

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
CENTRO ESTADUAL DE PESQUISAS EM SENSORIAMENTO REMOTO E
METEOROLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SENSORIAMENTO REMOTO E METEOROLOGIA**

**MECANISMOS FOTOQUÍMICOS DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO
E SEUS PRECURSORES NA REGIÃO METROPOLITANA
DE PORTO ALEGRE – RS**

PRISCILA GIL ALABARSE

PORTO ALEGRE
2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
CENTRO ESTADUAL DE PESQUISAS EM SENSORIAMENTO REMOTO E
METEOROLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SENSORIAMENTO REMOTO E METEOROLOGIA**

PRISCILA GIL ALABARSE

**MECANISMOS FOTOQUÍMICOS DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO
E SEUS PRECURSORES NA REGIÃO METROPOLITANA
DE PORTO ALEGRE - RS**

**PORTO ALEGRE
2016**

Priscila Gil Alabarse

**MECANISMOS FOTOQUÍMICOS DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO
E SEUS PRECURSORES NA REGIÃO METROPOLITANA
DE PORTO ALEGRE - RS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Elba Calessio Teixeira

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Rita de C. M.

Alves

PORTO ALEGRE

2016

Banca examinadora:

Prof Dr. Marcelo Félix Alonso (UFPel)

Prof Dr. Jorge Ducati (UFRGS)

Prof. Dr. Luiz Felipe Silva de Oliveira (Unilasalle)

Dedico este trabalho ao meu filho
Bruno Alabarse Albuquerque.

AGRADECIMENTOS

Gostaria imensamente de agradecer a todos as pessoas que participaram dessa jornada. Muitos participaram de uma forma especial neste trabalho, tanto da forma que auxiliou o presente estudo quanto da forma fundamental de incentivo e motivação. São muitos que gostaria de citar, entre eles estão:

A minha orientadora, a professoras Dra. Elba Calesso Teixeira e a minha co-orientadora professora Dra. Rita de Castro Alves, que acreditaram em mim, proporcionando uma chance para mostrar meu trabalho, e principalmente, tiveram paciência e compreensão em cada momento do mestrado.

Ao professor Dr. Marcelo Félix Alonso, que disponibilizou seu tempo para auxiliar, ensinar e também me orientar, estendeu sua mão no momento em que precisei com muita atenção.

Aos meus colegas e amigos de estudos do centro de Pesquisa e Sensoriamento Remoto, Janusa Sbruzzi, Manoela Sacchis Lopes, Carolina Collischonn, Bruno Dias, Thiago Diniz, Diniz Carvalho, Ricardo Mollmann, Gabriel Munchow, Ludmila Pochmann de Souza, Angel Chovert, José Cacciatore e Mauricio Gasparini. Cada um contribuiu de uma forma especial no crescimento deste trabalho e crescimento pessoal, sou grata a atenção e carinho de vocês.

E principalmente aos meus pais, Paulo Alexandre Alabarse e Maria Elisabete Gil Alabarse, meu amado filho Bruno Alabarse Albuquerque e companheiro Osni Gonçalves, que tiveram principalmente paciência neste período, tiveram compreensão e souberam me acalmar e me motivar em cada fase do estudo. Ademais, ao meu irmão Paulo Vinicius Gil Alabarse um especial agradecimento, pois foi ele que me incentivo desde o início a concluir esta etapa da minha vida.

*“Podemos viver vários dias sem comida,
ou mesmo sem água, mas o oxigênio é a
base indispensável de nossa subsistência.”*

Jaime Sans

RESUMO

Grandes centros urbanos e regiões industriais estão contribuindo para o aumento das emissões antrópicas para a atmosfera. No Brasil, nas últimas décadas, o interesse por estudos relacionados à poluição urbana tem adquirido muita ênfase; as regiões metropolitanas das principais cidades do país apresentam níveis de concentração elevados de poluentes conforme a resolução do CONAMA, preocupando a população. Modelos numéricos de previsão do tempo e qualidade do ar ganha espaço nas áreas de estudo com o objetivo de prever e avaliar o comportamento dos poluentes com origem antropogênica. Devido a grande complexidade das reações fotoquímicas, que ocorrem entre os poluentes primários após lançados na atmosfera, ferramentas como ReLACS (*Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme*) são implementados aos modelos químicos facilitando estas análises. Estudos em regiões metropolitanas buscam o melhoramento funcional deste mecanismo para a obtenção de uma boa resposta operacional para cada região. No Rio Grande do Sul, na região metropolitana de Porto Alegre (RMPA), o modelo CCATT-BRAMS (*Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian Developments on the Regional Atmospheric Modelling System*) apresenta bons resultados aos processos de formação e destruição dos principais poluentes que agravam a saúde pública: o Ozônio Troposférico. A implementação do ReLACS auxilia nos mecanismos químicos que compreende as reações entre seus precursores tais como: os óxidos de Nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC). Este estudo teve como objetivo avaliar e observar o melhoramento da resposta operacional do RELACS para a Região Metropolitana de Porto Alegre, com base no comportamento das concentrações de formação e destruição do ozônio em superfície, partindo de reações fotoquímicas entre seus precursores, NO_x (NO + NO₂) e compostos orgânicos voláteis (COV), através de simulações numéricas realizadas no CCATT-BRAMS. A avaliação final dos resultados é comparada com os dados de razão de mistura obtidos pelas estações de monitoramento de qualidade do ar na RMPA.

Palavras-chaves: ozônio troposférico, reações fotoquímicas; ReLACS, CCATT-BRAMS

ABSTRACT

Big cities and industrial regions are contributing to the increase of anthropogenic emissions into the atmosphere. In Brazil, in recent decades, interest in studies related to urban pollution has raised; major cities metropolitan areas have high concentration levels of pollutants according to the resolution of CONAMA, preoccupying the population. Numerical models of weather prediction and air quality is gaining ground in the study areas in order to predict and evaluate the behavior of pollutants with anthropogenic origin. Due to the great complexity of photochemical reactions that occur among primary pollutants emitted into the atmosphere after, tools like ReLACS (Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme) are implemented to chemical models making these analyzes easy. Researches in metropolitan areas search for functional improvement of this mechanism to obtain a good operational response for each region. In Rio Grande do Sul, in the metropolitan region of Porto Alegre (MRPA), the CCATT-BRAMS (Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian Developments on the Regional Atmospheric Modelling System) model seems to be a good solution to the process of formation and destruction of pollutants that aggravate the public health: Ozone Tropospheric. The implementation of ReLACS assists in chemical mechanisms comprising the reactions among their precursors such as: nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (HC). This research aimed to access and monitor the improvement of ReLACS the operational response to the metropolitan area of Porto Alegre, based on the behavior of the training levels and ozone depletion in surface, from photochemical reactions between their precursors, NO_x (NO + NO₂) and volatile organic compounds (VOC), through numerical simulations in CCATT-BRAMS. The final evaluation of the results is compared with the mixing ratio of data obtained by the quality monitoring stations air in MRPA.

Keywords : tropospheric ozone, photochemical reactions; ReLACS , CCATT - BRAMS

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVO	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Composição e a caracterização da Atmosfera	21
3.2. Processos Químicos na Atmosfera.....	23
3.3 Princípio Fotoquímico	24
3.4 Caracterização dos Poluentes.....	26
3.4.1 Ozônio.....	26
3.4.2 Óxidos de Nitrogênio.....	28

3.4.4	Hidrocarbonetos	33
3.4.4.1	Compostos Orgânicos Voláteis	35
3.4.6	Monóxido de Carbono	37
3.6	Mecanismos formação O ₃ :	40
3.7	Mecanismos Químicos do sistema de modelagem numérica	42
3.5.1	Condensação das espécies químicas e seus critérios	43
3.5.2	Base de cálculo para o fator de Agregação (Agg)	49
4.	ÁREA DE ESTUDO	52
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	58
5.2	Caracterização do Modelo Numérico	63
5.1.1	CCATT-BRAMS	63
5.1.3	ReLACS	64
5.4	Características do Cenário da Simulação	66
5.5	Análise Estatísticas	68
5.5.1	Índice de Concordância (d)	68
5.5.2	Coeficiente de Correlação (R)	69
5.5.4	Erro Médio Quadrático (EMQ):	69
5.5.5	Coeficiente de determinação (r ²):	70

6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
6.1	Condições meteorológicas no Rio Grande do Sul em janeiro de 2013.....	70
6.2	Análises das concentrações diárias do Ozônio Troposférico e seus precursores das estações de monitoramento	74
6.3	Análise dos resultados da primeira simulação no modelo CCATT-BRAMS	81
6.4	Análise dos resultados da segunda simulação no modelo CCATT-BRAMS	88
7.	CONCLUSÕES	98
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
	ANEXOS.....	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Gráfico da relação entre temperatura, altura e pressão nos diferentes estratos das camadas da atmosfera. Fonte: AHRENS, C.D.: Meteorology Today 9th Edition.....	21
Figura 2: Ciclo do Nitrogênio na atmosfera. Fonte: Seinfeld e Spyros, 2006.	31
Figura 4: Reação envolvendo o HOx (OH + HO ₂) com a oxidação do CO.	39
Figura 6: Mapa mostrando as divisões dos municípios da RMPA, imagem Landsat 7 em 2003	53
Figura 7: Região Metropolitana de Porto Alegre, local das estações de monitoramento de qualidade do ar. Fonte: FEPAM	54
Figura 8: Ilustração da emissão, transporte, transformação e deposição simulada pelo sistema de CCATT-BRAMS (Longo, 2013)	64
Figura 9: Distribuição da grade utilizadas. Fonte: Google Maps	67
Figura 10: Grade menor utilizada. Fonte: Google Maps.....	64
Figura 11: Dias 17,20,23,29/01/2013 às 0900Z (às 7:00 horário Brasileiro), representadas pelas letras (a),(b),(c),(d),(e),(f), respectivamente, e às 1500Z (às 13h do horário de Brasília) pelas letras (g) e (h), respectivamente. Fonte: Satélite GEOS-12; CPTEC-INPE.....	71
Figura 12: Média diária do NO em ppb no mês de janeiro de 2013.....	73
Figura 13: Média diária do NO ₂ em ppb no mês de janeiro de 2013.....	74
Figura 14: Média diária do NO _x em ppb no mês de janeiro de 2013.....	74
Figura 15: Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar em Esteio. Fonte: Google/FEPAM	77
Figura 16: Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar em Canos- V COMAR. Fonte: Google.....	75
Figura 17: Estação de Monitoramento da Qualidade do ar em Charqueadas. Fonte: Satélite Google.....	76
Figura 18: Média diária do CO em ppm no mês de janeiro de 2013.....	77

Figura 19: Estações de monitoramento de Qualidade do Ar de Charqueadas. Fonte: Google Maps.	77
Figura 20 Estações de monitoramento de Qualidade do Ar de Charqueadas. Fonte: Google Maps.	78
Figura 21: Estações de monitoramento de Qualidade do Ar de Gravataí. Fonte: Google Maps.....	78
Figura 22: Média diária da concentração em ppb do Ozônio em janeiro de 2013: Fonte: FEPAM.....	79
Figura 23: Figura 23: Comparação entre as médias diárias do NOx simulados e observados.....	80
Figura 24: Comparação da média diária do CO em ppm simulados e observados.....	82
Figura 25: Comparação entre a média diária do Ozônio Troposférico Simulados e Observados.....	83
Figura 26: comparação dados observados e simulados para o mês de janeiro na segunda quinzena.....	84
Figura 27: Razão entre as concentrações COVs e NOx em ppbC/ppbv simuladas.....	87
Figura 28: Comparação da razão de mistura das duas simulações realizadas no modelo CCATT-BRAMS aos observados. A primeira simulação esta representada pelo traço cinza e a segunda simulação o tracejado em preto e os dados observados na linha constante preta....	86
Figura 29: Comparção das duas simulações obtidas pelo modelo CCATT-BRAMS, sendo a linha cinza a simulação 1, e a linha trancelada a segunda simulação com os dados modificados.....	87
Figura 30: Comparação das duas simulações do Ozônio troposférico obtidos pelo modelo com os dados Observados.....	88
Figura 31: Comparação das duas simulações das razões COV/NOx em ppbC/ppbv.....	89
Figura 32: Colunas Particionadas dos Grupos ALKA, ALKE e ARO do ReLACS nas duas simulações.....	91
Figura 33: Concentração por espécie química de São Paulo-Porto Alegre.....	91
Figura 34: Concentração por espécie química de São Paulo e Porto Alegre.....	92
Figura 35: Concentração por espécie química de São Paulo e Porto Alegre.....	93
Figura 36: Concentração entre São Paulo e a cidade do México.....	93
Figura 37: Concentração ds espécies em Porto Alegre e México.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS

BRAMS	<i>Brazilian Regional Atmospheric Modeling System</i>
C ₂ H ₆	Etano
CBM-IV	<i>Carbon Bond Model IV</i>
CCATT-BRAMS	<i>Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian Developments on the Regional Atmospheric Modelling System</i>
CET	Companhia de Engenharia de Tráfego
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CGE	Centro de Gerenciamento de Emergências
CH ₄	Metano
CIT	<i>California Institute of Technology</i> – modelo fotoquímico
CLP	Camada Limite Planetária
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Composto orgânico volátil
EMEP	<i>Co-operative Programme for monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
GOES	<i>Geostationary Operational Environmental Satellite</i>
HC	Hidrocarbonetos
HO	Radical hidroxila
HO ₂	Peroxi-radical
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HONO	Ácido Nitroso
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

N₂

Nitrogênio

NH ₃	Amônia
NMHC	Hidrocarboneto Não Metano
NO	Óxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio (NO + NO ₂)
O	Oxigênio atômico
O ₂	Oxigênio molecular
O ₃	Ozônio
PAN	Peróxi Acetil Nitrato
ppbv	partes por bilhão por volume
ppmv	partes por milhão por volume
ppbC	partes por bilhão de Carbono
RACM	<i>Regional Atmospheric Chemistry Mechanism</i>
RADM2	<i>Regional Acid Deposition Model, version 2</i>
ReLACS	<i>Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme</i>
RMPA	Região Metropolitana de Porto Alegre
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RO/RO ₂	Radicais orgânicos
SAPRC	<i>Statewide Air Pollution Research Center</i>
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul

1. INTRODUÇÃO

A intensificação das atividades industriais e o aumento da frota veicular se tornaram responsáveis pelo aumento de emissões de poluentes antropogênicos e de materiais particulado para a atmosfera, devido principalmente ao crescimento populacional e econômico nos últimos anos. Deste crescimento resultou a poluição atmosférica, que é caracterizada pela alteração da composição química natural da atmosfera, resultando em fatores agravantes tanto para a população como para a fauna e a flora. Como exemplo destes problemas citam-se os efeitos relacionados ao trato respiratórios da população ou como a intensificação da chuva ácida formada (SILLMAN, 2003).

Dentre os poluentes emitidos para a atmosfera, o ozônio troposférico (O_3_{trop}) é um dos principais poluentes formados por processos tanto industriais como pelas atividades populacionais. É considerado o poluente que possui maior impacto à saúde pública e é um poluente secundário por se formar na atmosfera, ou seja, não é emitido diretamente e sim produzido a partir de reações fotoquímicas entre poluentes primários emitidos diretamente pelas fontes emissoras.

Estudos relacionados mostram que a identificação e previsão da concentração dos poluentes secundários presentes na atmosfera, principalmente o ozônio troposférico, se tornou um desafio, tanto em função das condições meteorológicas e geográficas, como em função das emissões específicas gerada em uma determinada região de estudo. Modelos químicos de previsão têm sido usados para agregar estes fatores, com isso se tornando mais fidedignas as respostas das simulações para Ozônio Troposférico.

No Brasil, existem grandes centros urbanos ou regiões metropolitanas, como São Paulo, Rio de Janeiro e Porto Alegre, encontra-se uma variedade de poluentes atmosféricos. Com base nos números de registros do Departamento Nacional de Trânsito (Denatran) e nas estimativas populacionais do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2013 o Brasil terminou o ano de 2012 com uma frota de 76.137.125 veículos. Desde 2001 houve um crescimento superior a 138,6% em sua frota, observando-se que o crescimento populacional no Brasil, entre os dois últimos censos demográficos (2000 e 2010), foi de 11,8%.

No estado do Rio Grande do Sul (RS), a frota veicular atingiu um total de 5,7 milhões

de veículos (entre eles carros, motos, caminhões, etc), com um crescimento de 6,4% ao ano frente a 0,49% do crescimento populacional médio gaúcho (Censo, 2010). Segundo o IBGE, a produção física industrial do Rio Grande do Sul cresceu 7,4% somente em 2013. Este aumento fez com que o RS crescesse mais do que o dobro dos Estados mais industrializados do país: São Paulo (2,3%), Minas Gerais (0,1%), Paraná (3,2%).

A Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) se localiza no estado do Rio Grande do Sul, no sul do Brasil, é formada por 33 municípios e possui aproximadamente 3,9 milhões de habitantes (IBGE, 2012). Municípios como Canoas, Esteio ou Charqueadas tiveram um significativo crescimento relacionado a atividades urbanas/industrial, responsáveis por um aumento das taxas de emissões de poluentes para a atmosfera. Apenas no município de Porto Alegre a frota veicular registrada pelo DETRAN em 2014 chegou a 780,5 mil veículos aproximadamente (cerca de um veículo para dois habitantes).

Com base no apresentado, este trabalho tem como propósito atualizar os dados que alimentam os mecanismos químicos envolvidos entre poluentes primários, utilizando-se modelos numéricos da composição química da atmosfera empregado no modelo numérico de transporte e química CCATT-BRAMS (*Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian Developments on the Regional Atmospheric Modelling System*) (LONGO et al.,2013), ReLACS capaz de simular a relação entre os poluentes primários como NO_x (soma do monóxido (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂)) e os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs).

Com a utilização desta ferramenta é possível formar um conjunto operacional capaz de obter projeções de evolução de parâmetros vinculados ao setor de transporte e análises da dispersão dos poluentes desejados, em particular a simulação do ozônio troposférico; mesmo que esta simulação se mostre uma tarefa complexa devido à falta de dados de emissões, os resultados se mostram compatíveis com outros modelos validados.

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi obter a atualização da resposta do modelo computacional CCATT-BRAMS de transporte e química da atmosfera CCATT-BRAMS para o diagnóstico e prognóstico do mecanismo de formação e destruição do ozônio troposférico com relação aos seus precursores na Região Metropolitana de Porto Alegre.

Justificando-se que para a Região Metropolitana de Porto Alegre não há estudos referidos à especiação química dos hidrocarbonetos, entre outros grupos funcionais existentes nos mecanismos ReLACS, e os dados de emissão local são ultrapassados. Os estudos atualmente no Rio Grande do Sul utilizam o inventário de 2009, pois o inventário local de fontes antropogênicas móveis para a região estudada ainda é usado do projeto FINEP-FAPERGS (Projeto Estruturante em Agroenergia do RS – Subprojeto Ambiental, Processo 080042), realizados pela FEPAM. Até este momento, a base de dados da especiação química dos Hidrocarbonetos é referida aos estudos realizados pelo México corrigidos para o RS. É por isso que foi proposta uma nova especiação neste trabalho através dos estudos realizados da quantificação química de São Paulo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor uma nova especiação química no mecanismo ReLACS do modelo CCATT-BRAMS na região proposta através dos dados observados em outras regiões metropolitanas.
- Analisar estatisticamente os resultados previstos pelo modelo numérico, sendo propostas duas simulações: primeira simulação utilizando os dados de entrada das emissões utilizadas para a RMPA em estudos prévios; Segunda simulação com a nova especiação específica para Porto Alegre corrigida dos estudos feitos em outras cidades Metropolitanas;
- Relacionar os dados simulados aos dados coletados das estações de monitoramento da qualidade do ar obtidos pela FEPAM.
- Relacionar a razão entre NO_x/COVs para verificar a influencia que esta razão apresenta para a formação do ozônio troposférico com a modificação dos valores da nova especiação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Composição e caracterização da Atmosfera

A atmosfera terrestre é constituída e dividida por camadas, sendo relacionadas com características físicas e químicas diferenciadas, e deste modo, influenciando diretamente na mudança de temperatura com o aumento da altitude. Em ordem de altitude, temos a Troposfera, Estratosfera, Mesosfera, Termosfera e Exosfera, como ilustrado na figura 1.

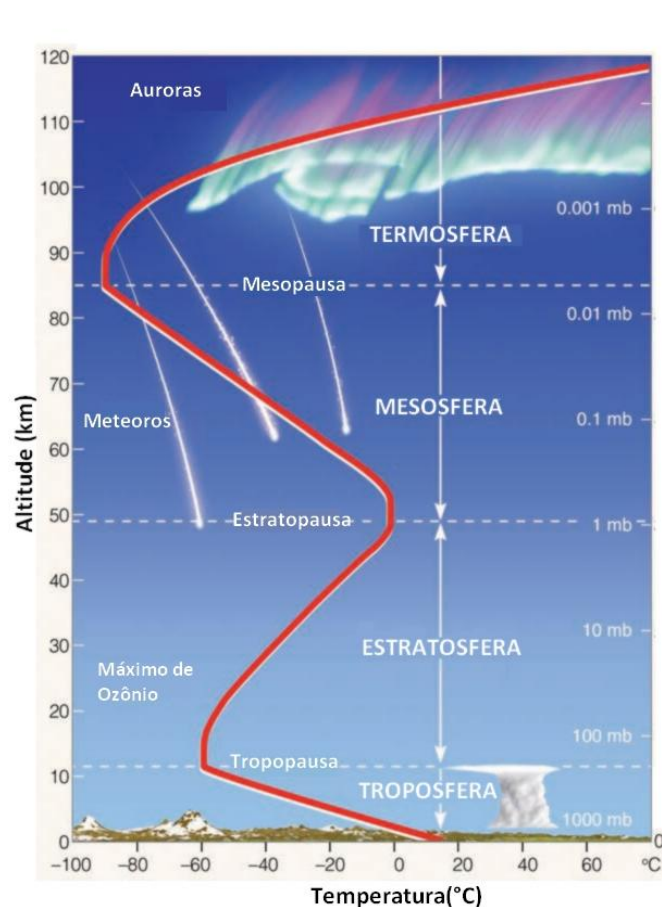


Figura 1 : Gráfico da relação entre temperatura, altura e pressão nos diferentes estratos das camadas da atmosfera. Fonte: AHRENS, C.D.: Meteorology Today 9th Edition

A Troposfera se estende do nível do mar até aproximadamente 12 quilômetros de altitude. É a camada onde ha contato direto com a crosta terrestre, com os seres vivos e é onde ocorrem a maioria dos fenômenos atmosféricos (chuva, relâmpagos, nuvens). A

temperatura é inversamente proporcional à altitude, isto é, diminui com o aumento da altitude.

A Estratosfera é a camada seguinte a Troposfera até 50 quilômetros. É nela onde se encontra as moléculas de ozônio, sendo responsável para que haja uma temperatura diretamente proporcional à altitude, pois estas moléculas absorvem radiação ultravioleta emitindo calor.

A Mesosfera é a camada que tem início da Estratosfera e se estende até uns 80 quilômetros acima do solo. A temperatura desta camada é extremamente fria e volta a decrescer com o aumento da altitude. Também é onde ocorre o fenômeno de aeroluminescência (fenômeno óptico, onde há emissão da radiação eletromagnética pelos constituintes atmosféricos em decorrência de processos de reações fotoquímicas e iônicas).

A Termosfera, a partir da mesosfera, se estende a 500 quilômetros acima do solo. A temperatura cresce em função da altitude.

A Exosfera, a partir da Termosfera até 800 quilômetros do solo é a camada que antecede o espaço sideral. Nesta camada as partículas se despreendem da força gravitacional da Terra. É nela onde ocorre o fenômeno da aurora boreal. Sua temperatura pode chegar a 1000°C.

Os estudos relacionados as transformações químicas decorrentes de emissões atmosféricas se dão na região da Troposfera. Justamente nesta camada é que ocorrem intensas movimentações e transformações dos componentes gasosos e das partículas emitidas pelos oceanos e continentes.

A porção gasosa da atmosfera é constituída por 78% de nitrogênio (N_2), 21% de oxigênio (O_2) e o restante 1% dos gases é composto por dióxido de carbono (CO_2), dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), ozônio (O_3), metano (CH_4), hidrogênio (H_2), entre outros, como os gases nobres argônio (Ar), neônio (Ne) e xenônio (Xe). Ao longo das décadas a composição média do nitrogênio e oxigênio permaneceram constantes, mas os compostos de dióxido de carbono, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre e ozônio sofreram alterações em sua composição de volume total. Por mais que este grupo de componentes gasosos seja minoritário na atmosfera são eles os responsáveis pela poluição atmosférica resultante as mudanças de suas propriedades químicas e físicas. Os diversos gases que compõem e entram na atmosfera são transformados por processos químicos descritos abaixo (ROSA et al, 2004).

3.2. Processos Químicos na Atmosfera

Os poluentes atmosféricos são oriundos de dois tipos de fontes, naturais ou antrópicas, e podem atuar como reagentes e/ou catalisadores na transformação dos poluentes primários em secundários com a presença de radiação solar, a fonte de energia primária para a ocorrência das reações (ROCHA et al, 2004). As fontes naturais são entendidas como a maresia, as atividades vulcânicas e a decomposição microbiana, entre outras. As fontes antrópicas se dividem entre fontes móveis e fixas:

- Fontes fixas, ou estacionárias: ocupam uma área relativamente limitada, permitindo uma avaliação direta na fonte. Por exemplo: indústrias, usinas termoelétricas, refinarias, indústrias cimenteiras, metalúrgicas, os incineradores de resíduos.

- Fontes móveis: compreendem-se pelos trens, aviões, embarcações marítimas e veículos automotores, fazendo com que o monitoramento da concentração dos poluentes emitidos torn-se mais complexo.

Ainda os poluentes atmosféricos podem ser classificados de acordo com a sua origem, composição química e estado físico.

- Origem: os poluentes são divididos em duas categorias, os poluentes primários e os poluentes secundários:

- (a) Poluentes primários: são aqueles emitidos diretamente pela fonte de emissão. Por exemplo, os gases originados nos escapamentos dos veículos automotores ou da chaminé de uma fábrica. Estes são representados pelo monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), constituído pelo monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂) e partículas totais em suspensão (PTS).

- (b) Poluentes secundários: são os produtos gerados por reações químicas que ocorreram na atmosfera entre os primários e os componentes naturais da atmosfera, ou específicos poluentes primários reagindo entre si. Por exemplo: o ozônio troposférico (O₃), trióxido de enxofre (SO₃) (APA, 2010).

- Composição química: é observado se as moléculas são compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos (HC), acetonas (RR'CO), ésteres (RCOOR'). Ou se são compostos inorgânicos como o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de enxofre (SO₂).

- Estado Físico: é classificado quanto à sua natureza, se está sob forma líquida, gasosa ou sólida (partículas).

3.3 Princípio Fotoquímico

A luz apresenta um comportamento distinto, com características tanto de onda quanto de partícula (princípio dualidade onda-partícula). Sendo a luz caracterizada como uma partícula, ela é capaz de ser absorvida ou emitida pela matéria (sob forma de pacotes de energia, denominada fótons). A energia (\mathcal{E}) de cada fóton está relacionada com a frequência (ν) e o comprimento de onda (λ) da luz (equação 1). A frequência é dada pela razão da velocidade da luz pelo comprimento de onda (equação 2), substituindo a frequência da primeira equação pela segunda equação tem-se a equação final (equação 3), no qual tem-se a associação entre o espectro eletromagnética (EM) e a energia associada à onda EM:

Equação 1

$$\mathcal{E} = h\nu$$

Equação 2

$$\nu = c/\lambda \quad \text{ou} \quad c = \lambda/\nu$$

Equação 3

$$\mathcal{E} = hc/\lambda = kT$$

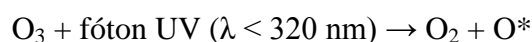
Onde, (h) é a constante de Planck equivalente a $6,626218 \times 10^{-34} \text{Js}$ ou $6,625 \times 10^{-27} \text{erg.s}$; (c) é a velocidade da luz igual a $2,997925 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$; (ν) é a frequência da radiação absorvida em s^{-1} ; $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{N/K}$; T é a temperatura em Kelvin.

A frequência está diretamente relacionada ao comprimento de onda da luz, quanto menor o comprimento de onda maior a frequência, e maior será a energia transferida à matéria quando absorvida. A luz ultravioleta apresenta alto teor de energia, a luz visível com energia intermediária e a luz infravermelha com baixa energia.

O princípio fotoquímico é definido por reações que são capazes de absorverem um fóton de luz, desde que a energia do fóton seja suficiente para desencadear reações, como por exemplo, a fotodissociação do ozônio. São necessários à absorção de luz com comprimento de onda na faixa do UV-C e UV-B ($100 < \lambda < 320 \text{ nm}$), assim, quando a molécula receber

energia absorvendo um fóton de luz com o comprimento de onda igual ou menor que 320 nm haverá a dissociação (BAIRD, 2012).

