

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

**ESTUDO DA FORMAÇÃO E DISPERSÃO DE OZÔNIO
TROPOSFÉRICO EM ÁREAS DE ATIVIDADE DE
PROCESSAMENTO DE CARVÃO APLICANDO MODELOS
NUMÉRICOS**

Juliana Braga Dallarosa

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elba Calesso Teixeira
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Rita de C. M. Alves

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em
Sensoriamento Remoto, área de concentração
em Sensoriamento Remoto Aplicado a Recursos
Naturais e ao Meio Ambiente.

Porto Alegre, RS
Abril, de 2005

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo Projeto “*Contaminação atmosférica: estudo complementar da região de Candiota - RS, – processo nº 472381/01-6*”, coordenado por Teixeira, E.C., 2001, e pelo suporte financeiro.

A minha orientadora, Prof^ª Dr^ª Elba Calesso Teixeira, pela dedicação, empenho e consideração dedicada durante o período de realização deste trabalho, bem como pelo apoio constante e confiança depositada em meu potencial profissional.

A Prof^ª Dr^ª Rita de Cássia Marques Alves pela oportunidade de trabalho e considerações dedicadas na elaboração do trabalho.

À Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (CGTEE) pelo incentivo dedicado a pesquisa. A todos os colegas do Laboratório de Meio Ambiente, em especial aos fieis companheiros de Candiota: Ciro, Lazareno, Renato e Vicente.

Ao Serviço de Transportes da FEPAM, pelo apoio técnico.

À Leila Dropinchinski Martins, do IAG/USP que dispensou seu tempo e seus conhecimentos que foram fundamentais na execução deste estudo e, a seu esposo Jorge e filho Tales que tão gentilmente me receberam em sua casa.

A todos os colegas do IAG/USP, em especial a Bruno Biazetto que sempre se disponibilizou na obtenção de dados necessários para a realização das simulações.

Ao pessoal do GEPRA - FURG pela disponibilidade e concessão do modelo RAMS, em especial a Prof^ª. Dr^ª. Jaci Saraiva, Marcelo, Gustavo e Chico.

Ao CEPSRM, a todos professores e funcionários, em especial ao Prof. Dr. Jorge Ducati pelo empenho em permitir a conclusão deste curso.

A todos os colegas do CEPSRM que muitas vezes dividiram comigo as aflições das dificuldades e descontração nas divertidas comemorações nos memoráveis “Churras”, especialmente ao amigo Luiz, responsável pelos momentos de alegria no LMQA. Valeu!!

As minhas queridas colegas e amigas de LMQA: Débora, Néia e Sheila por durante esta caminhada estarem ativamente presentes e atuantes. À Débora pela forma sempre racional e perspicaz de avaliar as diversas situações. À Néia por me socorrer, ajudar e chorar comigo nos momentos mais difíceis desse trabalho. À Sheila “Francisca” por permitir os meus maiores monólogos verbais durante o tempo de espera das simulações.

A minha companheira e amiga Claudinha que mesmo antes de ingressar no mestrado esteve junto comigo nas tantas viagens a Candiota, no dia-a-dia do trabalho e na vida: Obrigada por me incentivar, ensinar e ajudar!

A meu amado André por ter compartilhado comigo dos momentos mais difíceis da realização deste trabalho. Como colega e amigo prestou seus conhecimentos de programação e me incentivou sempre. Porém, sua ajuda foi muito maior... Carinhoso e prestativo me mostrou que os resultados aparecem tendo paciência e perseverança e, que acima de tudo com Amor tudo pode ser mudado!!!

A minha amada família, principalmente, meus pais Delmar e Eroni e minha irmã Fernanda pelos anos até aqui dedicados a minha educação. Pelas oportunidades oferecidas, pela confiança depositada, mas acima de tudo pelo Amor, Respeito, Diálogo e Fé que sempre mantiveram a nossa família unida e que mostraram o caminho certo para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Muito Obrigada!!

E por fim, a Deus que esteve do meu lado durante toda a vida. Por ter me carregado nos braços durante os dias de incerteza e ter dado a mim as graças da Sabedoria, da Ciência e da Fé para que eu concluí-se este estudo.

*A falsa ciência gera ateus.
A verdadeira ciência leva os homens
a se curvarem diante da Divindade.
(Voltaire)*

ESTUDO DA FORMAÇÃO E DISPERSÃO DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO EM ÁREAS DE ATIVIDADE DE PROCESSAMENTO DE CARVÃO APLICANDO MODELOS NUMÉRICOS¹

Autora: Juliana Braga Dallarosa
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elba Calessio Teixeira
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Rita C. M. Alves

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a formação e a dispersão de ozônio, aplicando o modelo fotoquímico CIT, na Região de Candiota onde se encontra instalado o maior complexo termelétrico do Sul do país. Os campos meteorológicos necessários para a inicialização do modelo CIT foram obtidos através das simulações atmosféricas com o modelo RAMS (*Regional Atmospheric Modeling System*). Para a realização deste estudo foi construído um inventário de emissões de acordo com os fatores de emissão da AP- 42, EPA, considerando apenas compostos emitidos na queima do carvão. Como condições iniciais e de contorno do modelo fotoquímico foram utilizados os dados de qualidade do ar de SO₂, NO₂ e NO, obtidos das estações de monitoramento automático da região. As simulações fotoquímicas foram realizadas em uma grade computacional composta de 60 pontos em x e 30 pontos em y, com resolução de 5 km, centrada nas coordenadas da UTPM, em Candiota. Os períodos analisados neste trabalho compreenderam os dias 24 a 26 de janeiro de 2003 (verão) e de 10 a 12 de agosto de 2004 (inverno). As concentrações médias de ozônio simuladas no período de verão foram de 12,7, 71,6 e 23,5 ppbv, de 24 a 26/01/2003, respectivamente. Durante os dias 10 a 12/08/2004 as concentrações médias foram 15,51, 6,61 e 7,42 ppbv de O₃, respectivamente. Com relação à dispersão das concentrações de ozônio, na região de Candiota, as mesmas distribuíram-se seguindo a influência dos ventos do quadrante Leste/Nordeste, deslocando as concentrações à Sudoeste da UTPM. De acordo com os resultados apresentados, os elevados níveis de concentração encontrados, principalmente, no período de verão são associados com as condições meteorológicas, como: altos valores de temperatura e concentração de vapor d'água que influenciam diretamente a simulação fotoquímica, favorecendo a maior formação de ozônio. As altas concentrações simuladas encontraram-se distantes da fonte emissora, correspondendo ao tempo necessário de reação e mistura entre os precursores e, a produção de ozônio, devido a intensidade dos ventos simulados inferiores a 2,7 m s⁻¹, favoreceu o transporte, mistura e acúmulo do ozônio, em regiões afastadas da fonte emissora.

¹Dissertação de Mestrado em Sensoriamento Remoto, Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Curso de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS, (139 p.) Abril, 2005.

**THE TROPOSPHERIC OZONE FORMATION AND DISPERSION STUDY
APPLYING NUMERICAL MODELS IN AREAS OF ACTIVITY OF COAL-
PROCESSING**

Juliana Braga Dallarosa
Prof.^a Dr.^a Elba Calesso Teixeira
Prof.^a Dr.^a Rita de Cássia. M. Alves

ABSTRACT

The present work had as objective, the study of ozone formation and dispersion, applying a photochemical model CIT, on the Candiota region, where is located the South Brazil largest coal-fired power station. The necessary meteorological fields for the CIT model initialization were obtained through the atmospheric simulations with the Regional Atmospheric Modeling System (RAMS). For the accomplishment of this study it was built an emissions inventory in accordance with the emission factors of AP 42, EPA, considering only composites emitted from the coal burning. As initial and contour conditions of the photochemical model, were used air quality data of SO₂, NO₂ and NO, gotten from automatic air quality station located inside the region. The photochemistries simulations were made in a composed computational grid of 60 points in x and 30 points in y, with 5 km resolution, centered in the UTPM coordinates, Candiota. The two analyzed periods, were from 24 to 26 January of 2003 and from 10 to 12 of August of 2003, summer and winter respectively. The average simulated ozone concentrations in the summer period were of 12,7, 71,6 and 23,5 ppbv, from 24 to 26/01/2003, respectively. During the winter, the average 3 days concentrations were 15,51, 6,61 and 7,42 ppbv of O₃. About the ozone concentrations dispersion, in Candiota region, the same ones were distributed following the influence of the East/Northeast quadrant winds, moving the concentrations to the UTPM southwest. In accordance with the presented results, the elevated concentration levels found, mainly, in the period of summer, were associated to meteorological conditions, such as: high values of temperature and water vapor concentration, which has a photochemistic influence over the simulation, favoring a higher ozone formation. The highest concentration levels were found away from de emitting source, corresponding to the necessary of reaction and mixture time between the precursors and, the ozone production, due to the weak intensity of the simulated winds, what had favored the ozone transport, mix and accumulation, in areas away from the emitting source.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| RESUMO | iv |
| ABSTRACT | v |
| SUMÁRIO | vi |
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS | x |
| LISTA DE SÍMBOLOS | xi |
| LISTA DE ABREVIATURAS | xii |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 INTRODUÇÃO | 4 |
| 2.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA | 5 |
| 2.2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS | 6 |
| 2.2.2 FONTES DE EMISSÃO ATMOSFÉRICA | 6 |
| 2.2.3 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA GERAÇÃO TERMELÉTRICA | 7 |
| 2.2.4 PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS | 8 |
| 2.2.4.1 Compostos de Enxofre | 9 |
| 2.2.4.2 Óxidos de Carbono | 9 |
| 2.2.4.3 Compostos de Nitrogênio | 9 |
| 2.2.4.4 Hidrocarbonetos | 10 |
| 2.2.4.5 Oxidantes Fotoquímicos | 10 |
| 2.2.4.5.1 Formação de Ozônio Troposférico | 11 |
| 2.3 INVENTÁRIOS DE EMISSÃO | 14 |
| 2.3.1 CONSTRUÇÃO DE UM INVENTÁRIO DE EMISSÃO | 16 |
| 2.3.2 FATORES DE EMISSÃO | 18 |
| 2.4 MODELAGEM NUMÉRICA | 19 |
| 3. DESCRIÇÃO DOS MODELOS NUMÉRICOS | 23 |
| 3.1 MODELO RAMS | 23 |
| 3.1.1 SISTEMA DE COORDENADAS | 24 |
| 3.1.2 PARAMETRIZAÇÕES UTILIZADAS PELO MODELO | 25 |
| 3.1.2.1 Parametrização da convecção | 25 |
| 3.1.2.2 Parametrização da microfísica de nuvens | 26 |
| 3.1.2.3 Parametrização de radiação | 26 |
| 3.1.2.4 Parametrização de turbulência | 27 |
| 3.1.2.5 Modelo de solo-vegetação | 28 |
| 3.1.3 INICIALIZAÇÃO DO MODELO | 29 |
| 3.2 MODELO FOTOQUÍMICO CIT | 30 |
| 3.2.1 PARAMETRIZAÇÃO DA TURBULÊNCIA | 33 |
| 3.2.2 SISTEMA DE COORDENADAS | 37 |
| 3.2.3 CONDIÇÕES INICIAIS | 38 |
| 3.2.4 CONDIÇÕES DE FRONTEIRA | 38 |
| 3.2.5 PARAMETRIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE | 39 |
| 3.2.6 MECANISMO QUÍMICO | 39 |
| 3.2.7 FONTES DE EMISSÃO | 40 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.7.1 Tipos de Fontes de Emissão | 41 |
| 3.2.7.2 Tratamento de fontes elevadas | 41 |
| 3.2.8 CAMPOS METEOROLÓGICOS | 42 |
| 3.2.9 CARACTERÍSTICAS TOPOGRÁFICAS | 43 |
| 3.2.10 ACOPLAMENTO | 44 |
| 4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO | 45 |
| 4.1 CLIMATOLOGIA DA REGIÃO | 47 |
| 4.3 TOPOGRAFIA DA REGIÃO | 48 |
| 5. MATERIAIS E MÉTODOS | 50 |
| 5.1 CONFIGURAÇÕES DO MODELO RAMS | 50 |
| 5.1.2 SAÍDAS DO MODELO | 53 |
| 5.2 CONFIGURAÇÕES DO MODELO CIT | 53 |
| 5.3 ACOPLAMENTO | 55 |
| 5.4 DADOS DA FONTE DE EMISSÃO | 56 |
| 5.5 DADOS DE QUALIDADE DO AR | 60 |
| 5.6 DESCRIÇÃO DOS DADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS | 61 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 62 |
| 6.1 DESCRIÇÃO DA CIRCULAÇÃO ATMOSFÉRICA | 62 |
| 6.1.1 Período de verão | 63 |
| 6.1.2 Período de inverno | 69 |
| 6.2 DESCRIÇÃO DA MODELAGEM ATMOSFÉRICA | 75 |
| 6.2.1 Camada de Mistura | 76 |
| 6.2.2 Concentração do vapor d água | 78 |
| 6.3 ANÁLISE DA SIMULAÇÃO FOTOQUÍMICA | 80 |
| 6.3.1 Análise dos resultados da concentração superficial de ozônio | 80 |
| 6.3.2 Análise da variação vertical da concentração de Ozônio | 90 |
| 6.3.4 Análise da dispersão de Ozônio na região modelada | 92 |
| 7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES | 102 |
| 7.1 CONCLUSÕES | 102 |
| 7.2 RECOMENDAÇÕES | 104 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 105 |
| ANEXO A | 115 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3. 1: Dispersão da pluma de poluentes dentro da grade computacional. _____ | 42 |
| Figura 4. 1: Mapa da localização da Região de Candiota. _____ | 46 |
| Figura 4. 2: Espacialização tridimensional por sombreado de relevo da região estudada. _____ | 49 |
| Figura 5. 1: Domínio das grades utilizadas nas simulações com modelo RAMS. _____ | 52 |
| Figura 5. 2: Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar, instalada na região de Candiota, RS. _____ | 61 |
| Figura 6. 1: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento ($m s^{-1}$) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento. _____ | 64 |
| Figura 6. 2: Variação temporal da temperatura do ar, em $^{\circ}C$, para o período de 24 a 26/01/03. _____ | 65 |
| Figura 6. 3: Variação temporal da umidade relativa do ar, em % para o período de 24 a 26/01/03. _____ | 65 |
| Figura 6. 4: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento ($m s^{-1}$) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento. _____ | 67 |
| Figura 6. 5: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento ($m s^{-1}$) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento. _____ | 69 |
| Figura 6. 6: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento ($m s^{-1}$) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento. _____ | 70 |
| Figura 6. 7: Variação temporal da temperatura do ar, em $^{\circ}C$, para o período de 10 a 12/08/2004. _____ | 71 |
| Figura 6. 8: Variação temporal da umidade relativa do ar, em %, para o período de 10 a 12/08/2004. _____ | 71 |
| Figura 6. 9: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento ($m s^{-1}$) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento. _____ | 73 |
| Figura 6. 10: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento ($m s^{-1}$) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento. _____ | 74 |
| Figura 6. 11: Topografia assimilada pelo modelo RAMS, resolução de 5 km – Grade 2. _____ | 76 |
| Figura 6. 12: Variação temporal da altura da camada de mistura, em metros (a) e da energia cinética turbulenta, em $m^2 s^{-2}$ (b), para os dias 24 a 26/01/2003. _____ | 77 |
| Figura 6. 13: Variação temporal da altura da camada de mistura, em metros (a) e da energia cinética turbulenta, em $m^2 s^{-2}$ (b), para os dias 10 a 12/08/2004. _____ | 78 |
| Figura 6. 14: Evolução temporal da umidade absoluta, em ppth, dos dias 24 a 26/01/2003. _____ | 79 |
| Figura 6. 15: Evolução temporal da umidade absoluta, em ppth, dos dias 10 a 12/08/2004. _____ | 79 |
| Figura 6. 16: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 24/01/2003, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota. _____ | 82 |
| Figura 6. 17: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 25/01/2003, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota. _____ | 82 |
| Figura 6. 18: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 26/01/2003, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota. _____ | 83 |
| Figura 6. 19: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 10/08/2004, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota. _____ | 84 |
| Figura 6. 20: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 11/08/2004, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota. _____ | 85 |
| Figura 6. 21: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 12/08/2004, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota. _____ | 85 |
| Figura 6. 22: Comparação entre as concentrações simuladas de ozônio e seus precursores, NO e NO ₂ , em ppbv, para o dia 25/01/2003, estação Candiotá. _____ | 89 |
| Figura 6. 23: Comparação entre as concentrações simuladas de ozônio e seus precursores, NO e NO ₂ , em ppbv, para o dia 10/08/2004, estação Candiotá. _____ | 89 |
| Figura 6. 24: Variação horária do perfil vertical de ozônio em ppbv, obtido das simulações com modelo fotoquímico CIT, no dia 25/01/2003, para a estação Candiotá. _____ | 91 |
| Figura 6. 25: Variação horária do perfil vertical de ozônio em ppbv, obtido das simulações com modelo fotoquímico CIT, no dia 10/08/2004, para a estação Candiotá. _____ | 91 |

