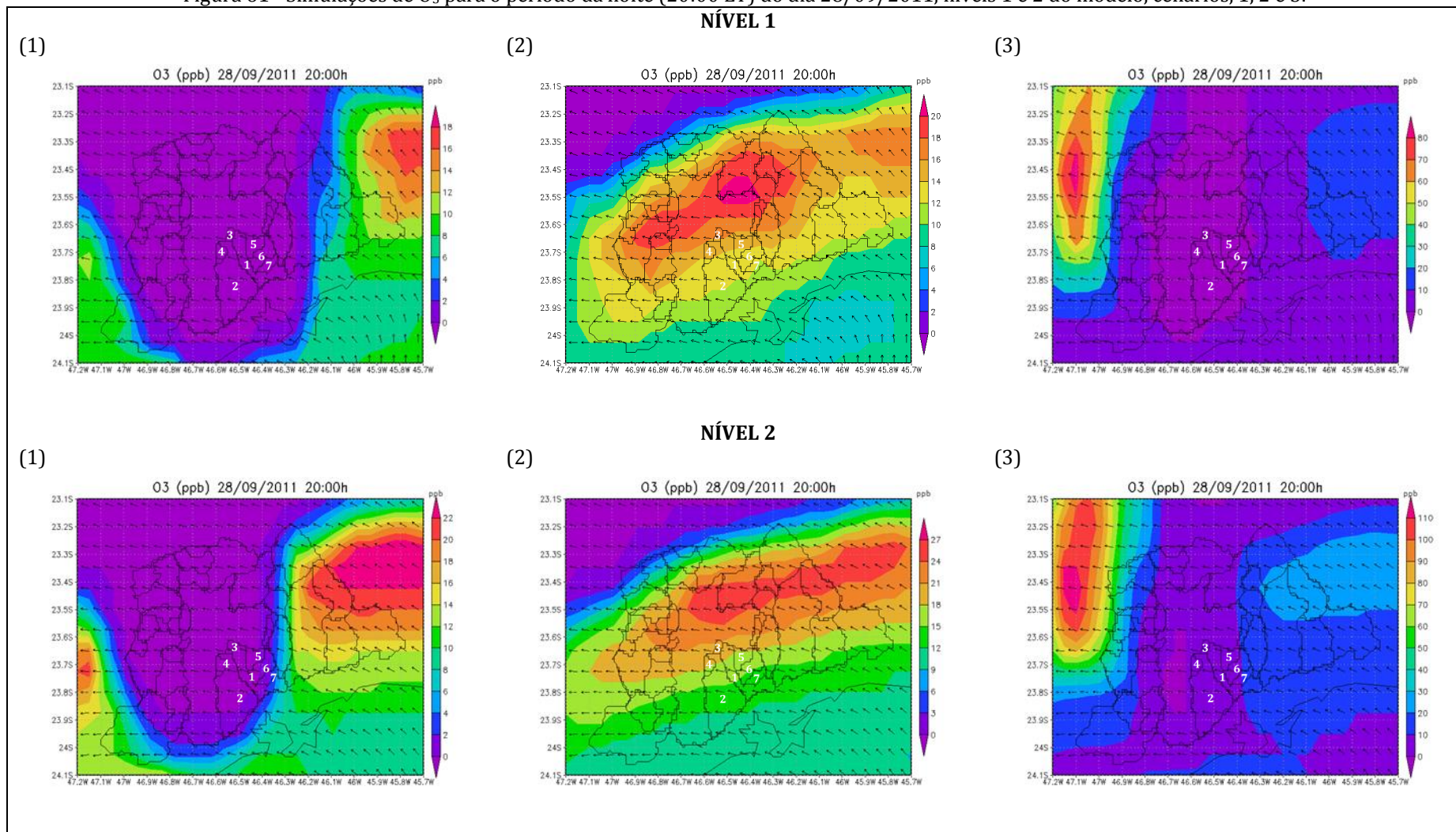
5.5.4 Período da noite

5.5.4.1 Simulação do dia 28/09/2011

De acordo com as Figuras 61 e 62 que representam as simulações para os horários das 20:00 e 22:00 LT, no período da noite ocorre uma diminuição significativa nas concentrações de O_3 na RMSP devido aos efeitos da brisa marítima em que os ventos são predominantemente de SE, fazendo com que a pluma seja exportada para a região à noroeste da RMSP.

No cenário 2 (fontes fixas) observou-se um residual de O_3 na RMSP, isso ocorre porque a fonte fixa representa uma emissão contínua ao longo de todo o dia nos níveis 1 e 2 (Figuras 61 e 62: 2).

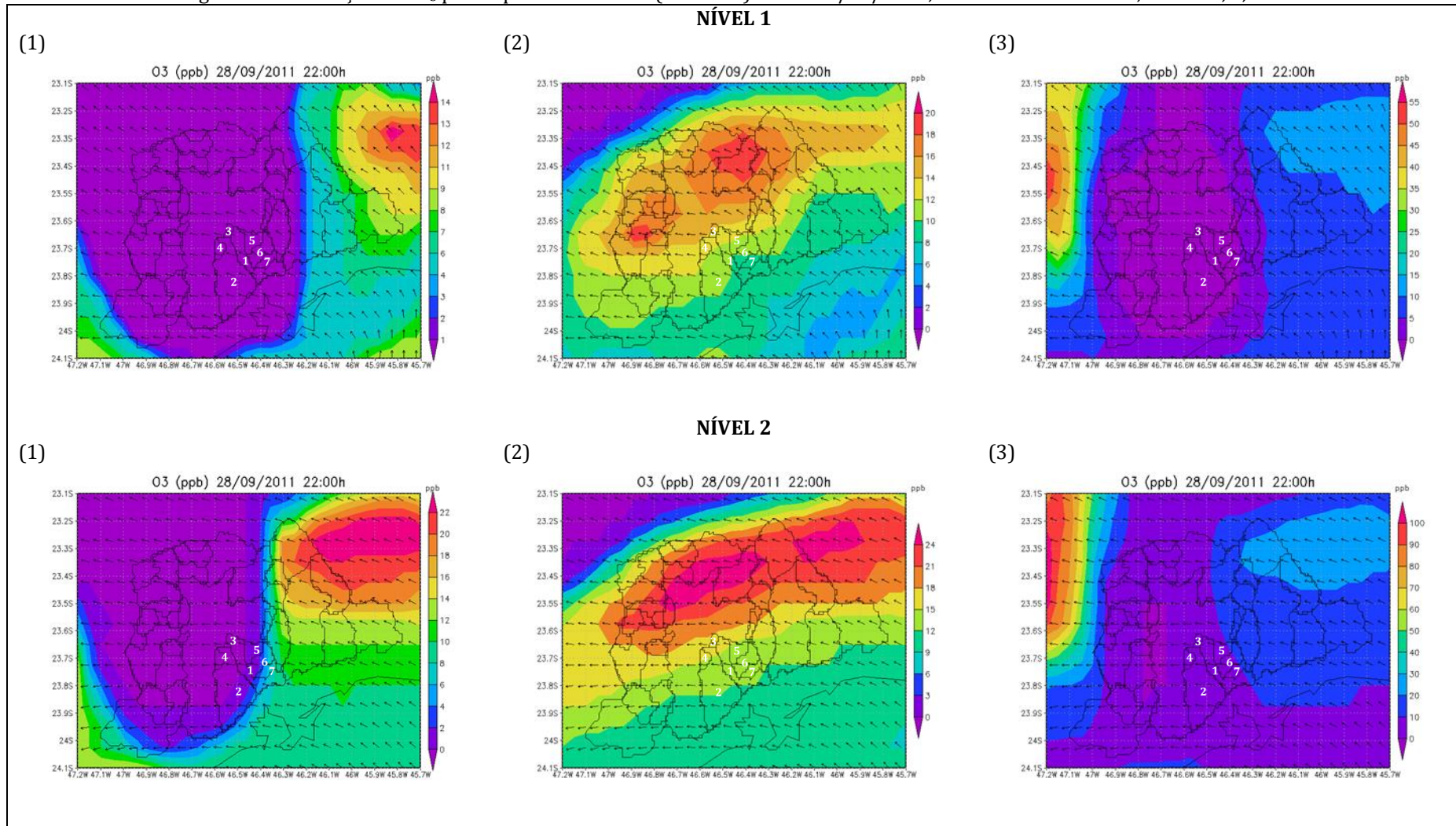
Figura 61 - Simulações de O₃ para o período da noite (20:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 62 - Simulações de O₃ para o período da noite (22:00 LT) do dia 28/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