Reação 1



Ou, por outra representação, identificando a quebra da ligação:



A energia do fóton pode ser relacionada com a energia de ligação das moléculas. A energia contida no fóton com comprimentos de onda na faixa do visível do espectro vermelho é comparável às energias de ligação de espécies químicas (tabela 1). Desta forma para a molécula do ozônio, a energia de ligação O-O é de aproximadamente 105 kJ mol⁻¹; no NO₂, O-NO, a energia de ligação é aproximadamente 300 kJ mol⁻¹ (para um comprimento de onda de cerca de 400 nm) (SEINLFELD, 2006).

Tabela 1: Energia associada a cada comprimento de onda para ocorrer a quebra da ligação

Nome	Comprimento de onda (nm)	Energia(kJmol ⁻¹)
Visível	--	--
Vermelho	700	170
Laranja	620	190
Amarelo	580	210
Verde	530	230
Azul	470	250
Violeta	420	280
Violeta Próximo	400-200	300-600

Fonte: SEINLFELD, 2006

3.4 Caracterização dos Poluentes

3.4.1 Ozônio

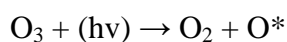
O Ozônio é um gás atmosférico de cor azul-escuro, encontrado na camada da estratosfera, com 20 quilômetros de espessura, o qual funciona como um escudo protegendo a Terra dos efeitos nocivos dos raios solares, porém, quando se encontra fora da estratosfera, na Troposfera, o ozônio é considerado um gás residual (poluente atmosférico).

O ozônio está em equilíbrio na estratosfera (no processo descrito como ciclo do ozônio). O gás oxigênio em presença de luz solar combina-se (por fotólise) resultando em ozônio estratosférico, que por sua vez, sofre fotodissociação regenerando as moléculas do gás oxigênio. Haveria um equilíbrio entre formação e dissociação do O_3 na atmosfera caso não houvesse a presença de poluentes interferindo nesta estabilidade. Exemplo: poluentes com tempo de residência longo, como o monóxido de nitrogênio (NO), o cloro (Cl) ou o bromo (Br), não reagem na troposfera, alcançando a estratosfera decompondo o ozônio, reduzindo a concentração do mesmo nesta camada, que é o chamado buraco na camada de Ozônio (ROCHA, ROSA, CARDOSO, 2004).

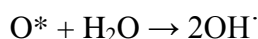
Aqui neste estudo serão tratados os temas relacionados à poluição atmosférica urbana. Outras camadas da atmosfera são afetadas por inúmeras reações químicas, devido não somente a elementos e compostos químicos naturais presentes na atmosfera, mas também a gases emitidos para a atmosfera por fontes antrópicas. Por exemplo, na troposfera as regiões urbanas são afetadas diretamente por estes gases: gases formados relacionados a atividades urbanas contêm níveis elevados de ozônio, porém este ozônio não é um ozônio natural como da estratosfera, e sim, o ozônio formado através de reações entre poluentes a partir das atividades industriais e urbanas, sendo chamado de ozônio troposférico.

Um fator importante da composição química da Troposfera a ser ressaltada está na presença de elevadas concentrações relativas de vapores d'água. A única reação capaz de quebrar as ligações H-O-H da molécula de água formando radicais HO na troposfera está representada abaixo (reação 3 e 4). Os radicais livres formados são a chave para ocorrer as reações capazes de formar o ozônio troposférico.

Reação 2



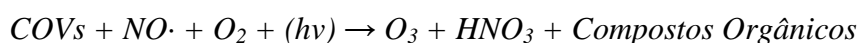
Reação 3



A reação inicial está relacionada à reação fotoquímica do O_3 , quando a molécula de ozônio sob influência da radiação solar, forma oxigênio e oxigênio atômico (reação 3), onde o oxigênio atômico reage com moléculas de água presente no ar formando os radicais livres HO (reação 4). Uma curiosidade é que na troposfera para cada milhão de moléculas, cerca de 40 delas são, em média, O_3 . Estes níveis em muitas regiões são elevados, quando chegados a níveis superiores a 200ppb são consideradas um grave episódio de poluição do ar (SEINLFELD, 2006).

Resumidamente, a principal relação da interferência de poluentes liberados para a atmosfera está relacionada a reações que ocorrem na Troposfera combinando poluentes primários e secundários, produzindo o ozônio troposférico. Este poluente, uma vez lançado para a atmosfera é mundialmente conhecido como *Smog* Fotoquímico (do inglês *Smog* = *Smoke* + *Fog* ↔ fumaça + neblina, respectivamente). Isto porque a atmosfera da Terra possui uma característica muito forte de ser um ambiente oxidante, pois o oxigênio está presente em alta concentração. Deste modo, quase todos os gases (poluentes ou naturais) presentes nela combinam-se com o O_2 e seus produtos finais são oxidados e depositados na superfície da Terra. Elementos como compostos orgânicos voláteis (COVs), que são elementos combinados por hidrocarbonetos e seus derivados que se vaporizam facilmente, NO_x e hidrocarbonetos são os principais reagentes dessa formação do *Smog*, e seus produtos são o ozônio troposférico, compostos orgânicos e ácido nítrico (chuva ácida) (reação 5) (BAIRD, 2012, MANAHAN, 2010).

Reação 4



Nos artigos pioneiros publicados em *Industrial and Engineering Chemistry*, Arie J. Haagen e Smit, 1952, identificam o ozônio como o principal componente deste *Smog* Fotoquímico e concluiu que o mecanismo de uma cadeia de radicais livres envolvendo reações orgânicas e óxidos de nitrogênio é responsável pelo acúmulo de O_3 (Haagen-Smit 1952, Haagen-Smit et al 1953). Embora as espécies de oxidação dos hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos fossem desconhecidos, Haagen e Smit deduziram o fato crucial que os

óxidos de nitrogênio desempenham o papel de um catalisador importante para a formação deste ozônio.

Estudos realizados posteriores a estes artigos, revelaram que além dos NO_x, a formação de ozônio é sustentada pela oxidação do monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄), cada um por meio de reação com o radical OH. Ambos, CO e CH₄ são espécies de vida longa, (quando não atacados pelo OH a vida do CO e CH₄ chega a ter cerca de 2 meses e 9 anos): esta questão de uma vida de residência longa implica não somente na formação e acúmulo de ozônio local, mas também em grande escala. A formação de ozônio na atmosfera regional é impulsionada por compostos orgânicos voláteis de vida mais curta emitidos por fontes tanto antropogênicas como biogênicas, incluindo alcenos, aromáticos, oxigenados e espécies orgânicas, deste modo, duas classes de compostos precursores estão envolvidos na formação de ozônio troposférico, os COV's e os NO_x, e a chave para o controle da formação deste poluente esta na questão de como mudar níveis de COVs e NO_x que afetam a quantidade final do ozônio formado (SEINFELD, 2006).

O tempo de residência do Ozônio Troposférico é variado, pois possui fatores isolados, os quais podem ser citados a altitude e da estação do ano, conforme a tabela abaixo:

Tabela 2: Tempo de Residência do ozônio troposférico

Local	Estação do Ano	Tempo de Residência do O ₃ (dias)
Superfície da Terra	Verão	5
	Inverno	17
10km de Altitude	Verão	8 - 30
	Inverno	100

Fonte: Seinfeld e Spyros, 2006.

3.4.2 Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio são compostos que contêm diferentes combinações de

moléculas de oxigênio e nitrogênio; o termo NO_x é dado à soma de monóxido e dióxido de nitrogênio (NO_x = NO + NO₂).

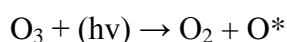
O NO é um gás incolor, inodoro. Suas fontes naturais incluem: oxidação fotoquímica da amônia, processos de nitrificação e desnitrificação no solo. Quando de origem antrópica, é produzido pelas usinas termelétricas a carvão, por motores a gasolina ou a diesel (GODISH, 2003).

O NO₂ tem um cheiro forte bem característico e em altas concentrações cria uma brisa escura (*Smog* Fotoquímico). As fontes naturais incluem incêndios florestais e atividade microbiana nos solos. De origem antrópica é formado por reações fotoquímicas de oxidação, principalmente do NO em presença de radicais livres como a hidroxila (OH).

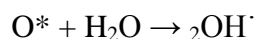
O NO₂ é um composto que possui um papel importante para a transformação do Ozônio troposférico. Para a compreensão maior do seu papel nesta reação que será descrito em seguida, primeiramente é preciso entender o mecanismo da reação que transforma por processo de oxidação do NO à NO₂.

Inicialmente esta reação precisa apenas de frações do oxigênio atômico, sendo ele decomposto fotoquimicamente a partir de traços de O₃ (reações 6 e 7). Posteriormente OH reage com outras formas gasosas estáveis (como o monóxido de carbono) formando um novo radical livre mais reativo, o HOCO (reação 8). Este radical livre reativo reage rapidamente com moléculas de oxigênio, formando o dióxido de carbono (CO₂) e radicais hidroperóxido (HOO) (reação 9). Após, os radicais hidroperóxidos são oxidados pelo NO formando o NO₂ (reação 10) (BAIRD, 2002, MANAHAN, 2000).

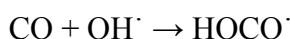
Reação 5



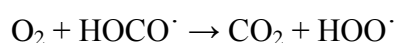
Reação 6



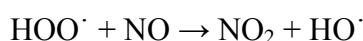
Reação 7



Reação 8

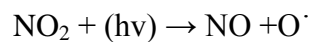


Reação 9



O NO_2 é um dos precursores do ozônio troposférico, visto que depois de formado (reação 10), ele é fotolizado pela radiação, produzindo NO e oxigênio atômico (reação 11). Este oxigênio atômico reage com o gás oxigênio, gerando ozônio, (reação 12). Quando no ambiente há grandes quantidades de monóxido de nitrogênio, uma vez formado este ozônio, ele reage com NO com níveis de concentração elevados, regenerando o NO_2 , componente do Smog Fotoquímico (reação 13) (BAIRD, 2012). Observação: Comprimentos de onda inferiores a 290 nm não chegam à troposfera, a única fonte de oxigênio atômico para a formação do Ozônio vem dessa fotodissociação do dióxido de nitrogênio.

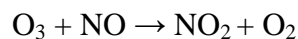
Reação 10



Reação 11



Reação 12



A Figura 2 observa-se como funciona de uma forma resumida todo o ciclo do nitrogênio na atmosfera, através de fontes biogênicas ou antrópicas, reações ocorrendo tanto na estratosfera como na troposfera. Juntamente a sua deposição e fixação do mesmo no solo:

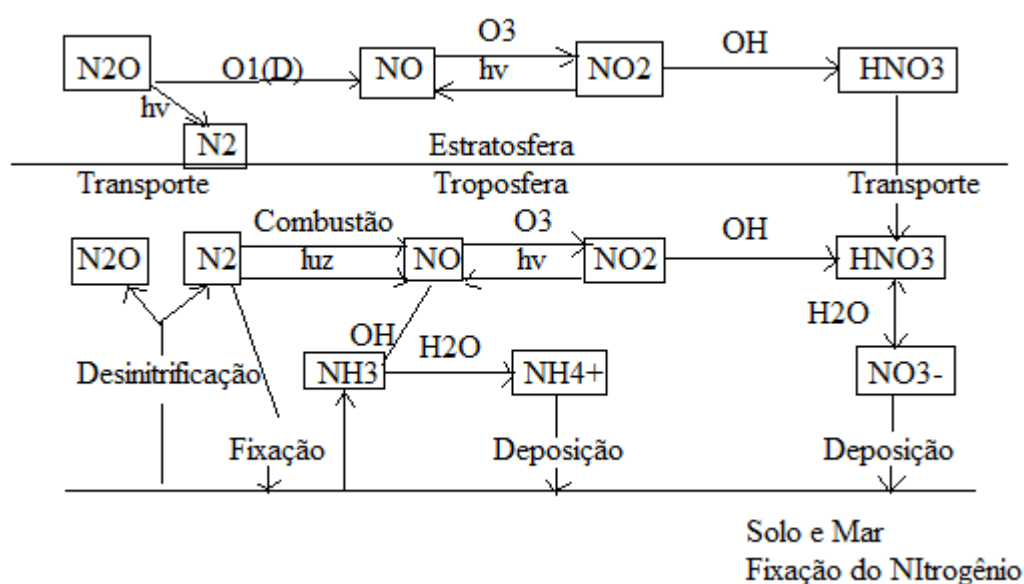


Figura 2: Ciclo do Nitrogênio na atmosfera. Fonte: Seinfeld e Spyros, 2006.

Através de equações químicas, pode-se também descobrir com cálculos matemáticos a taxa final de formação do Ozônio troposférico num ambiente, a partir da taxa formada da fotólise do NO_2 .

Para se calcular a taxa da fotólise do NO_2 , primeiramente precisa-se supor um sistema esteja ocorrendo apenas as reações de 11 a 13, e supondo que neste sistema as concentrações iniciais de $[\text{NO}]_0$ e $[\text{NO}_2]_0$, sejam conhecidas, e a temperatura e irradiação local constantes, a taxa de alteração do NO_2 após iniciar a fotólise é dada por:

Equação 6

$$d[\text{NO}_2]/dt = -j_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] + k_3 [\text{O}_3][\text{NO}]$$

Observando que nas reações de 9 a 13, há quatro espécies no sistema: NO_2 , NO , O e O_3 . A nova equação para este caso do oxigênio pode ser representado para o NO , O e O_3 assim como para o NO_2 :

Equação 7

$$d[\text{O}]/dt = -j_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - k_2 [\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]$$

Como o átomo de oxigênio é muito reativo, ele desaparece na reação 2, consumindo rapidamente da mesma forma que a reação 1, a taxa de formação é igual a taxa de consumo, assim, pode ser calculada com uma aproximação de um caso num sistema pseudo-estacionário:

Equação 8

$$j_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]$$

A concentração átomo de oxigênio no estado estacionário do sistema é, então dado por:

Equação 9

$$[\text{O}] = j_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]/k_2[\text{O}_2][\text{M}]$$

Concluindo que o $[\text{O}]$ não é uma constante, pois ao contrário, ele varia de acordo com

[NO₂], menos no momento que o qual a reação atinge o equilíbrio entre as taxas de produção e consumo.

Estas três reações chegam a um ponto onde NO₂ é consumido e regenerado tão rapidamente mantendo-se num ciclo de estado estacionário. Calculando as concentrações do estado estacionário de NO, NO₂ e O₃ deste ciclo, sendo que a concentração de estado estacionário de átomos de oxigênio é dada pela equação 8 e a concentração de ozônio em estado estacionário é dado por:

Equação 10

$$[O_3]_0 - [O_3] = [NO]_0 - [NO]$$

Na reação estequiométrica do O₃ com o NO:

Equação 11

$$[O_3]_0 - [O_3] = [NO]_0 - [NO]$$

Resolvendo para [O₃], obtêm a relação para a concentração de ozônio no estado estacionário formado por irradiação de toda a mistura de NO, NO₂, O₃ e do excesso de O₂ (apenas reações 11-13 são importantes):

Equação 12

$$[O_3] = -1/2 ([NO]_0 - [O_3]_0 + jNO_2/k_3) + 1/2 \{ ([NO]_0 - [O_3]_0 + jNO_2/k_3)^2 + 4jNO_2/k_3 ([NO_2]_0 + [O_3]_0) \}^{1/2}$$

Se [O₃]₀ = [NO]₀ = 0

Equação 13

$$[O_3] = 1/2 \{ [(jNO_2/k_3) + 4jNO_2/k_3 ([NO_2]_0)^{1/2} - jNO_2/k_3] \}$$

O valor típico de jNO₂ / K₃ expressa em unidades em proporção de mistura é de 100 ppb, para assim calcular a proporção de mistura de ozônio, temos como exemplo 27 ppb de O₃, (tabela3)

Tabela 3: Taxa inicial de NO₂ e taxa formada de O₃

[NO ₂] ₀ ,ppb	[O ₃], ppb
100	27
1000	95

Fonte: SEINLFELD, 2006

Estes cálculos das taxas de formação e transformação são importantes de se mostrar, pois caso a concentração inicial de [NO₂]₀ = [O₃]₀ = 0, então [O₃] = 0, concluindo-se que na ausência de NO₂ não há meios para produzir oxigênio atômico e, portanto o ozônio troposférico. O máximo de concentração de ozônio em estado estacionário seria obtido com uma carga inicial de NO₂ puro. As relações de mistura de ozônio obtidos em ambientes urbanos e regionais são muitas vezes maiores do que aqueles no cálculo do exemplo. Uma vez que o NO_x emitidos, sendo a maior parte dele é sob a forma de NO e não NO₂, a concentração de ozônio atingido, apenas nas reações 11-13, não pode explicar as concentrações atuais observados. É porque outras reações, além das reações 11-13, também são importantes para esta transformação deste poluente no final, pois sempre há grandes taxas observadas do ozônio no meio (Seinfeld e Spyros, 2006).

3.4.4 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos (HC) são compostos orgânicos constituídos unicamente por moléculas de hidrogênio (H) e de carbono (C) e que podem se apresentar na forma de gases, partículas ou gotas. São divididos em: Hidrocarbonetos totais (HCT), varia-se o número de carbono e hidrogênio (C_xH_y) e hidrocarbonetos não metano (HCNM) (BRANCO; MURGEL, 1995).

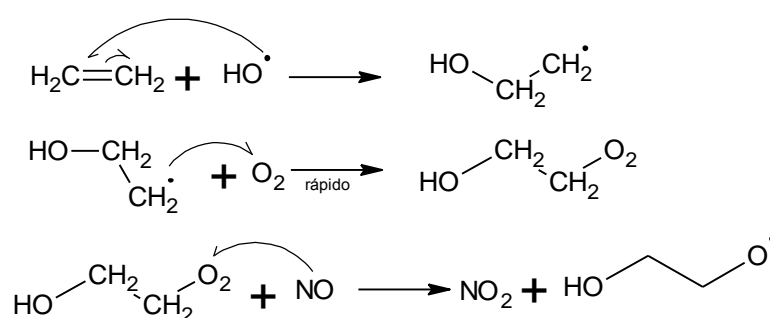
Os HC são formados por processos industriais e pelas emissões veiculares, através da queima e evaporação de combustíveis. Vários hidrocarbonetos, como o benzeno, são mutagênicos e cancerígenos (FEPAM, 2012). Assim como os NO_x, os HC também possuem um papel importante para as reações de transformação do ozônio troposférico. Eles também são precursores para a formação deste poluente, é necessário não somente taxas de NO_x no meio, é preciso taxas de HC e com a radiação solar, para contribuírem na formação do O₃_{trop}.

Quando os hidrocarbonetos classificados pelo grupo funcional dos alcenos, estes

elementos são muito mais importantes para as reações de formação do Ozônio Troposférico, dos que os alcanos, pois o radical OH é acrescentada à dupla ligação (em vez de abstrair um átomo de hidrogênio no caso de uma molécula de alcano).

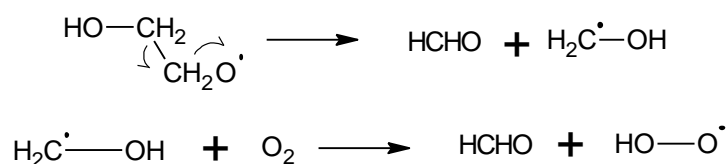
Esta condição pode ser vista no mecanismo 1, quando a molécula é atacada por uma hidroxila, formando o $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\cdot$, que por sua vez, rapidamente ataca o oxigênio presente na atmosfera. Conforme mostra o mecanismo 1, na reação 3, o novo composto formado é facilmente atacado por uma molécula eletronegativa como NO, formando assim NO_2 e mais $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{-O}\cdot$, composto com orbital desemparelhado sendo alvo de ataques no meio em que esta:

Mecanismo 1

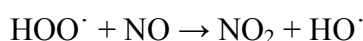


O radical $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ formado então se decompõe (mecanismo 2). Neste mecanismo, o radical então é quebrado, formando formaldeído e novo elemento $\text{OHCH}_2\cdot$, que novamente, os radicais $\text{OHCH}_2\cdot$ reagem com O_2 formando formaldeído e um radical hidroperóxido. Este hidroperóxido também atua nas reações de formação do Ozônio troposférico, a partir da reação descrita no tópico 3.4.3 reação 10, atacam NO presente no meio, desencadeando as reações seguintes 11 e 13 como já foi descrito anteriormente.

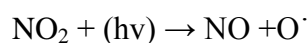
Mecanismo 2



Reação 13



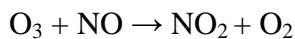
Reação 14



Reação 15

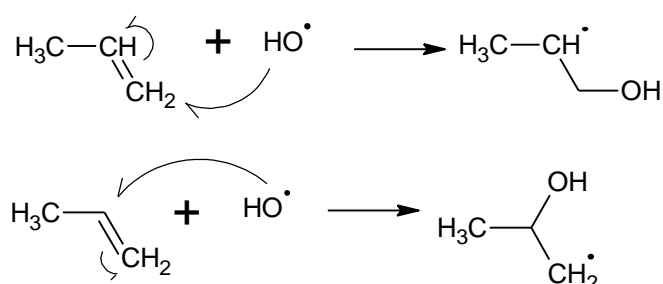


Reação 16



Salientando apenas que para monoalcenos, dienos, ou trienos com as ligações C = C, o radical OH pode se adicionar a uma ou outra extremidade da ligação C = C:

Mecanismo 3



3.4.4.1 Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são uma importante classe de poluentes do ar, uma vez que incluem a maioria dos solventes e combustíveis em geral, sendo comumente emitido tanto por fontes fixas (com destaque para as indústrias de processamento de petróleo) quanto por fontes móveis, como resultado da queima de combustíveis fósseis por veículos automotores (CUNNINGHAM, 1996; LIEBSCHER, 2000; SCHIRMER, 2004). Dentre as 69 espécies de compostos orgânicos voláteis que foram quantificadas, os mais importantes para a formação de O₃ são: 1-buteno (6,8%), eteno (6,5%), formaldeído (6,1%), acetaldeído (5,5%), tolueno (4,8%), 1-etil-4-metilbenzeno (3,7%), trans-2-penteno (3,7%), propeno (3,7%), trans-2-buteno (3,5%) e 1 metilciclopenteno (3,5%) (SCHIRMER, 2004) (tabela 4).

Tabela 4: Espécies X Percentagem

Espécie	Percentagem
1-Buteno	(6,8%)
Eteno	(6,5%)
Formaldeído	(6,1%)
Acetaldeído	(5,5%)
Tolueno	(4,8%)
1-etil-4-metilbenzeno	(3,7%)
Trans-2-penteno	(3,7%)
Propeno	(3,7%)
trans-2-buteno	(3,5%)
1 Metilciclopenteno	(3,5%)

Fonte: Schirmer, 2004

3.4.4.2 Influencia da razão COVs/NO_x limitante

A formação do O₃ possui uma influencia determinante entre os COVs e os NO_x, e pode ser entendida de uma forma simplificada pela competição entre eles pelos radicais hidroxilas.

Esta competição ocorre devido à reação dos COVs com o OH, resultando na formação de radicais que reagem rapidamente com o NO para formar NO₂, conseqüentemente, pelo aumento da eficiência do processo de formação do ozônio. Contudo, uma redução nas emissões de NO_x nem sempre resulta em uma significativa diminuição das concentrações de ozônio, mas a diminuição das emissões de COVs produz, em geral, uma menor formação deste poluente.

Os ditos COVs-limitantes são aqueles onde a razão COVs/NO_x é menor que 5:1. Razões de 5 a 15, caracterizam locais intermediários onde tanto o controle de COVs quanto de NO_x são efetivos na diminuição do ozônio. Locais com razões acima de 15 são considerados NO_x-limitante (SILMANN, 1999). Pode-se observar esta razão pelas isopletas do Ozônio representada na figura abaixo:

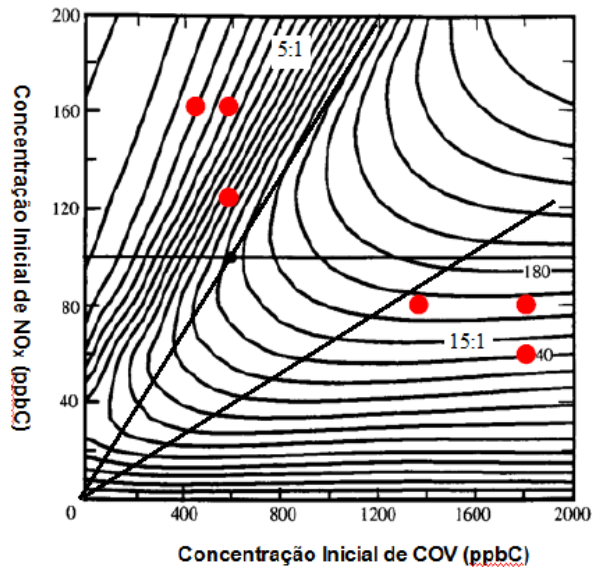


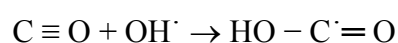
Figura: Isopletas do Ozônio, onde a relação da razão COVs/NOx superiores a 15:1 indica uma atmosfera de NOx limitante. Entre 5 a 15:1 representa uma atmosfera intermediária. E inferiores a 5:1 representa uma atmosfera COVs limitantes. Fonte: SEINFELD,1986.

Os níveis resultantes do O₃ são, portanto determinadas não pela quantidade de NOx na atmosfera, mas sim, pela razão COVs/NOx. O aumento ou a diminuição destes precursores não significa que irá aumentar ou diminuir a concentração do ozônio formado.

3.4.6 Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono (CO) é um gás incolor, inodoro e insípido. Ele é emitido por fontes naturais e antrópicas. Ele é produzido na atmosfera pela oxidação do metano e outros hidrocarbonetos não metano (GODISH, 2004). Por fontes antrópicas é emitido nos processos de combustão que ocorrem em condições não ideais, em que não há oxigênio suficiente para realizar a queima completa do combustível. A maior parte das emissões em áreas urbanas é decorrente dos veículos automotores (reação 15) (IBRAM, 2010).

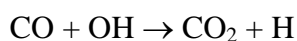
Reação 17



A oxidação atmosférica de CO apresenta muitas características complexas, porém de

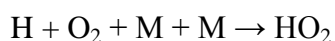
grande importância para a formação do Ozônio troposférico. Para verificar isto, é preciso analisar a reação desde o início, sendo que o monóxido de carbono lançado na atmosfera reage com radicais livres (OH) presente nela, conforme a reação 16:

Reação 18

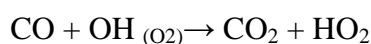


A reação com o átomo de hidrogênio formado na reação 16 combina-se somente com o O₂, é uma reação de combinação tão rápida que o resultado é a formação do radical hidroperóxido HO₂ (reação 17), na reação 18 escreve-se a reação global:

Reação 19

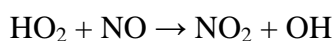


Reação 20



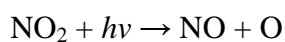
A adição de um átomo de H no O₂ enfraquece a ligação O-O, e o radical HO₂ resultante reage muito mais livremente do que a própria O₂. Quando NO está presente na atmosfera, a reação mais importante envolve o radical hidroperóxido com o composto NO, transformando o NO em NO₂:

Reação 21

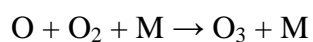


O NO₂ formada na reação 19 desencadeia as reações seguintes, 20,21 e 22, que na presença de radiação o NO₂ se transforma em NO, se regenerando quando a níveis de ozônio presente:

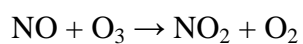
Reação 20



Reação 21

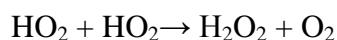


Reação 22



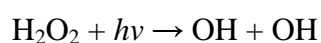
Os radicais hidroperóxidos formados a partir da reação 18, também podem reagir entre si produzindo o radical peróxido de hidrogênio (H₂O₂):

Reação 23

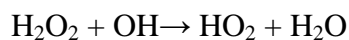


O peróxido de hidrogênio é um reservatório temporário para os radicais denominados de HOx (soma de OH + HO₂), conforme escrita nas reações 24 e 25. Na reação 24 produz duas espécies HOx, enquanto que na reação 25 o HOx perde pelo H₂O.

Reação 24



Reação 25



Por fim, o término da cadeia dos radicais HOx ocorre quando OH e NO₂ reagem para formar ácido nítrico. Esta reação remove os HOx e NOx do sistema.

Reação 22



Por fim, a oxidação de CO é representado em na figura 4, onde pode-se observar seu papel na formação do ozônio.

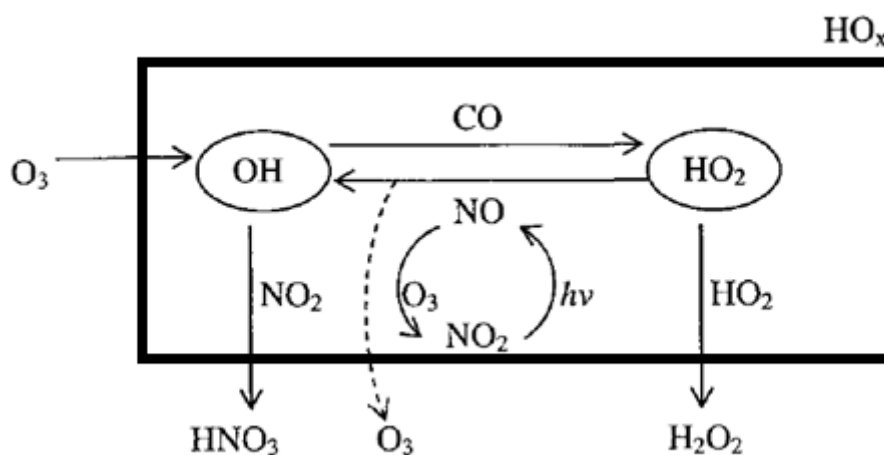


Figura 3: Reação envolvendo o HOx (OH + HO₂) com a oxidação do CO.