| | |
|--|-----|
| <i>Figura 6. 26: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 9 horas.</i> | 93 |
| <i>Figura 6. 27: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 11 horas.</i> | 93 |
| <i>Figura 6. 28: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 13 horas.</i> | 94 |
| <i>Figura 6. 29: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 15 horas.</i> | 94 |
| <i>Figura 6. 30: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 17 horas.</i> | 95 |
| <i>Figura 6. 31: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 19 horas.</i> | 95 |
| <i>Figura 6. 32: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 21 horas.</i> | 96 |
| <i>Figura 6. 33: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 9 horas.</i> | 98 |
| <i>Figura 6. 34: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 11 horas.</i> | 99 |
| <i>Figura 6. 35: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 13 horas.</i> | 99 |
| <i>Figura 6. 36: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 15 horas.</i> | 100 |
| <i>Figura 6. 37: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 17 horas.</i> | 100 |
| <i>Figura 6. 38: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 19 horas.</i> | 101 |
| <i>Figura 6. 39: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 21 horas.</i> | 101 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| <i>Tabela 3. 1: Os 12 diferentes tipos de solo representados no modelo RAMS.</i> | 28 |
| <i>Tabela 3. 2: Tipos de superfície encontradas no modelo RAMS.</i> | 29 |
| <i>Tabela 3. 3: Classificação das classes de estabilidade de Pasquil.</i> | 33 |
| <i>Tabela 3. 4: Valores dos coeficientes a e b de acordo com as classes de estabilidade.</i> | 34 |
| <i>Tabela 5. 1: Parametrizações utilizadas na simulação com o modelo RAMS.</i> | 52 |
| <i>Tabela 5. 2: Grade computacional vertical do modelo CIT para os dois períodos simulados.</i> | 54 |
| <i>Tabela 5. 3: Acoplamento dos níveis dos dois modelos: CIT e RAMS.</i> | 56 |
| <i>Tabela 5. 4: Características da emissão da UTPM, utilizadas como parâmetros de entrada pelo modelo CIT.</i> | 57 |
| <i>Tabela 5. 5: Concentração mássica de SO₂, em toneladas em relação ao carvão consumido na UTPM, para os dias simulados.</i> | 57 |
| <i>Tabela 5. 6: Espécies químicas utilizadas para representar as emissões orgânicas utilizadas no modelo fotoquímico CIT e seus respectivos fatores de emissão.</i> | 59 |
| <i>Tabela 5. 7: Coordenadas das estações de Qualidade do Ar da CGTEE localizadas em Candiota - RS.</i> | 60 |
| <i>Tabela 5. 8: Condições de iniciais e de contorno das espécies químicas utilizadas pelo modelo fotoquímico, em ppm.</i> | 61 |
| <i>Tabela A. 1: Lista do tipo das espécies e grupos utilizados no mecanismo SAPRC-99 no modelo CIT e as espécies com as quais reagem.</i> | 116 |
| <i>Tabela A. 2: Lista das espécies e dos grupos usados no mecanismo básico e as características pelas quais as espécies são classificadas.</i> | 118 |
| <i>Tabela A. 3: Reações das principais espécies orgânicas e das inorgânicas e suas respectivas constantes de velocidade a temperatura de 298 K.</i> | 121 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------------|--|
| x | coordenada cartesiana horizontal zonal |
| x^* | coordenada cartesiana horizontal zonal transformada |
| y | coordenada cartesiana horizontal meridional |
| y^* | coordenada cartesiana horizontal meridional transformada |
| z | coordenada cartesiana vertical |
| z^* | coordenada cartesiana vertical transformada |
| z_g | altura da superfície local, em função de x e y |
| z_0 | parâmetro de rugosidade |
| θ_i | temperatura potencial da água líquida e do gelo |
| θ_* | escala de temperatura |
| θ_v | temperatura potencial virtual |
| L_{iv} | calor latente de vaporização |
| L_{is} | calor latente de sublimação |
| c_p | calor específico a pressão constante |
| C_i | concentração das espécies $i = 1, 2, \dots, n_s$ |
| u | campo de fluxo advectivo |
| R_i | taxa de reação química; |
| Q_i | taxa de emissão das espécies |
| u' | componente flutuante do vento |
| \underline{u} | componente média do vento |
| K | tensor da difusividade de segunda ordem |
| L | comprimento de Monin-Obukhov |
| u^* | velocidade de fricção |
| w^* | escala de velocidade convectiva |
| Z_i | altura da camada de mistura, |
| K | constante de Von Karman |
| $u(Z_r)$ | velocidade a uma altura de referência Z_r |
| Φ_m | gradiente adimensional de cisalhamento |
| f | parâmetro de Coriolis latITUDE do local |
| ω | velocidade angular terrestre. |
| v_g^i | velocidade de deposição sobre a superfície |
| E_i | fluxo de emissão da espécie i . |
| h_s | altura da chaminé, |
| h_p | ascensão da pluma |
| UR | umidade relativa, em %, |
| $P_s(T_A)$ | pressão de vapor de saturação na temperatura T_A |
| P_A | pressão de atmosférica ao nível do mar |
| C_n | fração do céu coberto por nuvens |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-----------------------|---|
| ABNT: | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| CALGRID: | <i>Califórnia Photochemical Grid Model</i> |
| CALMET: | <i>Califórnia Micrometeorological Model</i> |
| CGTEE: | Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica |
| CPTEC: | Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos |
| EPA: | <i>Environment Protection Agency</i> |
| EUA: | Estados Unidos da América |
| FDDA: | <i>Four Dimensional Data Assimilation</i> |
| FURG: | Fundação Universidade Federal do Rio Grande |
| GEPR: | Grupo de Estudos em Previsão Regional Atmosférica |
| GOES: | Geostationary Operational Environmental Satellite |
| GRADS: | <i>Grid Analysis and Display System</i> |
| IAG: | Instituto Astronômico e Geofísico |
| INPE: | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |
| lb/ton: | libras por toneladas |
| MC2: | <i>Meso-scale Compressible Community Model</i> |
| MM5: | <i>State Meso-scale Model Version 5</i> |
| NBR: | Norma Brasileira |
| O₃: | ozônio |
| ppbv: | partes por bilhão volume |
| ppm: | partes por milhão |
| ppth: | partes por mil |
| RAMS: | <i>Regional Atmospheric Modeling System</i> |
| SAIMM: | <i>South African Institute of Mining & Metallurgy</i> |
| SIG: | Sistemas de Informações Geográficas |
| t: | toneladas |
| UAM-V: | <i>Urban Airshed Model</i> |
| UNFCCC: | <i>United Nations Framework Convention Climate Change</i> |
| USP: | Universidade de São Paulo |
| UTC: | <i>Universal Time Coordinate</i> |
| UTPM: | Usina Termelétrica Presidente Médici |

1. INTRODUÇÃO

Depois da revolução industrial, no final do século XVIII, e especialmente durante o século XX, os impactos das atividades humanas ao meio ambiente tornaram-se mais significativos. O aumento da população e do consumo pessoal, principalmente nos países desenvolvidos, originou problemas ambientais cuja solução é o grande desafio deste início de século para pesquisadores, ambientalistas, governos, organizações não governamentais e comunidades em todo mundo.

A maior parte dos problemas está relacionada com a exploração e utilização de energia, em diversos processos produtivos. Poluição atmosférica, chuva ácida, destruição da camada de ozônio, efeito estufa, destruição da fauna e flora são, atualmente, alguns dos exemplos dos efeitos causados devido aos processos produtivos.

De acordo com o tipo de fonte utilizada na geração de energia dependerá a gravidade dos impactos ambientais. O emprego de fontes não renováveis, principalmente, o carvão mineral está associado a maiores impactos ambientais. O carvão é considerado um dos maiores poluidores dentre os combustíveis não renováveis devido as grandes emissões de poluentes atmosféricos como óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, dióxido de carbono, além de contribuírem para a formação de oxidantes fotoquímicos, como ozônio.