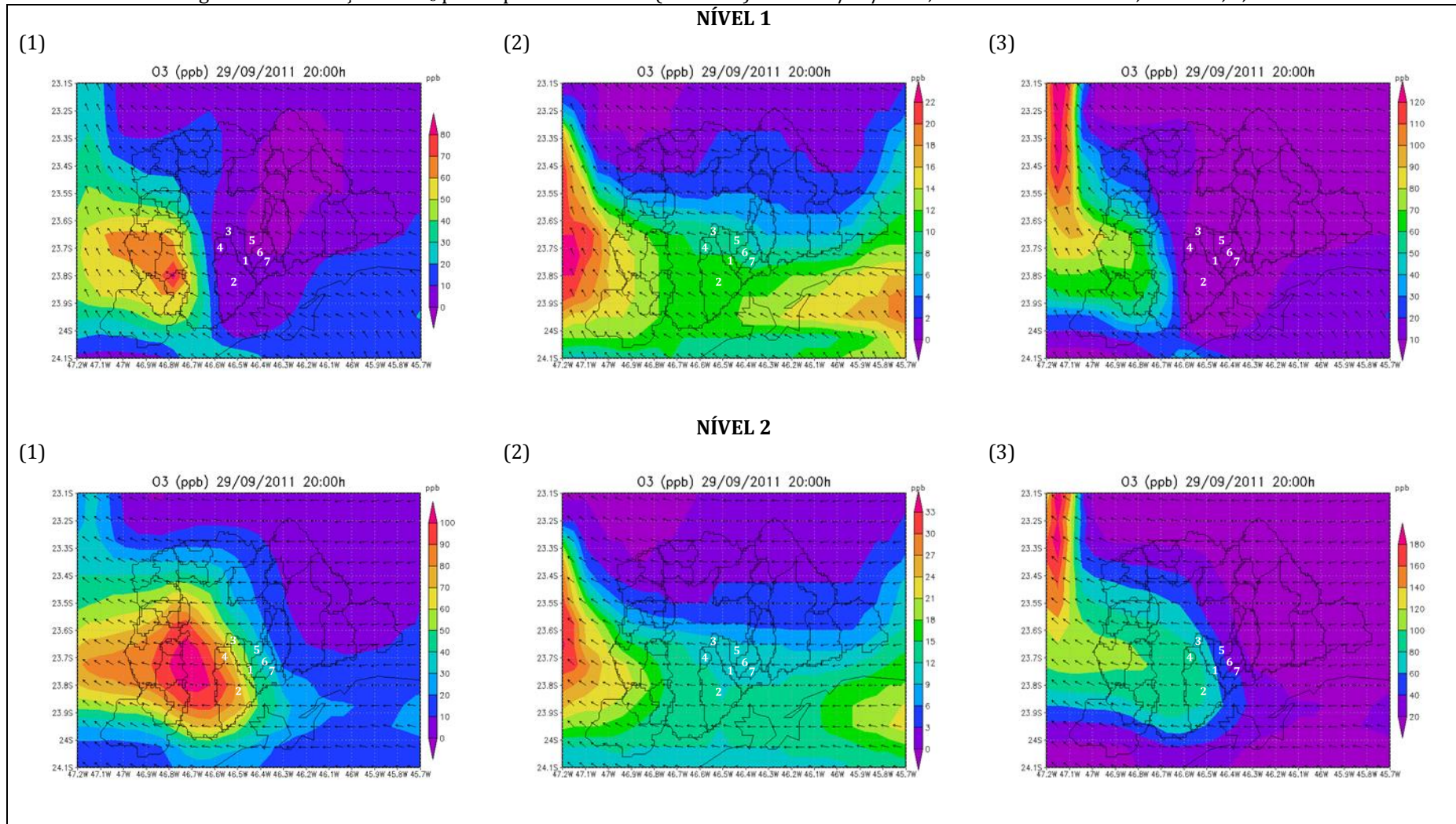
Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.4.2 Simulação do dia 29/09/2011

Neste período as direções dos ventos foram de S e SE deslocando a pluma para as sub-regiões oeste e sudoeste da RMSP (Figuras 63 e 64). Este comportamento foi observado para ambos os níveis do modelo.

Para o período da noite também houve diferenças nas direções do vento entre os níveis 1 e 2 do modelo (Figuras 63 e 64).

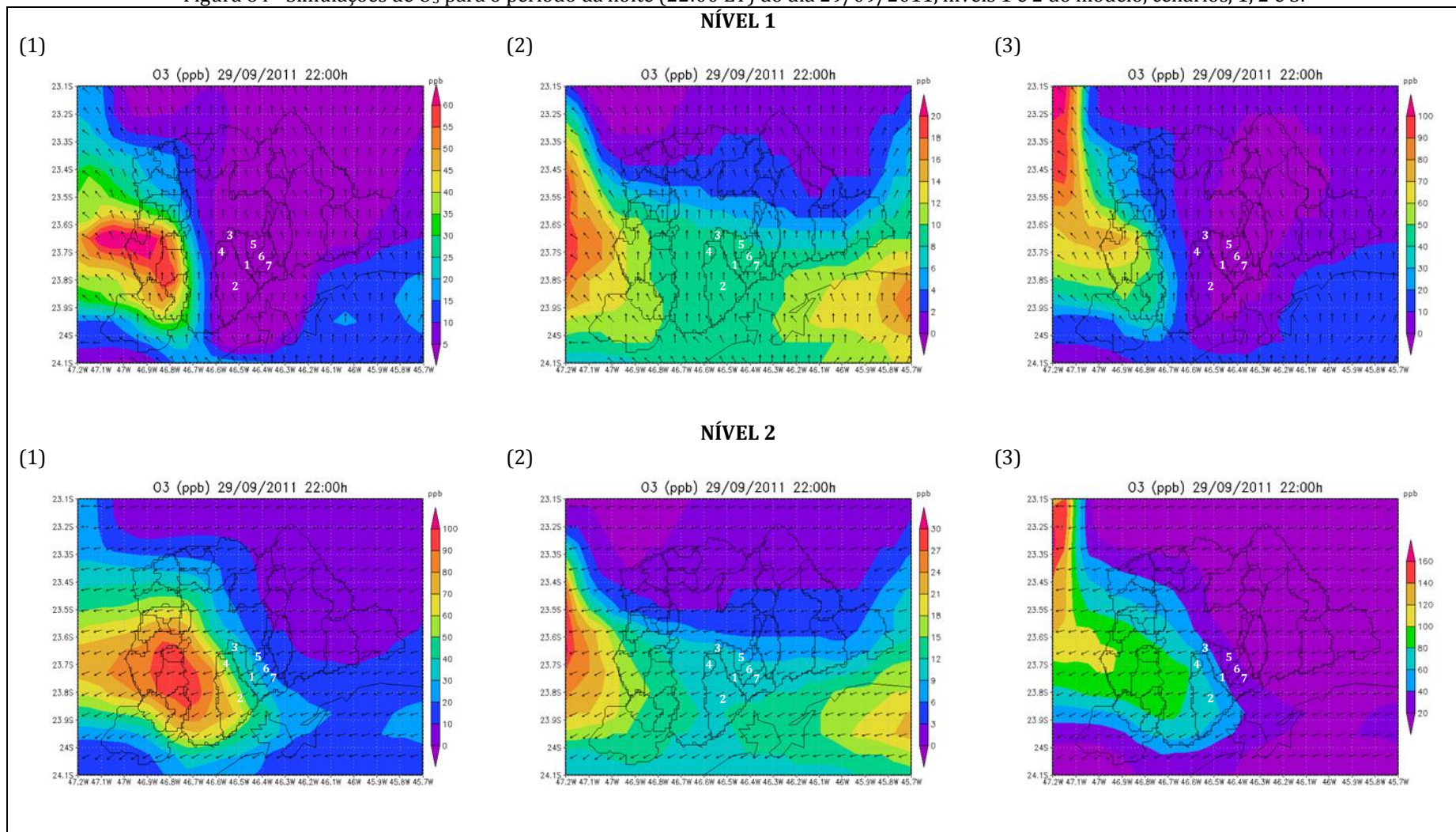
Figura 63 - Simulações de O₃ para o período da noite (20:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 64 - Simulações de O₃ para o período da noite (22:00 LT) do dia 29/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

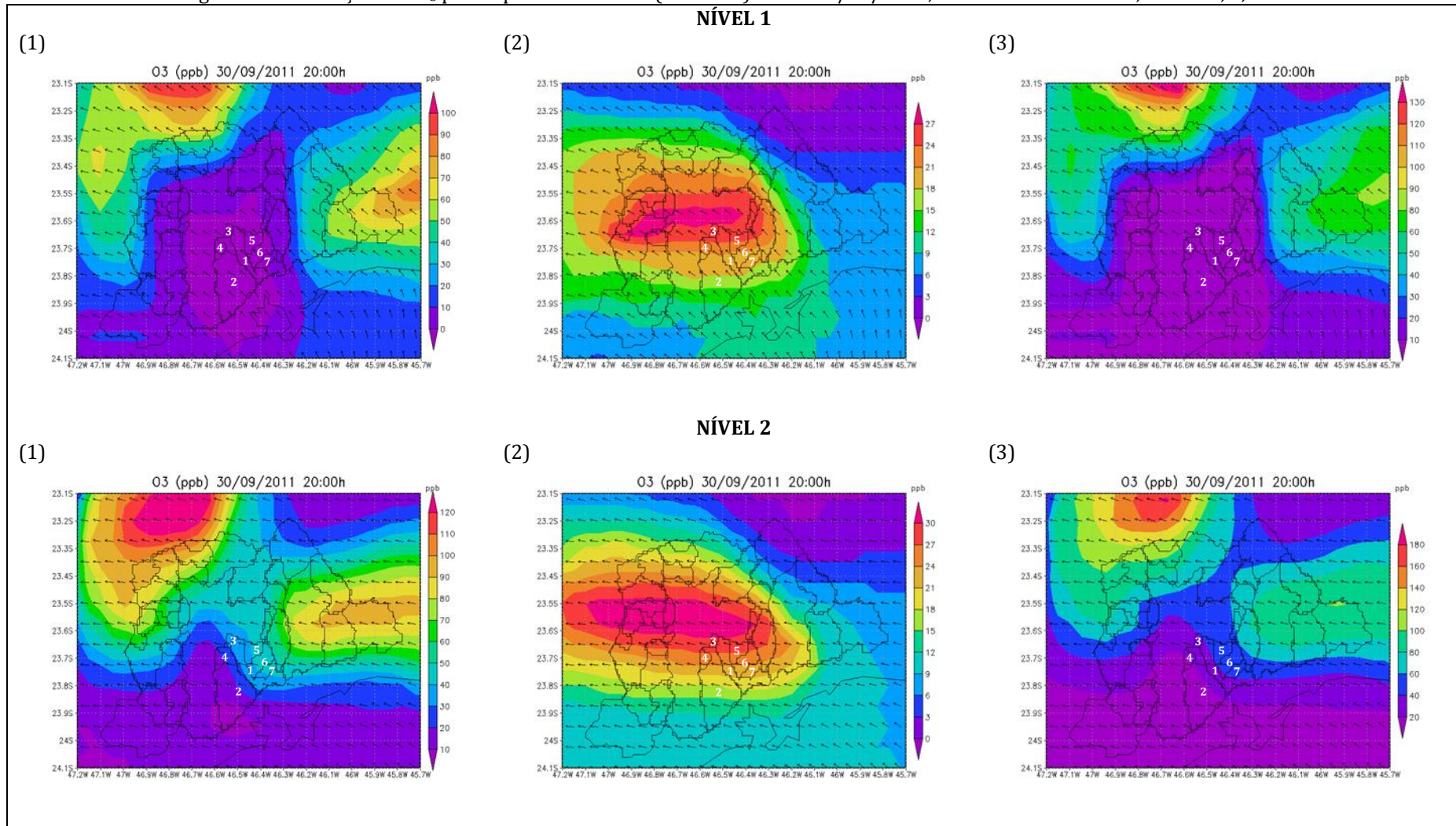
Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.4.3 Simulação do dia 30/09/2011