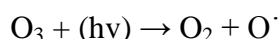
Fonte: Seinfeld e Spyros, 2006.

3.6 Mecanismos formação O₃:

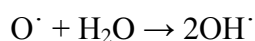
Como pode ser visto nos capítulos anteriores, a formação do ozônio troposferico depende de vários fatores, envolvendo muitos elementos e inúmeras reações ligadas entre si. Desta forma, ao nível de uma compreensão mais simplificada e fácil, a baixo tem-se um resumo do mecanismo das reações para a formação do Ozônio troposférico a partir de seus precursores.

A reação é iniciada na presença de radicais livres •OH, no qual a molécula de ozônio é fotodissociado formando oxigênio e oxigênio molecular com um elétron presente em sua órbita faltando (reação 27). Este oxigênio por sua vez quebra as moléculas de água presente na camada da troposfera, formando os radicais livres OH (reação 28). Quando neste ambiente esta sob a presença de monóxido de carbono é atacado pelos radicais livres, sendo adicionado à molécula de monóxido de carbono, tornando-a um composto instável (reação 29), reagindo rapidamente com moléculas de oxigênio presente na atmosfera, produzindo moléculas de dióxido de carbono e radicais livres mais reativos hidroperóxidos (reação 30). E são estes radicais mais reativos que são capazes de reagir com moléculas de monóxido de nitrogênio, oxidando à dióxido de nitrogênio e mais radicais livres OH (reação 31) (BAIRD, 2002, MANAHAN, 2000):

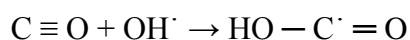
Reação 23



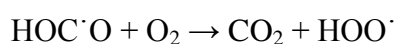
Reação 24



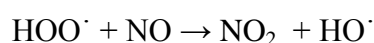
Reação 25



Reação 26

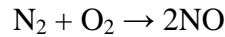


Reação 27

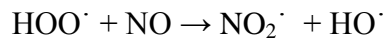


- A importância do NO: Quando à níveis elevados de monóxido de nitrogênio (reação 32) emitidos para a atmosfera pelos veículos automotores, são atacados pelos radicais hidroperóxidos presentes na atmosfera da reação 36, oxidando o NO à NO₂ mais radicais livres OH (reação 33):

Reação 28

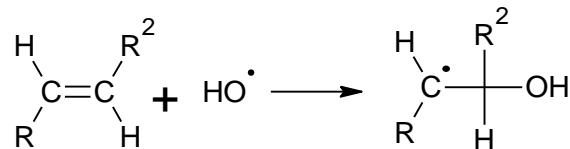


Reação 29

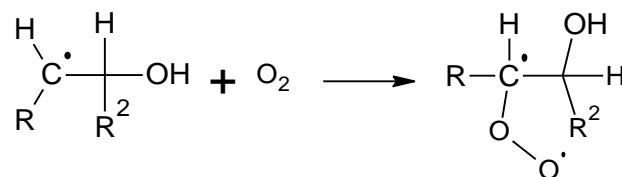


- A importância dos HC: Ao mesmo tempo em que as reações anteriores (27-33) estão acontecendo, ocorre também as reações que envolvem os hidrocarbonetos. Os HCT são atacados facilmente devido a sua dupla ligação pelos radicais livres OH, tornando o carbono da dupla ligação deficiente de um elétron (reação 34). Este novo composto é atacado rapidamente por moléculas de oxigênio (reação 35) formando uma molécula o qual esta presente um oxigênio com um elétron desemparelhado. E é exatamente neste momento que o monóxido de nitrogênio é oxidado à dióxido de nitrogênio (reação 36)

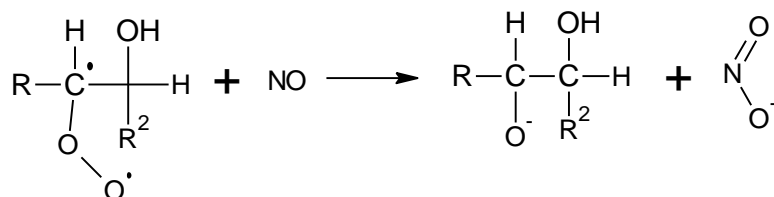
Reação 30



Reação 31



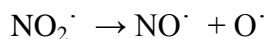
Reação 32



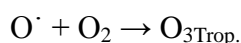
- A importância do NO₂: Por fim, é este importante elemento formado da reação

36 que é capaz de se dissociar a monóxido de nitrogênio e oxigênio molecular (reação 37) que finalmente reagem com as moléculas de oxigênio gasoso formando o ozônio troposférico (reação 38) (BAIRD, 2002, MANAHAN, 2000):

Reação 33



Reação 34



3.7 Mecanismos Químicos do sistema de modelagem numérica

Através do conhecimento detalhado dos mecanismos químicos que envolvem os elementos presentes na atmosfera, exige considerar inúmeras espécies químicas e consequentemente centenas de reações como visto anteriormente. Devido a isto implica-se a limitações nos modelos destinados à previsão do tempo químico (Alonso, 2011). Isto é possível, pois cada elemento participante de uma reação química possui uma velocidade de reação distinta (ou similares). E quando se sabe a velocidade das reações, adquirido através de cálculos matemáticos, torna-se possível realizar o caminho de cada mecanismo químico entre os elementos em dadas condições. Através disso, o mecanismo químico implementado aos modelos numéricos se tornam ferramentas importantes para modelos de previsão química (Stockwell, 1986).

Os estudos focados em modelagem química são extremamente limitado às reações, sendo necessário programar critérios capaz de condensar as pequenas reações químicas que estão presentes na atmosfera e utilizar outros parâmetros pré-estabelecidos para as reações de maior importância para a formação do ozônio troposférico e demais reações envolvidas nos estudos de modelos e qualidade do ar.

Atualmente existem inúmeros mecanismos químicos que possuem alto detalhamento químico, entre os principais temos EMEP (Co-operative Programme for monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe), CBM-IV (Carbon Bond Model IV), RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism), RADM2 (Regional

Acid Deposition Model, version 2), ReLACS (Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme), e por fim o SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center). Na tabela 5 esta representada os diferentes mecanismos químicos existentes relacionando ao número de reações químicas correspondentes:

Tabela 5: Comparação dentre os diferentes mecanismos químicos utilizados nos modelos numéricos de qualidade do ar e sua quantidade de reações químicas presentes

Mecanismos	Reações Químicas
EMEP	117
CBM-IV	88
RACM	214
RADM2	137
RELACS	111
SAPRC	184

Fonte: Alonso, 2011

Assim como os modelos necessitam de constantes melhoramentos em suas ferramentas para atingir respostas favoráveis, estas ferramentas implementada aos modelos numéricos também precisam de melhoramento a ser estudados. Por isso a importância do detalhamento dos critérios destes mecanismos que são utilizados.

3.5.1 Condensação das espécies químicas e seus critérios

Como existem inúmeras reações químicas presentes na atmosfera, para simplificar e facilitar os estudos de modelagem foi preciso condensar reações químicas das quais são envolvidas nos mecanismos químicos dos modelos computacionais. Para isso é preciso estabelecer critérios específicos para agrupar estas reações, desta forma será obtido uma nova agregação química, com o intuito de diminuir o número de reações envolvidas do mecanismo químico a ser trabalhado (GÁCITA, 2011).

Primeiramente, as reações são analisadas de uma forma geral, observando as reações químicas menores, e estas são excluídas, pois as mesmas não possuem muita influencia nas reações significativas mais relevantes. Nas demais reações restantes, quais são as reações

importantes, sendo elas determinantes dos processos químicos atmosféricos, são criados parâmetros específicos para elas.

Estes agregados são os novos grupos formados para alimentar os mecanismos químicos, conhecidos com condensação das especiações químicas (do inglês chamado de *lumping*). Os agrupamentos, as agregações das espécies são feitas de acordo com os fatores citados abaixo (GÁCITA, 2011):

- Agrupação por Estrutura (do inglês *lumped structure*): Consiste em agrupar as espécies de acordo com as características de sua estrutura e reatividade química;

- Agrupação Molecular (do inglês *lumped molecule*): Consiste em agrupar as espécies em classes segundo sua natureza química, ou seja, por natureza molecular. Este método de agrupação é feito de acordo com o tipo de ligações existentes entre C-C independente das moléculas que estes compostos os contêm.

Quando são feitas a agrupação por estrutura, a reatividade química das reações é observada a partir da reatividade química da hidroxila OH (ou pela massa molar), e os parâmetros utilizados são derivados usando perfis de emissões típicos ou representativos. Como exemplo de agregações feitas podem citar os grupos formados de acordo com o tipo de ligação química (ligações simples, duplas e triplas entre carbono), ou compostos orgânicos agrupados em classes como os alcanos, alcenos, alcinos e aromáticos (ATKINSON et al, 1982; STOCKWELL, 1986; LURMANN et. al, 1987).

Estes agrupamentos no modelo CCATT-BRAMS são encontrados nos módulos RACM e ReLACS. O mecanismo RACM é baseado na ponderação por reatividade química e na condensação por agrupamento molecular fixa. Sendo que a variação da condensação molecular varia com o grupo de COR's (compostos orgânicos reativos), pois os compostos orgânicos reativos reagem com as taxas de reação similares, sendo assim, eles são representados por uma única variável, como um código, uma espécie dos mecanismos cujos parâmetros são médias do grupo representado ponderadas por reatividade química (CARTER, 2000).

O RACM é uma atualização e expansão do RADM, baseado na abordagem de agrupação molecular fixa e na ponderação por reatividade. Este mecanismo contém 77 espécies e 237 reações, no qual é possível simular a química da troposfera em condições tanto urbanas como remotas (tabela 7) (Gácita, 2011).

Tabela 7: Espécies agrupadas do mecanismo RACM e os respectivos fatores de agregação

Categoria	Descrição da categoria de emissão ^a	Espécies do RACM	Fator de Agregação
1	Metano	CH4	1.00
2	Etano	ETH	1.00
3	Propano	HC3	0.57
4	Alcanos com k_{OH} , $1,7 \times 10^{-12} < k_{OH} < 3,4 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC3	1.11
5	Alcanos com k_{OH} , $3,4 \times 10^{-12} < k_{OH} < 6,8 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC5	0.97
6	Alcanos k_{OH} , $6,8 \times 10^{-12} < k_{OH} < 1,36 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC8	0.94
7	Alcanos k_{OH} , maior que $1,36 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC8	1.14
8	Alcanos/aromáticos misturados	HC8 XYL	0.91 0.09
9	Eteno	ETE	1.00
10	Propeno	OLT	1.00
11	Alcenos (primários)	OLT	1.00
12	Alcenos(internos)	OLI	1.00
13	Alcenos (mistura primário e internos)	OLI OLT	0.50 0.50
14	Benzeno, halobenzenos	TOL	0.29
15	Aromáticos com k_{OH} , $< 1,36 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	TOL	1.00
16	Aromáticos com k_{OH} , $> 1,36 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	XYL	1.00
17	Fenóis e cresóis	CSL	1.00
18	Estireno	OLT TOL	1.00 1.00
19	Formaldeído	HCHO	1.00
20	Aldeídos Superiores	ALD	1.00
21	Acetona	KET	0.33
22	Acetonas superiores	KET	1.61
23	Ácidos orgânicos	ORA2	1.00
24	Acetileno	HC3	0.41
25	Haloalcenos	HC3	0.44
26	Não reativos		
27	Outros com $k_{OH} < 1,7 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC3	0.49
28	Outros com k_{OH} , $1,7 \times 10^{-12} < k_{OH} < 3,4 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC3	1.37
29	Outros com k_{OH} , $3,4 \times 10^{-12} < k_{OH} < 6,8 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$		
30	Outros com k_{OH} , $> 6,8 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC5	1.07
31	Identificado**		
32	Não atribuídos **	HC8	1.15

Fonte: Gácita, 2011

Os mecanismos para a modelagem numérica não são utilizadas apenas para a transformação do ozônio e dos NOx, também são utilizados para os COV's. Um novo

mecanismo com outra abordagem referente aos aglomerados das especiações químicas foi projetado a partir do RACM: o ReLACS (Crassier, 2000).

O ReLACS é uma atualização e expansão do mecanismo RACM, consiste em um novo procedimento no qual matematicamente tem-se uma redução seguindo as mesmas abordagens de agrupamento molecular fixa e de ponderação por reatividade.

A diferença entre ambos os mecanismos está na modificação das espécies orgânicas do RACM em novas espécies agrupadas no ReLACS de acordo com o seu caráter químico e reatividade com relação ao OH, assim como a reatividade de outros oxidantes.

Neste mecanismo a redução foi de 77 espécies do RACM para uma redução de 37 espécies, e as reações ficou reduzido à 128 equações (anexo 3). O ReLACS reduz as espécies químicas contidas no RACM (tabela 8), com o intuito de melhoramentos das condições destas reduções (incluindo as condições como umidade, temperatura, pressão, etc.). A base do mecanismo esta relacionado diretamente as concentrações de ozônio gerado nas reações atmosféricas (CRASSIER, 2000)

Tabela 8:: Espécies agrupadas do ReLACS

RACM	ReLACS	
O ₃	O ₃	Ozônio
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
NO	NO	Monóxido de Nitrogênio
NO ₂	NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
NO ₃	NO ₃	Trióxido de Nitrogênio
N ₂ O ₅	N ₂ O ₅	Pentóxido de Nitrogênio
HONO	HONO	Ácido Nitroso
HNO ₃	HNO ₃	Ácido Nítrico
HNO ₄	HNO ₄	Ácido Pernítrico
SO ₂	SO ₂	Dióxido de Enxofre
CO	CO	Monóxido de Carbono
HO ₂	HO ₂	Radical Hidroperóxido
CH ₄	CH ₄	Metano
ETH	ETH	Etano
HC3	ALKA	Alcanos, alcinos, alcoóis e ésteres
HC5		
HC8		
ETE	ALKE	Eteno
OLT		Alcenos terminais
OLI		Alcenos internos
DIEN		Butadieno e outros dienos antropogênicos
ISO	BIO	Isopropeno
API		α-pineno

LIMO		d-limoneno e outros dienos-terpenos cíclicos
TOL	ARO	Tolueno
XYL		Xileno
CSL		Cresol e outros aromáticos
HCHO	HCHO	Formaldeído
ALD	ALD	Acetaldeído e aldeídos superiores
KET	KET	Cetonas
GLY	CARBO	Glioxal
MGLY		Metilglioxal e outros aldeídos alfa-cabornila
DCB		Dicarbonilados insaturados
MACR		Methacrolein e outros monoaldeídos
UDD		insaturados
HKET		Dihidróxido de Dicarbonila insaturados
ONIT	ONIT	Hidroxi-cetonas
PAN	PAN	Nitratos Orgânicos
TPAN		Nitrado peróxidoacetal e PANs saturados
OP1	OP1	superiores
OP2	OP2	PANs insaturados
PAA		Metilpeórido de hidrogênio
ORA2	ORA2	Superiores Peróxidos Orgânicos
		Ácido peróxido acético e análogos superiores
		Ácido Acético e ácidos superiores

Fonte: TEYSSÈDRE ET AL, 2007

Este mecanismo tende a manter a maioria das informações do RACM, sendo nenhuma das equações removidas diretamente, as reações são mantidas ou agrupadas no ReLACS, com novos cálculos cinéticos e os rendimentos do produto.

Nos modelos sobre mecanismos químicos os alcanos são espécies químicas importantes na fase gasosas, porque eles podem ser transportados por longas distâncias, eles reagem relativamente com a velocidade da reação mais lenta com radicais OH, e têm taxas de deposição baixa. Tanto no RACM e no ReLACS, o metano e o etano são descrito como CH₄ e ETH. O grupo ALKA é a agregação das espécies químicas: alcanos, alcinos, alcoóis e ésteres de epóxidos (tabela 8). Isto porque as espécies constituídas na agregação CH₄, ETH e ALKA reagem com OH para formar os radicais peróxidos MO₂, ETHP e ALKAP, respectivamente (tabela 9) (CRASSIER, 2000).

Tabela 9: Resultados dos grupos que reagem com OH para formar os radicais peróxidos

RACM	ReLACS	
MO2	MO2	Radical Metilperóxido
ETHP	ALKAP	Radicais peróxidos formados a partir de ALKA
HC3P		
HC5P		
HC8P		
ETEP	ALKEP	Radicais peróxido formados a partir de ALKE
OLTP		
OLIP		
ISOP	BIOP	Radicais peróxidos formado a partir de BIO
APIP		
LIMP		
PHO	PHO	Radical Fenoxi e radicais similares
ADDT	ADD	Aromáticos-OH adutor a partir de ADD
ADDX		
ADDC		
TOLP	AROP	Radicais peróxidos formados a partir ARO
XYLP		
CSLP		
ACO3	CARBOP	Acetil peróxido e radicais acil peróxido
TCO3		saturados superiores
KETP		Radicais peróxidos Acil insaturados
OLNN	OLN	Radicais peróxidos formados a partir RACM
OLND		espécies KET
XO2	XO2	NO ₃ - alcenos
		Cálculos adicionais na conversão NO para NO ₂

Fonte: Crassier, 2000

Outro grupo a ser estudado muito importante na química orgânica são os Alcenos, devido às ligações duplas entre carbono-carbono. Os alcenos são espécies altamente reativas, com as constantes de velocidade relativamente rápidas com os radicais OH, reagindo tanto com o ozônio como com o NO₃. As espécies representadas no modelo foram agregadas como ALKE, no qual estão inclusos os alcenos emitidos de fontes antrópicas, como o Eteno, Alcenos terminais, Alcenos internos, Butadieno e outros dienos antropogênicos (tabela 9) (CRASSIER, 2000).

Os aromáticos estão representados no RELACS como ARO, no qual são as espécies que contém o radical OH ligado aos aromáticos, como o Tolueno, Xileno, Cresol e outros aromáticos. As carbonilas e o formaldeído são representados por HCHO, acetaldeído e

aldeídos saturados superiores, representados como o ALD. Cetona e cetonas superiores saturados são representadas pelo KTE, e outras carbonilas no sistema do modelo representadas como CARBO (tablea 9) (Crassier, 2000).

3.5.2 Base de cálculo para o fator de Agregação (Agg)

A base de cálculo para poder efetuar a agregação dos compostos orgânicos estáveis e seus intermediários é relacionada à ponderação de reatividade química. O pressuposto utilizado para este cálculo foi estudada com relação que o impacto a simulação de uma espécie química emitida é de aproximadamente proporcional à quantidade do composto que reage com OH diariamente (STOCKELL et al, 1990), desta forma, uma espécie emitida para ser representada por uma espécie do modelo que reage a uma a uma taxa diferente fornecendo um fator de agregação (Agg_i) aplicado ao composto emitido.

Essa base de cálculo previamente feita no RACM com o inventário fixo dos EUA (Middelton et al, 1990), para obter-se a redução no ReLACS tem-se como exemplo as espécies do RACM R_i ($i \in \{1, n\}$) gerando a nova relação de espécies R_{agg} :

Equação 18

$$[R_{agg}] = \sum Agg_i R_i$$

Para poder chegar a esta relação, primeiro tem que se calcular a nova taxa da constante $\bar{k}_{agg,OH}$ da nova reação do R_{agg} com o OH, sendo calculada como:

Equação 19

$$\bar{k}_{agg,OH} = \frac{\sum_i \int Agg_i k_{i,OH} [R_i][OH] dt}{\sum_i \int Agg_i [R_i][OH] dt}$$

Com o fator de agregação Agg_i sendo:

Equação 20

$$A_{ggi} = \frac{1 - \exp(-k_{i,OH} \int [OH] dt)}{1 - \exp(-\bar{k}_{agg,OH} \int [OH] dt)}$$

Onde: $k_{i,OH}$ é a velocidade de reação da espécie R_i do RACM com o OH na função $\int [OH] dt = 2,91 \times 10^{11} s cm^{-3}$, média diária da concentração de radicais OH.

Na tabela 10 esta relacionando os valores do fator de agregação e a velocidade da reação das espécies relacionados ao OH do RACM e do ReLACS (STOCKELL et al, 1990).

Tabela 10: Fator de Agregação do mecanismo ReLACS

ReLACS	RACM	$k_{i,OH} 10^{-12} cm^{-3}s^{-1}$	$k_{aggOH} 10^{-12} cm^{-3}s^{-1}$	Agg _i
ALKA			2,910	
	HC3	2,134		0,77
	HC5	4,683		1,23
ALKE	HC8	10,06		1,58
			11,39	
	ETE	8,962		0,96
	OLT	32,43		1,04
BIO	OLI	75,41		1,04
	DIEN	70,06		1,04
			105,4	
	ISO	105,4		1,0
ARO	API	56,49		1,0
	LIM	171,0		1,0
			10,67	
	TOL	6,205		0,87
CARBO	XYL	25,02		1,04
	CSL	60,00		1,04
			14,64	
	GLY	11,40		0,97
	MGLY	17,20		1,00
	DCB	51,39		1,01
OP2	MACR	34,14		1,01
	UDD	270,0		1,01
	HKET	3,000		0,59
			6,483	
	OP2	6,574		1,00
	PAA	5,665		0,95

Fonte: Crassier, 2000

Dentre todas as observações feitas da importância de cada mecanismo químico presente nos modelos, conclui-se na importância do conhecimento das espécies químicas envolvidas nestas reações, assim como a concentração de cada espécie específica para cada

região estudada. Como dito anteriormente na secção 3.4 a presença de níveis de compostos como os NO_x e os COVS limitam as reações de formação do ozônio troposférico, com conhecimentos destes compostos os modelos de previsão e qualidade do ar conseguem chegar a respostas favoráveis da real química atmosférica.

Frente a isto, inúmeras cidades veem estudando a especiação química detalhadas dos COVs de suas regiões, na tabela 11 é possível verificar tanto a diferença significativa das concentrações de cada elemento presente em cada região, como na diferença dos elementos químico existente. Como exemplo do Benzeno, em São Paulo a concentração chega a 3,1 2ppb/C e em Mumbai esta concentração chega a 109,1 ppb/C (altos níveis deste poluente devido a amostragem ter sido realizada em locais de trânsito intenso e abastecimento de veículos a gasolina). Assim como, podemos verificar a grande diferença do poluente predominante nos demais países comparados com o Brasil, em São Paulo o tolueno mostrou-se mais presente em relação a sua concentração e no México o poluente mais presente é o Butano. Ou seja, no modelo nos mecanismos do ReLACS essa diferença é significativamente importante, pois os grupos são divididos de acordo ao seu grupo funcional, sendo o Tolueno um aromático e o butano um alceno, esta diferença modifica a percentagem final dos grupos existentes nos mecanismos.

Tabela 11: Concentrações médias em ppbv de COVS de estudos realizados em áreas urbanas de diferentes países

Espécie	São Paulo ^a	Rio de Janeiro ^b	Londres ^c	Cid. Do México ^d	Tóquio ^e	Nova Iorque ^f	Xanguai ^g	Mumbai ^h
Tolueno	12,9	14,9	1	1,25	6,9	0,68	4,7	80,48
Butano	6,83	<LD	2	3,14	6,73	-	2,03	-
m,p-xileno	4,35	8,2	0,79	0,1	1,66	0,13	1,4	0,21
Benzeno	3,12	6,6	0,32	0,41	1,25	0,16	1,81	109,1
Isobutano	2,99	20,5	1,2	1,09	3,95	-	1,43	-
Etilbenzeno	2,92	11,2	0,14	0,97	1,13	0,04	1,23	0,69
Pentano	2,67	<LD	0,54	0,64	2,64	-	-	-
1,2,4-TMB	2,48	7,9	-	0,85	0,73	0,05	-	0,06
Heptano	2,47	5,1	0,09	0,1	0,37	-	0,23	-
Hexano	2,31	5,5	0,15	0,33	1,22	-	0,84	-
Diclorobenzeno	2,06	-	-	-	-	0,01	-	0,03
2-metilpentano	1,93	7,8	-	0,43	-0,01	0,01	0,67	-
Estireno	1,76	13,5	-	-	0,13	-	0,14	-
1-etil-4-metilbenzeno	1,68	<LD	-	0,01	-	-	-	-
1-etil-3-metilbenzeno	1,49	5,8	-	0,02	-	-	-	-
Diclorometano	1,46	-	-	-	-	0,07	0,95	-
Buteno	1,46	2,9	0,17	0,29	1,96	-	0,26	-

o-xileno	1,44	8,2	0,2	0,04	0,62	0,04	0,49	0,1
1,3,5-TMB	1,29	15,9	-	0,01	0,2	0,02	-	0,07

Fonte: a: Pretto (2004); b: Martins et al. (2010); c: Scheidemesser et al. (2010); d: Apel et al. (2010); e: Hoshi et al. (2008); f: Nysdec (2003); g: Cai et al. (2010); h: Srivastava et al. (2006).

Atualmente e infelizmente, os estudos sobre os COVs nas cidades brasileiras são muito poucos realizados. As cidades que possuem maior detalhamento dos COVs são: São Paulo, Rio de Janeiro e Curitiba. Ressaltando que a diferença das concentrações destes elementos nas diferentes cidades é decorrente da composição do combustível, o tipo do veículo, sem contar dos fatores climáticos específicos e os geográficos.

4. ÁREA DE ESTUDO

No Brasil existem grandes centros urbanos ou regiões metropolitanas, como Porto Alegre, onde se encontra uma variedade de poluentes. A Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) possui aproximadamente 3,9 milhões de habitantes (IBGE, 2012). Atualmente, a Composição das Regiões Metropolitanas do Brasil ampliou a RMPA de 14 municípios (definida pela Lei Complementar Nº 14.73) para 33 municípios (distribuído em uma área total aproximada de 10.000 km²), representada na tabela 12.

Tabela 12: Evolução da formação dos municípios presentes na RMPA

Ano	Número de Municípios	Municípios da Configuração original e os Acrescidos
1973	14	Alvorada, Cachoeirinha, Campo Bom, Canoas, Estância Velha, Esteio, Gravataí, Guaíba, Novo Hamburgo, Porto Alegre, São Leopoldo, Sapiranga, Sapucaia do Sul e Viamão
1989	22	Dois Irmãos, Eldorado do Sul, Glorinha, Ivoti, Nova Hartz, Parobé, Portão e Triunfo
1994	23	Charqueadas
1998	25	Araricá e Nova Santa Rita
1999	28	Montenegro, Taquara e São Jerônimo
2000	30	Arroio dos Ratos e Santo Antônio da Patrulha

2001	31	Capela do Santana
2010	1	Rolante
2011	1	Igrejinha

Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2014

Através da imagem do satélite Landsat 7, registrada em 2003, pode-se observar a divisão dos municípios da RMPA representada na figura 6:

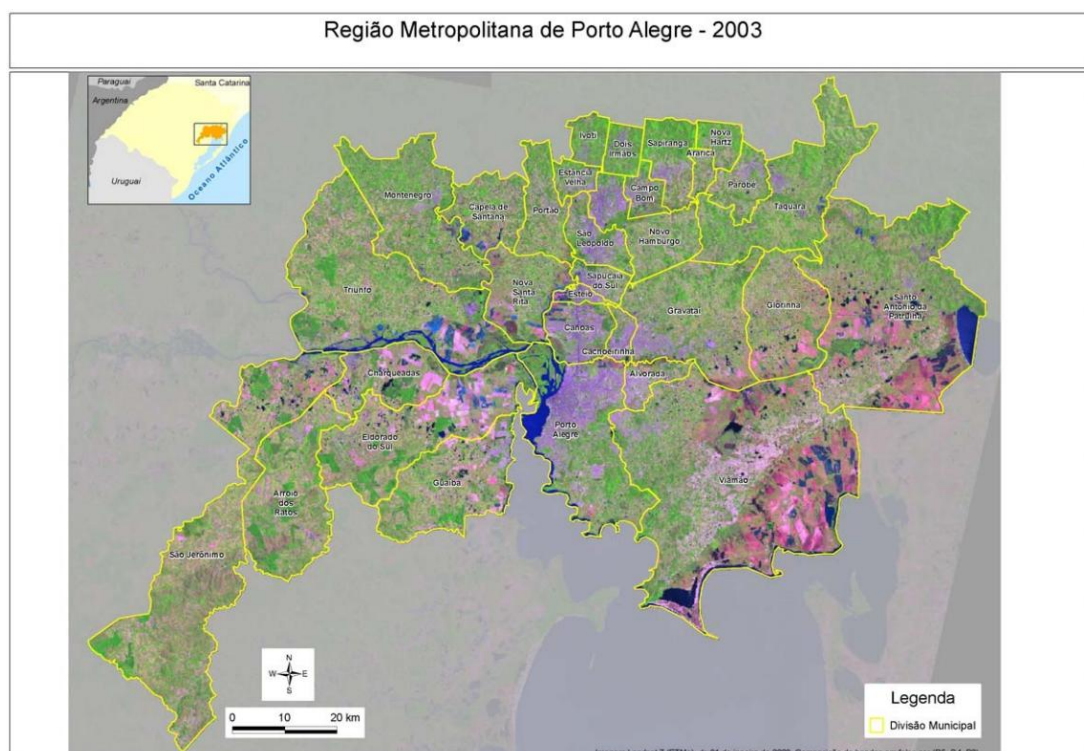


Figura 4: Mapa mostrando as divisões dos municípios da RMPA, imagem Landsat 7 em 2003

A RMPA situa-se na zona nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, estendendo-se ao norte da Laguna dos Patos e ocupando 3,48% da superfície total do Estado, sendo Viamão, Santo Antônio da Patrulha, São Jerônimo e Triunfo os municípios de maior extensão (15,2%, 10,7%, 9,6%, 8,4% da área metropolitana, respectivamente). Entre os menores estão Esteio, Araricá e Cachoeirinha (0,28%, 0,36% e 0,45%, respectivamente) (FEE, 2002).