Poluentes secundários, como o ozônio, são formados na troposfera através de reações fotoquímicas entre poluentes primários, que são emitidos diretamente na atmosfera, principalmente, os óxidos de nitrogênio, NO_x e compostos orgânicos, expressos sob forma

de hidrocarbonetos totais. Elevados níveis de concentração de ozônio (120 – 230 ppb), freqüentemente, são obtidos em áreas urbanas, onde a química de formação é bastante conhecida, porém não raro, se tem obtido concentrações de até 40 ppb de O_3 , em regiões tidas como rurais ou sem a influência de fontes emissoras. Além disso, verifica-se um perfil com altas concentrações relacionadas com os períodos de verão. Portanto, associa-se a produção e dispersão do ozônio na atmosfera estritamente com as condições meteorológicas, tais como a estabilidade do ar, determinada pela variação vertical da temperatura, intensidade da radiação solar, os efeitos combinados da advecção, difusão turbulenta, direção e intensidade do vento.

Tendo em vista a complexidade da dinâmica atmosférica sistemas de modelos numéricos, que simulam as condições da atmosfera e o transporte de poluentes, passaram a ser utilizados como ferramentas de controle ambiental em países desenvolvidos. Muitos estudos nesta área têm sido realizados no Brasil, porém ainda muitos avanços precisam ser encaminhados para que a modelagem matemática, com fins estratégicos, possa ser utilizada no controle das emissões, como a construção de inventários de emissão mais detalhados.

No Rio Grande do Sul, na região de Candiota, encontra-se instalado o maior complexo termelétrico a carvão, o qual é administrado pela Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (CGTEE). Atualmente encontra-se em funcionamento a Usina Termelétrica Presidente Médici – Candiota II que opera com 446 MW de potência, tendo a previsão de aumento da capacidade para 796 MW. Além disso, a previsão da construção de mais uma usina na região a qual se estima operará com capacidade de 500 MW de potência, transformam a região em um cenário propício para o estudo da poluição atmosférica. Vários estudos realizados na região evidenciaram que as emissões da usina podem efetivamente causar danos à atmosfera.

Com o intuito de ampliar os estudos sobre os impactos da poluição atmosférica na região de Candiota estrutura-se o presente trabalho que integrou os Projetos de Pesquisa CNPq (2001) e ANEEL (2001). Os objetivos deste trabalho são o estudo da formação de ozônio a partir de seus principais precursores (CO , NO_x e hidrocarbonetos) emitidos pela queima de carvão mineral e o estudo da dispersão e transporte do ozônio, aplicando modelos numéricos. Além disso, outro objetivo deste estudo é avaliar a influência das

condições meteorológicas na formação e no transporte de ozônio, bem como, da variação das concentrações em dois períodos distintos.

De acordo com os objetivos do presente trabalho o mesmo encontra-se estruturado em 7 capítulos. O primeiro capítulo apresenta aspectos gerais do tema estudado e os objetivos, bem como a estrutura do trabalho. A fundamentação teórica necessária para a elaboração e sustentação do estudo encontra-se no segundo capítulo, intitulado de revisão bibliográfica o qual foi subdividido em três sub-capítulos. Tendo em vista a aplicação de modelos numéricos para a execução deste trabalho no terceiro capítulo é apresentada uma descrição do modelo atmosférico RAMS e do modelo fotoquímico CIT. A caracterização da área de estudo está presente no quarto capítulo da dissertação. No quinto capítulo estão descritos os procedimentos e a metodologia do trabalho. As análises dos resultados e discussões obtidas das simulações com o modelo CIT, para a formação de ozônio, são mostrados no sexto capítulo. O sétimo capítulo compreende as conclusões do trabalho além das recomendações para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

O levantamento de informações existentes sobre os conceitos relacionados com o tema desta dissertação, foi subdividido em três seções. Inicialmente, uma descrição de tópicos sobre a poluição atmosférica com ênfase em processos industriais de combustão, origens, efeitos e classificações. Na mesma parte foram apresentados, de forma sucinta, os principais poluentes atmosféricos com destaque para a formação de oxidantes fotoquímicos, em especial o ozônio.

A segunda seção apresenta uma breve descrição sobre os inventários de emissões, suas funções, aspectos metodológicos e outros requisitos para um sistema eficiente deste tipo de informações.

A terceira seção deste capítulo caberá a apresentação da modelagem numérica, com ênfase na aplicação de modelos numéricos no estudo da formação e dispersão de poluentes atmosféricos.

2.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

O conceito de poluição atmosférica engloba uma gama de atividades, fenômenos e substâncias que contribuem para o desequilíbrio e a deterioração da qualidade natural da atmosfera.

A Lei n.º 6.938/81, art. 3º, III define poluição como “a degradação da qualidade ambiental resultante de atividade que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente.”

Segundo ASSUNÇÃO (1998) a poluição atmosférica é abordada como um fenômeno decorrente principalmente devido à ação humana em vários aspectos, citando-se o rápido crescimento populacional, industrial e econômico, a concentração populacional e industrial, bem como dos hábitos da população e as medidas adotadas para o controle da poluição.

A atmosfera apresenta naturalmente uma determinada concentração típica de elementos/compostos químicos em sua composição, que em termos gerais, não afeta as condições normais de existência dos seres vivos e dos materiais, sendo alguns deles necessários à manutenção da biosfera. A poluição ambiental aérea consiste numa acentuação ou incremento dos níveis destes elementos capazes de atingir concentrações nocivas ao ambiente.

A sólida compreensão das origens das emissões dos poluentes é requisito importante para a definição de estratégias eficientes de melhoria da qualidade do ar. O conhecimento neste campo e as habilidades para quantificar os impactos das diversas fontes de poluição melhoraram significativamente durante os anos recentes. Tal fato tem ajudado poderes decisórios em muitas partes do mundo a reverter às tendências de crescimento nas emissões, pelo menos para alguns dos poluentes tradicionalmente mais relevantes (AMANN, 2001).

2.2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Como foi citado anteriormente a poluição atmosférica é causa do desequilíbrio e da degradação das condições atmosféricas. Além disso, de acordo com a ABNT, pela NBR 8969 (1985), poluição atmosférica significa “a presença de um ou mais poluentes atmosféricos”. Considera-se poluente qualquer substância presente no ar que pela sua concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (SEINFELD, 1975).

Na literatura podemos encontrar diversas formas para classificar os diferentes poluentes atmosféricos. Entretanto, ASSUNÇÃO (1998) apresenta uma classificação dos principais poluentes atmosféricos levando em consideração a origem, estado físico e classe química. Segundo esta classificação os poluentes podem ser considerados de acordo com seu estado físico e, inicialmente, podem ser classificados em dois grandes grupos: material particulado, gases e vapores. Observando a origem dos poluentes, estes podem ser classificados como: primários ou secundários.

Poluentes primários são considerados aqueles emitidos diretamente na atmosfera. Constituem esta classe: dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos (HC).

Poluentes secundários são aqueles formados através da reação química entre poluentes primários ou destes com constituintes naturais da atmosfera. Como exemplos pertencentes dessa classe podemos citar: ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), aldeídos (RCHO), peroxiacetilnitrato (PAN).

2.2.2 FONTES DE EMISSÃO ATMOSFÉRICA

A discussão em torno da origem da poluição atmosférica deve levar em consideração os processos de formação dos poluentes.

As emissões de poluentes atmosféricos resultam de processos naturais ou de processos antropogênicos. Neste contexto entendem-se como fontes de poluição qualquer processo natural ou antropogênico que possa liberar ou emitir matéria ou energia para a atmosfera, tornando-a contaminada ou poluída.

São consideradas como fontes naturais àquelas emissões que ocorrem na natureza sem a interferência humana, como por exemplo, a emissão de gases provocada por erupções vulcânicas, à decomposição de vegetais e animais, a ressuspensão de poeira do solo pela ação do vento, os aerossóis marinhos, a formação de ozônio devido a descargas elétricas na atmosfera, os incêndios naturais em florestas e os polens de plantas.

Fontes antropogênicas são aquelas que emitem poluentes a partir de processos industriais, como por exemplo: combustão industrial; a queima de combustível através de veículos a álcool, gasolina e diesel ou qualquer outro tipo de combustível; a geração de energia. (GODISH, 1991; ASSUNÇÃO, 1998; LORA, 2000).

A indústria consome 35% a 45% de toda a energia utilizada nos países desenvolvidos e uma porção maior na maioria dos países em desenvolvimento. Os setores industriais mais intensivos energeticamente (com maior consumo de energia por unidade de produto) são o de papel, químico, metais primários (particularmente o alumínio) e a própria indústria do petróleo. A indústria como um todo é responsável por aproximadamente 20% da poluição total do ar no mundo (GOLDEMBERG, 1998).

2.2.3 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA GERAÇÃO TERMELÉTRICA

As centrais termelétricas geram energia elétrica a partir da energia química de certos elementos denominados combustíveis, os quais em determinadas condições de temperatura e pressão reagem com o oxigênio, liberando energia calorífica. Estas centrais são denominadas de centrais termelétricas convencionais.

Os combustíveis utilizados pelas centrais termelétricas convencionais são: derivados de petróleo, como por exemplo, óleos combustíveis, gasolina, óleo diesel e resíduo asfáltico (RASf); carvão; gás de alto forno; gás natural; gases de biodigestores; biomassa (madeira, bagaço de cana, etc.); derivados de xisto.

Dos combustíveis apresentados acima, o carvão se destaca como o principal combustível utilizado nas centrais termelétricas no Brasil, totalizando cerca de 33% da produção energética, seguido pelo óleo combustível com 26 % (BEN, 2000). Porém, com a crescente demanda de gás natural na matriz energética brasileira estes percentuais podem ter sido alterados.

Diante disso, estando instalado na região de Candiota o maior complexo termelétrico a carvão do Rio Grande do Sul, onde se encontra a maior reserva carbonífera brasileira (Jazida Grande Candiota), diversos trabalhos têm sido realizados na região com o intuito de estudar o possível impacto da utilização do carvão (FEPAM/GTZ, 1997; MIGLIAVACCA, 2001; BRAGA, 2002).

Os mecanismos de formação de poluentes atmosféricos estão intrinsecamente interligados com o tipo de carvão, bem como dos processos de combustão empregados, porém de um modo geral, os principais poluentes gerados são gases (SO_x , NO_x e CO_2) e material particulado.

2.2.4 PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Os poluentes atmosféricos podem ser considerados genericamente como pertencentes a três grupos de substâncias: sólidos, líquidos ou gasosos. Contudo, devido a grande interação que ocorre entre estas fases, podemos restringi-los a dois grupos: particulados e gases.

Segundo GODISH (1991), gases e particulados são a principal forma de ocorrência de poluentes na atmosfera. Quando se pretende determinar a concentração de um poluente na atmosfera, em geral, mede-se o grau de exposição dos receptores (seres humanos, ecossistemas e construções, dentre outros) a tais substâncias, considerando-se processos físicos (como a diluição) e químicos (reações). Como regra geral, o grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, em razão da sua maior frequência de ocorrência e dos efeitos adversos que causam no meio, são a poeira em suspensão, dióxidos de nitrogênio e de enxofre, monóxido de carbono e ozônio. Uma descrição dos impactos destes poluentes, todos gerados por processos energéticos, encontra-se no relatório *World Energy Assessment* (UNDP; UNDESA; WEC, 2000).

A seguir, uma breve descrição dos principais compostos pertencentes ao grupo dos poluentes gasosos.

2.2.4.1 Compostos de Enxofre

Originados a partir de fontes naturais ou antropogênicas, uma variedade de compostos de enxofre são emitidos na atmosfera principalmente sob a forma de óxidos de enxofre (SO_x) e gás sulfídrico (H_2S).

Dióxido de enxofre (SO_2) é reconhecido como o principal poluente atmosférico primário da família dos óxidos de enxofre. Uma das principais características do SO_2 é que uma vez lançado na atmosfera, devido ao seu caráter reativo, sofre reações químicas levando a formação de outros óxidos. Um exemplo é o trióxido de enxofre (SO_3) que é um poluente secundário formado através da reação entre SO_2 com o oxigênio do ar. Este, reagindo com vapor de água, gera ácido sulfúrico (H_2SO_4).

2.2.4.2 Óxidos de Carbono

Os principais óxidos de carbono encontrados na atmosfera são: monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2).

O monóxido de carbono (CO) é um gás poluente sem cheiro, sem gosto e sem cor. É formado na queima incompleta de combustíveis que contêm átomos de carbono. O CO é emitido anualmente para a atmosfera pelas fontes antropogênicas (motores de veículos, queima de combustíveis fósseis para gerar eletricidade e calor, processos industriais, disposição de resíduos sólidos), sendo que 60% do total são emitidos através da queima de combustíveis fósseis (DAVIS, 1992). Já o dióxido de carbono, comumente chamado de gás carbônico encontra-se naturalmente na atmosfera e possui baixa toxicidade. Contudo, o CO_2 é considerado com um dos principais compostos que contribuem para o efeito estufa.

2.2.4.3 Compostos de Nitrogênio

As principais formas gasosas encontradas dos compostos de nitrogênio na atmosfera incluem principalmente: óxidos de nitrogênio (NO_x), a amônia (NH_3) e nitrogênio (N_2).