Assim como no período da tarde a direção preferencial dos ventos foi de SE, fazendo com que a pluma fosse totalmente exportada para a sub-região norte da RMSP (Figuras 65 e 66).

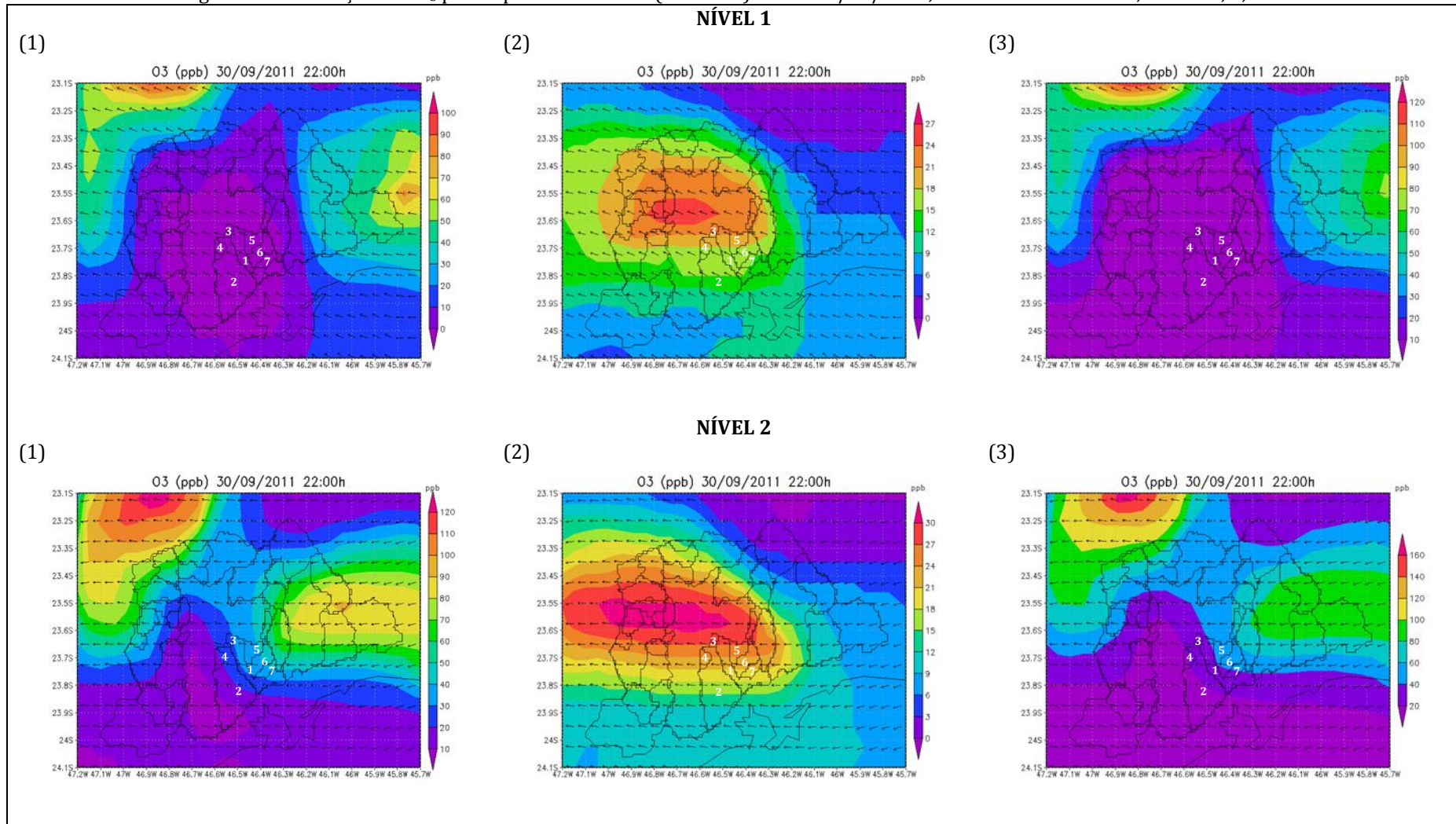
No cenário em que foi considerado somente as emissões das fontes fixas (Figuras 65 e 66: 2), a pluma se distribui ao longo da região central de São Paulo em direção a sub-região oeste da RMSP.

Figura 65 - Simulações de O₃ para o período da noite (20:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 66 - Simulações de O₃ para o período da noite (22:00 LT) do dia 30/09/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

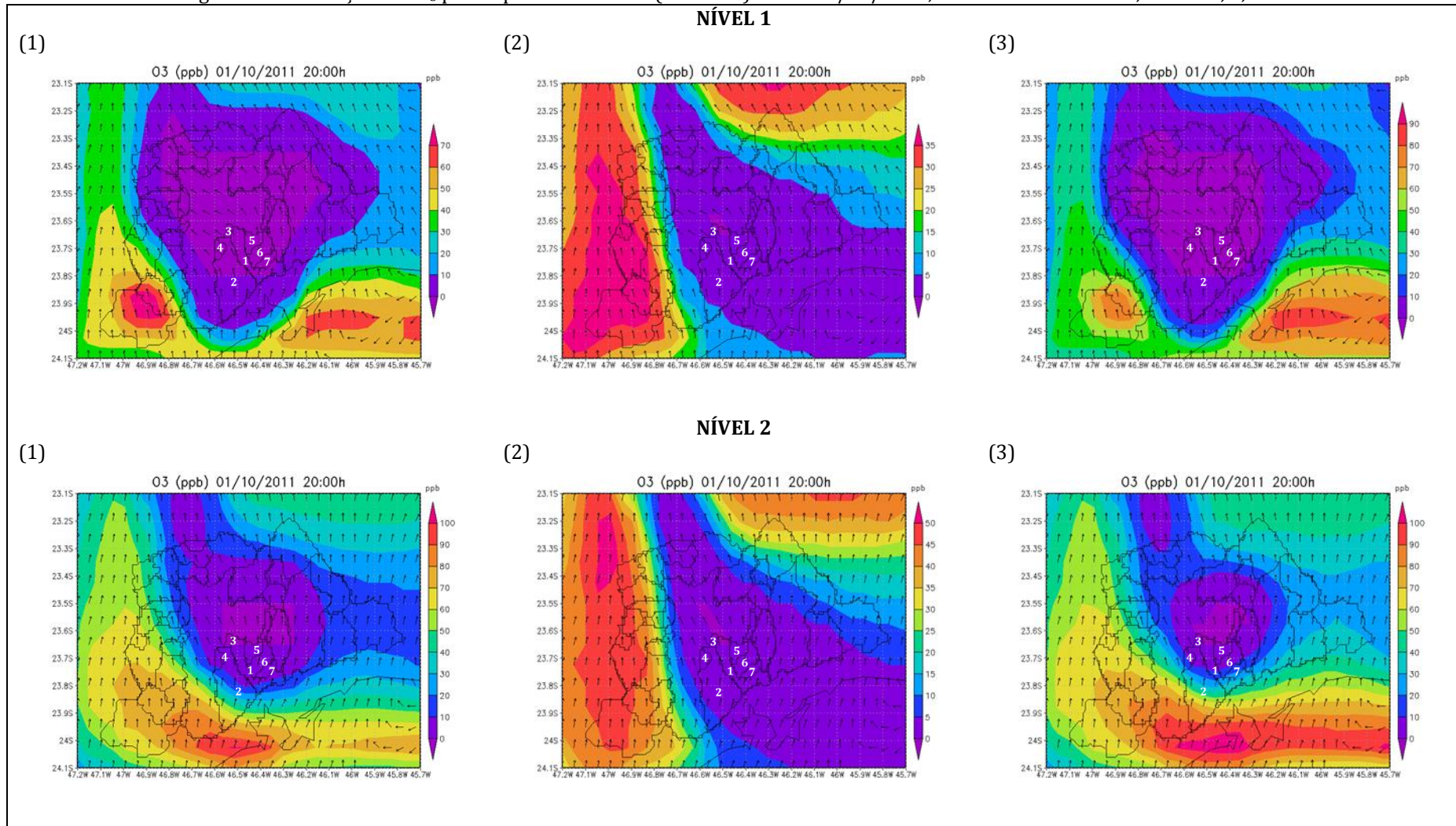
5.5.4.4 Simulação do dia 01/10/2011

Na RMSP a direção preferencial dos ventos era de S e SE. A pluma que se encontrava fora da RMSP, distribuídas ao longo da porção sudeste e sudoeste (Figuras 67 e 68: 1 e 3, nível 1), se divide em duas plumas, uma localizada na porção sudoeste e a outra na sudeste.