A RMPA possui muitas rodovias intermunicipais, em destaque a BR-116, visto que ela é a principal rodovia brasileira, e também, a maior rodovia totalmente pavimentada do país, que tem início em Jaguarão, estendendo-se até a Região Metropolitana pelo Município de Guaíba, saindo por Dois Irmãos, avançando para Caxias do Sul e seguindo para Santa

Catarina até a cidade de Fortaleza, no Estado do Ceará. Sendo este um eixo rodoviário com forte ocupação urbana no seu entorno, marcado por condições de circulação notoriamente críticas, resultando numa incapacidade de acomodar os grandes fluxos de tráfego que ali se concentram nos horários de pico e até mesmo fora deles (BIT, 2014). São pontos de origem de grandes quantidades de poluentes emitidos tanto pelas fábricas situadas próximas às rodovias como pelos próprios veículos automotores. De acordo com a FEPAM, a RMPA, possui 13 monitores automáticos e seis manuais (figura 7), assim como a legenda correspondente a localização das estações mostrada no mapa (tabela 12).

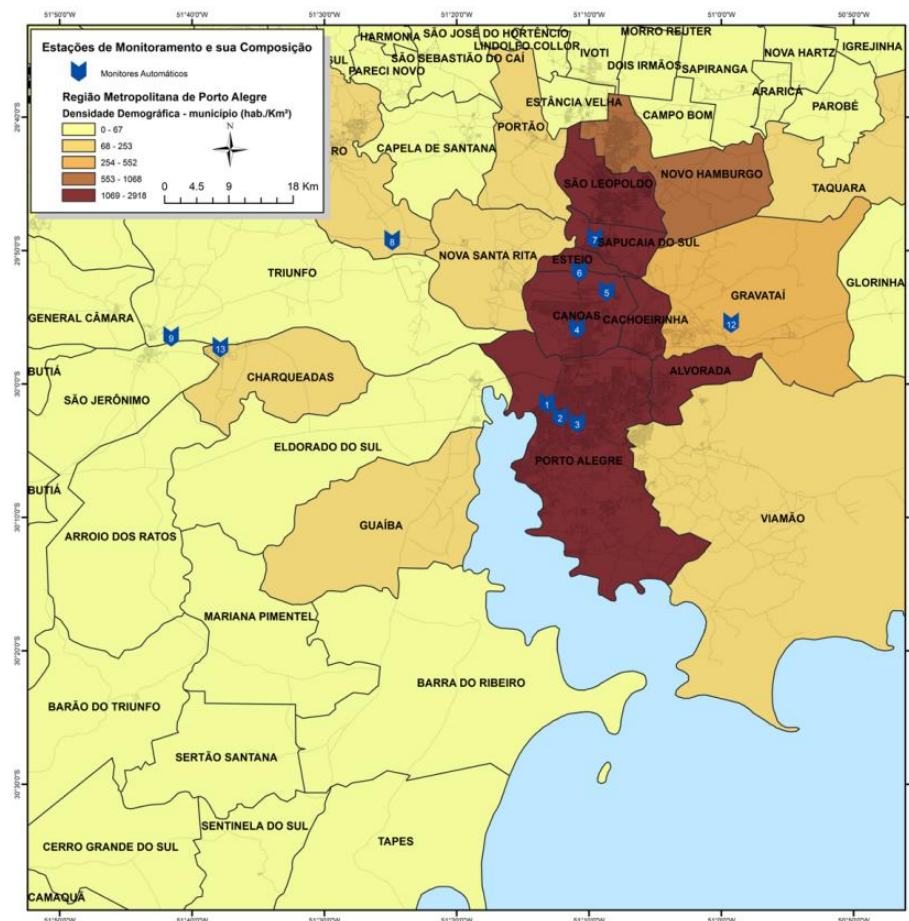


Figura 5: Região Metropolitana de Porto Alegre, local das estações de monitoramento de qualidade do ar. Fonte: FEPAM

Tabela 12: Estações de monitoramentos de qualidade do ar.

Nº	Estação	Tipo de Monitoramento	Poluentes Monitorados				
			MP ₁₀	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂
1	POA/Rodoviária	Automático	X	X	X	X	X

2	POA/Bombeiros	Automático	X	X	X	X	X
3	POA/ESEF	Automático	X	X	X	X	X
4	Canoas/V COMAR	Automático	X	X	X		
5	Canoas/Parque Univ.	Automático	X	X	X	X	X
6	Esteio/Vila Ezequiel	Automático	X	X	X	X	X
7	Sapucaia/SESI	Automático	X	X	X	X	X
8	Triunfo/Polo	Automático	X	X	X	X	X
9	Triunfo/DEPREC	Automático		X			X
10	Móvel/Santa Maria	Automático	X	X	X	X	X
11	Móvel/Rio Grande	Automático	X	X	X	X	X
12	Gravataí/Jardim Timbaúva	Automático	X	X	X	X	X
13	Charqueadas/Arranca Toco	Automático	X	X	X	X	X

Fonte: FEPAM, 2013

A escolha da região metropolitana de Porto Alegre teve como base o fato de ser a região mais urbanizada do Estado do Rio Grande do Sul, compreendendo diferentes tipos de indústrias, incluindo diversas fontes estacionárias como indústrias de petróleo, siderúrgicas, metalúrgicas, curtumes, celuloses, termométricas. Dentre elas destacam-se: Refinaria de Petróleo, REFAP, usina termoelétrica movidas a carvão, TRACTEBEL e o III Pólo Petroquímico. Concomitante a esse fato, pode-se adicionar a grande concentração da frota veicular trafegada pela rodovia BR-116, nas imediações dos mesmos municípios. Pode-se observar este fato através no Gráfico 1, no qual está representada a evolução dos poluentes no tempo em cada estação relacionado na tabela 12.

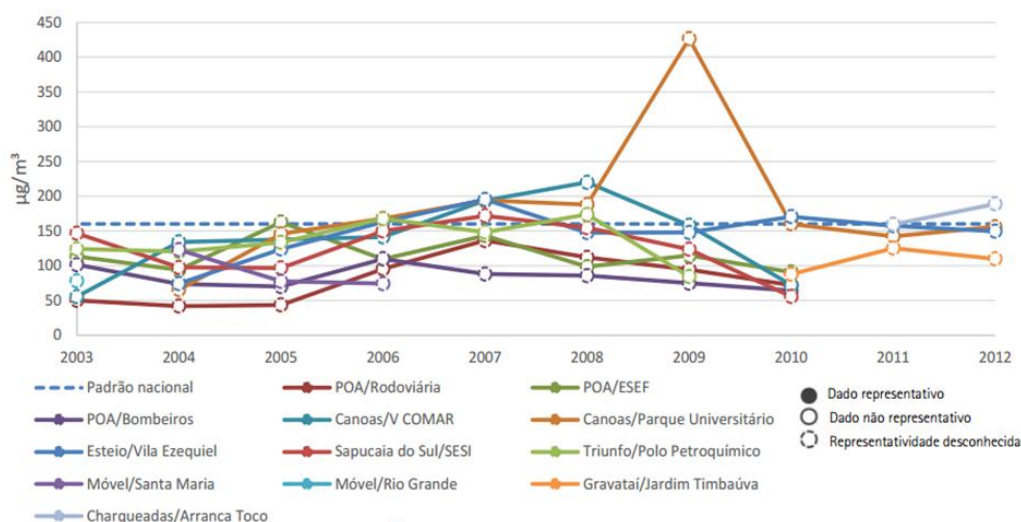


Gráfico 1: Médias aritméticas- rede automática. Fonte: FEPAM

Entre os municípios referentes à RMPA os pontos de amostragens foram coletados em Canoas, Esteio, Charqueadas e Gravataí. Abaixo, uma prévia descrição correspondente a cada Município estudado segundo a Regionalização do IBGE, 2012:

- Canoas

A referida cidade, localizada entre as Coordenadas Geográficas de 29° 55' 04" S e 51° 11' 01" W, esta cerca de 10 km da capital, com área total de 131,097km². Em Canoas encontram-se muitas indústrias locais tais como, Full Gauge Controls, IKRO, Iriel, Perdigão, AGCO Massey Ferguson, International Engines, Tec-Master, Midea Carrier, Forjasul, a Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) e as envasadoras de GLP(Gás Liquefeito de Petróleo) (Ultragás, Liquigás, etc). A Secretaria Municipal de Preservação Ambiental (Sempa) em parceria com a Universidade Luterana do Brasil (Ulbra) instalaram na rodovia BR-116 os mostradores de monitoramento de qualidade do ar, localizado na sede do 5º Comando Aéreo Regional (COMAR V) (FEPAM, 2014).

- Esteio

Este município localiza-se entre as coordenadas geográficas de 29° 51' 41" S e 51° 10' 45" W, com área ocupacional de 27,6 Km², esta cerca de 25 km da capital. Esteio conquistou em 2010 o 2º melhor Índice de Desenvolvimento Socioeconômico do Rio Grande do Sul (IDESE). Em Esteio passa a rodovia BR-116, possui indústrias tais como: Brasilit, Atlas Pinceis, Cimentos Votorantin, entre outras. A estação de monitoramento de qualidade do ar de Esteio está localizada em uma área urbano-industrial. A estação está próximo à 100m da BR-116, a qual é a principal rodovia federal que cruza o Estado, e a 1000m da REFAP, o

principal conjunto de fontes fixas da RMPA. Os mostradores de monitoramento de qualidade do ar, localiza-se na Vila Ezequiel, Rua Ezequiel Nunes Filho.

- Charqueadas

O município de Charqueadas se localiza entre as coordenadas geográficas 29°57'12,8"S e 51°37'21,4"W, cerca de 60 km de Porto Alegre, apresenta uma área total de 214,8 Km². Charqueadas possui a rodovia RS 401, localizada afastada dos monitores de qualidade do ar, porém, Charqueadas é rodeada por indústrias, locais ou próximos a ela, como a Tractebel Energia, a siderúrgica Rio-grandense – Gerdau, em Charqueadas, e o Polo Petroquímico localizada em Triunfo (Brasken, entre outras), cerca de 60km. Os mostradores foram instalados a oeste da Siderúrgicos Aços Finos Piratini (AFP) e a sudeste da usina termoeletrica de Charqueadas (ELETROSUL) (FEPAM, 2014).

- Gravataí

Este Município encontra-se aproximadamente a 20 km Nordeste de Porto. Localiza-se entre as coordenadas geográficas de 29°56' 40" S e 50° 59' 31" W, possuindo uma área total de 478,8 Km². É servida por três estradas estaduais e uma federal. Próximo a Gravataí, no município de Glorinha (cerca de 30 km) encontra-se fábricas de madeiras compensadas, e a montadora da GM (General Motors). Gravataí é rodeada por muitas lavouras de arroz, como encontradas em Santo Antônio da Patrulha e diversas Olarias (Soster). A estação de monitoramento de qualidade de ar da FEPAM esta localizada no condomínio Jardim Timbaúva, aproximadamente à 7km da rodovia BR-290 e 5km da RS-118 (FEPAM, 2014).

Na tabela 13 estão representadas algumas características destes municípios:

Tabela 13: Perfil dos municípios da RMPA, Censo de 2010

Cidades	População (habitantes)	Área (km ²)	Densidade Demográfica (hab/km ²)
Canoas	323827	130,73	2478,58
Charqueadas	35320	216,48	163,35
Gravataí	255660	463,3	552,04
Esteio	80689	27,6	2914,3

5. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foi proposto uma modificação do modelo operacional ReLACS do CCATT-BRAMS, ou seja, incluir uma base de dados atualizada e corrigida dos estudos referidos de São Paulo. O inventário local utilizado ainda é proposto pelo inventário obtidos pela FEPAM de 2009. Esta modificação está relacionada em testar outra especiação química separada por espécies dos hidrocarbonetos totais. Como reportado anteriormente, os estudos da especiação para o Rio Grande do Sul ainda são feitos sob os valores do México, já que não há estudos *in situ* para POA. Deste modo, a especiação química para este trabalho utilizando de um local mais próximo da região, São Paulo.

No geral, as fontes de dados de emissões são diversas, no qual são atribuídas espécies que não combinam com as espécies dos mecanismos químicos. Desta forma, para solucionar este problema, o PREP-CHEM possui arquivos distintos de concordância, onde combina-se o inventário de emissão global com os mecanismos químicos indicado, ou seja, é associado para cada espécie existente do inventário com a espécie do mecanismo à qual pertence e o coeficiente de agregação com o qual as emissões do inventário entram no valor de emissão da espécie do mecanismo químico (Gácita, 2011).

Os COVs totais possuem uma gama de elementos químicos distintos, e desta forma, existem numerosas reações envolvendo-os na atmosfera, e é por essa razão que sua representação nos modelos de previsão de tempo químico através dos mecanismos químicos é representada de uma forma simplificada. Os compostos orgânicos apresentam reações distintas de extrema importância, e são essas as reações importantes para as transformações químicas que possuem uma configuração única no modelo computacional dos mecanismos químicos, e as outras reações de menor relevância são agrupadas em espécies fictícias chamadas de agregados (ou do inglês, lumping). Assim é possível incluir as emissões destes COVs como emissões do agregado com um coeficiente de agregação relacionado e respectivo dado no mecanismo. Por exemplo, no mecanismo do RACM o grupo das cetonas é representado pela espécie KET (ketonas), com um coeficiente de ponderação de 0,3, resultando em uma diminuição significativa das espécies e reações químicas (Gácita, 2011). Ou como os grupo dos compostos orgânicos alcanos, alcinos, os alcoóis e os ésteres, no ReLACS são denominados por ALKA, seria a agregação dos HC3 + HC5 + HC8 do RACM, no qual possuem coeficiente de agregação 0,77; 1,23; 1,58, respectivamente.

Estes detalhes também são considerados nos arquivos de compatibilização, adicionalmente a base de dados EDGAR e RETRO reportam COVs e não as emissões para

cada espécie orgânica. Assim, para serem usadas na modelagem elas devem ser separadas em valores de emissão para a agregação do composto relacionado no mecanismo químico que vai ser usado pelo modelo.

Em São Paulo, estudos feitos dos principais precursores do ozônio troposféricos, obtiveram a concentração de cada composto orgânico volátil e outras espécies importantes que atuam na formação do ozônio troposférico. Desde modo, obteve-se a especificação necessária para o mecanismo do ReLACS, utilizando a percentagem por massa de cada espécie de acordo com seu grupo agregado (tabela 13), e na tabela 14 a nova especificação modificada no modelo para a segunda simulação mostra a partição dos hidrocarbonetos não-metano e outras espécies químicas, com base no trabalho de ALVIN (2013), para a cidade de São Paulo. Já na primeira simulação a base de dados foi feita sobre o trabalho de Ying ET AL. (2009) para a cidade do México. Na tabela 15 podemos comparar e observar a diferença significativa da percentagem de cada grupo existentes no ReLACS, sendo o grupo ALKA tinha 13,25% e com a nova especificação essa percentagem aumentou para 41,53%, assim como para os aromáticos essa diferença foi de 16,19% para 32,47%. Esta tabela pode observar a diferença existente nos poluentes predominantes nos dois países (México e Brasil) e da importância de estudos locais.

Tabela 13: Porcentagem de emissão de HC particionado por espécie para RMPA

ReLACS	Espécie*	% em massa**
ALKA	Etano, Isopentano, Pentano, Butano, Propano, 2-metilpentano, Hexano, 1,1-dimetilciclopropano, Indano, Isobutano, Octano, Heptano, 3-metilexano, Metilciclohexano, 3-metilhexano, 2-metileptano, Decano, Cis-1,3-dimetilciclopentano, Ciclopentano, 2,3-dimetilbutano	41,53
ALKE	Eteno, Propeno, But-1-eno, Hex-3-eno, Trans-pent-2-eno, Cis-but-2-eno, Cis-pent-2-eno, Penteno, 1-metilciclopenteno	25,9
ARO	Tolueno, Benzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno, p-xileno, 1-etil-4-metilbenzeno, m-xileno,	32,47

	o-xileno, 1,2,3-trimetilbenzeno, 1-etil-3metilbenzeno, Propilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1-etil-2-metilbenzeno, Etilbenzeno	
--	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

Fonte: Especificação Cuchiara, 2011; Souza, 2013

Tabela 14: Agregados dos grupos funcionais e sua concentração do ReLACS

G. Funcionais	Espécie	Média SP*	Média POA	% POA	%total por grupo
Alcoóis	Etanol	36,28	12,91	19,19	19,19
Aldeídos	Acetaldeído	27,50	14,97	22,25	41,49
	Formaldeído	20,25	11,06	16,44	
	Propionaldeído	2,39	0,72	1,07	
	Butiraldeído	2,01	0,71	1,05	
	Acroleína	1,06	0,22	0,33	
	Benzaldeído	0,76	0,24	0,35	
Cetonas	Acetona	10,91	3,25	4,84	4,84
Alcanos (ALKA)	Propano	5,56	2,03	3,01	13,27
	Etano	2,98	1,86	2,77	
	Butano	2,94	1,07	1,59	
	Isopentano	1,78	0,61	0,91	
	Isobutano	1,18	0,51	0,76	
	Pentano	0,91	0,31	0,46	
	2-metileptano	0,85	0,33	0,49	
	Octano	0,84	0,36	0,53	
	Decano	0,82	0,34	0,51	
	Undecano	0,77	0,37	0,54	
	Hexano	0,43	0,15	0,22	
	Heptano	0,35	0,13	0,20	
	2-metilpentano	0,31	0,11	0,17	
	Metilcicloexano	0,31	0,12	0,18	
	2-metilexano	0,29	0,11	0,17	
	Cicloexano	0,28	0,15	0,23	
	3-metilexano	0,28	0,11	0,16	
	cic-1,3-dimetilciclopentano	0,21	0,08	0,13	
	2,3-dimetilpentano	0,20	0,09	0,13	
	1,1-dimetilciclopropano	0,08	0,03	0,04	
1,2-dimetilciclopropano	0,08	0,03	0,05		
3-metilpentano	0,06	0,02	0,03		
Alcenos	Ciclopenteno	0,05	0,02	0,03	5,79

(ALKE)	Isopreno	0,07	0,03	0,04			
	trans-pent-2-eno	0,06	0,03	0,04			
	cis-pent-2-eno	0,05	0,02	0,03			
	Penteno	0,13	0,03	0,05			
	hex-3-eno	0,36	0,14	0,21			
	trans-but-2-eno	0,62	0,20	0,29			
	cis-but-2-eno	0,51	0,18	0,28			
	Eteno	4,85	2,05	3,05			
	but-1-eno	1,58	0,70	1,04			
	Propeno	1,44	0,49	0,73			
Aromáticos (ARO)	1-etil-4-metilbenzeno	2,86	1,32	1,97	16,19		
	1,2,4-trimetilbenzeno	2,44	1,01	1,50			
	1,3,5-trimetilbenzeno	2,34	0,97	1,44			
	1-etil-3-metilbenzeno	2,33	0,98	1,46			
	1,2,3-trimetilbenzeno	2,29	0,96	1,43			
	1-etil-2-metilbenzeno	2,29	0,96	1,43			
	Propilbenzeno	2,23	0,96	1,43			
	Tolueno	1,98	0,95	1,41			
	p-xileno	1,64	0,68	1,01			
	o-xileno	1,54	0,68	1,01			
	m-xileno	1,49	0,61	0,91			
	Etilbenzeno	1,39	0,61	0,91			
	Benzeno	0,45	0,19	0,28			
	COV total		160,32	67,77		100,00	100,00

Fonte: *Dados de concentração média em ppbv das espécies de 47 hidrocarbonetos mais abundantes em 2011/12 da estação do IPEN/USP, Alvin, 2013;

Tabela 15: Comparação das novas porcentagens

ReLACS	1ª Simulação* (em % por massa)	2ª Simulação (em % por massa)
ALKA	41,53	13,25
ALKE	25,9	5,79
ARO	32,47	16,19

*Especiação dos estudos referidos ao México, Cuchiara (2011), Souza (2013).

O período escolhido para avaliar as simulações numéricas compreende-se entre os dias de 01/01 a 31/01 de 2013. Este período foi escolhido unicamente porque os fatores meteorológicos contribuem favoravelmente à dispersão e formação das emissões urbanas,

assim como os dados das estações de monitoramento de qualidade do ar obtidos pela FEPAM foram os mais completos. Através desses dados de monitoramento foram calculadas as médias horárias dos dados das concentrações do Ozônio (O₃), do Monóxido de Nitrogênio (NO), do Dióxido de Nitrogênio (NO₂) e o Monóxido de Carbono (CO). A tabela 16 mostra as duas simulações numéricas realizadas no presente trabalho com diferentes especiações para cada caso:

Tabela 16: Cronograma das Simulações realizadas

Simulações	Período de tempo modelado	Mecanismo Químico	Dados
Simulação 1	00 UTC - 01/01/2013 até 00 UTC 31/01/2013	ReLACS	Contabilizado os dados de emissão de 2009 para 2013 relacionado aos dados RETRO/EDGAR com alterações para América do Sul. As especiações dos HCT das emissões de Cuchiara (2011).
Simulação 2	00 UTC - 01/01/2013 até 00 UTC 31/01/2013	ReLACS	Contabilizado com a atualização na base de dados a especiação calculada pela razão de SP dos HCT para RMPA

5.2 Caracterização do Modelo Numérico

5.1.1 CCATT-BRAMS

Com a utilização da modelagem numérica, hoje em dia, somos capazes de simular as emissões de poluentes atmosféricos, com isso pode ser previstas e analisadas as transformações dos poluentes da região estudada, reduzindo custos de observação *in situ* e abrangendo uma área de domínio maior. O modelo numérico escolhido é operacional para a América do Sul: o CCATT-BRAMS (Coupled Chemistry Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System) utilizando o pré-processador de emissões PREP-CHEM (PREProcessor of trace gas and Aerosol Emission fields for Regional and Global Atmospheric CHEMistry Models) (Longo, 2013).

No entanto, é importante salientar que para obter bons resultados na região estudada é preciso não somente considerar um modelo que se proceda de forma positiva em regiões tropicais, mas também é necessário que os dados de entrada sejam representativos. Entre estes dados de entrada, os dados de emissões são em geral uma grande fonte de incertezas, resumidamente não são considerados nestas bases de dados a peculiaridade local, o que ocasiona diferença na resposta final das simulações; os inventários usados são baseados nos inventários globais, e neste estudo a base de dados utilizada foi EDGAR e RETRO (Gácita, 2011).

Portanto, o CCATT-BRAMS é um modelo de sistema operacional, Euleriano, acoplado ao um modelo atmosférico em 3D on-line (o BRAMS). O CCATT é capaz de prognosticar a razão de mistura de traços gasosos através de equação da conservação da massa, pela deposição seca e úmida, ascensão da pluma e transporte vertical associado a convecção rasa (não precipitante) e profunda. (Alonso, 2012). O BRAMS é baseado no Regional Atmospheric Modeling System (RAMS), com desenvolvimentos específicos adicionais para as regiões tropicais e subtropicais (Longo, 2013). Abaixo ilustração do sistema operacional CCATT-BRAMS.

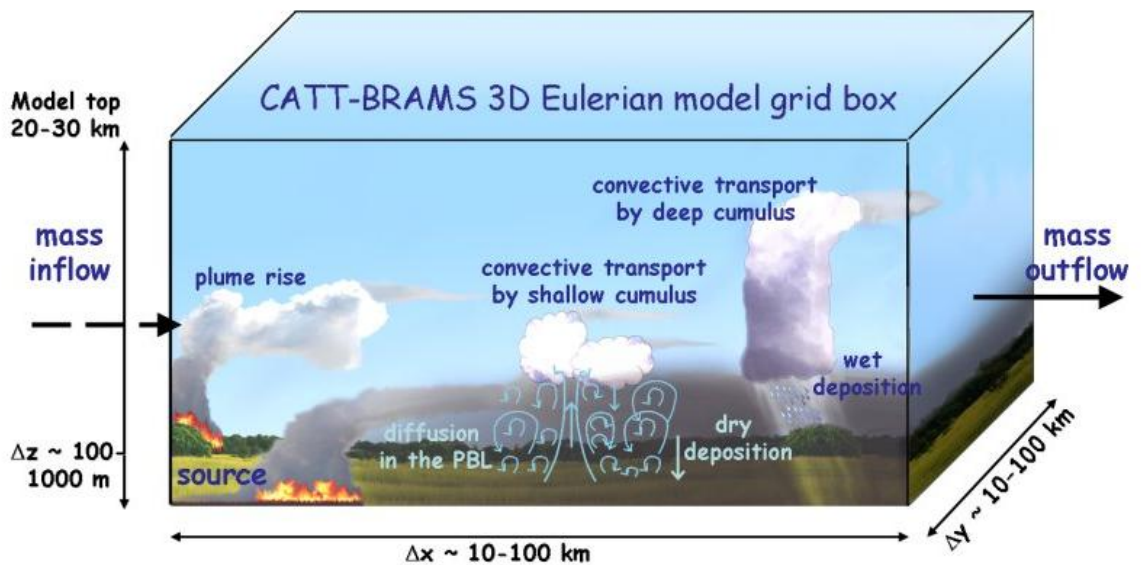


Figura 6: Ilustração da emissão, transporte, transformação e deposição simulada pelo sistema de CCATT-BRAMS (Longo, 2013)

5.1.3 ReLACS

Na finalidade de descrever os mecanismos químicos dos processos ocorridos na atmosfera, um estudo relacionado a formação de oxidantes na troposfera deve-se ser considerado em compreender e entender que existem centenas de espécies envolvidas em milhares de reações químicas ocorrendo simultaneamente. Deste modo, conclui-se que é elevado o número de espécies e reações na troposfera, no qual, os mecanismos químicos utilizados em modelos operacionais evidentemente tornam-se limitado devido a essas inúmeras de reações envolvendo a centenas de espécies químicas.

Desta forma, é por isso que inclui-se várias abordagens específicas na integração dos processos químicos decorrentes na troposfera aos mecanismos químicos incluídos nos modelos operacionais de transporte químicos, tornando-os mecanismos referidos mais simplificados proporcionalmente aos referidos mecanismos que ocorrem na atmosfera, porém não deixando-os de serem mecanismos verdadeiros. Geralmente o que é feito os processos químicos são condensados, limitando desta forma o número de espécies orgânicas e conseqüentemente as reações químicas contidas nos mecanismos, deixando este mecanismo químico com um número razoável de acordo com alguns critérios (Gracita, 2011), entre estes mecanismos químicos temos o RACM e no caso deste estudo, o utilizado, o ReLACS.

O RCAM (*Regional Atmospheric Chemistry Mechanism*) foi criado para simular as reações químicas na troposfera, e também, é válido para simulações remotas das condições urbanas poluídas. No RCAM são inclusos 237 reações químicas (anexo 1). Os mecanismos químicos são divididos em relação a sua origem (orgânica e inorgânica), no qual as reações decorrentes são descritos conforme sua agregação. (Stockwell et. al, 1997).

O RELACS foi desenvolvido a partir da redução do RACM, porém, com a aplicação de um novo procedimento matemático de redução das reações químicas e espécies químicas envolvidas seguindo a mesma abordagem de agrupação molecular e ponderação por reatividade. Entretanto, o que difere é que novas espécies orgânicas foram agrupadas de acordo com o caráter químico e com a reatividade química com a hidroxila OH e também, a reatividade relacionadas a outros oxidantes importantes. O resultado final destes novos grupos foi de 37 espécies e 128 equações. Considera-se que posteriores reduções resultariam em espécies agrupadas incluindo compostos com reatividade muito diferente. As espécies e reações químicas do RELACS podem ser encontradas no APÊNDICE A e no APÊNDICE B, respectivamente (Crassier et al. 2000).

Para isto ser procedido, é incluída uma nova descrição de mecanismo químico nos arquivos de entrada encontrados no M-SPACK, no qual nele são encontradas as informações necessárias e importantes das espécies incluídas ao novo mecanismo químico, assim como apresenta as reações químicas incluídas e os cálculos das velocidades das reações envolvidas. As constantes e parâmetros de modelagem das espécies do mecanismo foram determinados mediante médias ponderadas por reatividade dos dados das espécies incluídas no agrupamento. No caso das reações agrupadas do RELACS, o formato de cálculo das velocidades de reação não correspondia a nenhum formato pré-existente no M-SPACK, assim, foram feitas modificações no código para incluir o cálculo para este novo tipo (denominado ARRC9) (Gácita, 2011).