O termo NO_x representa a combinação de monóxido e dióxido de nitrogênio - NO e NO_2 . Gases de exaustão resultantes da queima de combustíveis fósseis constituem-se,

principalmente, de NO, que representa de 90 a 95% do total de NO_x, dadas as limitações cinéticas na oxidação de NO₂.

O dióxido de nitrogênio (NO₂) é um gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos (que contribuem por reações químicas para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos.

2.2.4.4 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos (HC) representam diversos compostos orgânicos que são formados unicamente por átomos de hidrogênio e carbono. De acordo com o tipo de ligação que existe entre os átomos de carbono, os hidrocarbonetos podem configurar cadeias simples ou ramificadas, cíclicas ou associadas a compostos cíclicos. Além disso, podem ser saturados (ligações simples) ou insaturados (ligações duplas).

Na atmosfera, os hidrocarbonetos podem reagir com outras substâncias como oxigênio, nitrogênio, cloro e enxofre, formando diversos compostos derivados. Entre os derivados de hidrocarbonetos destacam-se, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), aldeídos, ácidos, álcoois, éteres, cetonas e ésteres.

2.2.4.5 Oxidantes Fotoquímicos

Oxidantes fotoquímicos são formados na atmosfera como resultado de reações químicas envolvendo compostos orgânicos, óxidos de nitrogênio, oxigênio e radiação solar. Sendo assim, os oxidantes fotoquímicos são considerados quase exclusivamente, como poluentes secundários. Os principais poluentes primários envolvidos na formação dos oxidantes são os compostos orgânicos voláteis (COVs), ou hidrocarbonetos reativos (RHC), ou ainda hidrocarbonetos não-metânicos (NMHC) e óxidos de nitrogênio (NO_x).

O termo oxidante se refere àquelas substâncias químicas que oxidam outros compostos e, o termo fotoquímico, é devido à radiação solar ser fator determinante nas reações de formação. Constituem esta classe de poluentes: ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂), peroxiacetilnitrato (PAN) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

Dentre os oxidantes fotoquímicos o composto considerado mais importante é o ozônio. O ozônio é um gás azulado, reativo e cerca de 1,6 vezes mais pesado que o

oxigênio. O caráter oxidante deste gás pode ocasionar diversos danos à fauna e a flora. Além disso, o ozônio contribui para o efeito estufa uma vez que o composto apresenta uma banda de absorção em 9,6 μm , na qual absorve radiação terrestre (COLBECK e MACKENZIE, 1994).

2.2.4.5.1 Formação de Ozônio Troposférico

Apesar da complexidade da química atmosférica o mecanismo de formação de ozônio troposférico é bem conhecido tratando-se de atmosferas onde predominam compostos nitrogenados. Porém, a presença de radicais hidroxila (OH) e hidrocarbonetos causam o desequilíbrio atmosférico, resultando no aumento da formação de ozônio (WHO, 1987).

Segundo FINLAYSON-PITTS e PITTS (1997), a reação mais importante na produção do ozônio na atmosfera é entre o oxigênio atômico e o molecular:



Onde M é um terceiro elemento, tal como o N_2 ou O_2 , que remove a energia da reação e estabiliza o O_3 . A altas altitudes (acima de 20 km), os átomos de oxigênio são produzidos pela fotodissociação do oxigênio molecular por absorção da radiação do ultravioleta profundo. A altitudes mais baixas, onde há apenas radiação com comprimentos de onda maiores que 280 nm, a única fonte de oxigênio atômico é a fotodissociação do dióxido de nitrogênio:

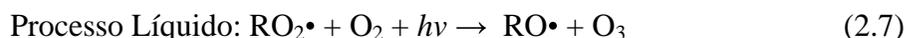
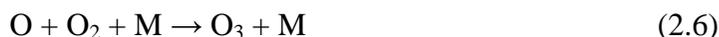


Onde o fóton $h\nu$ tem comprimento de onda entre 280 e 430 nm. Um processo de remoção do ozônio é a sua reação com o óxido nítrico:



As três reações acima ocorrem rapidamente, estabelecendo uma concentração estável do ozônio. Entretanto, apenas estas reações não justificam o nível de ozônio encontrado em atmosferas urbanas poluídas. Nesta última reação, uma molécula de ozônio é necessária para a geração de NO_2 , consumindo uma molécula de NO.

Uma reação que converta o NO para o NO₂ sem consumir a molécula de ozônio pode fazer com que o ozônio se acumule. Tal reação acontece na presença de hidrocarbonetos. Em particular, radicais peróxi (RO₂•, onde R é um grupo alquil) produzidos na oxidação de moléculas de hidrocarbonetos reagem com o NO para formar o NO₂, permitindo uma maior produção do ozônio.



A taxa de geração de ozônio está intimamente ligada à taxa de produção do RO₂•. A geração dos radicais orgânicos peróxi (RO₂•) ocorre pelo ataque de um radical hidroxila (OH) nos hidrocarbonetos. A estrutura química dos hidrocarbonetos determina o número e a forma dos radicais peróxi e assim, o número de conversões do NO para o NO₂ as quais ocorrem enquanto o hidrocarboneto é oxidado.

Na atmosfera, há três fontes principais dos radicais hidroxila formados pela radiação solar:

- 1) Dissociação fotoquímica do ozônio;
- 2) Dissociação fotoquímica dos compostos carbonílicos, e
- 3) Dissociação fotoquímica do ácido nitroso.

A dissociação fotoquímica do ozônio leva à formação de átomos de oxigênio, O(¹D), que reagem com o vapor d'água para formar radicais hidroxila:



onde o fóton tem comprimento de onda entre 280 e 310 nm.

A dissociação fotoquímica de aldeídos (RCHO) leva à formação de radicais que após uma série de rápidas reações formam o OH:



onde o fóton tem um comprimento de onda entre 280 e 360 nm. O tempo de vida do formaldeído é de 3,5 horas e do acetaldeído, de 12 horas; ao passo que os tempos de vida do NO e do NO₂ é da ordem de 60 e 100 segundos respectivamente.

Uma outra fonte importante dos radicais OH é o ácido nitroso (HONO). O ácido nitroso chega a concentrações de 1 a 10 ppb numa atmosfera urbana poluída, com seus níveis máximos ocorrendo pouco antes do sol nascer. Na presença da luz solar, o HONO tem um tempo de vida de fotólise de aproximadamente 15 minutos e sua fotólise:



fornece uma fonte de OH logo de manhã cedo.

O processo de remoção do OH se dá através da reação com o NO₂ para formar o ácido nítrico na sua forma gasosa:



Desta forma, a formação do ozônio e outras espécies secundárias não é instantânea. A maior concentração de ozônio em regiões distantes das fontes emissoras é resultado da interação entre o transporte, a mistura turbulenta e as reações químicas que acontecem simultaneamente.

Segundo SEINFELD (1989), uma parcela de ar pode ser considerada seguindo a trajetória determinada pelo vento horizontal. Esta parcela de ar relativamente limpa será contaminada com as emissões de hidrocarbonetos e NO_x ao passar pela região onde se encontram as fontes de poluentes. Após aproximadamente 1 hora, o ataque dos radicais hidroxila sobre os hidrocarbonetos se inicia. Com a saída da parcela de ar do centro da região estudada, a densidade da emissão diminui. Concentrações dos precursores: hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio atingem seus máximos e começam a declinar com a distância, devido aos efeitos das reações químicas e da mistura. A concentração de ozônio dentro da parcela de ar continua aumentando devido a fotooxidação dos hidrocarbonetos. O crescimento do nível de ozônio é sustentado por um período de 1 a 5 horas enquanto as olefinas e os aromáticos reativos são consumidos. Após 5 a 10 horas de trajetória da parcela de ar, hidrocarbonetos de reatividade média contribuem para a formação de ozônio. Neste ponto o nível de ozônio começa a diminuir, refletindo os efeitos da diluição, da conversão do NO₂ para ácido nítrico (HNO₃) e da remoção pela superfície. Ao por do sol a produção

fotoquímica do ozônio cessa e, à noite, quando não ocorre a regeneração do ozônio pela fotólise do NO_2 , o efeito das reações do ozônio com NO e NO_2 é conduzir à conversão dos óxidos de nitrogênio em ácido nítrico. Durante a noite, o resfriamento radiativo da superfície geralmente leva à formação de uma camada de inversão que pode atingir centenas de metros, inibindo assim, as emissões superficiais de atingirem o ozônio preso acima. Ao nascer do sol, a inversão é rapidamente destruída, fazendo com que o ozônio e outros poluentes formados no dia anterior desçam para a superfície servindo de alimento para o segundo dia de reações.

2.3 INVENTÁRIOS DE EMISSÃO

Diante dos aspectos levantados nos capítulos anteriores, podemos observar que o gerenciamento da poluição atmosférica implica no amplo conhecimento, abrangendo a caracterização da região estudada, as principais fontes emissoras, tipos de combustíveis, processos de formação de poluentes, processos de dispersão, etc. Sendo portanto, insuficiente apenas a limitação das emissões por parte das principais fontes poluentes.

Neste contexto inventários de emissão por fontes são extremamente importantes para que se possa fazer um levantamento mais eficaz e que possa servir como instrumento para a análise ambiental. Para ser considerado um bom inventário é necessário que delimitar sua abrangência, nível de desagregação (espacial, temporal ou tipológica) e da qualidade e procedência dos fatores de emissão, que podem ser pontuais (um processo industrial), lineares (à distância percorrida por um veículo) ou da área (como é o caso das queimadas).

Apesar de políticas bem sucedidas, ainda há a necessidade de maiores reduções de emissão de poluentes, exigindo um planejamento complexo que requer sistemas de decisão embasados cientificamente. Análises de cenários de emissão, propostas de medidas a serem adotadas e avaliações de custos de redução requerem informações detalhadas sobre a estrutura das fontes poluidoras e maior resolução espacial e temporal, delas servindo como variáveis de entrada para modelos de transporte atmosférico e processos de transformação fotoquímica (LAING, WICKERT e FRIEDRICH, 1998).

Além de ajudar no planejamento do uso do solo e em políticas ambientais, um bom inventário de emissões também pode facilitar a estimativa de custos da introdução de controle de poluição e identificar quem deve pagar por tais custos. Pode igualmente auxiliar na localização de pontos representativos para redes de monitoramento da qualidade do ar, reduzindo custos com equipamentos e tornando mais significativa a informação a ser obtida. De forma ideal, deve-se utilizar um inventário de emissões em conjunção com um modelo de dispersão atmosférica, de forma a se preverem concentrações superficiais de poluentes em curto prazo, durante condições meteorológicas adversas. Quando essas técnicas encontram-se completamente desenvolvidas, podem ser usadas para alertar autoridades sobre possíveis incidentes de poluição do ar e determinar estratégias para evitá-los.

Adicionalmente, o monitoramento da qualidade do ar pode ser utilizado para validar inventários de emissão, indicando onde fatores de emissão podem ser excessivamente altos ou baixos, em relação aos valores propostos pelos modelos (HUTCHINGSON, 1995).

Fatores de emissão específicos por combustível e tecnologia para CO₂, NO_x, MP e SO₂ também foram utilizados por SCHAEFFER *et al.* (2001) em um modelo de mínimos custos para as termelétricas brasileiras, que considerou 3 cenários: (a) limitações por controle ambiental; (b) estratégias de eliminação de carbono (uso de energia renovável) e; (c) tecnologias avançadas (novos equipamentos). O estudo concluiu que normas ambientais mais rigorosas e a adoção de políticas de energia renovável podem reduzir as emissões de CO₂ e de enxofre em 82% e 75% respectivamente.

WILLIAMS *et al.* (1995) compararam técnicas de campo e inventários em uma avaliação das emissões de CO₂, NO_x e COVs na região de Perth, costa oeste da Austrália. A proposta para aumentar a capacidade de geração de energia e verificar sua influência nas ocorrências de níveis de ozônio acima de 120 ppb motivou tal estudo, que inventariou as emissões e as correlacionou com os fluxos dos poluentes na atmosfera medidos através de aviões.

Na região metropolitana da Cidade do México, GÁLVEZ *et al.* (1995) desenvolveram um estudo de inventário, através do qual apresentou que os principais problemas da região eram as concentrações elevadas de ozônio. Diante dos resultados do estudo foi proposta a implantação de sistemas automáticos para medição de NO_x em fontes

pontuais da região. A estimativa de emissões anuais para a região, somente das fontes fixas, foi de 53,8 kt NO_x, 50,2 kt SO_x e 8,9 kt MP.