No nível 2 do modelo existia somente uma pluma deslocando-se para noroeste (Figuras 67 e 68: 1 e 3).

Considerando somente o cenário 2, existiam duas plumas, uma localizada na direção oeste da RMSP e a outra a nordeste (Figuras 67 e 68: 2, níveis 1 e 2).

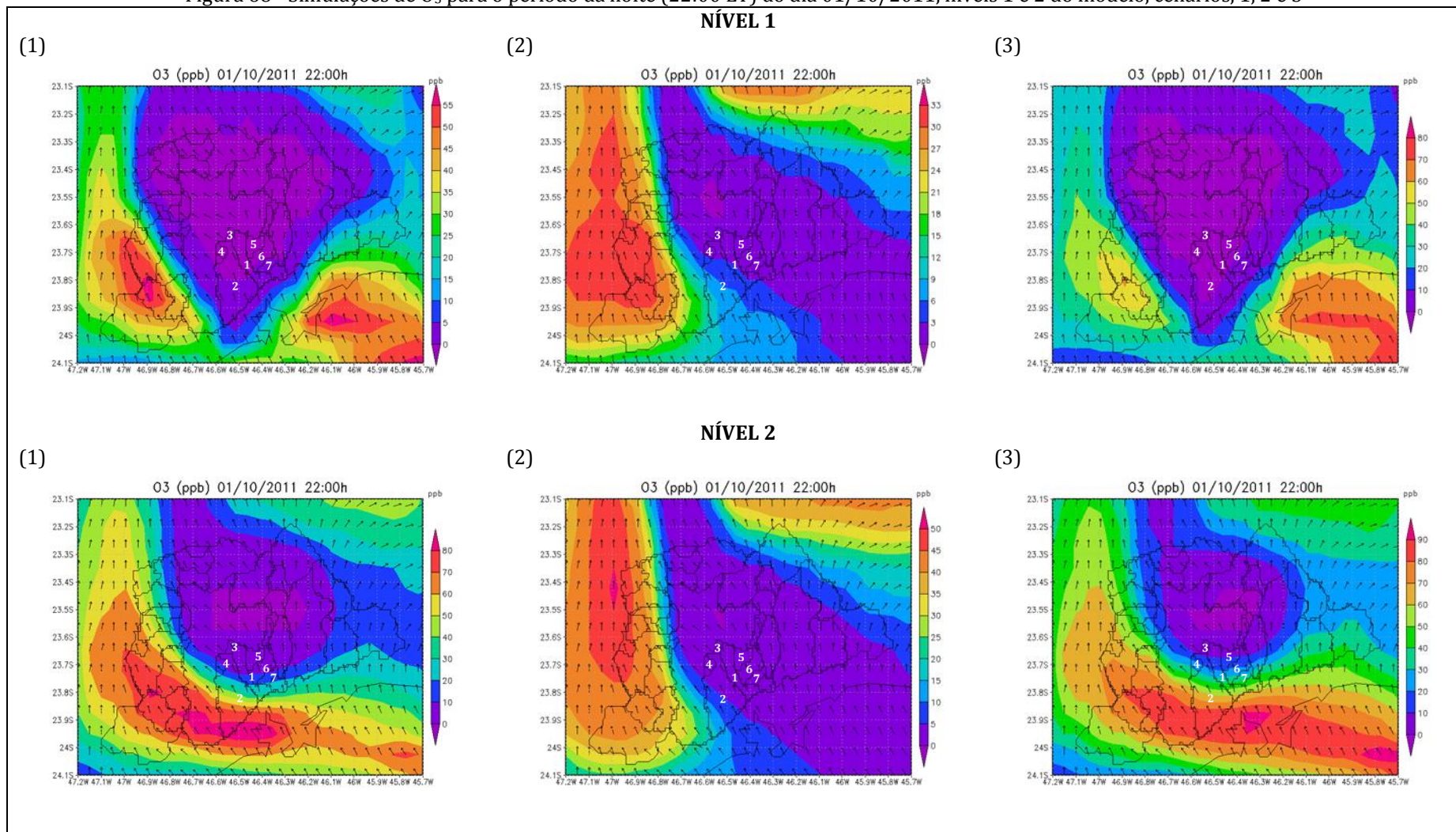
Figura 67 - Simulações de O₃ para o período da noite (20:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3.



(1) Santo André, (2) São Bernardo do Campo, (3) São Caetano do Sul, (4) Diadema, (5) Mauá, (6) Ribeirão Pires, (7) Rio Grande da Serra.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 68 - Simulações de O₃ para o período da noite (22:00 LT) do dia 01/10/2011, níveis 1 e 2 do modelo, cenários, 1, 2 e 3



Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.5 Perfis verticais para O_3 e NO

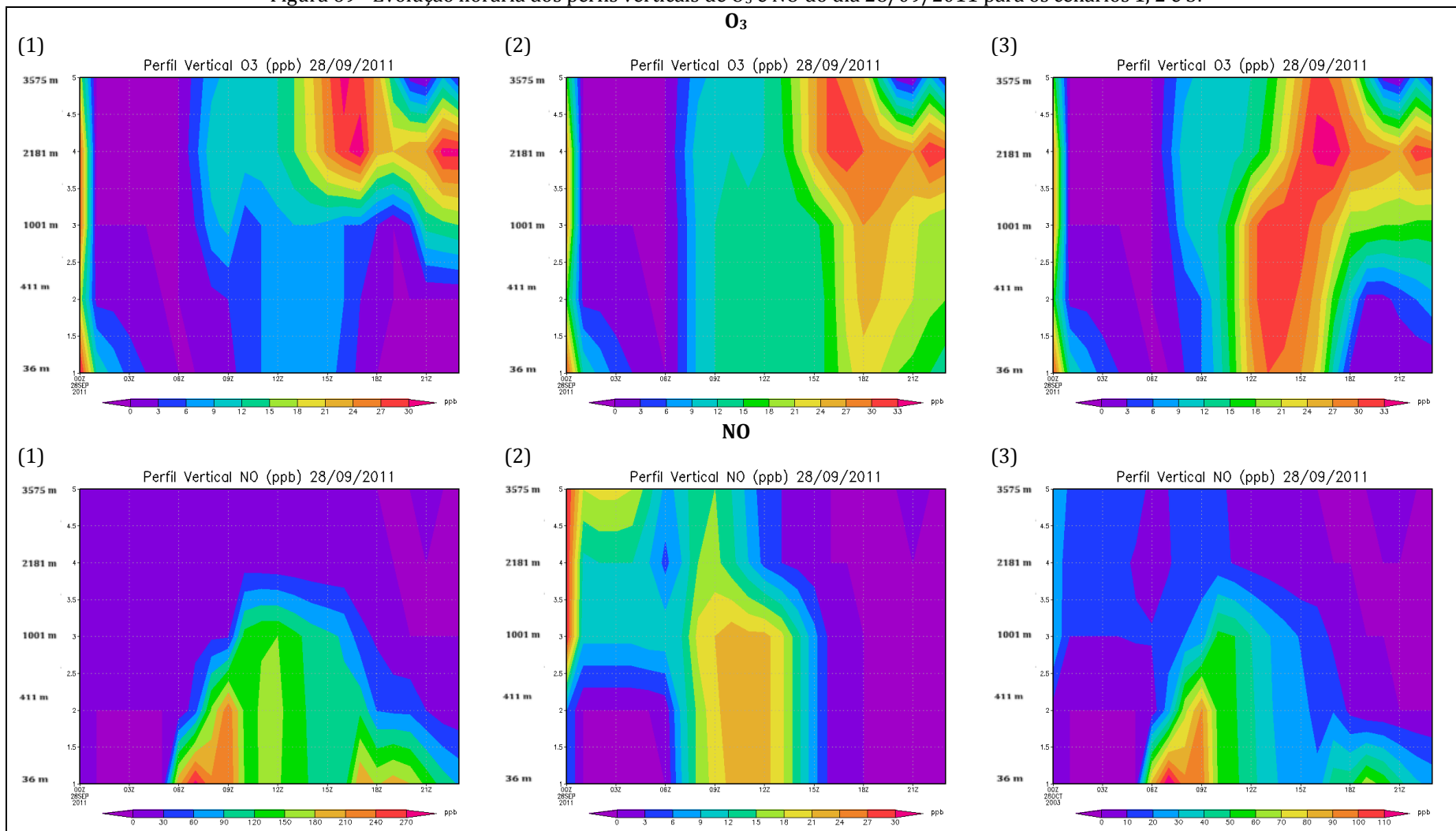
5.5.5.1 Simulação do dia 28/09/2011

A Figura 69 mostra a evolução horária (UTC) dos perfis verticais de O_3 e NO para as coordenadas geográficas do PPCP (46,5 W; 23,6 S), para o dia 28/09/2011. Ressaltamos que o perfil vertical foi construído com base nos cinco níveis do modelo (nível 1: 36 m; nível 2: 411 m; nível 3: 1001 m; nível 4: 2181 m e nível 5: 3575 m), Tabela 4.