5.4 Características do Cenário da Simulação

Com o critério proposto do objetivo deste trabalho, foram realizadas duas simulações, da qual a primeira com o objetivo de ter como base a comparação da segunda simulação diferenciada pela nova especificação dos HCT para a RMPA. Ambas as simulações foram realizadas com as mesmas configurações do modelo CCATT-BRAMS, variando apenas a porcentagem que alimenta o pré-processador PREP-CHEM na ferramenta dos mecanismos químicos ReLACS.

Como a região de estudo escolhida foi a RMPA, as grades envolventes no modelo em ambos os casos cobrem a RMPA (figura 9 e 10). A grade 1, considerada a grade inicial maior, possui uma resolução de 50x50 km, com o comprimento de 1200x800km, centrada em 30° S e 53° O, localizado no Rio Grande do Sul, abrangendo parte dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina e o Oceano Atlântico adjacente à costa gaúcha. A grade 2, indicada como a grade menor, possui a resolução horizontal de 10x10 km e 33 níveis na vertical, resolução suficiente para obtenção correta dos dados, centrada no domínio de Porto Alegre em 30°S e 51,2°. A tabela 15 mostra as características de ambas as grades utilizadas nas simulações que conformam o domínio de estudo:

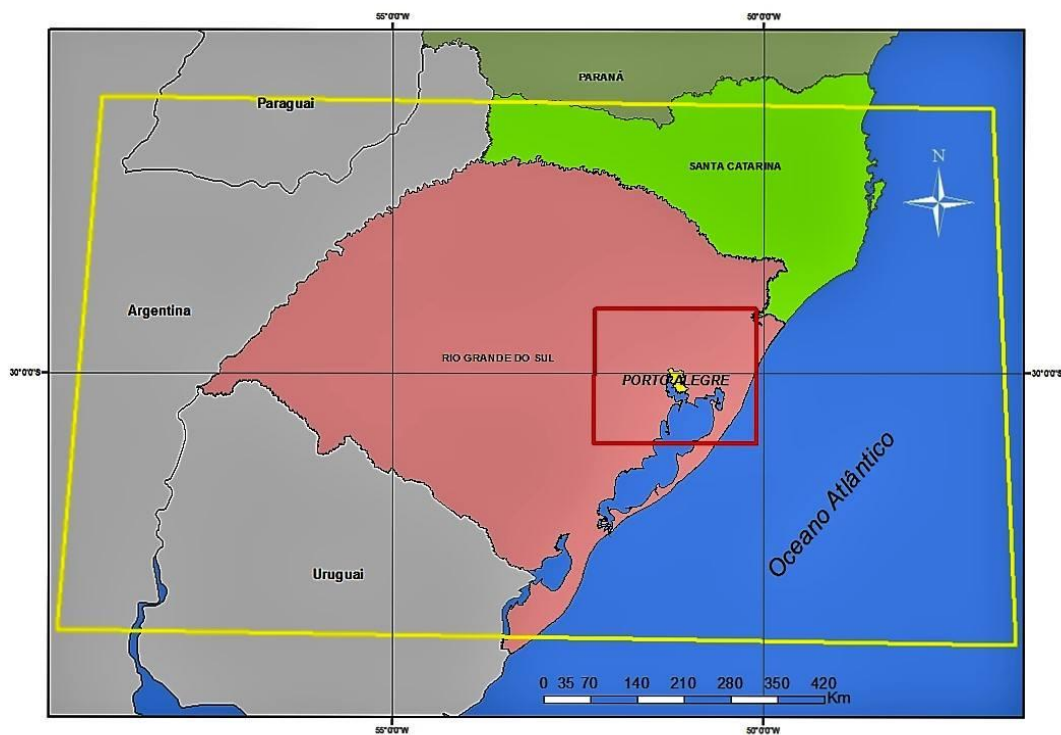


Figura 7: Distribuição da grade utilizadas. Fonte: Google Maps

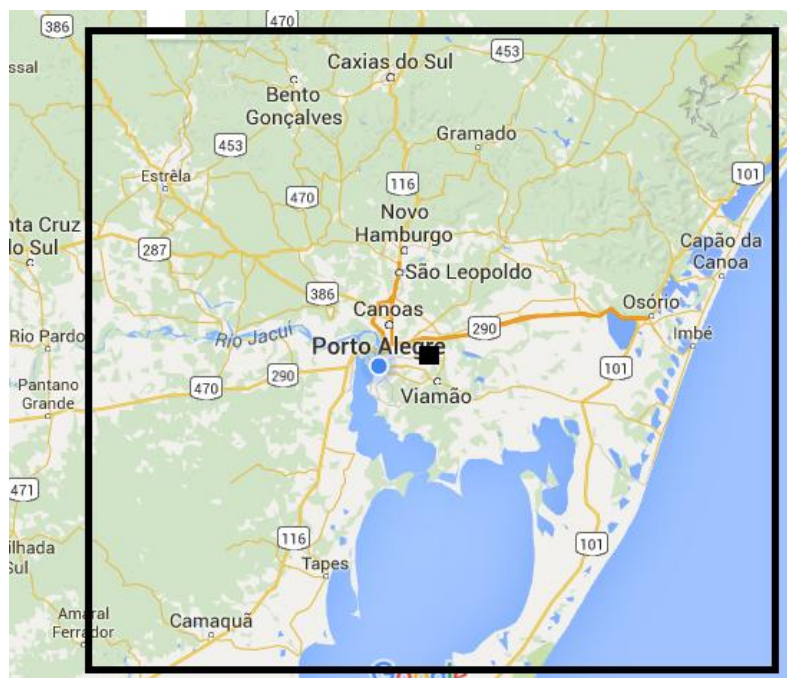


Figura 10: Grade menor utilizada. Fonte: Google Maps

Tabela15: Caracterização das grades

Características	Grade Maior	Grade Menor
-----------------	-------------	-------------

Centro	30 S, 53 O	30 S, 51 O
Estenção horizontal (km)	1200x800	210x210
Resolução horizontal (km)	50x50	10x10
Níveis verticais	33 níveis	

Em relação as características computacionais, as simulações se realizaram com um computador que possui uma memória de acesso aleatório (RAM - Random Access Memory) de 8GB e com 4 processadores (modelo: Dual-Core AMD Opteron(tm) Processor 2210 com 2,00 GHz de frequência), com o total de 8 núcleos de processamento. As corridas do modelo no CCATT-BRAMS foram utilizadas estas capacidades em paralelo para cada simulação.

Para os dados iniciais utilizados como condição inicial e de contorno nas simulações realizadas foram obtidas do modelo global do CPTEC/INPE (Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos e Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) com resolução T126042. Já a condição inicial e de contorno químico tem como base na climatologia mensal das análises do modelo global MOCAGE (*Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle*) (PEUCH et al., 1999) para o Sul do continente Americano.

5.5 Análises Estatísticas

A partir dos dados obtidos pela simulação numérica e pelos dados observados (FEPAM), se realizou uma análise quantitativa entre ambos dados. Esta análise baseou-se em estatísticas matemáticas através dos índices indicados a baixo (Wilks, 1995): Índice de Concordância (d); Coeficiente de Correlação (R); Erro Médio (ME); Erro Médio Quadrático (EMQ); Coeficiente de determinação (r^2).

5.5.1 Índice de Concordância (d)

Este índice é utilizado para verificar a amplitude dos erros entre os dados simulados pelo modelo (sim) aos dados observados (obs), e varia entre os valores de 0 a 1, sendo respectivamente indicado pela discordância e concordância.

$$d = 1 - \frac{\sum (Sim_i - Obs_i)^2}{\sum (|Sim_i| + |Obs_i|)^2}$$

Onde Sim_i é o valor do dado simulado inicial e Obs_i é o valor do dado observado inicial.

5.5.2 Coeficiente de Correlação (R)

Este coeficiente indica a força e a direção da linearidade entre duas variáveis aleatórias, sendo ainda a relação dos dados simulados e dos dados observados.

$$R_{(Sim_i, Obs_i)} = \frac{\sum (Sim_i, Obs_i) - \frac{\sum Sim_i \sum Obs_i}{N}}{\sqrt{\left[\sum Sim_i^2 - \frac{(\sum Sim_i)^2}{N} \right] \cdot \left[\sum Obs_i^2 - \frac{(\sum Obs_i)^2}{N} \right]}}$$

Onde: N é a quantidade de amostras medidas.

5.5.4 Erro Médio Quadrático (EQM):

Em estatística, o Erro Quadrático Médio é uma forma de avaliar a diferença entre um estimador e o verdadeiro valor da quantidade estimada. Esta análise estatística se refere na diferença entre os resultados simulados aos valores observados, o qual serve para agrega-los em uma única medida de poder de previsão.

$$EM = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n (Sim(i) - Obs(i))$$

$$EQM = \frac{1}{n} \times \sum_{1}^n (Sim(i) - Obs(i))^2$$

5.5.5 Coeficiente de determinação (r^2):

O coeficiente de determinação, também chamado de R^2 , é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado em relação aos valores observados. O R^2 varia entre 0 e 1, indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o R^2 melhor ele se ajusta à amostra.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_1^n (Sim(i) - Obs(i))^2}{\sum_1^n (Obs(i) - \overline{Obs})^2}$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente, são apresentadas a descrição das condições meteorológicas do período de estudo, com base na comparação dos dias de maiores níveis de concentração dos poluentes dos dados monitorados com os dados simulados pelo modelo CCATT-BRAMS. Posteriormente, são apresentados os resultados encontrados pelo modelo referente às emissões sem a modificação dos dados de entrada do mecanismo ReLACS implementado no CCATT-BRAMS, considerando o inventário EDGAR original. E no segundo momento os resultados nos quais foram feitas as modificações no ReLACS com a aplicação dos dados analisados em São Paulo, expressando a razão dos mesmos com os dados totais de hidrocarbonetos em Porto Alegre do inventário da FEPAM.

6.1 Condições meteorológicas no Rio Grande do Sul em janeiro de 2013

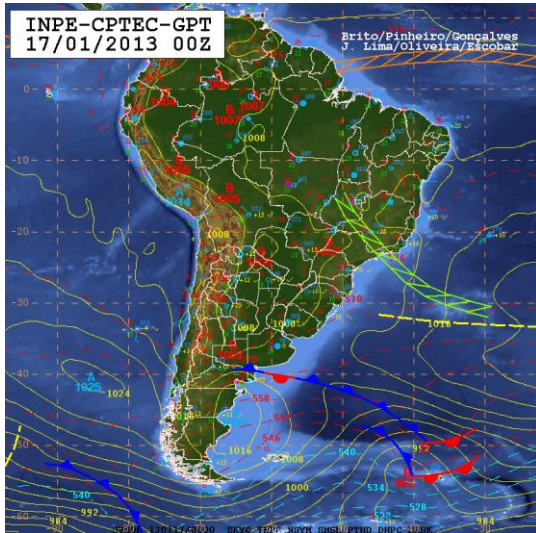
Através das coletas de dados das estações de monitoramento da qualidade do ar obtidos pela FEPAM referente à RMPA, especificamente as estações de Canoas, Esteio, Gravataí e Charqueadas, foram obtidas as concentrações por hora/dia do Ozônio e seus precursores. Assim, observou-se que os dias de maiores picos de concentração destes

poluentes foram na segunda quinzena do mês de Janeiro, entre os dias 17 a 29 (máxima de 120ppm de Ozônio no dia 29/01).

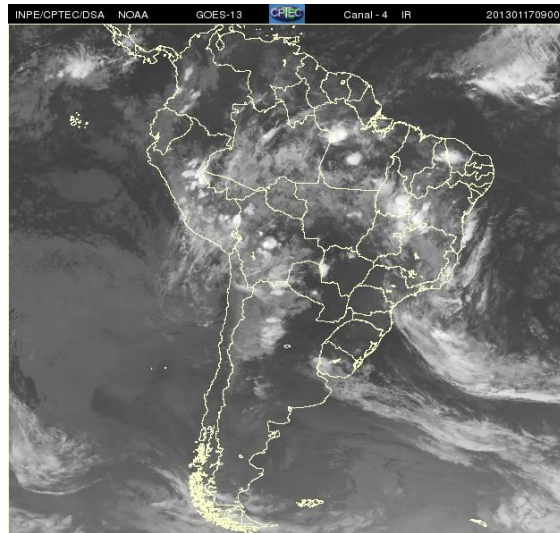
Um fator importante para a compreensão da formação dos poluentes fotoquímicos são as condições meteorológicas. É devido a isto que há influência nos níveis mais elevados das concentrações destes poluentes. Resumidamente, os processos fotoquímicos dependem da intensa radiação solar local, e assim é importante salientar que a presença de baixa nebulosidade na região está diretamente ligada, ressaltando também que os sistemas de alta pressão, a umidade relativa do ar, e as temperaturas elevadas contribuem com este processo (Crassier, 2000).

O levantamento das condições meteorológicas relacionados a este período (tabela 14), corroborando com as imagens obtidas pelo satélite GOES-12 e as cartas sinóticas do CPTEC (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos) apresentadas a seguir (figura 10), permite comparar e analisar os aspectos meteorológicos que influenciaram na formação dos poluentes atmosféricos neste estudo.

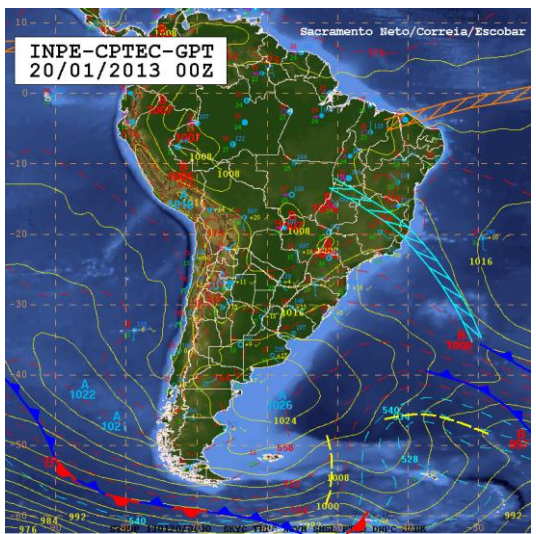
A figura 11 mostra imagens de satélites referentes aos dias 17-20-23 e 29/01. Nestes dias foram verificadas predominância da influência de um centro de alta pressão na área correspondente ao Rio Grande do Sul; no entanto, são observados dois sistemas meteorológicos próximos ao Estado: a zona de convergência do Atlântico Sul (ZCAS), a qual consegue ser identificada a partir da imagem de satélite e um sistema frontal localizado parte da Argentina (figura 10a e 10b). Nas figuras 10c, 10e e 10g apresentou um centro de alta pressão sobre parte central do Estado com núcleo de 1026, 1023 e 1021 hPa, respectivamente, no oceano Atlântico. Nas imagens de satélite referentes a figura 10d e 10h pode ser constatado que não há presença de nebulosidade neste local e na figura 10f pode ser visto um pouco de nebulosidade local.



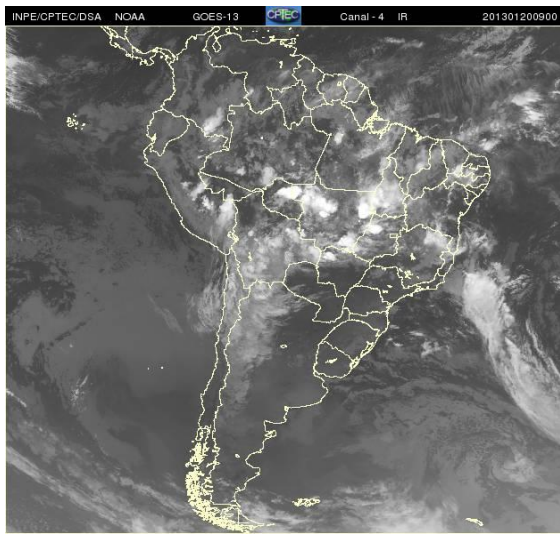
(a)



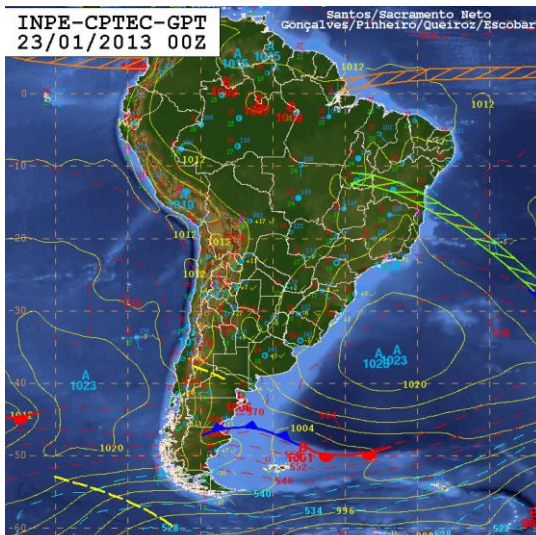
(b)



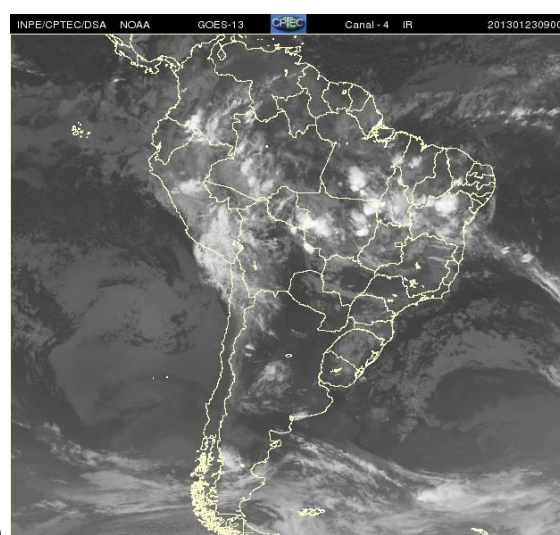
(c)



(d)



(e)



(f)

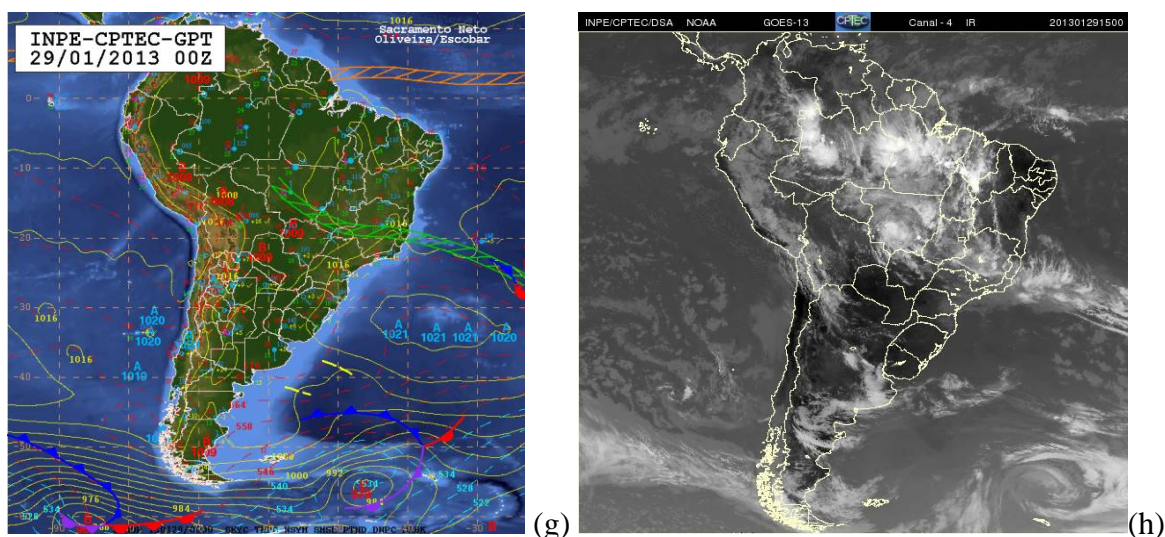


Figura 11: Dias 17,20,23,29/01/2013 às 0900Z (às 7:00 horário Brasileiro), representadas pelas letras (a),(b),(c),(d),(e),(f), respectivamente, e às 1500Z (às 13h do horário de Brasília) pelas letras (g) e (h), respectivamente. Fonte: Satélite GEOS-12; CPTEC-INPE

A Tabela 16 apresenta dados meteorológicos que visam acrescentar as características apresentadas nas imagens de satélite e as cartas sinóticas, com base nos dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) evidenciando o comportamento de algumas variáveis meteorológicas. Verificou-se assim pouca nebulosidade, baixo teor de umidade relativa do ar, temperatura do ar elevada e pressão atmosférica alta. Estas condições de tempo favorecem a formação e predominância destes poluentes na atmosfera sobre a RMPA. Deste modo, explicasse que os resultados obtidos no período que varia do dia 17 a 29 de janeiro obtiveram níveis elevados de concentração de ozônio troposférico sobre a região.

Tabela 16: Dados Meteorológicos de janeiro de 2013

Dia hora*	Temperatura	Umidade	Pressão	Nebulosidade
17/01/2013 00:00	24	80	1005	0
17/01/2013 12:00	26	67	1004	2
17/01/2013 18:00	32	48	1004	6
20/01/2013 00:00	22	80	1008	3
20/01/2013 12:00	24	52	1012	3
20/01/2013 18:00	26	59	1013	5
23/01/2013 00:00	22	72	1011	4

23/01/2013 12:00	25	55	1012	4
23/01/2013 18:00	31	40	1006	3
29/01/2013 00:00	23	78	1011	0
29/01/2013 12:00	26	60	1011	0
29/01/2013 18:00	33	44	1010	2

Fonte: INMET *Horário de Brasília

6.2 Análises das concentrações diárias do Ozônio Troposférico e seus precursores das estações de monitoramento

Com o intuito de comparar e analisar estatisticamente os dados reais de concentração do ozônio e seus precursores com os simulados pelo modelo, é preciso primeiro avaliar os dados observados das estações de monitoramento de qualidade do ar relacionando-os com os dados simulados.

As figuras de 12 a 19 mostram as médias diárias de NO, NO₂, NO_x, e O₃ em ppb (parte por bilhão) ou µg/m³ (micrograma por metro cúbico) e ppm (partes por milhão) do CO. Os resultados relatam a média mensal de Janeiro dos níveis destes poluentes para as regiões de Charqueadas, Canoas, Esteio e Gravataí. Os demais municípios da RMPA não foram analisados devido à lacuna de dados no banco da FEPAM.

Como constam nas figuras de 12 a 14, os picos de máximo dos poluentes NO_x total (NO + NO₂) ocorreram no início da manhã às 7:00 HL (hora local). Após, estes poluentes são consumidos em reações atmosféricas formando o Ozônio Troposférico; é devido a isto que ao longo do dia sua concentração decai (Manaham,2011). De acordo com a resolução de CONAMA, 03/1990, a concentração em ppm do NO₂ não pode ultrapassar o valor de 0,117 ppm ou 220 µg/m³, sendo que nas referidas cidades estes níveis não foram ultrapassados, pois a máxima de NO₂ chegou à 25ppb em Esteio, comparando com os novos valores de referencia para o controle de qualidade do ar definido pela CETESB atualizado em 2013, o NO₂ desta cidade está classificado como ar de boa qualidade.

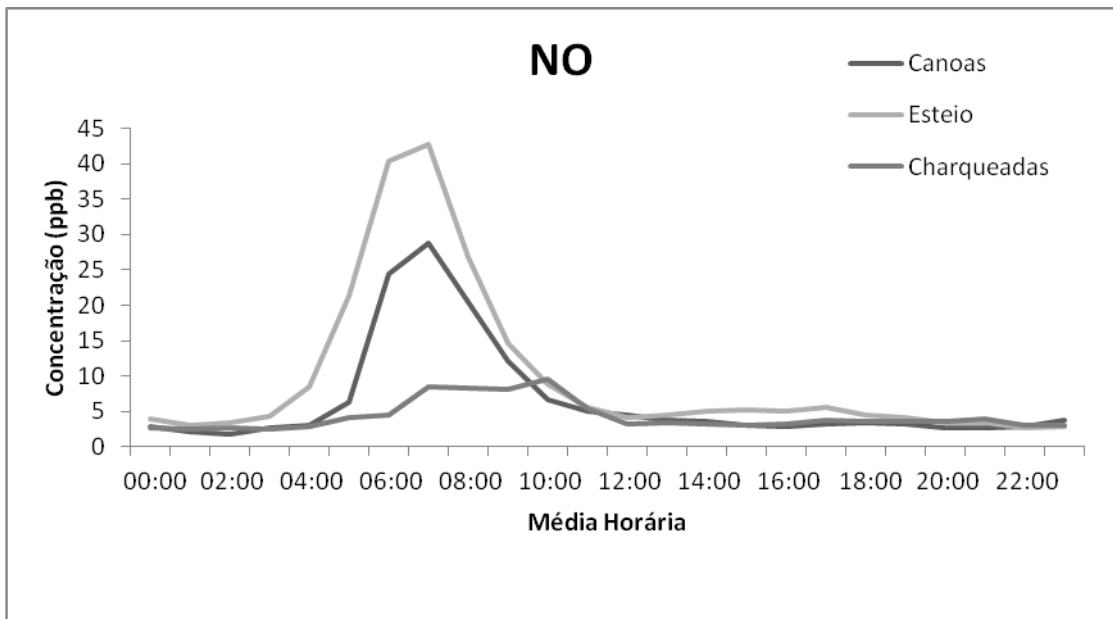


Figura12: Média diária do NO em ppb no mês de janeiro de 2013

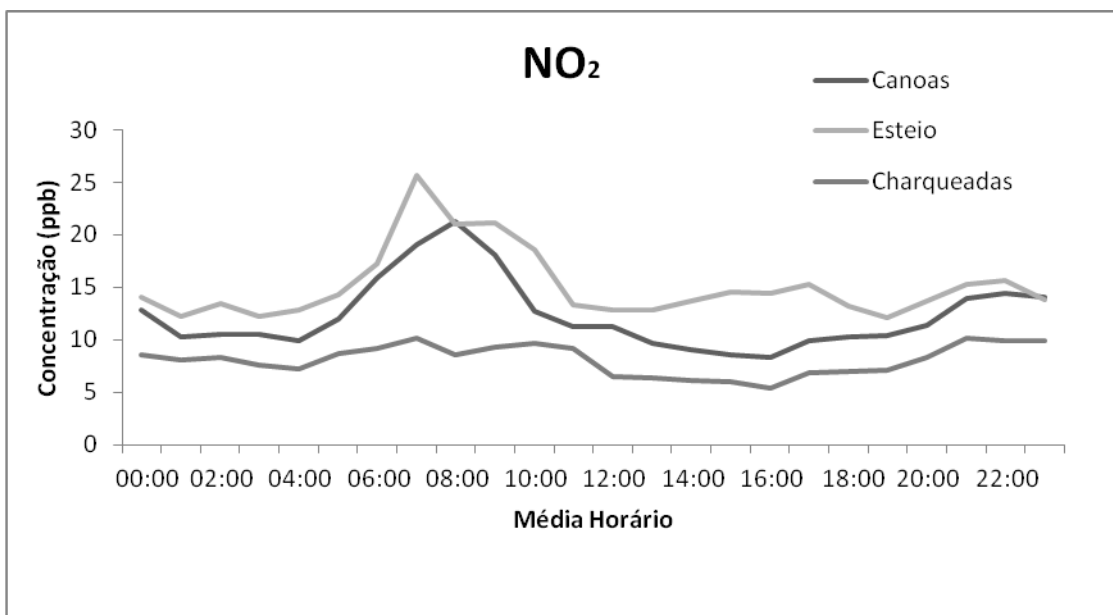


Figura13: Média diária do NO₂ em ppb no mês de janeiro de 2013

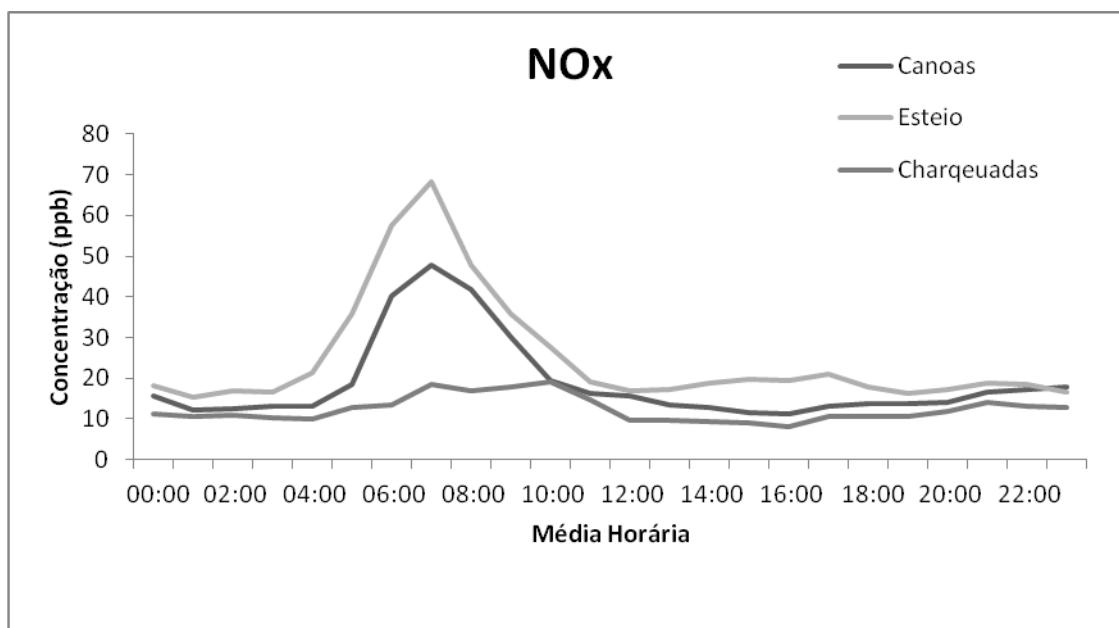


Figura 14: Média diária do NOX em ppb no mês de janeiro de 2013

Observou-se também que os níveis de concentração são mais elevados nas estações de Canoas e Esteio, que possuem suas estações próximas à rodovia RS-116 (figura 15 e 16), com fluxo veicular intenso neste período. Em contra partida, na estação de Charqueadas os níveis apresentados são significativamente inferiores aos obtidos pelas outras duas estações, devido aos níveis de concentração destes poluentes estarem ligados diretamente as emissões de fontes móveis, e em Charqueadas a estação de monitoramento encontra-se afastada da rodovia RS-401, mostrando no gráfico que por mais que esteja afastada, ainda apresenta sinal dos poluentes (figura 17).