Em PIRES (2002) foi apresentado um estudo dos principais poluentes atmosféricos originados a partir de centrais termelétricas no estado do Rio Grande do Sul, bem como do levantamento dos principais inventários de emissão desenvolvidos em diferentes estudos. Segundo o autor, a emissão total de SO_x é estimada entre 50 a 60 mil ton/ano, sendo as centrais termelétricas a principal fonte emissora, totalizando cerca de 63% das emissões. Quanto ao NO_x, as emissões estimadas pela queima de carvão no RS são responsáveis por 68% das 6.500 ton/ano emitidas na atmosfera, no ano de 1996. Entretanto, esses dados devem ser analisados com cautela, pois os mesmos referem-se a dados secundários, estimados através de fatores de emissão.

Segundo o inventário do estudo realizado pela FEPAM/GTZ (1997) o qual objetivou o levantamento das emissões originadas através da queima de combustíveis em fontes fixas, no RS, as centrais termelétricas são responsáveis pelas maiores concentrações de material particulado e SO₂, colaborando com um percentual de 42% e 36% do total emitido no estado respectivamente.

2.3.1 CONSTRUÇÃO DE UM INVENTÁRIO DE EMISSÃO

A partir das citações apresentadas podemos concluir que um inventário de emissão é uma lista de poluentes, a qual apresenta quantidades emitidas através de todas as fontes, em um dado período de tempo e determinada área, delimitada por fronteiras conhecidas. Esta tabela contendo principais poluentes e suas respectivas concentrações podem ser utilizadas em diversas áreas e trabalhos, como por exemplo, servir de base para estudos de dispersão através de modelagem numérica.

Tomadas de decisão sobre o controle da poluição, podem muitas vezes, surgir da experiência com inventários de emissão bem estruturados. Apesar de diversas atividades com inventários terem sido desenvolvidas em todo o mundo, prosseguem os esforços para que se incluam cada vez mais fontes de poluentes, através do refinamento das metodologias dos inventários (AMANN, 2001).

Durante os últimos anos, progressivamente foram intensificados projetos para que se compreendessem e quantificassem as fontes de emissão em escalas local, regional e

global. Diversas instituições definiram manuais para desenvolvimento de inventários de emissão. A *UNFCCC (United Nations Framework Convention Climate Change)*, por exemplo, que fornece a todas as partes manuais detalhados para a coleta, cálculo e informação dos dados nacionais de emissão de gases de efeito estufa, para que estas possam atender às obrigações internacionais de provisão de informação (UNFCCC, 1997).

Seguindo o exemplo da AP-42, da *EPA*, amostragens industriais devem ser precedidas de estimativas de balanços de massa e energia, bem como da utilização de fatores de emissão e da definição de fontes prioritárias, como geradores de vapor, incineradores, etc (BRENCHLEY, TURLEY e YARMAC, 1973).

Segundo STERN (1984), o melhor sistema para que fossem construídos inventários mais precisos, seria a combinação de dois métodos: (1) monitorar continuamente a fonte emissora de interesse; (2) monitorar continuamente os poluentes atmosféricos em diversos pontos espalhados na região estudada e aplicar modelos numéricos para que fossem calculadas as concentrações emitidas. A combinação destes métodos acarretaria uma completa verificação espacial e temporal das emissões.

De acordo com a disponibilidade de dados e recursos a construção de inventários pode se dar de duas formas: simplificada ou híbrida. Como exemplo de métodos de cálculos de emissão híbrida, podemos citar o caso apresentado por AMOS e REHM (1995) que relatam a metodologia aplicada pelo Departamento de Defesa norte-americano. Os cálculos de emissão são desenvolvidos através da combinação de dados de medição das fontes com técnicas de fatores de emissão, balanços de massa, cálculos de engenharia e modelos matemáticos. Outro caso semelhante foi desenvolvido no Canadá onde sistemas integrados de cálculos de emissão foram utilizados para estudar a formação de ozônio. O sistema de modelagem foi implementado considerando-se COVs e NO_x, com o intuito de reduzir as concentrações de O₃ para 82 ppb no Canadá, até o ano de 2005 (McLAREN *et al.* 1995).

Como controle de qualidade dos diversos inventários desenvolvidos a análise da especificidade do espaço-tempo com que os dados são computados torna-se um critério importante. Como exemplo, podemos citar KUSH (1995) que através da construção de um inventário de emissões horárias de NO_x, a partir de termelétricas no estado do Texas, nos EUA, concluiu ser determinante nos estudos de identificação e modelagem ambiental a

utilização de dados horários, devido as possíveis variações de produção. Além disso, o caráter espacial, ou seja, da abrangência de tais inventários tem sido considerado como pré-requisito de um bom inventário. Para tanto, sistemas de informações geográficas (SIG) têm sido implementados com o intuito de mapear as regiões monitoradas por inventários, como pode ser visto em ELBIR (2004), que desenvolveu um estudo na Turquia, aplicando SIG e modelagem numérica como ferramenta de auxílio a suporte e decisão para o monitoramento da qualidade do ar.

2.3.2 FATORES DE EMISSÃO

A definição de fatores de emissão para cada fonte é imprescindível para a construção de um inventário de poluentes. Fatores de emissão derivaram dos testes de fontes tornando-se uma forma simples, barata e rápida de avaliar e agrupar as emissões por fontes em compilações, que passaram a ter um uso contínuo e disseminado.

A estimativa das emissões pode ser desenvolvida através de metodologias diferentes, as quais dependem da disponibilidade dos dados a partir das fontes emissoras e dos recursos pretendidos para o levantamento. MYERS (1995) apresenta quatro metodologias para estimar uma fonte:

- a) Testes de emissão;
- b) Fatores de emissão baseados na AP-42 (EPA, 1995);
- c) Balanços de massa;
- d) Julgamento científico.

Dentre as metodologias citadas todas apresentam incertezas, entretanto, os testes de emissão na fonte tendem a ser os mais precisos.

Contudo, os fatores da AP-42, da *EPA* são amplamente aplicados em diversos estudos devido a oferecerem uma alternativa para aqueles casos onde ainda não se utilizam tecnologias de medição contínua de poluentes, como é o caso da Usina Termelétrica Presidente Médici, a qual será alvo deste estudo.

A compilação desenvolvida pela *EPA*, o AP-42 enumera fatores de emissão referentes aos diferentes processos industriais, além da especificação de fatores de acordo com a utilização ou não de dispositivos de controle de emissão. A aplicação destes dados torna necessário o conhecimento das características físicas do processo que está sendo

comparado. Embora sejam os dados mais utilizados e difundidos mundialmente, os fatores de emissão da AP-42 devem ser utilizados com cautela, pois podem apresentar diferenças significativas com relação aos processos e insumos de país para país.

2.4 MODELAGEM NUMÉRICA

O interesse em investigar a poluição fotoquímica teve início nos anos 50, quando foi observada uma nuvem de poluentes sobre a cidade de Los Angeles (EUA), a qual foi denominada de “smog” fotoquímico, proveniente das reações entre hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio (ELSON, 1987). Desde então diversos estudos têm sido realizados com o intuito de avaliar a poluição atmosférica devido a presença de oxidantes fotoquímicos, principalmente, o ozônio.

Porém, o estudo da poluição atmosférica requer uma série de fatores. A relação entre a qualidade do meio e as emissões locais de poluentes não é direta, uma vez que muitos poluentes são transportados por grandes distâncias, as cinéticas de formação podem ser complexas e sofrerem o efeito dos ventos na vertical. A dispersão de poluentes na atmosfera é condicionada por fatores topográficos, meteorológicos, como a velocidade e direção dos ventos, intensidade da radiação solar, perfil vertical da temperatura, regime de chuvas e turbulência da atmosfera e pela reatividade dos poluentes na atmosfera, como os hidrocarbonetos e os NO_x, precursores de ozônio (ASSUNÇÃO, 2002).

Segundo SENFIELD (1989), estima-se que picos de concentração de ozônio são esperados cerca de 3 a 5 horas depois de introduzidos na atmosfera, sendo que este transporte pode percorrer distâncias de 30 a 150 km. Diante disso, IMHOFF et al. (1995) estudaram a evolução da pluma urbana de O₃ através de coletas de amostras realizadas por vôos de helicópteros, durante o período de verão de 1992, em Atlanta (EUA). As amostras de ar foram coletadas de manhã e de tarde, sendo os dados das manhãs utilizados para estimar o *background* e os da tarde para estimar a eficiência na produção do ozônio. O estudo identificou três zonas dentro do raio estudado, cerca de 80 km do centro da cidade: a zona fonte onde, à tarde, os níveis de O₃ são comparáveis com as concentrações da manhã; a zona de produção, na qual as concentrações de ozônio crescem rapidamente dentro de

uma pequena distância; e a zona de diluição, onde O_3 e seus precursores são diluídos com a mesma proporção.

Diante disso, com o intuito de estudar dinâmica atmosférica, principalmente com relação à formação de oxidantes fotoquímicos, modelos numéricos têm sido desenvolvidos para que se possa compreender melhor a relação entre emissões e concentrações ambientais, bem como prever a qualidade do ar e analisar impactos e estratégias de controle de emissões na atmosfera (SEINFELD e PANDIS, 1986).

Tendo em vista, a série de fatores que influenciam a dispersão e o transporte de poluentes, os modelos matemáticos precisam ser capazes de assimilar todas as informações que dominam os processos físicos e químicos da atmosfera, a fim de descrever com maior fidelidade as condições da qualidade do ar. Estes modelos variam de acordo com o grau de complexidade e podem ser classificados em dois principais tipos: langrangeanos e eulerianos. Langrangeanos são modelos que simulam a trajetória e a composição química dos poluentes em uma determinada parcela de ar, enquanto que os eulerianos utilizam soluções da equação difusão-advecção, em um sistema de referência fixo em relação a terra. Em outras palavras, na aproximação lagrangeana, o sistema de referência segue o movimento das parcelas de ar, enquanto que na aproximação euleriana o sistema de referência é fixo (em relação à terra).

JIANG et al. (1998) utilizaram dois diferentes sistemas de modelos numéricos eulerianos: MC2/CALGRID e SAIMM/UAM-V, para simular a ocorrência de altas concentrações de ozônio no Lower Fraser Valley, Columbia Britânica, Canadá. Neste estudo foram simuladas além das concentrações de O_3 , NO, NO_x e CO, foi estudada a dispersão de PAN, HONO, HNO_3 , HCHO, aldeídos maiores e H_2O_2 . As concentrações simuladas para o ozônio obtidas com o sistema SAIMM/UAM-V apresentaram-se melhores do que as encontradas com o sistema MC2/CALGRID, tendo como base os dados observados. Apesar das diferenças na representação dos mecanismos químicos de cada modelo, os autores reconheceram que o fator mais importante, que contribuiu para as diferenças encontradas nos resultados entre os dois modelos, foram as informações meteorológicas utilizadas na aplicação dos modelos.

A aplicação de modelos numéricos como ferramenta para a o estudo de episódios com altos níveis de ozônio e outros oxidantes pode ser encontrada em vários

estudos como o de KUEBLER et al., (1996) que estudaram o período de verão onde freqüentemente, elevados níveis de concentração de ozônio ultrapassavam os padrões de qualidade do ar, em Swiss Plateau. As simulações foram realizadas utilizando o modelo fotoquímico CIT, para o período de 28 a 30 de julho de 1993. Segundo os autores a aplicação do modelo CIT apresentou excelentes resultados, representando bem as concentrações observadas na região, não somente para o ozônio, mas também para NO₂ e PAN. Concluíram ainda, que o modelo reproduziu bem a pluma de concentração e devido a qualidade dos resultados obtidos pelo modelo e das poucas limitações envolvendo o uso de modelos Eulerianos tri-dimensionais, comparados a outros modelos, este poderia servir a evoluções quantitativas de controles estratégicos de emissões.

BARNA et al. (2000) realizaram três tipos de simulação para a dispersão de ozônio, na região da Cascadia, noroeste dos EUA, para os dias 11-14 de julho de 1996. O estudo foi motivado pelo fato desta área possuir um histórico de ocorrência de eventos onde os níveis de ozônio excederam os limites prescritos pela legislação federal. As simulações utilizaram três diferentes previsões para os campos de vento. Estes campos de vento, obtidos com o modelo prognóstico MM5 e com o modelo diagnóstico CALMET, foram posteriormente utilizados pelo modelo euleriano de dispersão CALGRID. Segundo os autores estes resultados ilustram importância da utilização das técnicas de FDDA (*four dimensional data assimilation*) nas simulações com os modelos prognósticos, principalmente quanto se tem em vista aplicações de qualidade do ar.

Os eventos de alta concentração de ozônio foram investigados na região metropolitana de Kaohsiung, Taiwan por CHEN et al., (2003), aplicando modelagem numérica, para simular dois episódios ocorridos no outono, de 2000 e inverno, de 2001. Segundo os autores, as concentrações obtidas no período de outono foram relativamente mais elevadas que as do inverno, alcançando em algumas regiões níveis de 120 ppbv de O₃, enquanto que no inverno, nas mesmas regiões não ultrapassaram a 100 ppbv.