Conforme o capítulo 3 (item 3.1), onde estão descritas as equações químicas mais importantes para a formação do O_3 , a presença dos compostos nitrogenados (NO e NO_2) tem papel determinante na formação deste oxidante. Quanto menores as concentrações de NO, maiores são as concentrações de NO_2 e conseqüentemente maiores são as concentrações de O_3 (DALLAROSA, 2005). Neste estudo, também foi observado esta relação (maiores concentrações de NO associadas as menores concentrações de O_3).

O comparativo dos perfis de O_3 para os cenários 1 (fontes móveis) e 3 (fontes móveis + fixas) mostram que quando consideradas somente as emissões das fontes móveis nos primeiros níveis do modelo as concentrações de O_3 são baixas e no topo há um acúmulo de O_3 (Figura 69: 1) enquanto que no cenário 3 (Figura 69: 3) nos períodos de 12 a 15 UTC há um acúmulo de O_3 em todos os níveis do modelo e entre 15 e 22 UTC somente em níveis mais altos (níveis 3, 4 e 5). No cenário 2 (fontes fixas) houve um acúmulo de O_3 ao longo do perfil vertical para o período das 15 às 23 UTC (Figura 69: 2).

Figura 69 - Evolução horária dos perfis verticais de O₃ e NO do dia 28/09/2011 para os cenários 1, 2 e 3.



1ª nível: 36 m, 2ª nível: 411 m, 3ª nível: 1001 m, 4ª nível: 2181 m, 5ª nível: 3575 m.

Fonte: Elaborada pela autora.

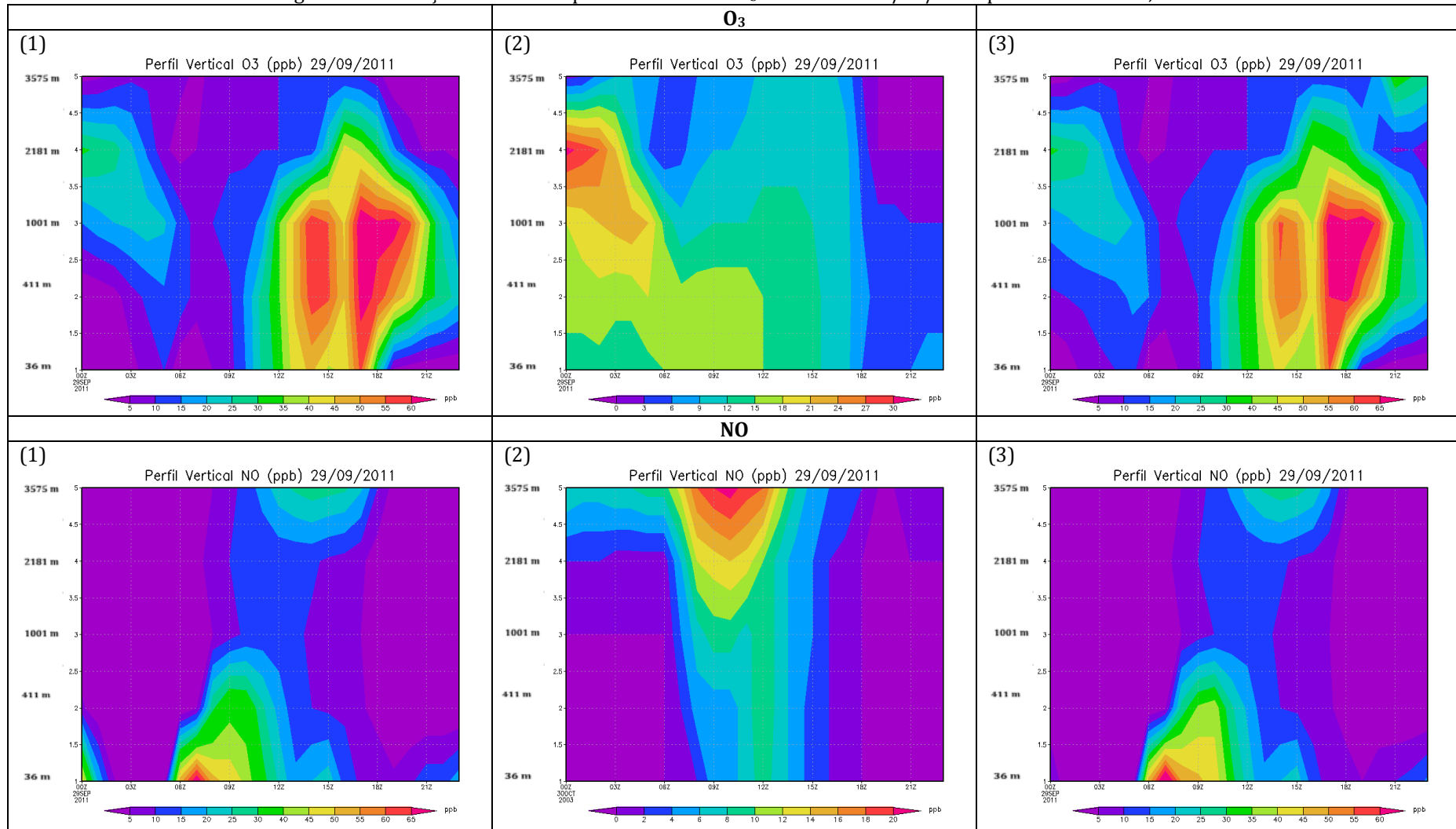
5.5.5.2 Simulação do dia 29/09/2011

Os perfis de O₃ para o cenário 1 e 3 são similares, com as máximas concentrações em torno das 12 a 20 UTC e para os níveis 2 e 3 do modelo (60 a 70 ppb), Figura 70: 1 e 3.

Quando considerado somente as fontes fixas (Figura 70: 2), obteve-se uma simulação diferente, onde as máximas concentrações horárias estão entre 8 e 12 UTC para o nível 4 do modelo (27 a 30 ppb).

O comparativo entre os perfis verticais de O₃ e NO (Figura 70) também mostrou uma relação inversa entre suas concentrações.

Figura 70 - Evolução horária dos perfis verticais de O₃ e NO do dia 29/09/2011 para os cenários 1, 2 e 3.



1º nível: 36 m, 2º nível: 411 m, 3º nível: 1001 m, 4º nível: 2181 m, 5º nível: 3575 m.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.5.5.3 Simulação do dia 30/09/2011

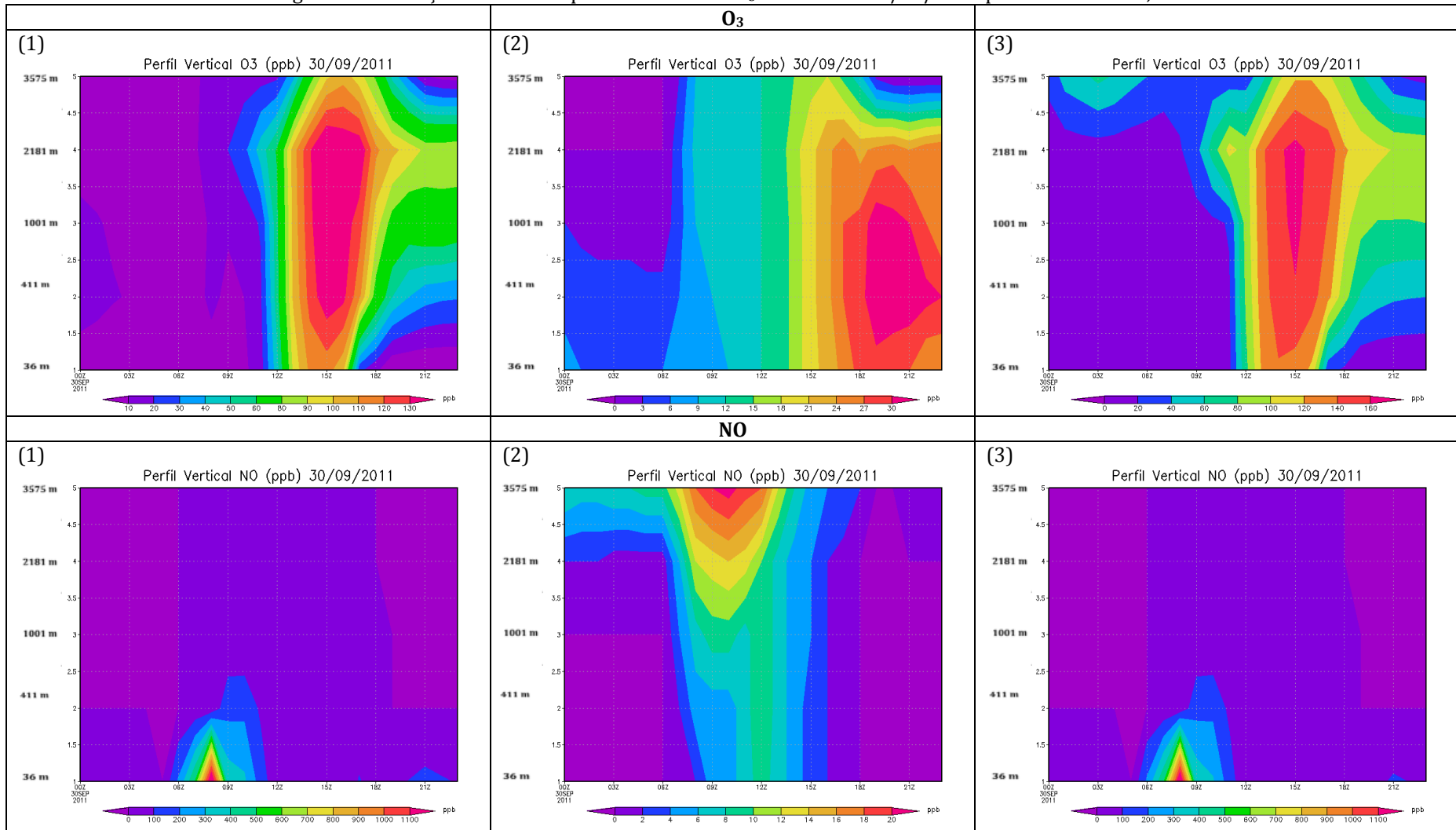
Os perfis de O₃ para o cenário 1 e 3 mostram a pluma centrada em torno das 12:00 às 17:00 UTC para todos os níveis do modelo (60 a 160 ppb), Figura 71: 1 e 3.