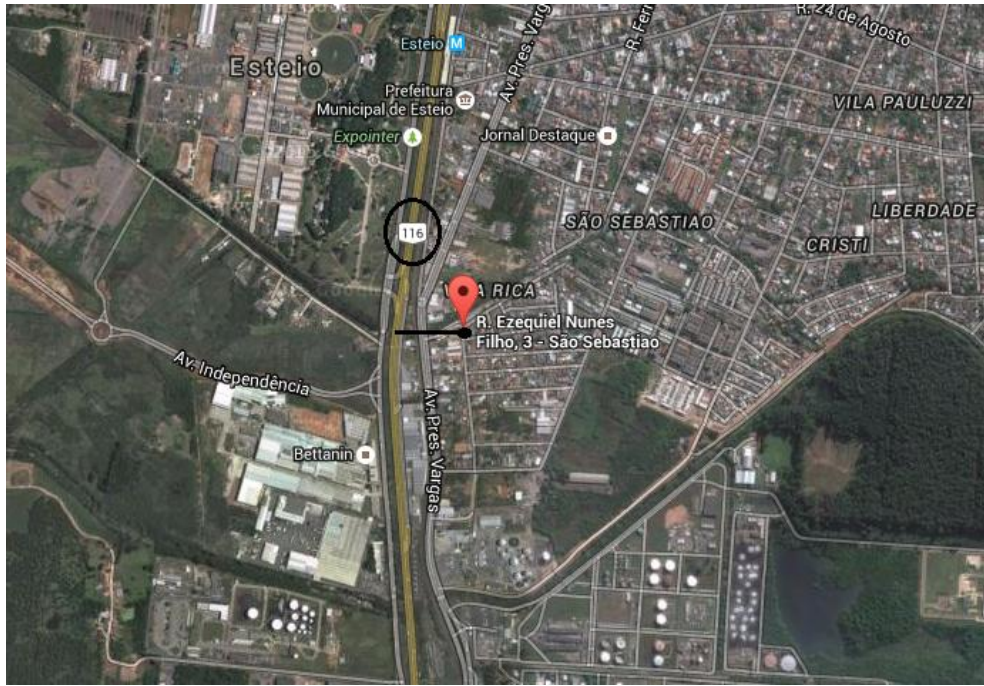


Figura 85: Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar em Esteio. Fonte: Google/FEPAM

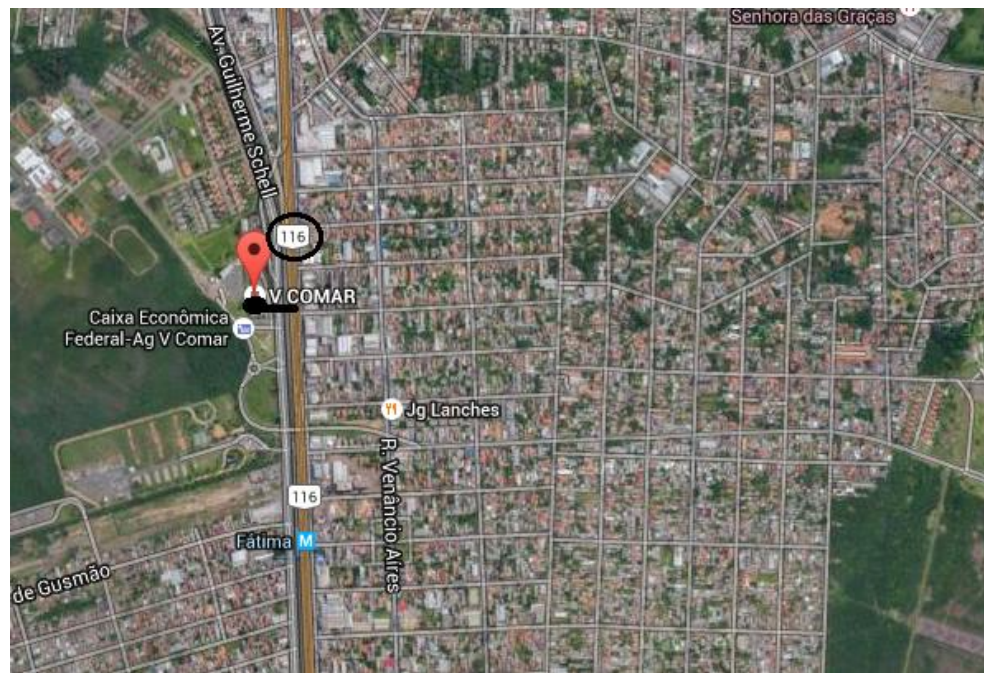


Figura 16: Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar em Canos- V COMAR. Fonte: Google



Figura 17: Estação de Monitoramento da Qualidade do ar em Charqueadas. Fonte: Satélite Google.

Conforme mencionado acima, as lacunas do banco de dados monitorados neste período, os valores observados correspondentes ao monóxido de carbono (figura 18) foram obtidos unicamente da estação de Charqueadas e Gravataí (figuras 19,20 e 21). Os máximos deste poluente ocorreram em dois momentos, às 6 HL e entre às 18:00 e 20:00 HL, ambos os valores estão relacionados à decorrência do fluxo na rodovia (horário fluxos intensos), referente às emissões antrópicas o CO está associado ao uso de combustíveis fósseis (Alonso, 2011). Observando também que ao decorrer do dia após às 6 horas (HL) este nível decai, devido ao seu consumo nos processos químicos na atmosfera (Manahan,2011).

Observando também a diferença no pico das 20 HL das duas estações, isto porque a estação de Charqueada está próxima a fontes fixas como a usina termo elétrica Tractebel e Gerdau, assim como à 60 km do Polo Petroquímico de Triunfo - Brasken. Já estação de Gravataí esta localizada próxima às rodovias RS 118 e BR 290, onde circula intenso tráfego de automóveis mais modernos utilizando catalisadores (metais nobres) que auxiliam na oxidação do CO em CO₂, diminuído assim a emissão de monóxido de carbono na atmosfera (Manahan, 2001), e em Charqueadas, por estar próximo aos centros industriais, ocorre constante tráfego de veículos pesados, como carretas.

De acordo com a resolução do CONAMA 03/1990, a concentração média de CO não pode ultrapassar o valor de 35 ppm e conforme mostra-se no gráfico abaixo, esta concentração não ultrapassou o limite, sendo seu valor máximo de 0,25 ppm.

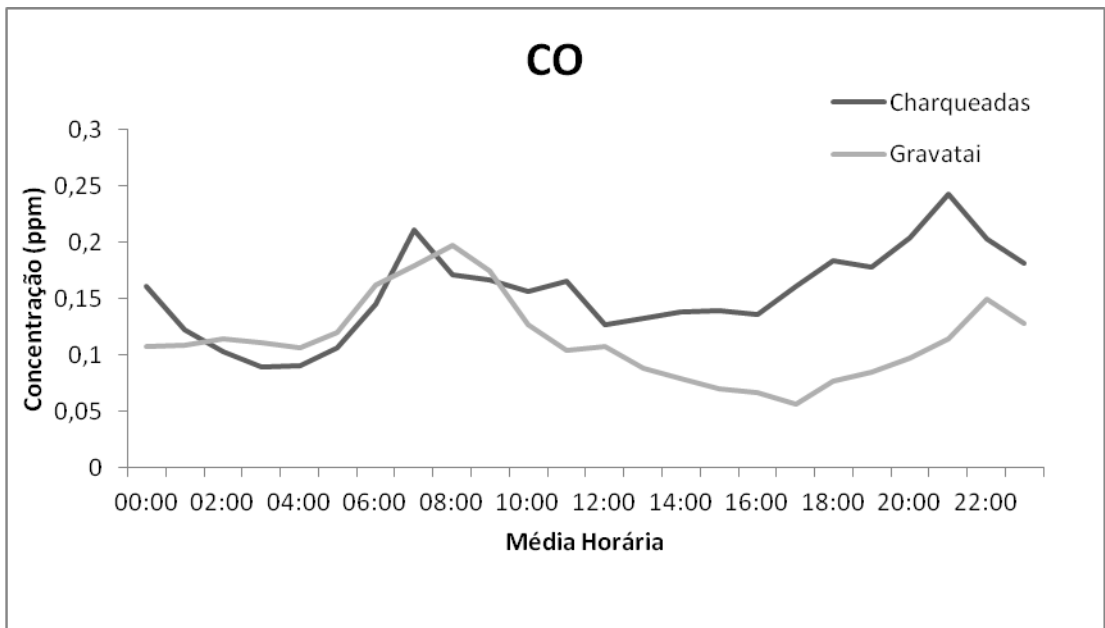


Figura18: Média diária do CO em ppm no mês de janeiro de 2013

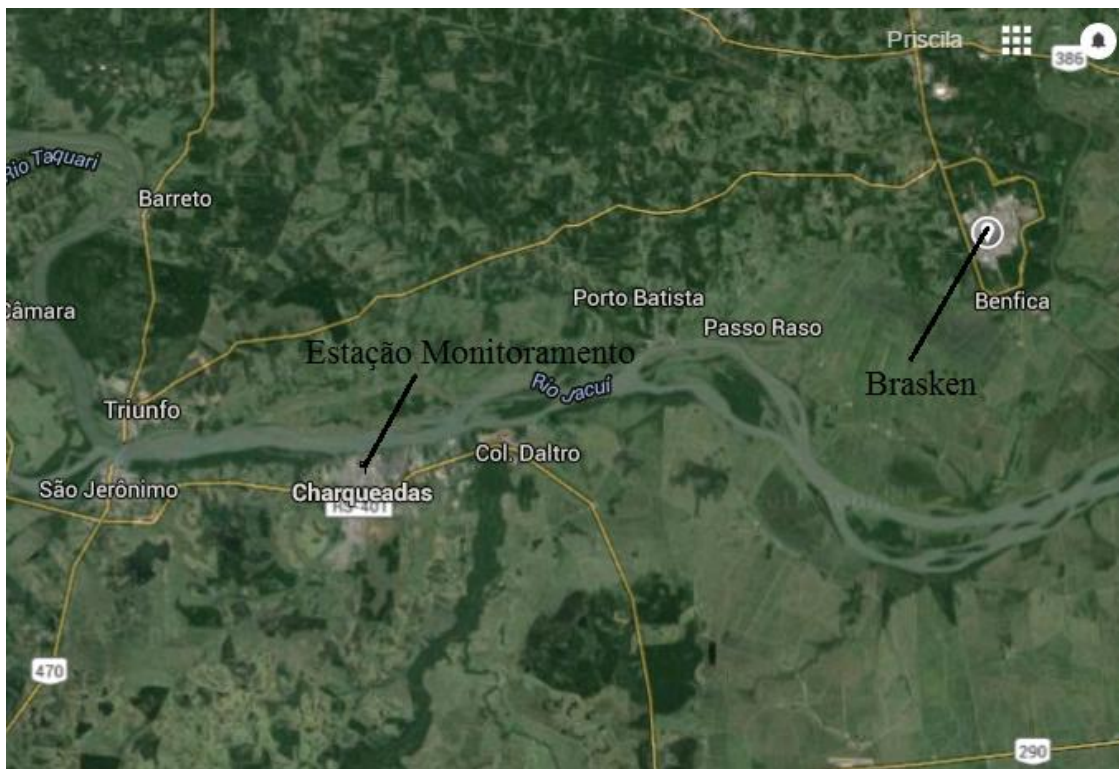


Figura 19: Estações de monitoramento de Qualidade do Ar de Charqueadas. Fonte: Google Maps.



Figura 20: Estações de monitoramento de Qualidade do Ar de Charqueadas. Fonte: Google Maps.

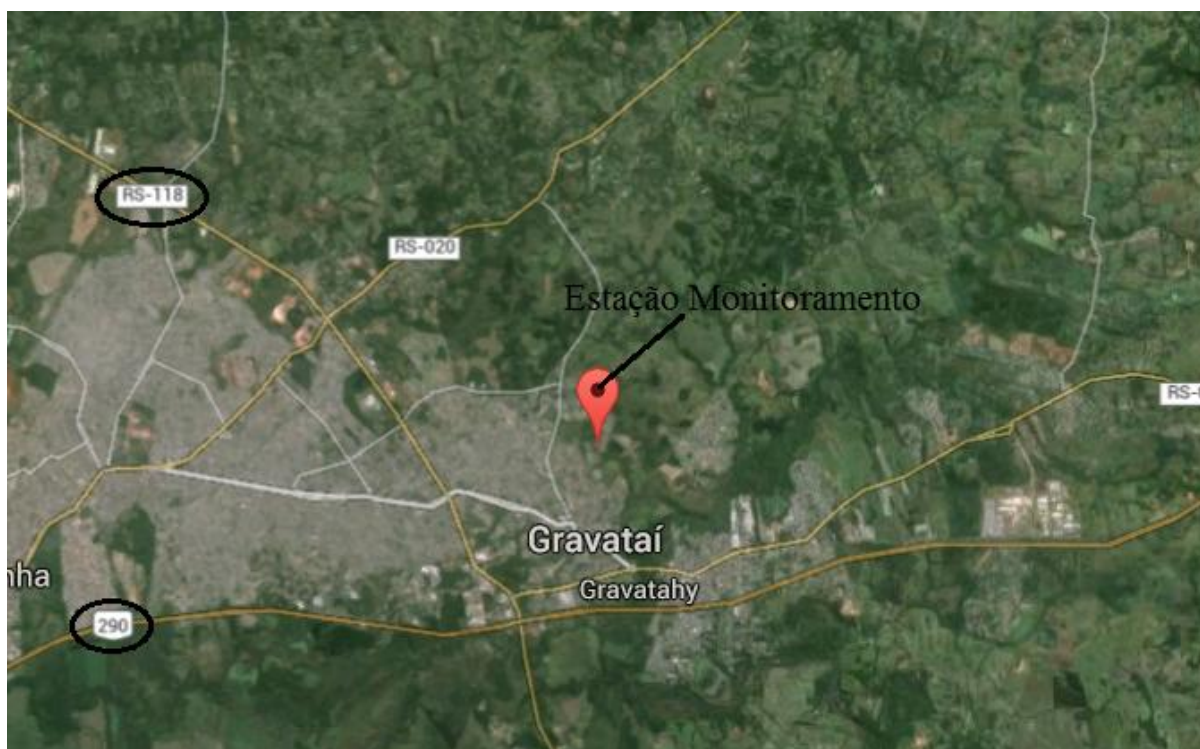


Figura 21: Estações de monitoramento de Qualidade do Ar de Gravataí. Fonte: Google Maps.

A figura 22 mostra a média mensal do ciclo diurno do O₃ nas duas estações de Canoas e Esteio, o máximo de O₃ sucedeu ao meio dia, decaindo sua concentração ao longo do dia. Os valores observados estão entre 45 ppbv. Em suma, a formação do ozônio troposférico é decorrente devido a disponibilidade da alta taxa de radiação solar e de concentrações elevadas de COVs e NOx (Sillman, 1990), no caso essas concentrações mais elevadas de ambos poluentes ocorrem no início da manhã. Os picos mínimos de O₃ foram constatados no início e final do dia, devido a baixa intensidade de radiação solar, que é indispensável para a fotodissociação (Manahan, 2011). De acordo com a resolução do CONAMA, 03/1990, a concentração do O₃ não pode ultrapassar o valor de 120 ppbv, nas regiões o valor esta menor do que o permitido.

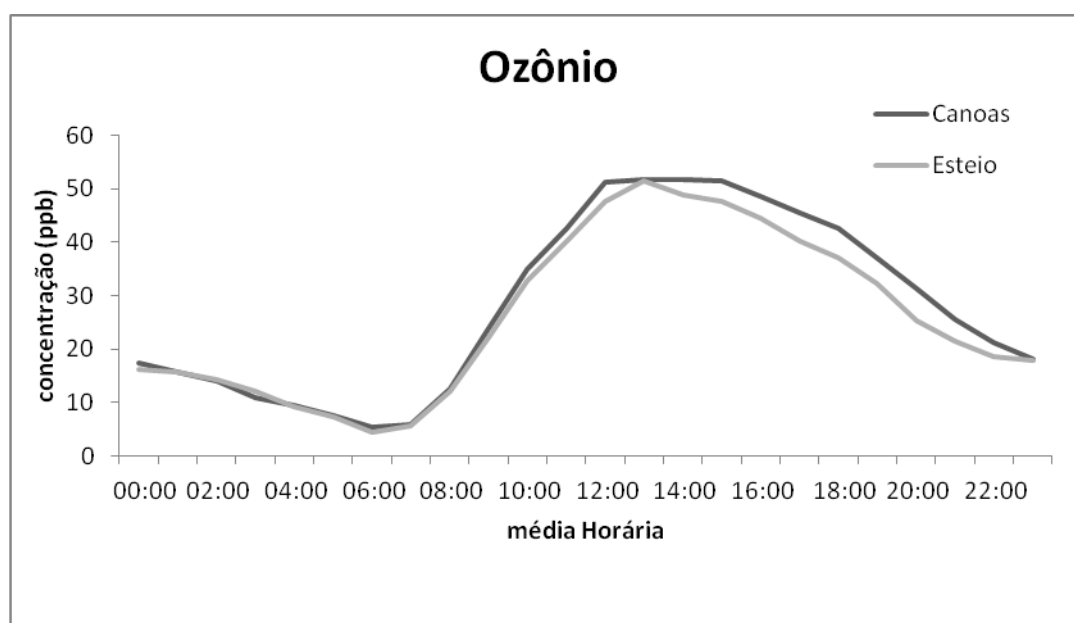


Figura22: Média diária da concentração em ppb do Ozônio em janeiro de 2013: Fonte: FEPAM

6.3 Análise dos resultados da primeira simulação no modelo CCATT-BRAMS

Na atualidade, inúmeras instituições, como o INPE/CPTEC ou CPPMet/UFPEL (Centro de Pesquisa e Previsões Meteorológicas – Universidade Federal de Pelotas) vêm estudando e aperfeiçoando os modelos de previsão de tempo e previsão química da atmosfera. Modelos acoplados com aerossóis e traçadores como o utilizado nesta dissertação, o CCATT-BRAMS, incluindo a reatividade química, pois os que permitem prever o

transporte e deposição dos poluentes atmosféricos estudados (Longo, 2009).

Dentre as observações feitas sobre os valores obtidos, das estações de monitoramento de qualidade do ar, as comparações finalizadas do ciclo diurno e destruição noturna do ozônio e seus precursores foram similares às primeiras simulações executadas pelo modelo, com base nas dos dados de entrada no mecanismo do ReLACS dos estudos realizados no México (Pochmann, 2013). Os níveis máximos tiveram seus picos semelhantes aos dados observados, assim como em destaque nos processos de degradação noturna destes poluentes, com seus valores mínimos observados equivalentes aos simulados. Em todos os gráficos seguintes os dados observados foram apresentados pela média entre as estações presentes neste trabalho para compara-los aos dados finais.

Na figura 23 é apresentada a curva da média diária do NO_x (NO + NO₂). Este poluente é emitido diretamente das fontes emissoras para superfície e seu tempo de vida na atmosfera é de aproximadamente de 1 a 2 dias (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000). De acordo com a Figura pode-se observar que valores simulados foram subestimados aos valores reais. O ciclo diurno e a destruição noturna do NO_x no modelo foi muito bem representado, sendo seu pico máximo ocorrendo às 09:00 HL, frente ao pico máximo observado que ocorre às 7:00 HL. No decorrer do dia a concentração foi diminuindo significativamente devido as reações decorrentes deste poluente. Frente a isto, os resultados obtidos pelo modelo são completamente plausíveis.

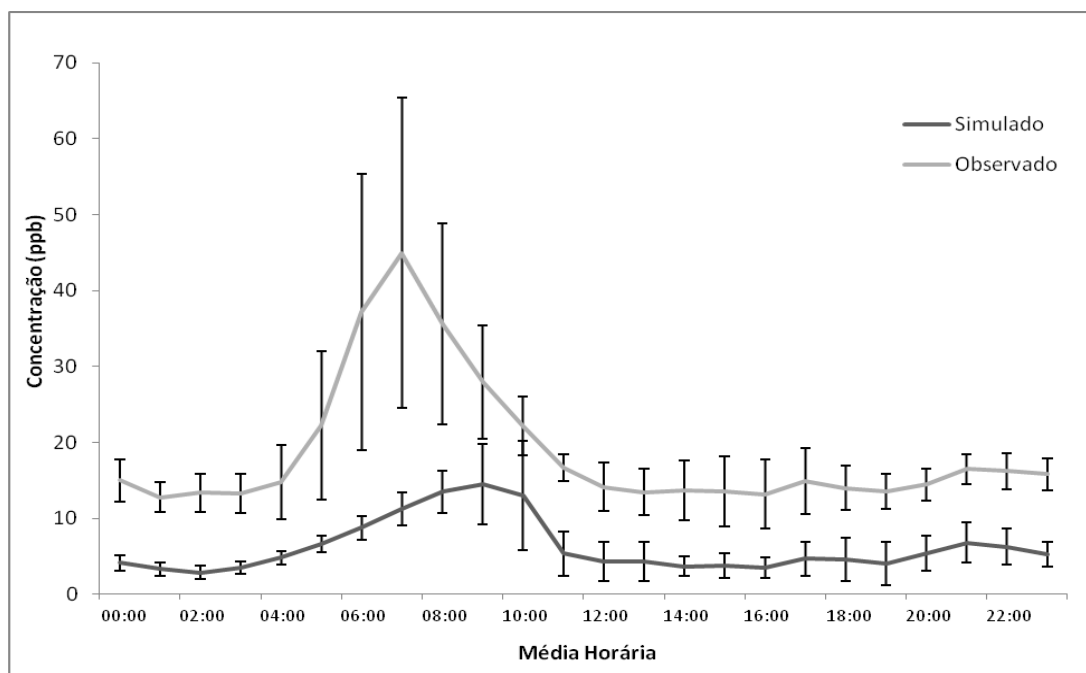


Figura 23: Comparação entre as médias diárias do NOx simulados e observados

O monóxido de carbono é um poluente emitido diretamente pelas fontes emissoras a superfície, e uma vez lançada possui um tempo de vida de dois meses (Seinfeld, 1986), e por consequência disso, este poluente é facilmente controlado. Com CO (figura 24) o desempenho do modelo obteve equivalência em relação aos observados, apresentando um deslocamento do pico máximo para às 09:00 HL, isto porque pela manhã devido a rotina de tráfego na RMPA contribuem pelos valores de máxima de CO, neste horário há maior circulação de veículos pesados nas avenidas e estradas da região, como caminhões e ônibus, maiores emissores de CO por utilizarem combustíveis do tipo diesel.

No ciclo noturno, os dados simulados não apresentaram seu máximo às 20:00 HL, os motivos do modelo não apresentar este pico podemos supor que:

- As máximas de CO neste horário ocorrem devido à forte mistura turbulenta aliada à elevação da altura da camada limite planetária (Cuchiara, 2009);

- O modelo utiliza apenas dados de fontes móveis, as fontes fixas não estão incluídas nos dados de entrada, com isso, este pico que não foi representado pelo modelo pode estar relacionado às indústrias locais;

- A formação de CO também ocorre a partir de reações intermediárias envolvendo a oxidação do metano pelo radical hidroxila ($\text{CH}_4 + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) (Manahan, 2000). Sem uma emissão adequada este pico não aparecerá nas simulações, pois os picos de máxima de CO pode estar relacionado a esta formação da oxidação do metano, visto que há grandes

plantações de arroz entre as estações (lavouras de arroz em Pardo, Vacacaí, Gravataí e Santo Antônio da Patrulha, FEPAM, 2014), pois o arroz é um dos responsáveis da produção de metano para a atmosfera (Agostinetto et al, 2002);

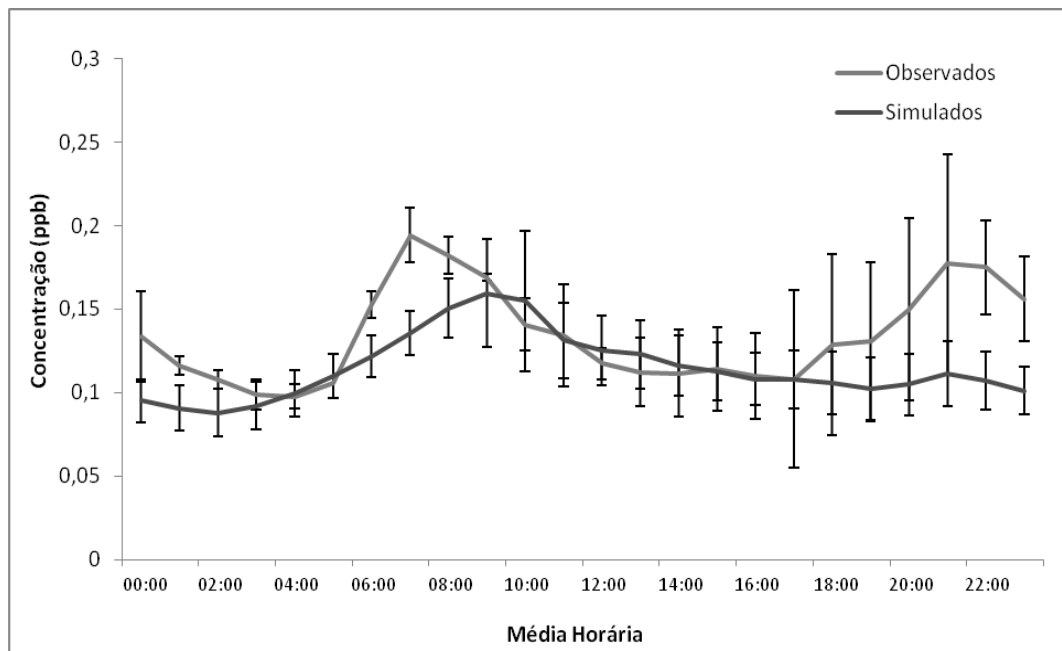


Figura 24: Comparação da média diária do CO em ppm simulados e observados

O desvio padrão médio (DPM) foi calculado em ambos os casos, entre valores simulados e valores observados, representados pela barra de erro preta nos gráficos. Os dados observados não estiveram presentes neste desvio dos dados simulados em relação ao NOx, referente ao CO estiveram presentes dentro o desvio.

Para a espécie O₃ observar-se que os resultados obtidos foram satisfatórios, visto a semelhança comparando com os observados, tanto em relação ao ciclo diurno do O₃ como em relação à degradação noturno. No ciclo diurno o gráfico esta bem representado com a máxima do ozônio ocorrendo no início do período da tarde, sendo às 13:00 HL. No ciclo noturno a curva decai gradativamente como nos dados observados, e entre às 00:00 HL ate às 06:00 HL o mecanismo ReLACS apresentou resultados muito próximos aos observados, estando seus valores dentro do desvio padrão calculado, porém com um leve aumento gradativo na sua concentração ao passar das horas. Pode-se notar que ocorreu uma diferença em relação aos valores das concentrações do ciclo diurno/noturno do simulado, os valores obtidos foram subestimados aos valores reais, o modelo está subestimando a emissão de NOx, o que ocasionou esta diferença de valores do ozônio no horário de máxima fotólise (Alonso, 2011).