No Brasil, poucos trabalhos foram desenvolvidos utilizando modelos matemáticos para a simulação de formação e transporte de oxidantes fotoquímicos. Como exemplos da aplicação de modelos numéricos são os trabalhos realizados por ANDRADE et al., (1996) e ULKE e ANDRADE, (2001), CARDOSO (1997), YNOUE (1999) e

DROPINCHINSKI (2002) que utilizaram o modelo CIT para simular a formação de oxidantes fotoquímicos em São Paulo.

O trabalho de CARDOSO (1997) apresentou uma análise quantitativa da formação e transporte da poluição fotoquímica na Região Metropolitana de São Paulo, Cubatão e Serra do Mar utilizando o modelo fotoquímico CIT. Através dos resultados simulados a influência das fontes emissoras foi identificada, além da análise da influência da topografia no transporte dos poluentes entre Cubatão e São Paulo. YNOUE (1999) avaliou o impacto da utilização de modelos meteorológicos diagnósticos (obtidos pelo modelo embutido no modelo CIT) e prognósticos (obtidos pelo modelo meteorológico RAMS) na formação de oxidantes fotoquímicos na Região Metropolitana de São Paulo. Segundo o autor, os campos meteorológicos diagnósticos e prognósticos comparados entre si, apresentaram resultados bastante similares. Este mostrou que os campos prognósticos mesmo apresentando mais detalhes que os campos diagnósticos, os resultados das concentrações de ozônio, as simulações em ambos os casos, não corresponderam com os dados observados.

A estimativa do impacto das emissões biogênicas na formação de ozônio e demais oxidantes, utilizando o modelo CIT foi o trabalho realizado por DROPINCHINSKI (2002). De acordo com os resultados do estudo a inclusão de emissões biogênicas (isopreno e terpenos) nas simulações com o modelo CIT, causaram impactos significativos, aumentando cerca de 15,3% a concentração de ozônio.

3. DESCRIÇÃO DOS MODELOS NUMÉRICOS

A seguir é apresentada uma breve descrição dos modelos numéricos aplicados na execução deste trabalho. Primeiramente, será descrito o modelo atmosférico RAMS, o qual fornecerá os campos meteorológicos que alimentarão o módulo meteorológico do modelo fotoquímico. Em seguida, é apresentada a descrição do modelo fotoquímico CIT. Finalizando este capítulo apresenta-se a base de acoplamento desse sistema de modelos numéricos a fim de caracterizar a sua aplicação neste estudo.

3.1 MODELO RAMS

O modelo RAMS (*Regional Atmospheric Modeling System*) desenvolvido por pesquisadores na Universidade do Estado do Colorado, nos Estados Unidos, é um modelo de mesoescala de área limitada, desenvolvido para simulação e previsão de fenômenos meteorológicos, empregados na simulação de circulações atmosféricas que vão desde a micro até grande escala (TRIPOLI & COTTON, 1982).

O código fonte elaborado para o modelo permite o tratamento múltiplo de grades aninhadas, as quais interagem entre si, ocasionando simultaneamente, o aumento da resolução espacial. O modelo está estruturado em quatro módulos: atmosférico, um modelo

de solo e vegetação, um pacote de análise dos dados para inicialização e assimilação de dados meteorológicos e um módulo gráfico para visualização dos resultados.

Um conjunto de equações dinâmicas e termodinâmicas que governam o movimento atmosférico com aproximação não hidrostática compõe o modelo RAMS. As equações prognósticas do modelo são obtidas a partir das equações de Navier-Stokes, aplicando as médias de Reynolds e a aproximação de Boussinesq descrita por TRIPOLI e COTTON (1982). O modelo é executado em ambiente UNIX, sendo o mesmo composto por um conjunto de sub-rotinas estruturadas em linguagem FORTRAN e C.

O RAMS é complementado com esquemas de parametrizações de processos físicos contidos no código do modelo que permitem serem alterados de maneira a melhor se adequarem às condições específicas de determinado local, ou a condições idealizadas para simulações de situações, tornando-o uma excelente ferramenta para pesquisas meteorológicas.

3.1.1 SISTEMA DE COORDENADAS

O sistema de grade utilizado pelo RAMS é alternado, do tipo C de Arakawa (MESINGER e ARAKAWA, 1976). Através deste esquema todas as variáveis termodinâmicas e de umidade são definidas nos mesmos pontos de grade, enquanto que os componentes u , v e w do vento são intercalados em $\Delta x/2$, $\Delta y/2$ e $\Delta z/2$, respectivamente deste ponto.

As derivadas verticais são calculadas por diferenças finitas com espaçamento irregular, apresentando uma transformação na vertical que segue exatamente o modelo do terreno, denominada de sigma-z (σ_z), descrito por CLARK (1977) e TRIPOLI e COTTON (1982). Este sistema incorpora ao modelo os aspectos topográficos característicos da região de interesse, sendo o topo do domínio plano. Considera-se o espaçamento vertical irregular por ser necessária uma resolução maior próximo à superfície, onde atuam os processos de camada limite e transferência de fluxos de energia entre solo e ar. Do contrário, torna-se importante uma resolução maior na região de interface entre troposfera e estratosfera devido a variações verticais rápidas, principalmente no campo de temperatura.

A projeção horizontal utilizada para a definição das coordenadas da grade é a projeção estereográfica cujo pólo de projeção fica próximo do centro da área de domínio.

O sistema de localização pode ser utilizado através de coordenadas cartesianas que são definidas como:

$$x^* = x,$$

$$y^* = y$$

$$z^* = H \left[\frac{(z - z_g)}{(H - z_g)} \right] \quad (3.1)$$

onde:

- z_g é a altura da superfície em relação ao nível do mar e

- H é a altura do topo do modelo, onde z e z^* tornam-se paralelos.

Sendo que (x^*, y^*, z^*) , representam as coordenadas transformadas e (x, y, z) , representam as coordenadas cartesianas.

3.1.2 PARAMETRIZAÇÕES UTILIZADAS PELO MODELO

Equações da dinâmica da atmosfera compõem o modelo e são complementadas através de parametrizações, as quais podem ser alteradas, sendo ativadas ou desativadas de acordo com os objetivos dos trabalhos propostos. Diante disso, uma breve discussão sobre as parametrizações será feita a seguir:

3.1.2.1 Parametrização da convecção

A parametrização de convecção utilizada no modelo RAMS é uma versão modificada da parametrização do tipo KUO (1974) com adaptações descritas por MOLINARI (1985) e desenvolvida por TREMBACK (1990). O esquema tipo Kuo baseia-se no equilíbrio da atmosfera, em que a convecção atua para eliminar a instabilidade condicional gerada por efeitos da grande escala e evaporação local. Essa parametrização é bastante simplificada, válida somente para convecção profunda, na qual o entranhamento de massa no interior da nuvem é desprezível.

3.1.2.2 Parametrização da microfísica de nuvens

A parametrização de microfísica de nuvens é essencialmente aplicada a qualquer forma em que a água possa estar presente tanto na forma líquida como na forma sólida (gelo) e gasosa (vapor). Nesta parametrização também estão inclusos os processos de precipitação. São consideradas as espécies de hidrometeoros, tais como a água da chuva, neve e granizo. O diâmetro médio dessas espécies é especificado a partir de valores definidos no código de entrada do modelo.

Os termos que explicam os processos microfísicos presentes na atmosfera encontram-se na equação da termodinâmica apresentada a seguir.

$$\frac{\partial(\overline{\theta_{il}})}{\partial t} = ADV(\overline{\theta_{il}}) + TURB(\theta_{il}) - \left(\frac{\theta_{il}^2}{\theta} \right) \left\{ \frac{L_{lv}PR_r + L_{iv}(PR_i + PR_g)}{C_p MAX(T, 253)} \right\} + \frac{Q}{C_p} \quad (3.2)$$

Da equação acima são prognosticadas a temperatura potencial da água líquida e gelo (θ_{il}) e a razão de mistura do vapor d água, assim como as diversas espécies de hidrometeoros; essas variáveis são conservativas para todas as mudanças de fase da água. O termo PR_r representa a tendência de precipitação e índices r, i e g indicam em qual fase da água esta ocorrendo a transformação. Os termos L_{lv} e L_{iv} representam calor latente de vaporização e de sublimação respectivamente, e c_p é o calor específico à pressão constante. O termo diabático $\frac{Q}{C_p}$ representa a única forçante externa do modelo.

Os termos da equação da termodinâmica explicam as modificações de energia procedentes das mudanças de fase e, portanto, as modificações de massa para os conteúdos de vapor, água líquida e gelo, bem como as modificações de massa entre hidrometeoros temporariamente em um mesmo estado físico.

3.1.2.3 Parametrização de radiação

O RAMS possui duas opções de esquema de radiação. O esquema mais simples e que utiliza um menor tempo computacional é atribuído a MAHRER e PIELKE (1977), devido ao esquema não tratar as interações de radiação com nuvens, sendo portanto,

indicado para simulações sem nebulosidade. Neste método, o espalhamento da radiação de onda curta ocorre devido ao oxigênio, ozônio e dióxido de carbono e a absorção pelo vapor d'água, enquanto que, o espalhamento da radiação de onda longa considera a emissão e absorção infravermelha do dióxido de carbono e do vapor d'água, mas sem tratar nuvens ou material condensado.

O outro esquema de radiação utilizado no modelo apresenta uma solução completa da equação de transferência radiativa (CHEN e COTTON, 1983). Esse esquema de parametrização permite que o conteúdo de água líquida e vapor d'água disponível na atmosfera tenha influência sobre os fluxos da radiação de onda longa e curta.

3.1.2.4 Parametrização de turbulência

O modelo RAMS possui quatro formas distintas de parametrização da difusão turbulenta. A escolha da parametrização apropriada para o estudo proposto passa pela relação entre as escalas horizontal e vertical do modelo. Das soluções propostas, duas opções são adequadas para o caso do espaçamento da grade horizontal ser muito maior que o espaçamento vertical, devido à dificuldade encontrada para calcular os movimentos convectivos dominantes. Os coeficientes de difusão horizontais são então tratados como o produto da taxa de deformação horizontal (gradientes horizontais da velocidade do vento) e do quadrado da escala de comprimento. A escala de comprimento é o produto do espaçamento de grade horizontal por um fator de multiplicação que depende das dimensões da grade utilizada, como proposto por SMAGORINSKY (1963). O diferencial destas opções encontra-se na parametrização dos coeficientes verticais, onde o primeiro esquema, sugerido por MELLOR e YAMADA (1982) parametriza a difusão através da energia cinética turbulenta prognosticada pelo modelo. A segunda opção utiliza um procedimento unidimensional análogo ao esquema de Smagorinsky, no qual a deformação vertical é obtida através dos gradientes verticais do vento horizontal (cisalhamento vertical) e a escala de comprimento é o espaçamento vertical local multiplicado por um fator que depende das dimensões da grade utilizada.

3.1.2.5 Modelo de solo-vegetação

O modelo de solo e vegetação utilizado pelo modelo RAMS foi desenvolvido por McCUMBER e PEILKE (1981) e implementado por TREMBACK e KESSLER (1985).