Quando considerado somente as fontes fixas (Figura 71: 2), obteve-se uma simulação diferente, onde a pluma estava distribuída entre 15:00 e 23:00 UTC para todos os níveis do modelo (18 a 33 ppb).

O comparativo entre os perfis verticais de O₃ e NO (Figura 71) também mostrou uma relação inversa entre suas concentrações.

Para os cenários 1 e 3 a pluma de NO estava centrada em torno das 6 às 11 UTC, nos níveis 1 e 2 (Figura 71: 1 e 3) e para o cenário 2 (Figura 71: 2) em torno das 08:00 às 13:00 UTC com as maiores concentrações nos níveis 3 a 5.

Figura 71 - Evolução horária dos perfis verticais de O₃ e NO do dia 30/09/2011 para os cenários 1, 2 e 3.



1º nível: 36 m, 2º nível: 411 m, 3º nível: 1001 m, 4º nível: 2181 m, 5º nível: 3575 m.

Fonte: Elaborada pela autora.

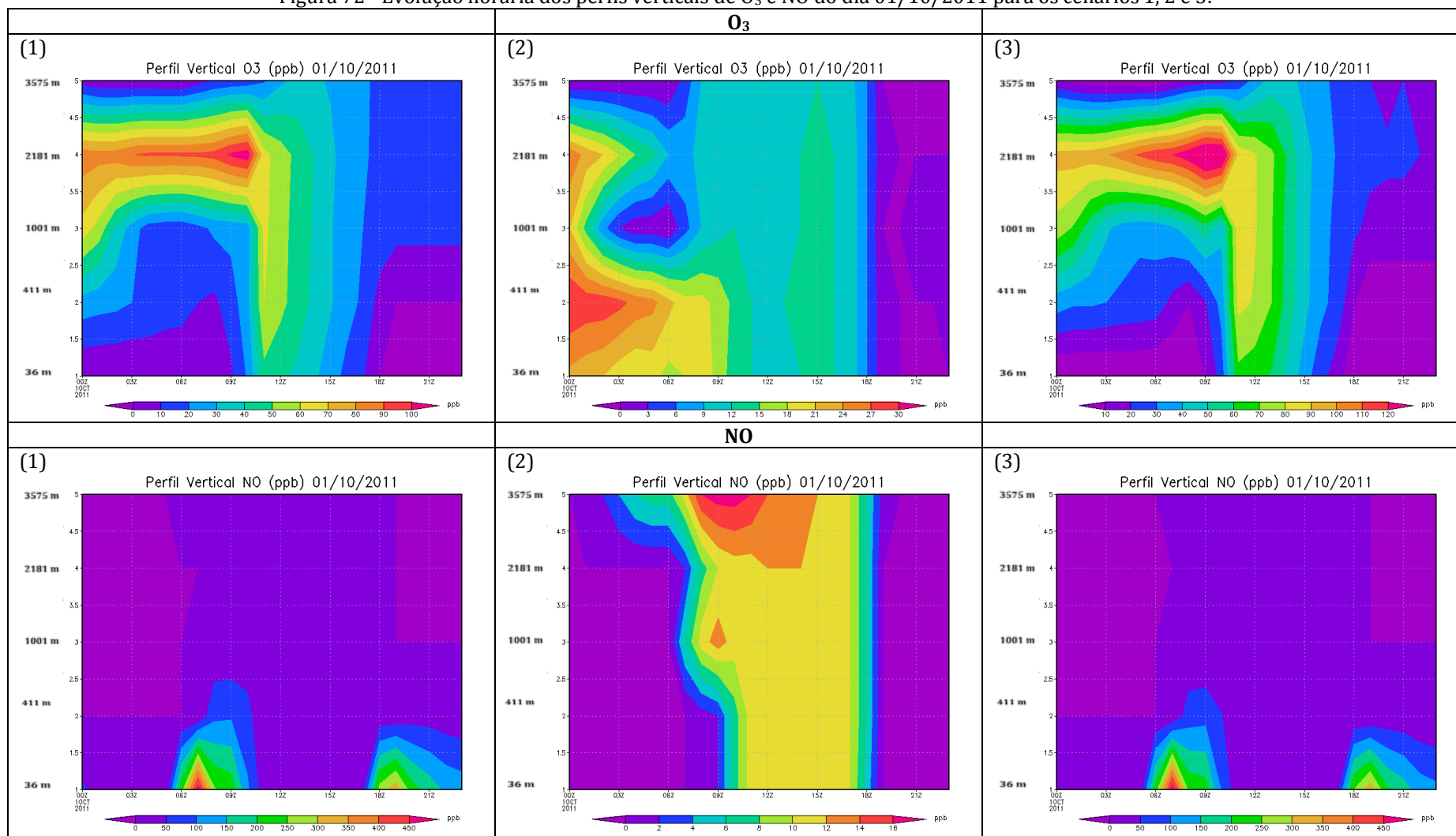
5.5.5.4 Simulação do dia 01/10/2011

Em função da grande variabilidade da direção dos ventos na região de estudo, o perfil vertical de O_3 é bastante diferenciado em relação aos demais dias. Para os cenários 1 e 3 a pluma estava centrada nos níveis 3 e 4 do modelo, nos horários 00:00 às 10:00 UTC, com as máximas concentrações variando em torno de 80 a 120 ppb (Figuras 72: 1 e 3). Observou-se também uma pluma em torno das 11:00 UTC desde o nível 1 até o 4 do modelo com concentrações variando de 50 a 90 ppb.

Para o cenário 2, observou-se uma distribuição diferente da pluma de O_3 entre os níveis 2 a 4, nos horários de 00:00 a 08:00 UTC, com as máximas concentrações no nível 2: 27 a 33 ppb (Figura 72: 2).

O comparativo entre os perfis verticais de O_3 e NO (Figura 72) também mostrou uma relação inversa entre suas concentrações.

Figura 72 - Evolução horária dos perfis verticais de O₃ e NO do dia 01/10/2011 para os cenários 1, 2 e 3.



1º nível: 36 m, 2º nível: 411 m, 3º nível: 1001 m, 4º nível: 2181 m, 5º nível: 3575 m.

Fonte: Elaborada pela autora.

6 CONCLUSÃO

Muitas são as publicações acadêmicas sobre a problemática da poluição atmosférica por O_3 na RMSP, mas nenhuma destas considerando as peculiaridades da RGABC que além de uma frota veicular significativa, também possui um forte caráter industrial, com a presença do PPCP na divisa dos municípios de Mauá e Santo André.

Neste trabalho foi utilizado um curto período de tempo (4 dias) a fim de garantir a confiabilidade do modelo. Foram utilizados os mesmos fatores para os três cenários (1,0 para CO e SO_2 , 1,5 para HC e 0,5 para NO_x) pois o objetivo era comparar os três cenários.

De acordo com estas considerações iniciais, os objetivos deste trabalho foram simular a qualidade do ar para O_3 na RGABC, através do uso do modelo fotoquímico de qualidade do ar CIT, considerando três cenários para avaliar a contribuição individual das emissões das fontes móveis ou fixas e de ambas para a formação do O_3 e avaliar os efeitos da circulação meteorológica de brisa marítima no transporte de O_3 e precursores.

As análises dos resultados da dispersão das plumas de O_3 foram feitas considerando como a área fonte a região do PPCP, uma vez que para as fontes fixas somente foi considerada a contribuição das emissões do Polo.

No período de estudo os ventos medidos em superfície mostraram que na área fonte durante a madrugada, manhã e noite a direção preferencial dos ventos foi de SE com baixas velocidades (0,5 a 2,1 m/s), o que faz com que esta região funcionasse como exportadora de O_3 e precursores para as sub-regiões norte e oeste da RMSP. Durante o período da tarde quando a atividade fotoquímica é mais intensa, as direções preferenciais dos ventos foram de NW e SW com velocidades dos ventos variadas (0,5 a 8,8 m/s).

Neste período a região estava sob o efeito da produção local e de transporte de O_3 e precursores provenientes das sub-regiões oeste, norte e sudoeste da RMSP e também da cidade de São Paulo. Este mesmo comportamento foi observado com as simulações feitas com o CIT. Esta recirculação das massas de ar que ora são carregadas pelos ventos de SE para as sub-regiões oeste e norte e acabam retornando para as porções sul e sudeste se deve em função da mudança na direção dos ventos e da própria topografia devido à presença da Serra da Mantiqueira a noroeste. Em nível local a região mais afetada pelo efeito de transporte proveniente da área fonte (PPCP), quando a direção preferencial dos ventos foi de SE, foi a cidade de São Caetano Sul. De acordo com os dados da literatura esta mudança da direção dos ventos para SE está associada com a entrada da brisa marítima.