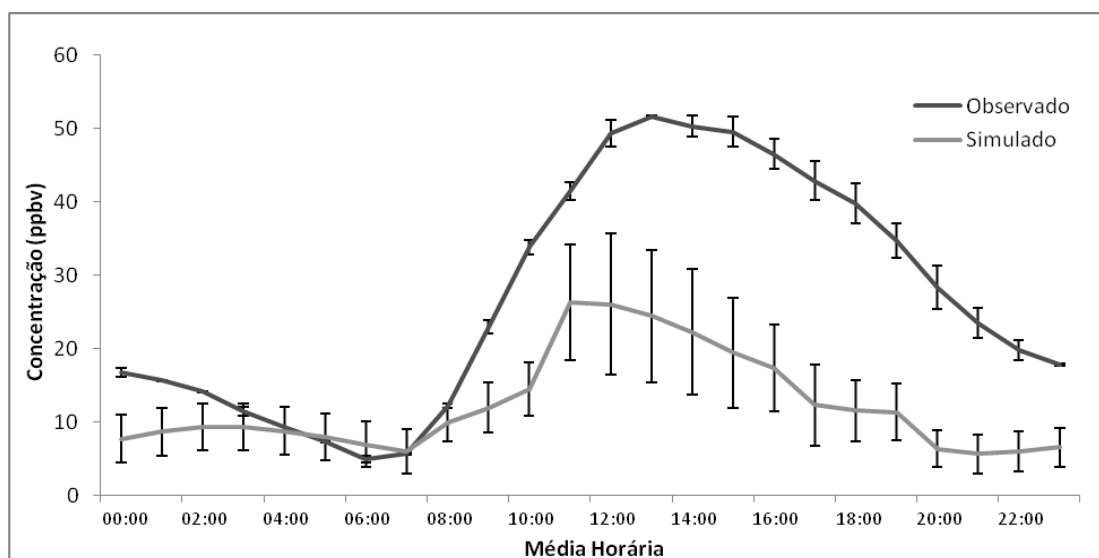


Figura 25: Comparação entre a média diária do Ozônio Troposférico Simulados e Observados

As primeiras simulações feitas no modelo CCATT-BRAMS se mostrou favorável ao seu desempenho comparado com os dados observados. Porém, apesar dos resultados obtidos nas simulações relacionadas na razão de mistura do NOx total terem sido subestimados, o que supostamente influenciou nos resultados do ciclo diurno do O₃, o modelo ainda possui valores consideráveis com os valores da especiação do México integrados no modelo.

Na primeira parte da simulação, acompanhando a evolução dos valores observados aos valores obtidos no mês de janeiro, o desempenho do modelo mostrou-se uma relação direta com base nos dias de maiores picos de concentração deste mês tanto de Ozônio como seus precursores, referidos entre a segunda quinzena do mês, com destaque para o dia 29 de janeiro de 2013 às 13:00 (HL). Observa-se também que o modelo reproduz bem a evolução da concentração de O₃, mas sempre tende a subestimar os valores simulados (figura 26).

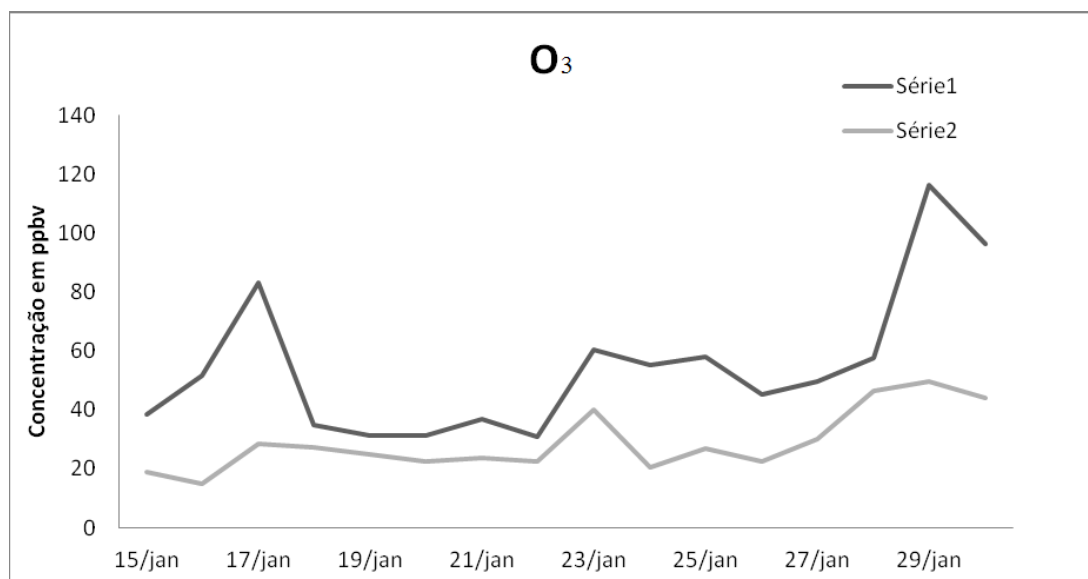


Figura 26: comparação dados observados e simulados para o mês de janeiro na segunda quinzena

Quando comparado as razões entre COVs/NO_x (ppbC/ppbv) na região estudada (figura 27) executada na primeira simulação, observa-se que os valores se concentraram com maior tendência abaixo da linha da razão de 15:1 e acima da razão de 5:1. De acordo com os estudos de formação e destruição do ozônio troposférico propostas (Sillman, 1998), observa-se a linha constante da razão COV/NO_x, quando a razão COV/NO_x é alta, corresponde ao NO_x sensível, e quando a razão COV/NO_x é baixa, corresponde ao COV sensível, no caso estudado, a razão se concentra entre as razões 5 e 15, o qual evidencia um ambiente indicada pelos estudos de Sillman um ambiente de atmosfera intermediário, ou seja, a relação de formação e destruição do Ozônio é relacionada as ambas concentrações.

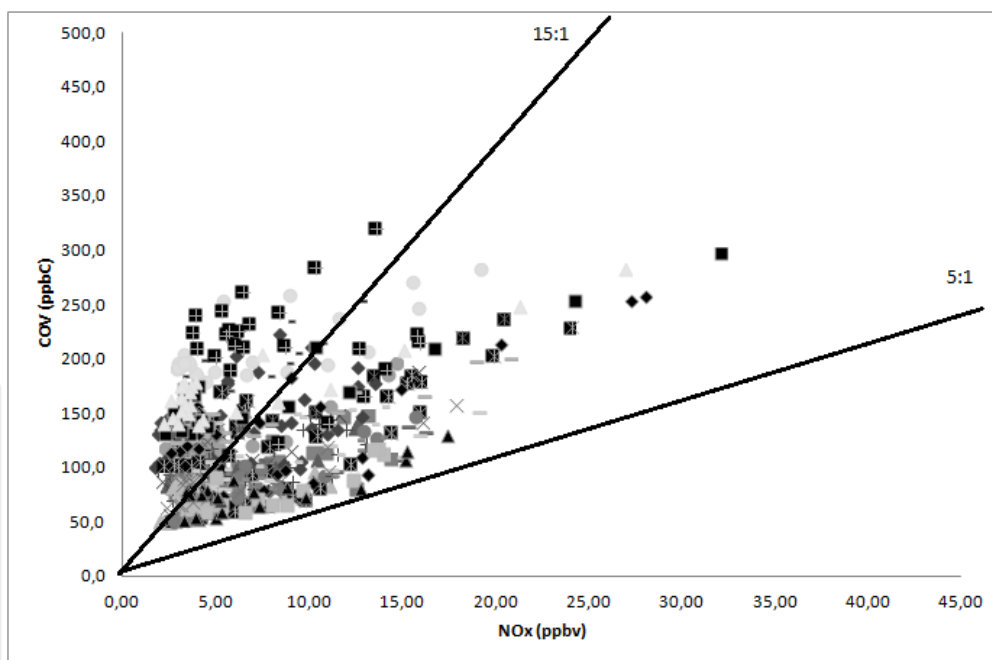


Figura 97: Razão entre as concentrações COVs e NOx em ppbC/ppbv simuladas

As observações referentes às análises estatísticas feitas sobre os valores dos dados simulados com os dados observados pode ser observado na tabela 15. Os índices estatísticos calculados para a primeira simulação dos poluentes CO, NOx e O₃ de percepção geral não são satisfatórios, porém o índice de concordância (d) estão próximos a 1, indicando sua concordância. Já o coeficiente de correlação (R) para o O₃ se classifica em correlação positiva moderada (entre $0,4 < R < 0,7$), para o NOx e CO correlação positiva fraca. O coeficiente de determinação são valores próximos a 1, indicando que apesar das diferenças entre concentrações finais do simulado, o modelo responde as previsões dos processos químicos na atmosfera.

Tabela 15: Estatística dos dados Observados aos Simulados

Espécie	D	R	EMQ	R ²
NOx	0,74	0,38	196	0,6369
CO	0,98	0,12	0,001	0,2657
O ₃	0,83	0,45	338	0,6724

6.4 Análise dos resultados da segunda simulação no modelo CCATT-BRAMS

Nesta secção serão comparadas os dados observados, os resultados da primeira simulação sem a modificação dos dados de entrada no ReLACS com as simulações feitas na segunda rodada do modelo CCATT-BRAMS com os dados de entrada da nova especificação modificadas no ReLACS.

A figura 28 reporta que ao modificar o mecanismo do ReLACS com a nova especificação dos COVs não obteve diferença significativa, onde esta sendo comparada na linha tracejada a segunda simulação, o qual a linha cinza representada pela primeira simulação estão praticamente uma sobreposta a outra, com um leve aumento no valor da concentração. Deste modo, como analisado anteriormente em todos os aspectos da primeira simulação, a questão de comparação com os dados observados a curva da média diária do NO_x, seus valores também foram subestimados, e em ambas simulações o pico máximo ocorreu às 09:00 HL, sendo levemente deslocado para a direita comparado com o pico máximo observado às 7:00 HL. Embora o modelo não obtivesse uma mudança nos valores das concentrações mais aproximados aos dados observados os resultados ainda são plausíveis, devido a boa representação do ciclo diurno/noturno dos NO_x.

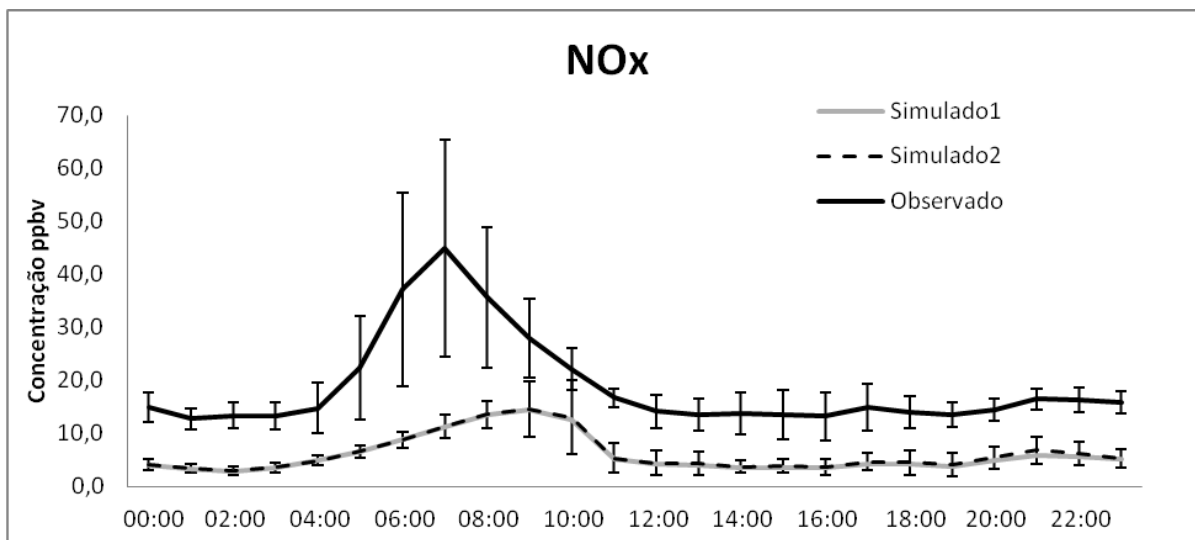


Figura 28: Comparação da razão de mistura das duas simulações realizadas no modelo CCATT-BRAMS aos observados. A primeira simulação esta representada pelo traço cinza e a segunda simulação o tracejado em preto e os dados observados na linha constante preta.

Assim como com o NOx, com o CO (figura 29), os resultados obtidos na segunda simulação foram muitos semelhantes aos da primeira simulação. Mas ainda o modelo não chegou a obter os valores mais próximos aos dados observados. Mesmo assim, o desempenho do modelo obteve equivalência em relação aos dados reais, e em ambos os casos o ciclo diurno esta bem representada, porém o mesmo deslocamento do pico máximo da primeira simulação ocorreu na segunda simulação as 09:00 HL no ciclo noturno, os dados simulados não apresentaram seu máximo às 20:00 HL. Em ambas as simulações o ciclo diurno deste poluente foram bem representados, com o desvio padrão médios (DPM) calculado estão dentro do previsto.

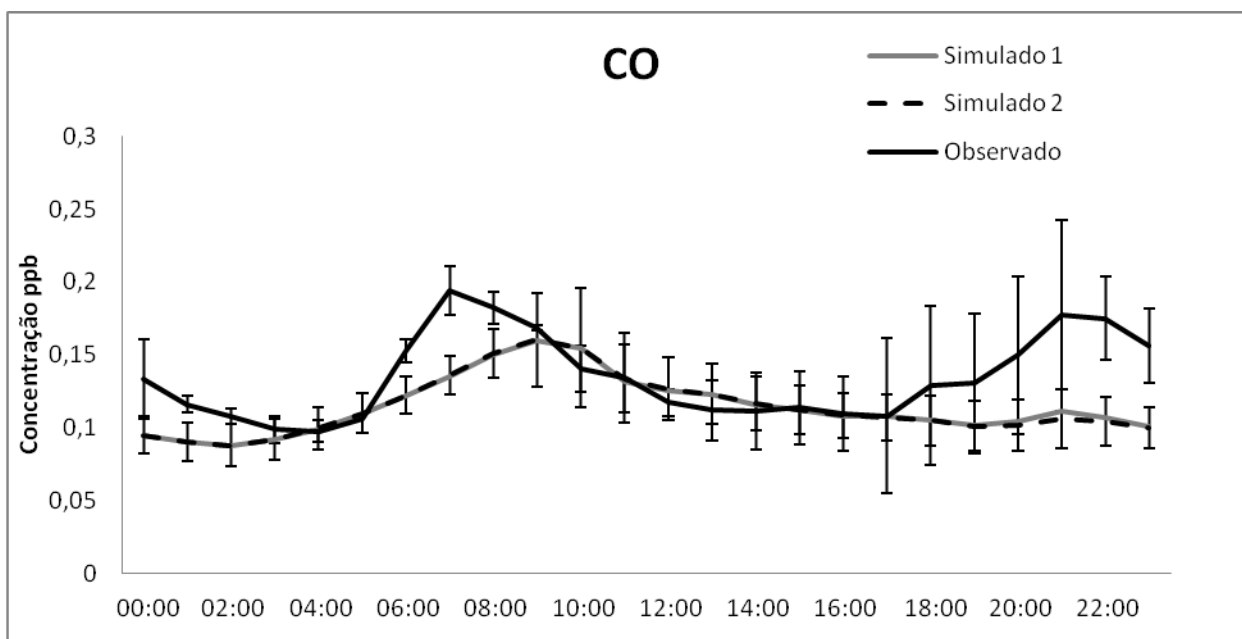


Figura 29: Comparação das duas simulações obtidas pelo modelo CCATT-BRAMS, sendo a linha cinza a simulação 1, e a linha tralçada a segunda simulação com os dados modificados.

Conforme apresentado na figura 30, mesmo utilizando os novos cálculos aproximados da percentagem modificado no mecanismo ReLACS, os dados resultantes na segunda simulação não obteve mudanças significativas, mesmo com a mudança dos valores dos precursores do Ozônio troposférico. Mas, continua a boa representação do ciclo diurno e da destruição noturna do ozônio na segunda simulação. No ciclo diurno em ambas as simulações estão bem representado, com a máxima do ozônio ocorrendo no período da tarde, deslocado para às 13:00 HL. No ciclo noturno em ambas as simulações a curva decai gradativamente como os observados, e durante à 00:00 ate às 06:00 HL o mecanismo ReLACS apresentou resultados muito próximos aos observados. Os valores simulados em ambas as simulações, mesmo com a modificação nos dados de entrada da nova especificação proposta no mecanismo ReLACS obtidos foram subestimados aos valores reais, sugere-se ainda que não é apenas nos valores dos COVs que interferem nesta diferença, e que o modelo está subestimando a emissão de NOx, o que ocasionou esta diferença de valores do ozônio no horário da máxima fotodissociação.

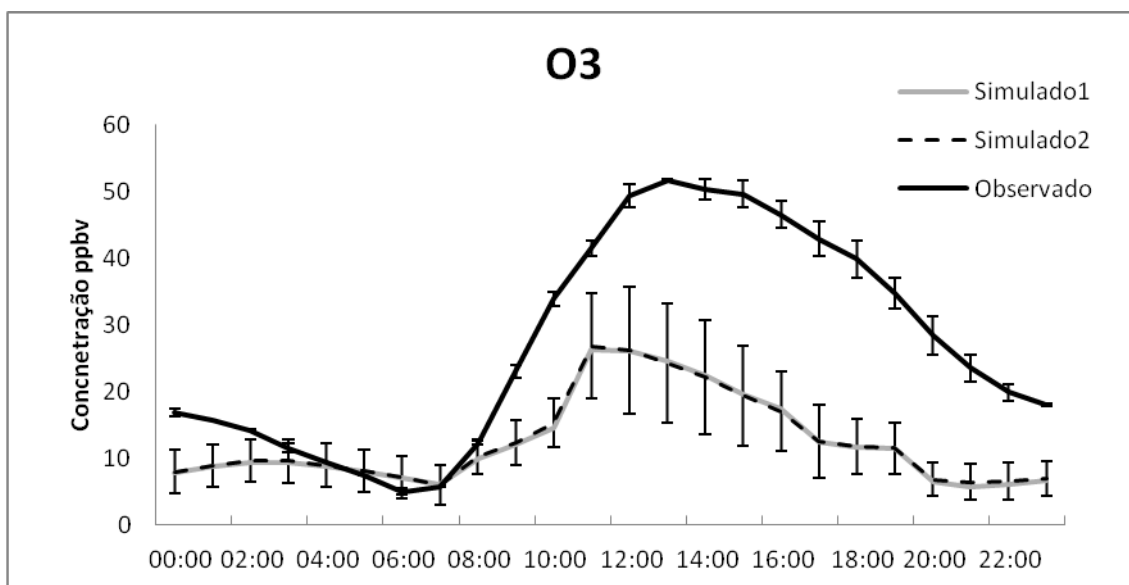


Figura 30: Comparação das duas simulações do Ozônio troposférico obtidos pelo modelo com os dados Observados

As figuras apresentadas anteriormente pode se observar que na compração das duas simulações realizadas na questão do ciclo diurno e degradação das espécies pela média horaria obtidas no mês de janeiro, não se observa diferença significativa. Porém, ao analisar a razão dos COV/NOx de ambas simulações (figura 24) pode-se observar que ocorreu uma mudança. Na primeira simulação os valores das concentrações dos COV alimentados no modelo foram valores superiores, assim como, as espécies existentes nesta primeira simulação são diferentes, conforme constatada na tabela 11. Diferentes elementos com diferentes concentrações dos estudos realizados no México (usados na primeira simulação) foram muito representativos aos usados na segunda simulação com um ambiente e valores estudados em São Paulo. A tendência da resposta desta razão esteve presente na região entre 15 e 5, o que indica uma região de atmosfera intermediaria, ou seja, a RMPA estaria num ambiente intermediário para a formação do ozônio troposférico caso a especiação do México for utilizada.

Na segunda simulação, ocorreu uma diminuição na porcentagem em massa dos COVs alimentados no modelo, assim como, a especiação foi diferenciada, novos elementos participaram com diferentes concentrações calculadas e corrigidas para a RMPA através do inventário da FEPAM (valores corrigidos sob os dados de SP). Em SP, dos estudos sobre modelagem numérica realizado anteriormente, observaram que SP possui um ambiente de COV limitante, e dos estudos anteriores relacionados à RMPA sabe-se que a RMPA é um

ambiente de NOx limitante, porém, o CCATT-BRAM não mostrava esta relação com os dados sugeridos da especiação do México.

Ao modificar os valores e ao corrigir a especiação dos COVs para a RMPA o modelo mostrou que a RPMA encontra-se num ambiente de NOx limitante. Conclui-se que ao diminuir a concentração dos COVs para a RMPA mostra-se que é um ambiente de NOx-Limitante, isto indica que a formação do ozônio depende do NOx. Na segunda simulação apresentou uma tendencia gradativa deslocando a concentração desta razão, se acumulando para a esquerda, mais próxima a linha da razão 15:1. Razão superior a 5:1 o OH reage perfeitamente com os compostos orgânicos voláteis. Ou seja, esta nova especiação sugerida para MPA se aproximou mais da realidade do nosso meio relacionados as transformações da química da atmosfera.

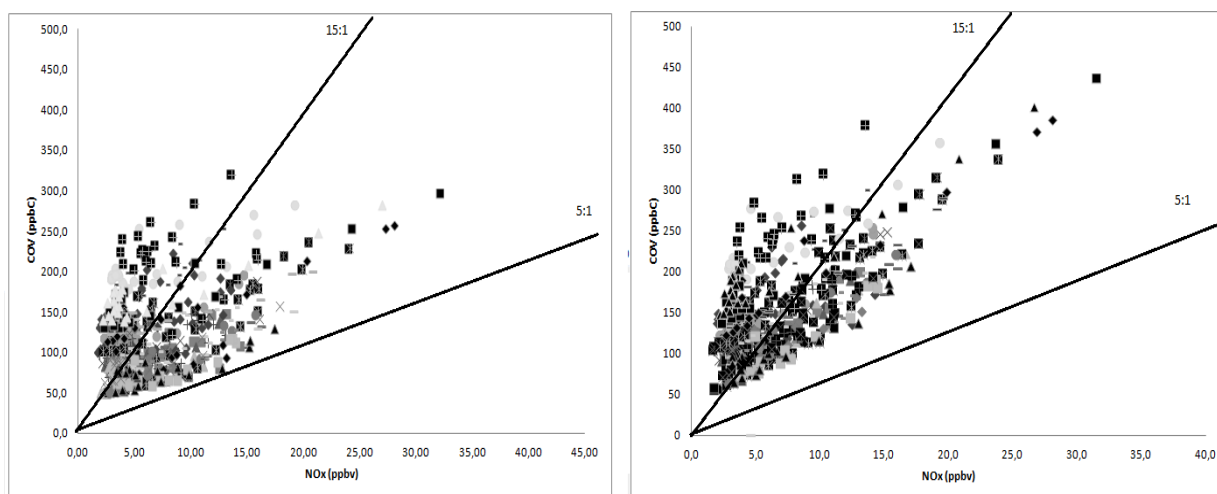


Figura 31: Comparação das duas simulações das razões COV/NOx em ppbC/ppbv.

As observações referentes às análises estatísticas na tabela 16 temos uma percepção quantitativa sobre os resultados das concentrações dos dados simulados com o modelo CCATT-BRAMS com os dados observados. Os índices estatísticos calculados para a segunda simulação dos poluentes CO, NOx e O₃ de observação geral não são satisfatório, porém o índice de concordância (d), segundo a estatística, a simulação do O₃ e CO obtiveram bons resultados, ficando próximos de 1 (0,84 e 0,98 respectivamente), indicando sua concordância. Somente com o NOx seu valor ficou próximo a 0,7, caracterizando que os valores previstos pelo modelo concordam razoavelmente com os observados.

Através do coeficiente de correlação (R) pode observar a linearidade entre os dados, para o O₃ apresentou valores considerados correlação positiva moderada (entre $0,4 < R <$

0,7). Enquanto para o NOx e CO correlação positiva fraca. Por fim, obtiveram-se também os valores médios dos erros cometidos pelos cálculos do modelo. Com isso, conclui-se que o modelo responde muito bem as previsões dos processos químicos na atmosfera.

Tabela 16: Estatística dos dados Observados aos Simulados

Espécie	D	R	EMQ	R ²
NOx	0,73	0,38	200	0,6673
CO	0,98	0,098	0,0011	0,2278
O ₃	0,84	0,45	334	0,6732

Na figura 32 representa as colunas particionadas dos grupos funcionais existentes no ReLACS, dos grupos agregados ALKA, ALKE e ARO, mostrando a diferença das percentagens da primeira simulação com os dados da cidade do México com a segunda simulação com os dados corrigidos de SP para POA. Nas figuras 33, 34 e 35 observa-se a especiação dos COV's com a nova especiação sugerida para a RMPA, evidenciando a diferença final de cada espécie existente em São Paulo e as correções feitas para Porto Alegre a partir dos dados do inventário da FEPAM de 2009. Nas figuras 35 e 37 a relação da concentração existente entre a cidade do México-São Paulo e México-Porto Alegre.

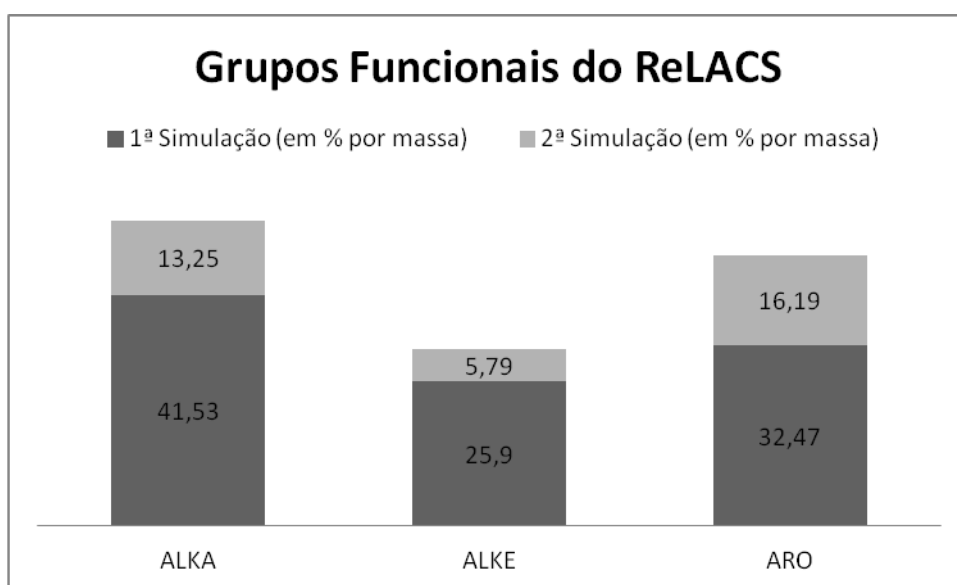


Figura 32: Colunas Particionadas dos Grupos ALKA, ALKE e ARO do ReLACS nas duas simulações