Equações prognósticas para a temperatura e a umidade do solo são envolvidas no caso de solo nu através de um modelo de solo de múltiplas camadas (McCUMBER e PIELKE, 1981). A temperatura do solo é obtida através da equação do balanço de energia à superfície. Para simulações típicas, este modelo é executado em uma profundidade de aproximadamente 5 metros, compreendendo cerca de sete a doze camadas. Os diferentes tipos de cobertura vegetal são discretizados no RAMS, definidos por constantes específicas para 12 tipos diferentes de solo apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1: Os 12 diferentes tipos de solo representados no modelo RAMS.

| | Tipo de solo |
|----|-------------------------|
| 01 | Areia |
| 01 | Franco arenoso |
| 03 | Areia franca |
| 04 | Franco siltoso |
| 05 | Franco |
| 06 | Franco argiloso arenoso |
| 07 | Franco argiloso siltoso |
| 08 | Franco siltoso |
| 09 | Argila arenosa |
| 10 | Argila siltosa |
| 11 | Argila |
| 12 | Turfa |

De forma semelhante parâmetros predefinidos e específicos para cada tipo de vegetação fazem parte do banco de dados do RAMS, onde o cálculo da temperatura e da umidade do solo depende, também, da transmissividade da camada de vegetação e da temperatura do dossel. Diante disso, utiliza-se a equação do balanço de energia à superfície para calcular a temperatura e a umidade à superfície, levando-se em consideração os processos radiativos inerentes à camada de vegetação (AVISSAR e PIELKE, 1989). Os 30 tipos de vegetação representados pelo modelo são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2: Tipos de superfície encontradas no modelo RAMS.

| | | | |
|----|---|----|---|
| 00 | Oceano | 16 | Plantações irrigadas |
| 01 | Lagos, rios, riachos (água interna) | 17 | Pântano ou brejo |
| 02 | Superfície de gelo | 18 | Florestas com folhas estreitas e persistentes |
| 03 | Arvores com folhas estreitas e persistentes | 19 | Florestas com folhas largas e persistentes |
| 04 | Arvores com folhas estreitas e temporárias | 20 | Florestas com folhas estreitas e temporárias |
| 05 | Arvores com folhas largas e temporárias | 21 | Florestas com folhas largas e temporárias |
| 06 | Arvores com folhas largas e persistentes | 22 | Cobertura mista |
| 07 | Gramma curta | 23 | Bosque |
| 08 | Gramma alta | 24 | Gramma em terreno arborizado |
| 09 | Deserto | 25 | Arbustos em terreno fechado |
| 10 | Semideserto | 26 | Arbustos em terreno aberto |
| 11 | Tundra | 27 | Terreno gramado |
| 12 | Arbustos persistentes | 28 | Terreno colheita |
| 13 | Arbustos temporários | 29 | Solo descoberto |
| 14 | Bosque misto | 30 | Área urbana |
| 15 | Área de agricultura/colheita | | |

3.1.3 INICIALIZAÇÃO DO MODELO

O modelo RAMS recebe como informações de entrada, dados de observações de superfície e altitude, subprodutos gerados de satélite ou então resultados de modelos numéricos. As variáveis de entrada, tais como temperatura do ar, vento, altura geopotencial, umidade do ar (expressa na forma de temperatura do ponto de orvalho, razão de mistura, umidade relativa ou ainda diferença psicrométrica) referem-se a diferentes níveis da atmosfera, e necessitam estar em arquivos com formato compatível com o código do modelo.

A inicialização do modelo pode ser feita de duas formas distintas: do tipo *Homogênea*, onde parte-se de uma radiossondagem atmosférica através da qual se obtém informações em um ponto, sendo o mesmo extrapolado, no instante inicial para todo o domínio de grade do modelo. A outra forma de inicialização utilizada é chamada de

Variável ou Heterogênea, a qual se caracteriza pela assimilação de uma série de pontos de registros de informações meteorológicas obtidos em superfície, os quais são extrapolados para todo o domínio do modelo. O processo de interpolação baseia-se numa análise objetiva proposta por BARNES (1964) a qual consiste em obter um valor interpolado para o ponto de grade através de uma média ponderada da informação original, onde se atribui maior peso à informação mais próxima do ponto de grade e, conseqüentemente, menor peso a informação mais distante, de acordo com uma função Gaussiana, em que o peso é função da distância do valor observado do ponto de grade.

Os dados de entrada utilizados através da inicialização heterogênea são obtidos das análises de modelos globais como do NCEP (*National Centers of Environmental Predictions – Washington*), CPTEC/INPE (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos / Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). As variáveis disponíveis nessas análises e que são utilizadas pelo RAMS são: componentes horizontais do vento, altura geopotencial, temperatura do ar, umidade relativa e pressão ao nível do mar.

3.2 MODELO FOTOQUÍMICO CIT

O modelo fotoquímico CIT (McRAE et al., 1992; McRAE et al., 1982), desenvolvido no CALTECH (*Califórnia Institute of Technology*) e *Carnegie Mellon University*, está baseado na descrição matemática dos processos físicos e químicos que ocorrem na atmosfera, a partir de fontes poluidoras.

Um modelo fotoquímico matemático deve integrar os seguintes componentes:

- a) um mecanismo cinético, descrevendo as taxas das reações químicas na atmosfera em função da concentração das várias espécies presentes;
- b) uma descrição das fontes, dando as distribuições temporal e espacial das emissões de fontes poluidoras importantes da região estudada;
- c) uma descrição meteorológica incluindo as velocidades e direção do vento em cada local da área de estudo em função do tempo, a estrutura vertical da temperatura e a intensidade da radiação.

No modelo CIT a formação e o transporte das espécies quimicamente reativas na camada limite planetária é descrita pela equação da difusão atmosférica:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (uc_i) = Ri [c_1, c_2, \dots, c_n; T, t] + Q_i \quad (3.3)$$

Onde: $c_i(x,t)$ é a concentração das espécies $i = 1, 2, \dots, n_s$;
 $u(x,t)$ é o campo de fluxo advectivo;
 R_i é a taxa de reação química;
 Q_i é a taxa de emissão das espécies i .

Na formulação do modelo CIT não são incluídos os processos de remoção úmida, difusão molecular e modificações nas características físicas da atmosfera devido às variações das concentrações dos poluentes. As espécies químicas são tratadas como elementos em proporção muito pequena, cuja presença e ocorrência de reações químicas não provocam modificações como aumento ou diminuição da temperatura, ou redução da transmitância atmosférica. A difusão molecular é considerada desprezível quando comparada ao efeito do transporte pelo vento e ao efeito da turbulência.

Devido à complexidade da cinética química e ao fato do campo de vento ser altamente turbulento, procedimentos numéricos tornam-se necessários a fim de solucionar as equações não lineares geradas em quase todas as aplicações práticas. Diante disso, a aproximação normal que se utiliza para solucionar este problema é decompor a variável velocidade em duas partes, uma média e outra a flutuação, como:

$$u = \underline{u} + u' \quad (3.4)$$

A parte da componente flutuação u' representa as escalas de tempo das variações de velocidade que geralmente são menores do que as consideradas para a componente média, \underline{u} . Quando a média de Reynolds é aplicada ao fluxo advectivo, (uc_i) , o resultado é apresentado da seguinte forma:

$$(uc_i) = \underline{u} \cdot \underline{c}_i + u' \cdot c_i' \equiv \underline{u} \cdot \underline{c}_i - K \cdot \nabla \underline{c}_i \quad (3.5)$$

Onde $K(x,t)$ é o tensor de difusividade de segunda ordem que leva em conta os processos subgrade de transporte, sendo determinado a partir das condições da estabilidade

atmosférica. Neste caso, o transporte devido à turbulência é considerado proporcional ao gradiente da concentração média conforme a teoria K.

Em relação ao termo de produção ou consumo através das reações químicas a aproximação realizada no modelo é representada por:

$$R_i [\underline{c}_1 + \underline{c}_1', \underline{c}_2 + \underline{c}_2', \dots, c_n + c_n'] = R_i [\underline{c}_1, \underline{c}_2, \dots, c_n] \quad (3.6)$$

Ou seja, as taxas de produção ou consumo devido às reações químicas, são calculadas com base nas médias das concentrações, e supõe-se que estas sejam mais importantes que as suas flutuações. Junto a isso, tem-se que as taxas das reações químicas são calculadas considerando que dentro de uma célula computacional, ou ponto de grade as espécies químicas estão se misturando de forma instantânea e uniforme.

Com base nas considerações apresentadas, tem-se que a forma final da equação da conservação das espécies pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{\partial \langle C_i \rangle}{\partial t} = -\nabla \cdot (\bar{u} \langle C_i \rangle) + \nabla \cdot (K \nabla \langle C_i \rangle) + R_i(\langle C_i \rangle, \dots, \langle C_p \rangle) + Q_i \quad i=1,2,\dots,p \quad (3.7)$$

Na equação todas as variáveis independentes são funções do tempo e da posição, sendo necessária à especificação de seus valores em cada ponto de grade.

Uma grande simplificação implementada no modelo é que a presença dos poluentes não afeta a meteorologia em escala urbana. Esta aproximação possibilita o tratamento separado da química e da meteorologia na forma de dois módulos independentes.

Para uma melhor compreensão da estrutura do modelo CIT ele está dividido em três módulos: Meteorologia, Fontes de emissão e Cinética química.

A fim de resolver a equação de difusão atmosférica os dados de entrada necessários que correspondem aos três módulos citados acima são: a taxa de emissão das espécies químicas, os campos meteorológicos (temperatura, umidade absoluta, altura da camada de mistura, campo tridimensional do vento, radiação solar total e ultravioleta),

características topográficas, tais como a rugosidade superficial, além dos dados de qualidade do ar utilizados como base para as condições iniciais e de fronteira.

3.2.1 PARAMETRIZAÇÃO DA TURBULÊNCIA

Como visto na equação 3.7, o modelo CIT incorpora os processos subgrade de transporte, ou seja, o transporte devido à turbulência, por meio do parâmetro K. As condições de estabilidade atmosférica são determinadas através do comprimento de Monin-Obukhov (L) que é a altura a partir da superfície na qual os efeitos térmicos se tornam comparáveis aos mecânicos na geração de turbulência (STULL, 1988). O parâmetro L é calculado conforme GOLDER (1972) que relaciona L às classes de estabilidade de Pasquill e ao comprimento de rugosidade superficial z_0 . Na Tabela 3.3 apresenta-se a classificação descrita.

Tabela 3. 3: Classificação das classes de estabilidade de Pasquill.

| Vento superficial, $m\ s^{-1}$ | Radiação solar, $W\ m^{-2}$ | | | Cobertura de nuvens | |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------|---------|
| | Forte $I > 700$ | Moderada $350 < I < 700$ | Fraca $I < 350$ | $> 4/8$ | $< 3/8$ |
| < 2 | A | A - B | B | | |
| 2 - 3 | A - B | B | C | E | F |
| 3 - 5 | B | B - C | C | D | E |
| 5 - 6 | C | C - D | D | D | D |
| > 6 | C | D | D | D | D |

A - Extremamente instável; C - Levemente instável; E - Suavemente estável;
B - Moderadamente instável; D - Condição neutra; F - Moderadamente estável;

O método de GOLDER (1972) para o cálculo de L é incorporado no modelo CIT através da relação:

$$\frac{1}{L} = a + b \log_{10} z_0 \quad (3.8)$$

Onde os coeficientes a e b são dados pelas classes de estabilidade de acordo com a Tabela 3.4 .

Tabela 3. 4: Valores dos coeficientes a e b de acordo com as classes de estabilidade.

| Classe de estabilidade | a | b |
|------------------------|--------|--------|
| A | -0,096 | 0,029 |
| B | -0,037 | 0,029 |
| C | -0,002 | 0,018 |
| D | 0 | 0 |
| E | 0,004 | -0,018 |
| F | 0,035 | -0,036 |

As condições de estabilidade consideradas no CIT são classificadas a partir do L da seguinte forma:

$L > 0$ condição estável;

$L < 0$ condição instável;

$L = \infty$ condição neutra.

Outras variáveis que participam na estimativa do valor de K são as velocidades de fricção, u^* e a escala de velocidade convectiva, w^* . O parâmetro u^* representa a intensidade da turbulência devido aos efeitos mecânicos e w^* é uma escala para movimentos convectivos. Essas variáveis são determinadas por:

$$u^* = \frac{\kappa u(Z_r)}{\int_{z_0}^{z_r} \phi_m \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle \frac{dz}{z}} \quad (3.9)$$

$$w^* = \left\langle -\frac{1}{\kappa} \frac{Z_i}{L} \right\rangle^{\frac{1}{3}} u^* \quad (3.10)$$

Onde Z_i é a altura da camada de mistura, k é a constante de Von Kármán e $u(Z_r)$ é a velocidade a uma altura de referência Z_r . No modelo CIT $k = 0,4$ e $Z_r = 10$ m.

Segundo BUSINGER et al. (1971) o gradiente adimensional de cisalhamento ϕ_m fica:

$$\phi_m \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle = 1 + 4,7 \left(\frac{z}{L} \right) \quad (3.11)$$

Para $z/L > 0$, condição estável.

$$\phi_m \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle = 1 \quad (3.12)$$

Para $z/L = 0$, condição neutra.

$$\phi_m \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle = [1 - 15(z/L)]^{-1/4} \quad (3.13)$$

Para $z/L < 0$, condição instável.

Para a obtenção do coeficiente de difusividade vertical K_{zz} ou somente K , considerando apenas a camada superficial compreendida nos primeiros 100m da atmosfera ou quando $z/Z_i < 0,05$, temos:

$$K = \frac{\kappa u^* z}{\phi \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle} \quad (3.14)$$

onde a função $\phi \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle$ é igual a $\phi_m \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle$.

Considerando uma situação instável o K é obtido da seguinte forma:

$$\phi \left\langle \frac{z}{L} \right\rangle = [1 - 15(z/L)]^{-1/4} \quad (3.15)$$

e o produto,

$$\kappa u^* z = 2,5 w^* Z_i \left[\kappa z / Z_i \right]^{4/3} \quad (3.16)$$

assim usando as equações (3.15) e (3.16) o perfil de K é obtido pelo modelo utilizando a seguinte equação:

$$K = \kappa u^* z \exp \left[-\frac{8 f z}{u^*} \right] \quad (3.17)$$

onde f é o parâmetro de Coriolis obtido da equação

$$f = 2 \omega \cos(\phi) \quad (3.18)$$

onde ϕ é latitude do local e ω é a velocidade angular terrestre.