No período desse estudo os dias 28, 29 e 30 de setembro estavam sob a influência da brisa marítima.

A comparação entre os três cenários em geral, mostrou concentrações mais altas na pluma de O_3 para o cenário 3 (fontes móveis + fixas) seguido pelos cenários 1 (fontes móveis) e 2 (fontes fixas), mostrando que para este período de estudo as emissões de HC da fonte fixa foi mais significativa que as de NO para a formação do O_3 .

O comparativo entre os perfis verticais de O_3 e NO mostraram uma relação inversa (maiores concentrações de NO estavam associadas às menores concentrações de O_3), mostrando uma boa simulação da química de formação do O_3 pelo modelo CIT.

Pode-se dizer que as concentrações de O_3 foram bem representadas através da modelagem, pois os picos de concentrações simulados apresentaram um comportamento similar às concentrações medidas pelas estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.

De maneira geral, este trabalho mostrou que é de grande importância a avaliação da contribuição das emissões tanto das fontes móveis quanto fixas na RGABC, uma vez que os poluentes emitidos e gerados terão impactos não somente a nível local. E também servirá de subsídio para estudos futuros na RGABC.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando que este foi o primeiro estudo de modelagem fotoquímica com foco na RGABC, algumas sugestões para trabalhos futuros que podem contribuir significativamente com os resultados aqui obtidos são apresentadas a seguir:

- ✓ Avaliar mais detalhadamente os efeitos da circulação da brisa marítima no transporte de poluentes na RGABC;
- ✓ Fazer simulações com modelos fotoquímicos mais novos, como por exemplo o modelo Euleriano *The Community Multiscale Air Quality* (CMAQ);
- ✓ Utilizar dados de medições de COV e NO_x como condições iniciais e de contorno para uma representação mais realista e para um melhor entendimento da formação do O₃.
- ✓ Utilizar um modelo gaussiano, como por exemplo o *American Meteorology Society-Environmental Protection Agency Regulatory* (AERMOD) para analisar a dispersão de poluentes do PPCP a nível local;
- ✓ Inclusão de outras fontes industriais da RMSP no modelo CIT, como por exemplo a Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão afim de analisar a interação e o transporte entre a Baixada Santista e a RGABC;
- ✓ Correlacionar a poluição atmosférica na RGABC com os efeitos na saúde da população;
- ✓ Utilizar períodos maiores e diferentes já que neste trabalho foi utilizado um período de tempo curto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALHARBI, Badr H.; ALDUWAIS, Abdililah K.; ALHUDHODI, Abdulrahman H. An analysis of the spatial distribution of O₃ and its precursors during summer in the urban atmosphere of Riyadh, Saudi Arabia. **Atmospheric Pollution Research**, in press, p. 1-12, 2017.
- ALVES, Célia; PIO, Casimiro; GOMES, Paulo. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera. **Química Nova**, v.29, n.3, p. 477-488, 2006.
- ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; SOUSA, Sofia I. V.; PEREIRA, M. C.; MARTINS, Fernando Gomes. Contribution of anthropogenic ozone levels in the Oporto Metropolitan Area, Portugal since 19th century. **Environment Pollution**, v. 140, n.3, p. 516-524, 2006.
- ALVIM, Débora Souza, et al. Estudo dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n.2, p. 189-196, 2011.
- ANDRADE, Maria de Fátima, et al. Air quality model simulating photochemical formation of pollutants: the São Paulo Metropolitan Area Brazil. **International Journal of Environmental and Pollution**, v. 22, n. 4, p. 460-475, 2004.
- ANDRADE, Maria de Fátima, et al. Air quality forecasting system for Southeastern Brazil. **Frontiers in Environmental Science**, v. 3, n. 9, p. 1-14, 2015.
- ANDRADE, Maria de Fátima, et al. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66-82, 2017.
- BALBINO, Helena Turon. **Avaliação de modelos fotoquímicos do ar e estudos das circulações atmosféricas nos processos de dispersão de poluentes**. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Atmosféricas) – Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Departamento de Ciências Atmosféricas. São Paulo, 2008.
- BOIAN, Cláudia. **Avaliação da qualidade do ar para ozônio na Região Metropolitana de São Paulo**. FAPESP, São Paulo, 05/51401-9, 2006.
- BOIAN, Cláudia; ANDRADE, Maria de Fátima. Characterization of ozone transport among metropolitan regions. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.27, n.2, p. 229-242, 2012.

BOIAN, Cláudia; BRUMATTI, Mônica Maria; FORNARO, Adalgiza. Avaliação preliminar das concentrações de COV no entorno do Polo Petroquímico de Capuava, Mauá – SP. **Revista Hipótese**, v.1, n.2, p. 15-28, 2015.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 03, de 28 de junho de 1990. **Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em: 20 abr. 2015.

BRUMATTI, Mônica Maria. **Caracterização dos Compostos Orgânicos Voláteis no Entorno do Polo Petroquímico de Capuava, Mauá – SP**. 2013. 42 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Ambiental e Urbana) – Universidade Federal do ABC, Santo André, 2013.

CAMALIER, Louise; COX, William, DOLWICK, Pat. The effects of meteorology on ozone in urban areas and their use in assessing ozone trends. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 7127-7137, 2007.

CARBONE, Samara. **Modelagem de ozônio troposférico em regiões urbanas – Aperfeiçoamento do módulo químico no modelo CIT**. 2008. 112 f. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Departamento de Ciências Atmosféricas. São Paulo, 2008.

CARTER, William 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**. 2000. Air Pollution Research Center and College of Engineering Center for Environmental Research and Technology University of California, Riverside (Contract 92-329 and Contract 95-308 9252100-AP-RT17-001-FR).

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS/INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS - CPTEC/INPE – **Imagens do satélite METEOSAT para o infravermelho**. <<http://satelite.cptec.inpe.br/acervo/meteosat.formulario.logic?i=br>>. Acesso em: 25 mai. 2015.

_____. **Precipitação na região de estudo durante o período de simulação**. <<http://clima1.cptec.inpe.br/monitoramentobrasil/pt>>. Acesso em: 12 mar. 2016.

Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura (CEPAGRI). **Escala Beaufort**. Disponível em: <<http://www.cepagri.unicamp.br/artigos-especiais/vendavais.html>>. Acesso em: 15 mai. 2017.

CHIQUETTO, Júlio Barboza. **Padrões atmosféricos associados a concentrações de ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo**. 2008. 344 f. Dissertação (Mestrado em Geografia Física) – Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas – Departamento de Geografia, São Paulo, 2008.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Parecer Técnico Processo 16/00439/08** – vol. I a IV e PA 00148/09 – vol. I a IV, 2008.

_____. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo – 2009**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

_____. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo – 2010**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

_____. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo – 2011**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

_____. **Qualidade do ar – QUALAR (2011)**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/qualar/>>. Acesso em: 14 abr. 2015.

_____. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo – 2012**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

CONSORCIO INTERMUNICIPAL GRANDE ABC – CIABC. **Plano de ação de enfrentamento às mudanças climáticas do Grande ABC**. Disponível em: <<http://consorcioabc.sp.gov.br/imagens/noticia/Plano%20de%20Acao%20de%20Enfrentamento%20as%20Mudancas%20Climaticas%20do%20Grande%20ABC.pdf>>. Acesso em: 13 fev. 2017.

DALLAROSA, Juliana Braga. **Estudo da formação e dispersão de ozônio troposférico em áreas de atividade de processamento de carvão aplicando modelos numéricos**. 2005. 139 f. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia. Porto Alegre, 2005.

DIAS, Maria Assunção Faus da Silva; VIDALE, Pier Luigi; BLANCO, Cintia Maria Rodrigues. Case study and numerical simulation of the summer regional circulation in São Paulo, Brazil. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 74, n.4, p.371-388, 1995.

DIAS, Maria Assunção Faus da Silva; MACHADO, Antônio Jaschke. The role of local circulations in summertime convective development and nocturnal fog in São Paulo, Brazil. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 82, n.1, p. 135-157, 1997.

EMPRESA PAULISTA DE PLANEJAMENTO METROPOLITANO S/A – EMPLASA. **Mapa da RMSP com as sub-regiões**. Disponível em: <<https://www.emplasa.sp.gov.br/RMSP/>>. Acesso em: 05 mar. 2017.

EVO, Carolina Pinto, et al. Poluição do ar e internação por insuficiência cardíaca congestiva em idosos no município de Santo André. **Arquivos Brasileiros de Ciências da Saúde**, v. 36, n.1, p. 6-9, 2011.

FREITAS, Edmilson Dias de. **Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes**. 2003. 176f. Tese (Doutorado em Ciências Atmosféricas) – Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, São Paulo, 2003.

FREITAS, Edmilson Dias de, et al. 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, n.34, p. 6352-6361, 2005.

FREITAS, Edmilson Dias de; ROZOFF, Christopher M.; COTTON, William R.; DIAS, Pedro Leite da Silva. 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, n.1, p.43-65, 2007.

GOODIN, William R.; MCRAE, Gregory J.; SEINFELD, John H. A Comparison of Interpolation Methods for Sparse Data: Application to Wind and Concentration Fields. **Journal Applied Meteorology**, v. 18, 761-771, 1979.