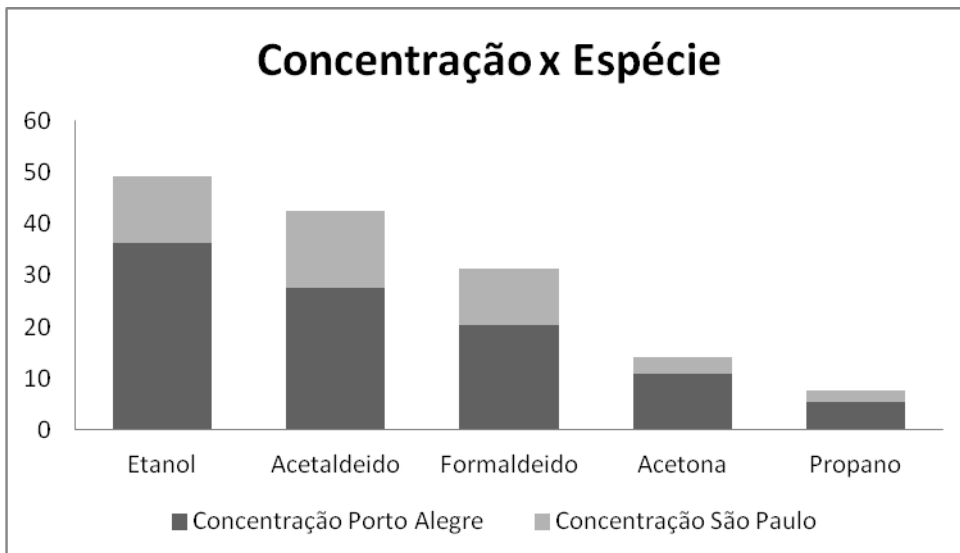


Figura 33: Concentração por espécie química de São Paulo-Porto Alegre

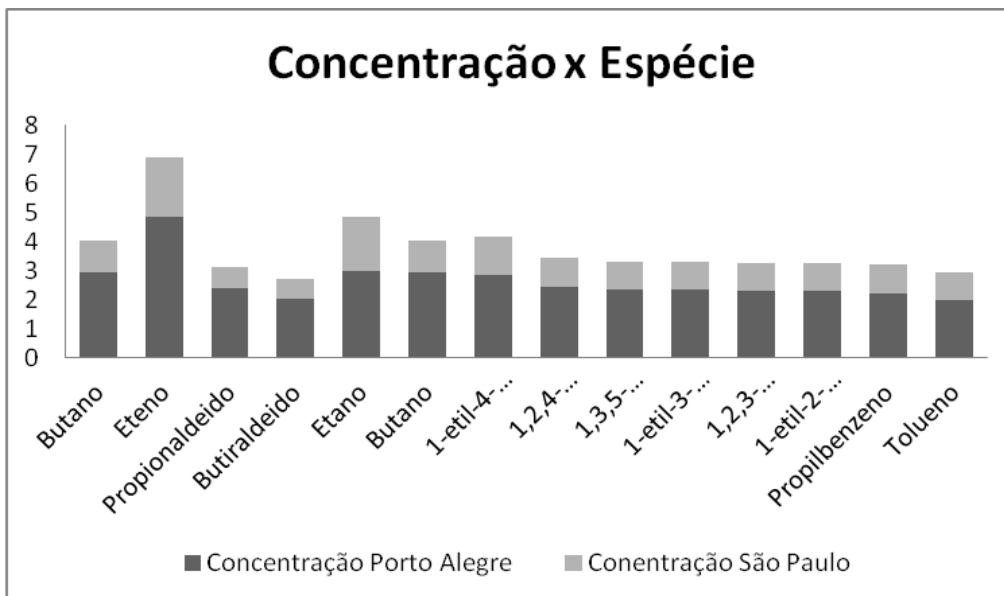


Figura 34: Concentração por espécie química de São Paulo e Porto Alegre

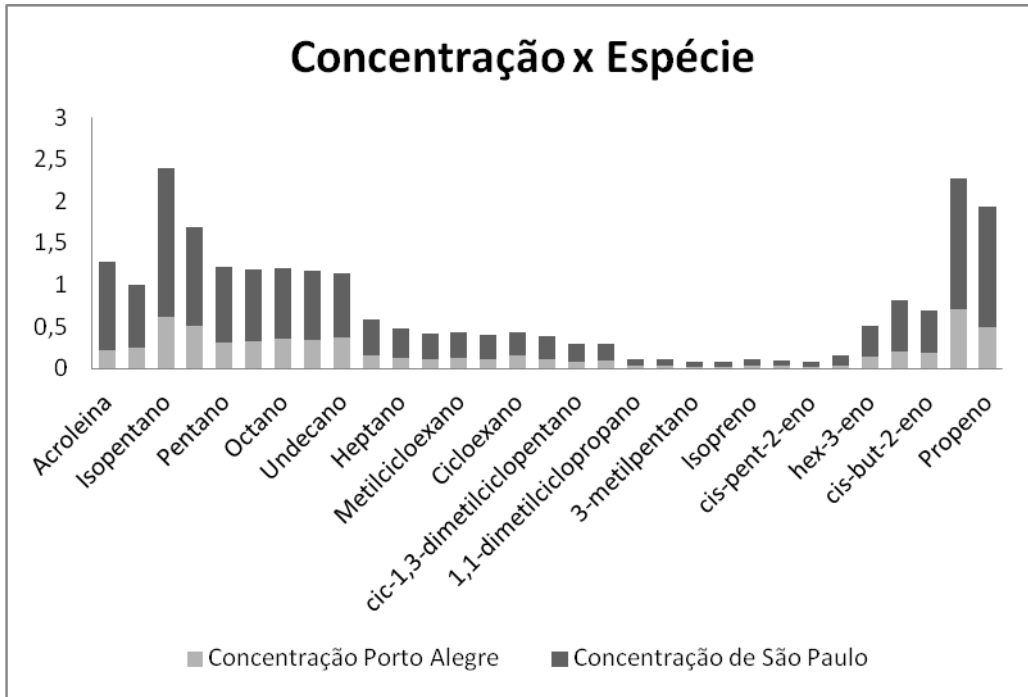


Figura 35: Concentração por espécie química de São Paulo e Porto Alegre

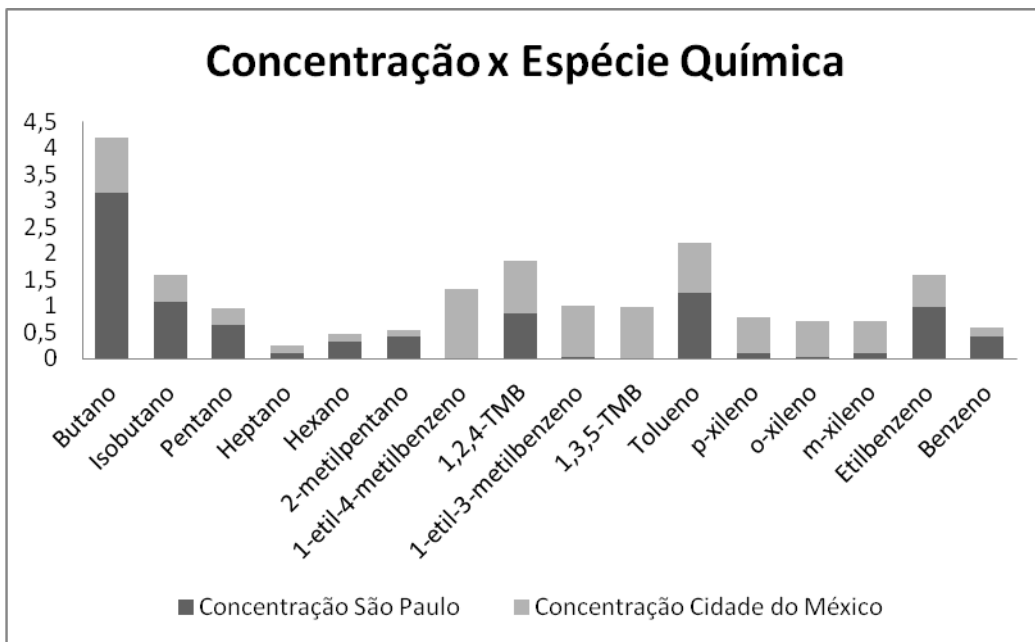


Figura 36: Concentração entre São Paulo e a cidade do México

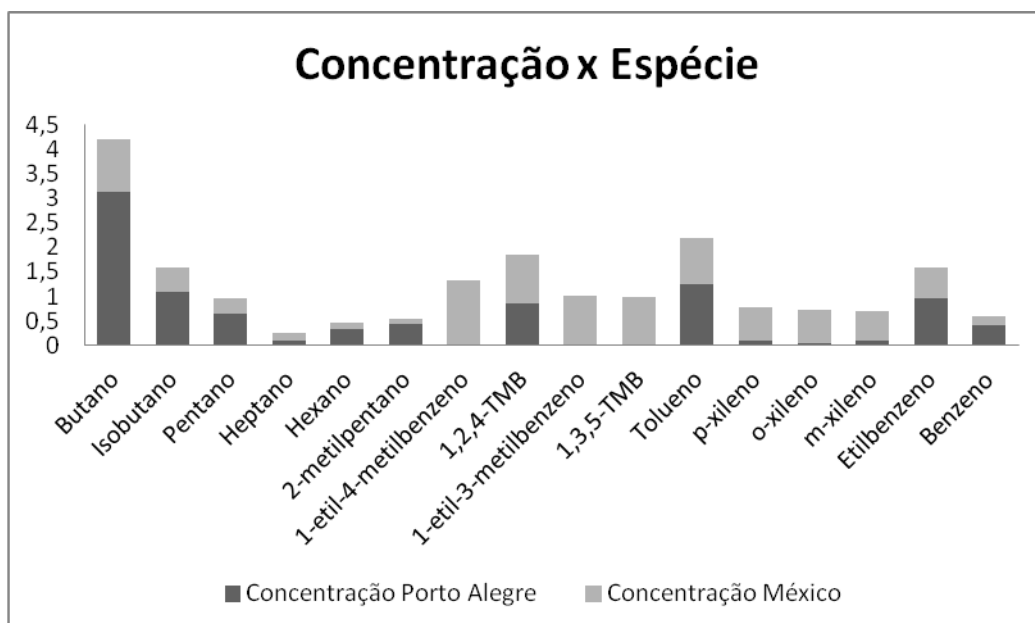


Figura 37: Concentração ds espécies em Porto Alegre e México.

Ao sugerir uma nova especiação dos dados de HC da especiação da RMPS corrigidos para a RMPA ocorrem muitas incertezas estimadas para as emissões locais, o que consequentemente têm um impacto significativo nos cálculos do ozônio, pois é devido aos HC que determinam na magnitude e do momento em ocorrem a máxima fotólise do ozônio. Por isso que em ambas as simulações a máxima do ozônio simulada são subestimadas aos observados, o que indica que as emissões dos precursores estejam sendo subestimadas (Tie et al, 2007).

Os motivos pelos quais os valores simulados pelo modelo apresentam diferenças aos dados observados pelas estações de monitoramento de qualidade do ar podem ser variados:

- Deficiência das informações dos inventários locais: As informações existentes no Brasil ainda não contem exatamente a precisão necessária, o que acarreta ainda uma grande limitação na modelagem da qualidade do ar nas cidades brasileiras. As deficiências relacionadas à especiação dos HC contribuem para o erro associado a subestimação dos valores simulados aos observados do O₃.

- Dados subestimados do inventário de 2009: Em relação aos valores dos resultados finais das simulações terem sido subestimados tanto para o NO_x como para o O₃ pode ter sido acarretado pela subestimação dos valores do NO e NO₂ dos dados obtidos do inventário de 2009.

- Incerteza das estimativas das emissões de varias fontes: as incertezas decorrentes das

estimativas das emissões, especialmente a partir de automóveis contribuem para uma resposta diferente do modelo aos dados observados (Tie et al, 2007; Jiang et al, 2007). As incertezas nas estimativas das emissões de HC têm um impacto significativo nos cálculos do ozônio; o HC tem grande importância na determinação da magnitude e do momento que ocorre o máximo de O₃, o que pode ser observado na mudança que ocorreu no gráfico da comparação das razões em NO_x/COV limitante. Mas específico, para o caso da simulação do O₃, houve a subestimação dos valores simulados aos observados, indicativo que os precursores do O₃ estão sendo subestimados.

- Localização das estações de monitoramento de qualidade do ar: As estações de Esteio, Charqueadas, Canoas e Gravataí estão localizadas em uma área urbano-industrial. Como exemplo, a estação de Esteio está próximo à 100m da BR-116, e a 1000m da REFAP, o principal conjunto de fontes fixas da RPMA. No estudo de Jiang et al. 2007, encontrou um coeficiente de correlação menores que 0,7 (R = entre 0,4 e 0,7 é positivo moderado) quando comparou concentrações simuladas com dados medidos em estações localizadas em áreas urbanas, com alta densidade populacional e tráfego intenso. Assim como podemos comparar nos dados observados, as estações que são mais próximas da rodovia obtiveram concentrações mais elevadas do que a que se encontra mais afastada da rodovia, como exemplo de Charqueadas.

- Fatores Meteorológicos: Fatores como a velocidade do vento e a evolução da camada limite planetária também geram um impacto sobre as simulações dos precursores e do ozônio. Por exemplo, a simulação de uma camada limite muito alta durante o dia, coopera para a diminuição da concentração no momento de máxima em superfície. Além disso, não se pode deixar de destacar a baixa qualidade de algumas séries de dados observados para o modelo. Esses e outros fatores podem estar cooperando para que o modelo não apresente um melhor desempenho quando avaliado por dados observacionais. (Cuchiara, 2012). Porém, quando comparados com análise diária do O₃, verificou-se que o modelo representa bem a simulação nos períodos onde as condições meteorológicas são favoráveis à formação do ozônio.

Por fim, uma hipótese a ser levantada após analisar o comportamento de cada poluente nas simulações aos dados observados, pode-se dizer que os poluentes primários como o CO que são emitidos diretamente pela fonte emissora, o modelo consegue representar perfeitamente o ciclo diurno, chegando ao desvio padrão satisfatórios comparados aos dados observados. Nos casos dos poluentes secundários, o qual envolvem reações entre poluentes

na presença de fatores que influenciam estes produtos finais, o modelo não consegue alcançar uma boa resposta final, que é o caso do O_3 e do NO_x , visto que o NO_x é a soma de NO (poluente primário) mais o NO_2 (poluente secundário).

A vantagem da utilização da modelagem numérica em estudos de qualidade do ar é exatamente a possibilidade de fazer uma avaliação indireta da qualidade do ar destas informações não existentes. Para a RMPA a FEPAM não possui a especiação dos HC, apenas possui o valor inteiro dos HCT, desta forma, segunda simulação deve como ideia inicial a especiação estudada em São Paulo, sendo corrigido com a razão dos HCT obtidos pela FEPAM alimentando o modelo com uma nova especiação calculada especificamente para a região estudada.

7. CONCLUSÕES

Este estudo foi realizado com o intuito do melhoramento operacional e atualização do mecanismo ReLACS existente no modelo numérico de previsão do tempo e química atmosférica CCATT-BRAMS para a Região Metropolitana de Porto Alegre.

Na primeira parte do trabalho foram realizadas duas simulações, ambas as simulações procederam com as mesmas configurações e no mesmo período de Janeiro de 2013:

- Simulação I: Essa simulação teve como base a inclusão dos dados quantificados das emissões dos HCT dos estudos realizados para a cidade do México na ferramenta dos mecanismos ReLACS, especiação previamente utilizada para a RMPA com resultados aceitáveis.
- Simulação II: Nesta simulação realizou-se a modificação dos dados propostos com a nova especiação química dos precursores do ozônio troposférico adquirida pelos estudos na Área Metropolitana de São Paulo, modificados e corrigidos para a RMPA.

O modelo operacional CCATT-BRAMS executa positivamente o ciclo diurno/noturno do O_3 e seus precursores (NO_x e CO), porem o modelo subestima os valores de NO_x e de O_3 por conta das emissões utilizadas, que são distribuídas homoganeamente na área urbana, na resolução de grade de 10 km e provém de inventário desatualizado. Os melhores resultados obtidos foram vistos nas simulações do CO . As concentrações simuladas para a RMPA (2ª

simulação) não apresentaram diferença significativa quando comparadas a 1ª simulação. No entanto, a razão existente entre as concentrações simuladas de COV/NO_x, fundamental para os processos químicos de formação e destruição do O₃ sofreu alterações significativas. A 1ª simulação resultou numa atmosfera intermediária decorrente da razão COV e NO_x limitantes. Já a 2ª simulação, mostrou-se um ambiente propício a NO_x limitante para a RMPA.

Os fatores que impedem para um bom desempenho do modelo CCATT-BRAMS não estão somente relacionados às especiações dos HC, pois há outros grupos funcionais existentes no ReLACS que interferem na resposta final. Assim como os dados obtidos são dados do inventário regional desatualizado e com muita escassez de espécies químicas quantificadas. Deste modo, o modelo subestima os valores finais aos reais, os quais não há estudos realizados em Porto Alegre que quantifiquem estas espécies.

É importante a obtenção destas especiações em estudos posteriores, pois os modelos de previsão para as pesquisas atmosféricas envolvendo a dispersão dos poluentes são de extrema importância para futuras gerações. Problemas de saúde relacionados a poluentes antrópicos têm sido constantes e agravantes. Este estudo mostrou-se o quão é fundamental a modificação e atualização do modelo operacional dos mecanismos químicos. Ele necessita de estudos mais aprofundados nos mecanismos que ele gera e os dados locais agregados a ele. A população precisa de ferramentas mais fidedignas para prevenir e evitar a exposição a estes poluentes.

Por fim, vale considerar que este trabalho procurou obter o melhoramento da resposta do modelo CCATT-BRAMS para a região estudada. Ressaltando que a metodologia utilizada é simples, obtendo-se resultados rápidos e, mesmo possuindo divergência da resposta final em relação às concentrações, pode-se ter uma noção positiva dos impactos no meio ambiente e consequentemente para a população.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE (APA), disponível em: (<http://www.apambiente.pt/>), acesso em maio de 2014;

ALONSO, M. F., Previsão do tempo químico para a América do Sul: Impacto relativo das emissões urbanas nas escalas local e regional. Tese de Doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2011.

ALVIN, D.S. Estudo dos Principais Precusores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE/SP, 2013

APEL E. C., EMMONS L. K., KARL T., FLOCKEL F., HILLS A. J., MADRONICH S., LEE J.T., FRIED A., WEIBRING P. ET AL. Chemical Evolution of Volatile Organic Compounds in the Outflow of the Mexico City Metropolitan Area. Atmospheric Chemistry and Physics. Vol. 10, 2353-2376, 2010.

ATKINSON-PALOMBO, C.; MILLER, J.A.; BALLING JR.; ROBERT, C. QUANTIFYING the ozone " weekend effect " at various locations in Phoenix, Arizona. Atmospheric Environment., n 40, p. 7644–7658, 2006.

BAIRD, C. Química Ambiental. 2 ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002;

BAIRD, C., CANN, M., Environmental Chemistry, W.H. Freeman and Company, New York, 2012;

BIT, Banco de informações e mapas de transportes, disponível em: (<http://www.transportes.gov.br>) acesso em maio, 2014;

BRAGA ALF, Pereira LAA, Procópio M, André PA, Saldiva PHN; Associação entre poluição atmosférica e doenças respiratórias e cardiovasculares na cidade de Itabira, MG, Brasil. Cad. Saúde Pública 2007;

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS (CPTEC/INPE). Disponível em: <http://www.cptec.inpe.br>. Acesso em 2015.

CHANG, K.H.; CHEN, T.F.; HUANG, H. C.. Estimation of biogenic organic volatile organic compounds emissions in subtropical island. Taiwan. Science of Total Environment., 2005

COMPOSIÇÃO DAS REGIÕES METROPOLITANAS DO BRASIL (CRMB): disponível em: (<http://www.pnud.org.br/>), acesso em maio de 2014;

CUNNINGHAM, D. Estimation of VOC's emissions. Journal of Cleaner Prouction, vol. 03, n.04, p.225-228, 1996.

CUCHIARA, G.C.; Modelagem da poluição do ar por reações fotoquímicas associada à fontes veiculares na região metropolitana de Porto Alegre. Dissertação de Mestrado do PPGMET –UFPeI, 2011.

CRASSIER V.; SUHRE K.; TULET R.; ROSSET R. Developmet of reduced chemical sheme for use in mesoscale meteorological models. Atmospheric Environment, vol. 34, 2633-2644, 2000.

DALLAROSA, J.B.; TEIXEIRA, E.C.; ALVES, R.C.M.. Application of Numerical Models in the Formation of Ozone and its Precursors in Areas of Influence of Coal-Fired Power Station – Brazil. Water Air Soil Pollut., n 178, p. 385-399. 2007.

DEPARTAMENTO ESTADUAL DE TRÂNSITO (DETRAN/RS), disponível em: (www.detrans.rs.gov.br), acesso em maio de 2014;

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Quality Assurance Handbook for air Pollution. Disponível em: (www.epa.gov/), acesso em maio de 2014;

FINLAYSON-PITTS, B.J. E PITTS, J.N.JR.: Tropospheric Air Pollution: Ozone Airbone Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbbon, and Particles: Science; vol. 276; 1997.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; ALONSO, M. F.; PIRRE, M.; MARECAL, V.; GRELL, G.; STOCKLER, R.; MELLO, R. F.; SÁNCHEZ G., M. PREP-CHEM 1.0: a preprocessor of trace gases and aerosols emission fields for regional and global atmospheric chemistry

models, Geoscientific Model Development Discussion, 4,419-2011.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER – RS (FEPAM). Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br>. Acesso em janeiro 2015.

GÁCITA M.S. Estudos Numéricos de Química Atmosférica para a Região do Caribe e América Central com Ênfase em Cuba. Dissertação de Mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, 2011.

GÁCITA M.S.; ALONSO M.F.; LONGO K.M; FREITAS S.R. Melhoramento do inventário de Emissões para a modelagem da Qualidade do Ar em Cuba. Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos – CPTEC/INPE. Centro de Ciências dos Sistemas Terrestres, INPE, 2011.

GENG, F.; ZHAO, C.; TANG, X.; LU, G.; TIE, X.. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study. Atmospheric Environment., n. 41, p. 989-1001, 2007.

GODISH, Thad. Air Quality. 4 ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 2003.

IBRAM, Instituto do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do distrito Federal. Relatório de Monitoramento da Qualidade do Ar no Distrito Federal - Brasília. Ambiental. Ano 2010;

INSTITUTO BRASILEIRA DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA (IBGE), 2012 acesso em maio de 2014. Disponível: <http://www.ibge.gov.br/>

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Disponível em: <http://www.inmet.gov.br>. Acesso em: 04 de set. 2015

LAWRENCE, M.G., BUTLER, T.M., STEINKAMP, J., GURJAR, B.R. and LELIEVELD, J. Regional pollution potentials of megacities and other major population centers, Atmos. Chem. Phys., n 7, p. 3969 – 3987, 2007.

LARENCE, M.G.; CRUTZEN, P.J. Influence of NO_x emissions from ships on tropospheric photochemistry and climate.

LEI COMPLEMENTAR Nº 14, DE 8 DE JUNHO DE 1973 (acesso em maio 2014: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/lcp/Lcp14.htm)

LONGO. K.M., FREITAS, S.R., PIRRE, M.; MARECAL, V.; RODRIGUES, L.F.;

PANETTAS, J., ALONSO, M.F.; ROSARIO, N.E.; MOREIRA, D.S.; GACITA, M.S.; ARTETA, J.; FONSECA, R.; STOCKLER, R.; KATSURAYAMA, D.M.; FAZENDA, A.; BELA, M. The chemistry CATT-BRAMS model (CCATT-BRAMS 4.5): a regional atmospheric model system for integrated air quality and weather forecasting and research. Geoscientific Model Development Discussion, 6, 1173–1222, 2013

MANAHAN, S. E. Environmental Chemistry. Photochemical smog. Boca Raton: CRC Press LLC. 2000^a. 9a edição, 2010.

MIGLIACACCA, M.D., Estudos dos processos de remoção de poluentes atmosféricos e utilização de bioindicadores na Região Metropolitana de Porto Alegre. Tese de Doutorado do PPGSR - UFRGS, 2009.

QUALIDADE DO AR NO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB, ISSN 0103-4103). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-doar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em janeiro 2014

ROCHA, C. J., ROSA, A. H., CARDOSO, A.A., Introdução à Química Ambiental, São Paulo, 2004.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Changes. Wiley, New York 1998, 1326p.

SILLMAN, S., The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. Millennial Review series, Atmospheric Environment. v.33, n 12, p. 1821-1845, 1999.

SILLMAN, S. RVAUTARD, R. MENUT, L. KLEY, D. O₃-NO_x-VOC sensitivity and NO_x-VOC indicators in Paris: Results from models and Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) measurements. Journal of Geophysical Research, vol. 198, no. D17,8563, 2003.

SOUZA L.P. Estudo do Impacto das Emissões de Poluentes na Região Metropolitana de Porto Alegre-RS. Dissertação de Mestrado do PPGMET –UFPEL, 2013.

STOCKWELL, W. R.; KIRCHNER, F.; KUHN, M.. A new mechanism for regional chemistry modeling, J. Geophys. Res., 102, 25847–25879, 1997.

STOCK,Z.S.; RUSSO,M.R.; BUTLER,T.M.; ARCHIBALD, A.T.; LARENCE, M.G.; TELFORD, P.J.; ABRAHAM, N.L. and PYLE, J.A. Modelling the impact of megacities on local, regional and global tropospheric ozone and the deposition of nitrogen species. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 12215–12231, 2013.

TAO, Z.; LARSON, S. M.; WILLIAMS, A.; CAUGHEY, M.; WUEBBLES, D. J.. Area, mobile, and point source contributions to ground level ozone : a summer simulation across the continental USA. *Atmospheric Environment*, n 39, p. 1869-1877, 2005.

TEIXEIRA, E.C.; FELTES, S.; SANTANA, E.R.R. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre-RS. *Química Nova*, 2007.

TIE, X.; BRASSEUR, G.; ZHAO, C.; GRANIER, C.; MASSIE, S.; QIN, Y.; WANG, P.C.; WANG, G.L.; YANG, P.C.. Chemical Characterization of Air Pollution in Eastern China and the Eastern United States. *Atmospheric Environment.*, n. 40, p. 2607-2625, 2006.

TIE, X.; MADRONICH, S.; LI, G.; YING, Z.; ZHANG, R.; GARCIA, A.R.; LEE-TAYLOR, J.; LIU, Y.. Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF/Chem) study. *Atmospheric Environment.*, n 41, p. 1989-2008, 2007.

YNG Z.; TIE X.; LI G. Sensitivity of ozone concentrations to diurnal variations of surface emissions in Mexico City: A WRF/CHem modelong study. *Atmospheric Environment* n. 43, 851-859, 2009.

WHO, World Health Organization, disponível em: (www.who.int), acesso em maio de 2014.

ANEXO

ANEXO 1

Categoria	Descrição da categoria de emissão ^a	Espécies do RACM	Fator de Agregação
1	Metano	CH4	1.00
2	Etano	ETH	1.00
3	Propano	HC3	0.57
4	Alcanos com $*k_{OH}, 1,7 \times 10^{-12} < k_{OH} < 3,4 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC3	1.11
5	Alcanos com $k_{OH}, 3,4 \times 10^{-12} < k_{OH} < 6,8 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC5	0.97
6	Alcanos $k_{OH}, 6,8 \times 10^{-12} < k_{OH} < 1,36 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC8	0.94
7	Alcanos k_{OH} , maior que $1,36 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC8	1.14
8	Alcanos/aromáticos misturados	HC8 XYL	0.91 0.09
9	Eteno	ETE	1.00
10	Propeno	OLT	1.00
11	Alcenos (primários)	OLT	1.00
12	Alcenos(internos)	OLI	1.00
13	Alcenos (mistura primário e internos)	OLI OLT	0.50 0.50
14	Benzeno, halobenzenos	TOL	0.29
15	Aromáticos com $k_{OH}, < 1,36 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	TOL	1.00
16	Aromáticos com $k_{OH}, > 1,36 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	XYL	1.00
17	Fenóis e cresóis	CSL	1.00
18	Estireno	OLT TOL	1.00 1.00
19	Formaldeído	HCHO	1.00
20	Aldeídos Superiores	ALD	1.00
21	Acetona	KET	0.33
22	Acetonas superiores	KET	1.61
23	Ácidos orgânicos	ORA2	1.00
24	Acetileno	HC3	0.41
25	Haloalcenos	HC3	0.44
26	Não reativos		
27	Outros com $k_{OH} < 1,7 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC3	0.49
28	Outros com $k_{OH}, 1,7 \times 10^{-12} < k_{OH} < 3,4 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC3	1.37
29	Outros com $k_{OH}, 3,4 \times 10^{-12} < k_{OH} < 6,8 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$		
30	Outros com $k_{OH}, > 6,8 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	HC5	1.07
31	Identificado**		
32	Não atribuídos **	HC8	1.15

* k_{OH} = constante da reação do OH em uma temperatura de 298K, 1 atm

** Não atribuído para qualquer espécie do modelo

^a Inventário de Emissões atribuídas por Middleton et al. 1990

ANEXO 2

RACM	ReLACS	Espécies
O ₃	O3	Ozônio
H ₂ O ₂	H2O2	Peróxido de Hidrogênio
NO	NO	Monóxido de Nitrogênio
NO ₂	NO2	Dióxido de Nitrogênio
NO ₃	NO3	Trióxido de Nitrogênio
N ₂ O ₅	N2O5	Pentóxido de Nitrogênio
HONO	HONO	Ácido Nitroso
HNO ₃	HNO3	Ácido Nítrico
HNO ₄	HNO4	Ácido Pernítrico
SO ₂	SO2	Dióxido de Enxofre
CO	CO	Monóxido de Carbono
HO ₂	HO2	Radical Hidroperóxido
CH ₄	CH4	Metano
ETH	ETH	Etano
HC3	ALKA	Alcanos, alcoóis, ésteres e alcinos
HC5		
HC8		
ETE	ALKE	Eteno
OLT		Alcenos terminais
OLI		Alcenos internos
DIEN		Butadieno e outros dienos antropogênicos
ISO	BIO	Isopropeno
API		α-pineno
LIMO		d-limoneno e outros dienos-terpenos cíclicos
TOL	ARO	Tolueno
XYL		Xileno
CSL		Cresol e outros aromáticos
HCHO	HCHO	Formaldeído
ALD	ALD	Acetaldeído e aldeídos superiores
KET	KET	Cetonas
GLY	CARBO	Glioxal
MGLY		Metilglioxal e outros aldeídos alfa-cabornila
DCB		Dicarbonilados insaturados
MACR		Methacrolein e outros monoaldeídos insaturados
UDD		Dihidróxido de Dicarbonila insaturados
HKET		Hidroxi-cetonas
ONIT	ONIT	Nitratos Orgânicos
PAN	PAN	Nitrado peróxidoacetal e PANs saturados superiores
TPAN		PANs insaturados
OP1	OP1	Metilpeórido de hidrogênio
OP2	OP2	Superiores Peróxidos Orgânicos
PAA		Ácido peróxido acético e análogos superiores
ORA2	ORA2	Ácido Acético e ácidos superiores

ANEXO 3

RACM	ReLACS	Novas Espécies formadas
MO2	MO2	Radical Metilperóxido
ETHP	ALKAP	Radicais peróxidos formados a partir de ALKA
HC3P		
HC5P		
HC8P		
ETEP	ALKEP	Radicais peróxido formados a partir de ALKE
OLTP		
OLIP		
ISOP	BIOP	Radicais peróxidos formado a partir de BIO
APIP		
LIMP		
PHO	PHO	Radical Fenoxi e radicais similares
ADDT	ADD	Aromáticos-OH adutor a partir de ADD
ADDX		
ADDC		
TOLP	AROP	Radicais peróxidos formados a partir ARO
XYLP		
CSLP		
ACO3	CARBOP	Acetil peróxido e radicais acil peróxido saturados superiores
TCO3		
KETP		Radicais peróxidos Acil insaturados
OLNN	OLN	Radicais peróxidos formados a partir RACM espécies KET
OLND		
XO2	XO2	NO ₃ - alcenos Cálculos adicionais na conversão NO para NO ₂