GOOGLE EARTH. **Localização geográfica do Polo Petroquímico de Capuava em relação às estações de monitoramento da CETESB: Santo André Capuava, São Bernardo do Campo Paulicéia, São Caetano do Sul, Diadema, Mauá e à Estação de Meteorologia IAG/USP**. 2016.

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO (2013). **Mapa hipsométrico da RMSP**. Disponível em: <http://arquivos.ambiente.sp.gov.br/cpla/2013/10/Hipsometrico_UGRHI_06.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2017.

GRELL, Georg A., et al. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. **Atmospheric Environment**, v. 39, n.37, p. 6957-6975, 2005.

HARLEY, Robert A. , et al. Photochemical Modeling of the Southern California Air Quality Study. **Environmental Science & Technology**, v. 27, p. 378-388, 1993.

HASSAN, Ibrahim, et al. Spatial Distribution and Temporal Variation in Ambient Ozone and Its Associated NO_x in the Atmosphere of Jeddah City, Saudi Arabia. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 13, n.6, p. 1712-1722, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA - IBGE (2016). **Cidades**. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=354780>>. Acesso em: 11 fev. 2017.

_____. **Censo Demográfico 2010**. Disponível em: <<http://www.censo2010.ibge.gov.br>>. Acesso em: 22 ago. 2016.

KALABOKAS, P. D., et al. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 2545-2555, 2001.

LEE, S.C., et al. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. **Chemosphere**, v. 48, n. 3, p. 375-382, 2002.

MCRAE, Gregory J.; SEINFELD, John H.; GOODIN, William R. Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution – I model formulation. **Atmospheric Environment**, v.16, n.4, p.679-696, 1982.

MCRAE, Gregory J.; SEINFELD, John H. Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution – II evaluation of model performance. **Atmospheric Environment**, v.17, n.3, p.501-523-696, 1983.

MARTINS, Leila Droprinchinski. **Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo**. 2006. 219 f. Tese (Doutorado em Ciências Atmosféricas) – Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, São Paulo, 2006.

- MARTINS, Leila Droprinchinski; ANDRADE, Maria de Fátima; YNOUE, Rita Yuri. Ambient volatile organic compounds in the megacity of São Paulo. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2009-2013, 2008.
- MARTINS, Leila Droprinchinski; ANDRADE, Maria de Fátima. Emission Scenario Assessment of Gasohol Reformulation Proposals and Ethanol Use in the Metropolitan Area of São Paulo. **The Open Atmospheric Science Journal**, v. 2, n.1, p. 166-175, 2008a.
- MARTINS, Leila Droprinchinski; ANDRADE, Maria de Fátima. Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds and Ozone Sensitivity to Their Emission in the Megacity of São Paulo, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 195, v.1, p.201-213,2008b.
- MASSAMBANI, Oswaldo; ANDRADE, Maria de Fátima. Seasonal behavior of tropospheric ozone in the São Paulo (Brazil) Metropolitan Area. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 19, p. 3165-3169,1994.
- MOLINA, Luisa T.; MOLINA, Mário J. Megacities and Atmospheric Pollution. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v.54, p. 644-680, 2004.
- MOLINA, Luisa T., et al. Air Quality in Selected Megacities. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v.55, n.12, p. 1-73, 2004.
- MUCCIACITO, João Carlos. **Estudo do impacto atmosférico originado pela implantação da cogeração de energia elétrica e vapor d'água: estudo de caso na região de Capuava, SP**. 2005. 140 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. São Paulo, 2005.
- NETO SCAPIN, Wilson; BOIAN Cláudia. **Avaliação da influência da meteorologia na qualidade do ar para ozônio na Região do Grande ABC** In: *Encontro de Iniciação Científica*, 3, Santo André, 2013.
- NOGUEIRA, Fernando Rocha; OLIVEIRA, Vanessa Elias de; CANIL, Katia. Regional public policy for risk management: the implementation process in the Greater ABC Region, São Paulo City Metropolitan Region*. **Ambiente & Sociedade**, v. 17, n. 4, p. 177-194, 2014.
- OLIVEIRA, Amauri Pereira de; SILVA DIAS, Pedro Leite da. **Aspectos observacionais da brisa marítima em São Paulo**. In: *Congresso Brasileiro de Meteorologia*, 2, Pelotas, 1982, 129-145.

ORLANDO, João Paulo. **Estudo dos Precursores de Ozônio na Cidade de São Paulo Através da Simulação Computacional**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PETROBRAS. **Vista aérea da Região do Polo Petroquímico de Capuava**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-capuava-recap.htm>>. Acesso em: 26 mai. 2016.

ROCHA, Caroline Rosario Mazzoli da. **Estudo Numérico da Influência das Mudanças Climáticas e das Emissões Urbanas no Ozônio Troposférico da Região Metropolitana de São Paulo**. 2013. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, São Paulo, 2013.

RUSSELL, Armistead G; MCCUE, Kenneth F; CASS, Glen R. Mathematical Modeling of the Formation of Nitrogen-Containing Air Pollutants. 1. Evaluation of an Eulerian Photochemical Model. **Environmental Science & Technology**, v. 22, n.3, p. 263-271, 1988.

SAIKI, Mitiko; ALVES, Edson Rodrigues; MARCELLI, Marcelo Pinto. Analysis of lichen species for atmospheric pollution biomonitoring in the Santo André municipality, São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 273, n. 3, p. 543-547, 2007.

SALUSTIANO, Rosiberto da Silva Júnior; ANDRADE, Maria de Fátima. Validação de poluentes fotoquímicos e inclusão do inventário de emissões no modelo de qualidade do ar WRF/Chem, para a Região Metropolitana de São Paulo. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 28, n. 1, p. 105-121, 2013.

SANCHEZ-CCOYLLO, Odon Roman; ANDRADE, Maria de Fátima. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, v.116, n.2, p. 257-263, 2002.

SANCHEZ-CCOYLLO, Odon Roman, et al. Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.40, p. S552-S562, 2006.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº52.469, de 12 de dezembro de 2007. **Altera a redação de dispositivos do Regulamento aprovado pelo Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente, confere nova**

redação ao artigo 6º do Decreto nº 50.753, de 28 de abril de 2006, e dá providências correlatas. Disponível em:

<http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/decretos/2007_Dec_Est_52469.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2015.

SAVÓIA, Eriane Justo Luiz, et al. Biomonitoring genotoxic risks under the urban weather conditions and polluted atmosphere in Santo André, SP, Brazil, through Trad-MCN bioassay. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n.1, p. 255-260, 2009.

SEINFELD, John H.; PANDIS, Spyros N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2. ed. Hoboken, USA: Wiley-Interscience, 2006. 1203 p.

SILVA, Corbiniano. **Modelagem lagrangeana da dispersão atmosférica de radionuclídeos e sistemas de informação geográfica como ferramentas de suporte ao planejamento de emergência na área de influência do complexo nuclear de Angra dos Reis – RJ**. 2013. 280 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, Eriverton de Brito. **O rio, a cidade e o processo de urbanização: Um estudo retrospectivo sobre o Rio Tamanduateí**. 2014. 85f. Trabalho de Graduação (Graduação em Geografia) – Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas – Departamento de Geografia.

SILVA, Maurício Soares da; PIMENTEL, Luiz Claudio Gomes. Desafios e estratégias de controle da qualidade do ar em regiões metropolitanas. **Diversidade e Gestão**, v. 1, n. 1, p. 107-126, 2017.

SMOYDZIN, L.; FNAIS, M.; LELIEVELD, J. Ozone pollution over the Arabian Gulf - role of meteorological conditions. **Atmospheric chemistry and physics**, v. 12, p. 6331-6361, 2012.

TONG, Lei, et al. Characteristics of surface ozone and nitrogen oxides at urban, suburban and rural sites in Ningbo, China. **Atmospheric Research**, v. 187, p. 57-68, 2017.

ULKE, Ana Graciela; ANDRADE, Maria de Fátima. Modeling urban air pollution in São Paulo, Brazil: sensitivity of model predicted concentrations to different turbulence parameterizations. **Atmospheric Environment**, v. 35, n.10, p.1747-1763, 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – US EPA. **Petroleum Refining (SIC2911) – Composite Profile**. Disponível em:

<https://cfpub.epa.gov/si/speciate/ehpa_speciate_browse_details.cfm?ptype=G&number=8862>. Acesso em: 18 fev. 2017.

VARA-VELA, Angel Liduvino, et. al. Impact of vehicular emissions on the formation of fine particles in the Sao Paulo Metropolitan Area: a numerical study with the WRF-Chem model. **Atmospheric chemistry and physics**, v. 16, p. 777-797, 2016.

VIVANCO, Marta Garcia; ANDRADE, Maria de Fátima. Validation of the emission inventory in the São Paulo Metropolitan Area of Brazil, based on ambient concentrations ratios of CO, NMOG and NO_x and on a photochemical model. **Atmospheric Environment**, v.40, n.7, p. 1189-1198, 2006.

VIVANCO, Marta Garcia; ANDRADE, Maria de Fátima. Relation between ozone levels and NO_x and VOC emissions in the São Paulo Metropolitan Area for an episode of August, 1998. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 35, n. 1, p. 90-98, 2008.

ZACCARELLI-MARINO, Maria Angela. Chronic Autoimmune Thyroiditis in Industrial Areas in Brazil: A 15-Year Survey. **Journal of Clinical Immunology**, v. 32, n.5, p.1012-1018, 2012.