Para uma condição estável o perfil de K é descrito como:

$$K = K(H) + \left[\frac{H-z}{H-L} \right]^2 \left[K(L) - K(H) + (z-L) \left\{ \left. \frac{\partial K}{\partial z} \right|_{z=L} + 2 \left(\frac{K(L) - K(H)}{H-L} \right) \right\} \right] \quad (3.19)$$

onde $K(L) = 0,025 \kappa u^* L$ e $K(H) \approx 0,05 K(L) = 0,001 \kappa u^* L$, sendo que H é a escala de altura dada por:

$$H = 0,22 \left(\frac{u^*}{f} \right) \sqrt{\frac{fL}{u^*}} \quad (3.20)$$

A resolução da integral da equação (3.9), para cada uma das condições de estabilidade é:

$$\ln \left(\frac{Z_r}{z_0} \right) + \frac{4,7}{L} (z_r - z_0) \quad (3.21)$$

para uma condição estável ($z/L > 0$):

$$\ln\left(\frac{Z_r}{z_0}\right) \quad (3.22)$$

para uma condição neutra ($z/L=0$);

$$\ln\left[\frac{\left(1-15\frac{Z_r}{L}\right)^{1/4}-1}{\left(1-15\frac{Z_r}{z_0}\right)^{1/4}+1}\right] - \ln\left[\frac{\left(1-15\frac{z_0}{L}\right)^{1/4}-1}{\left(1-15\frac{z_0}{L}\right)^{1/4}+1}\right] + 2\arctg\left(1-15\frac{Z_r}{L}\right)^{1/4} - 2\arctg\left(1-15\frac{z_0}{L}\right)^{1/4} \quad (3.23)$$

para uma condição instável ($z/L<0$).

3.2.2 SISTEMA DE COORDENADAS

A região a ser estudada computacionalmente, é dividida em células cúbicas, com dimensões horizontais iguais ($\Delta x = \Delta y$) e dimensões verticais (Δz) variáveis.

As superfícies que definem a região são: a topografia expressa como $Z = h(X, Y)$, os lados das extremidades horizontais e uma superfície superior $Z = H(X, Y)$. Para simplificar a solução da equação da difusão, utiliza-se um sistema de coordenadas que acompanha o terreno, transformando as coordenadas originais (X, Y, Z) em (X, Y, z) , onde z é a razão $(Z-h)/(H-h)$, assim, $0 \leq z \leq 1$. Aplicando esta transformação na equação da difusão:

$$\frac{\partial \Delta H c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (v \Delta H c_i) = \nabla \cdot (\Delta H K \nabla c_i) + \Delta H R_i [c_1, c_2, \dots, c_n; T, t] \quad (3.24)$$

onde $\Delta H = H(x, y) - h(x, y)$, v é a velocidade (u, v, W) e a nova velocidade W é dada por:

$$W = [w - u(\partial h / \partial x + z \partial \Delta H / \partial x) - v(\partial h / \partial y + z \partial \Delta H / \partial y)] / \Delta H \quad (3.25)$$

3.2.3 CONDIÇÕES INICIAIS

A solução da equação da difusão atmosférica requer a especificação das concentrações iniciais para todas as espécies, em todos os pontos de grade:

$$c_i(x, y, z, 0) = c_i^*(x, y, z) \quad (3.26)$$

Como não se dispõem de medidas suficientes para a especificação destas concentrações é necessário se extrapolar os dados disponíveis para o todo o domínio do modelo. Diante disso, a utilização de condições iniciais inadequadas pode ocasionar erros significativos durante as primeiras horas de simulação. Portanto, recomenda-se iniciar a simulação antes do período de interesse (SEINFELD e PANDIS, 1986).

3.2.4 CONDIÇÕES DE FRONTEIRA

Para a solução da equação da difusão atmosférica são necessárias condições de fronteira as quais são dadas duas para cada direção x, y, e z.

As condições de fronteira lateral são dadas por:

$$\left[uc_i - K \cdot \bar{V}c_i\right]n = (uc_i^b)n, \quad u \cdot n \leq 0 \text{ (fluxo para dentro)} \quad (3.27)$$

$$-\left[\bar{V}c_i\right]n = 0, \quad u \cdot n > 0 \text{ (fluxo para fora)} \quad (3.28)$$

onde c_i^b é a concentração da espécie i fora da região modelada (que deverá ser dada para cada lateral) e n é o vetor unitário normal para fora do domínio da região modelada.

Ao contrário das condições iniciais, as condições de fronteira afetam as previsões durante todo o período de simulação. Sendo assim, as fronteiras de domínio do modelo devem ser dispostas em regiões limpas, onde as condições de fronteira são mais conhecidas e possuem um efeito menor sobre a previsão do modelo.

Para o topo da região modelada é aplicada uma condição de gradiente nulo de concentração. Na superfície, as condições de contorno representam um balanço de fluxos entre a remoção por deposição seca, o transporte turbulento e a emissão direta:

$$\left[v_g^i(x, t)c_i - K_{zz} \frac{\partial c_i}{\partial z}\right] = E_i(x, t) \quad (3.29)$$

onde v_g^i é a velocidade de deposição sobre a superfície e E_i o fluxo de emissão da espécie i .

3.2.5 PARAMETRIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE

O modelo CIT considera a remoção de gases devido ao processo de deposição na superfície, através do cálculo do fluxo das espécies químicas para a superfície da região estudada. O fluxo de remoção dos gases pela superfície é determinado pelo cálculo da velocidade de deposição máxima ($v_{g^{máx}}$), comum à todas as espécies químicas, considerando que o efeito da turbulência é bem maior que o efeito da difusão molecular e que a superfície absorve completamente todo o gás que a atinge. Então, são calculadas as velocidades de deposição de cada espécie gasosa, v_g^i que são funções de $v_{g^{máx}}$ e do tipo de superfície (McRAE et al., 1982).

3.2.6 MECANISMO QUÍMICO

O mecanismo químico é a parte do modelo que representa como a emissão de poluentes primários, compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio interagem na fase gasosa, formando poluentes secundários como o ozônio e outros oxidantes.

No modelo CIT, o mecanismo que atualmente está sendo utilizado é o SAPRAC-99 (CARTER, 2000) o qual sofreu algumas adaptações com relação às versões anteriores com o intuito de aperfeiçoar o mecanismo.

Compõem o mecanismo três tipos básicos de reações químicas: as inorgânicas, hidrocarbonetos “lumped” e fotólise. Reações fotoquímicas típicas que agregam centenas de reações em um número menor de classes de espécies são denominadas de reações “lumped”. Fazem parte deste mecanismo 90 grupos de espécies inorgânicas e orgânicas, sendo que 70 espécies são reativas, somando um total de 223 reações (ver Anexo A). O agrupamento das espécies considera a similaridade estrutural e reativa das moléculas.

A maior parte dos mecanismos fotoquímicos representa a química dos hidrocarbonetos na atmosfera através de reações que seguem basicamente a seguinte forma:



Esta expressão representa a reação de X_m , em geral, oxigênio atômico, radical hidroxila ou ozônio, e a j -ésima classe de hidrocarbonetos. Os compostos orgânicos presentes no ar atmosférico, são divididos em quatro classes: alcanos, olefinas, aromáticos e compostos oxigenados como os aldeídos. Como cada classe é composta de várias espécies diferentes, a constante de reação “lumped”, K_j^m , é dependente da composição (McRAE et al., 1982).

No mecanismo as espécies químicas são consideradas como: em estado estacionário, em estado dinâmico ou em concentração constante. As espécies em estado estacionário são produzidas e consumidas continuamente e a taxa de variação de suas concentrações é considerada nula. As espécies em estado dinâmico são as que apresentam taxas de produção ou consumo que podem variar com o tempo. As espécies com concentrações consideradas constantes são o oxigênio molecular (O_2), metano (CH_4) e a espécie genérica M, presente na reação de formação do ozônio.

Detalhes do mecanismo químico são apresentados no Anexo A.

3.2.7 FONTES DE EMISSÃO

Para que se possam estimar os níveis de concentração de poluentes em uma região, se faz necessário o levantamento das emissões de materiais para a atmosfera. Estas emissões entram no modelo fotoquímico ou como as condições limite ou como termos da fonte emissora para a solução da equação de conservação. Apesar da diversidade de fontes e dos poluentes emitidos, as emissões podem ser consideradas como fixas ou móveis, superficiais ou elevadas.

3.2.7.1 Tipos de Fontes de Emissão

Como fora citado anteriormente, o modelo CIT considera as fontes como fixas ou móveis, elevadas ou superficiais. Fontes superficiais são áreas sobre a superfície estudada, descritas pela posição na grade e pelo fluxo de emissão para cada espécie química. Já as fontes elevadas são descritas pelas características das chaminés, como: posição na grade, altura efetiva da chaminé, diâmetro interno, temperatura e velocidade de exaustão e fluxo de emissão para cada espécie química. Conhecendo-se as principais fontes dentro da região estudada é necessária a construção de um inventário de emissões, considerando os principais compostos emitidos. Para cada espécie química devem ser especificadas as taxas de emissão para o período simulado.

3.2.7.2 Tratamento de fontes elevadas

A altura atual, H , da emissão dos gases é considerada como a soma da altura da chaminé, h_s , e a ascensão da pluma, h_p . Dependendo do valor de H e do tamanho da primeira célula computacional, Δz , as emissões podem ser tratadas como fontes elevadas ou não. De fato, quando $h_s > \Delta z$ as emissões precisam ser tratadas como fontes fixas elevadas. Quando $h_s < \Delta z$ a distinção entre superficiais e fontes elevadas, pois os tratamentos numéricos devem ser diferentes (Figura 3.1).

Diante disso, faz-se necessário o estabelecimento de critérios que possam ser utilizados para distinguir entre os dois casos. As formulações desenvolvidas por Briggs a fim de determinar h_p , são introduzidas no modelo fotoquímico (BRIGGS, 1969; 1975).

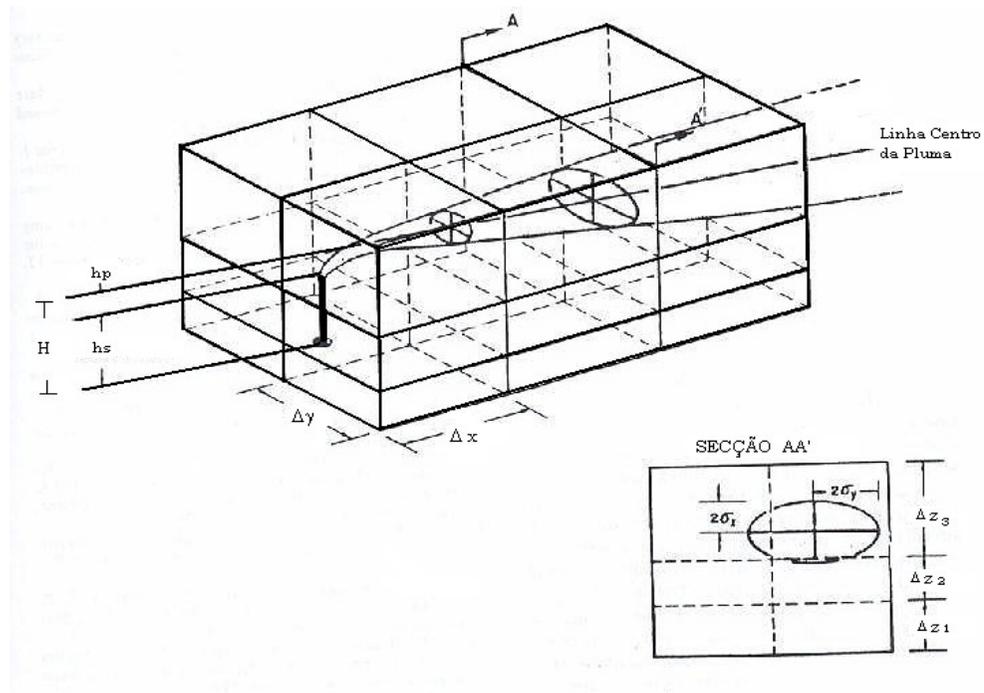


Figura 3. 1: Dispersão da pluma de poluentes dentro da grade computacional.

3.2.8 CAMPOS METEOROLÓGICOS

Conforme foi descrito anteriormente, os parâmetros meteorológicos necessários para a solução da equação da difusão são: campo tridimensional do vento, altura da camada de mistura, radiação total e ultravioleta, temperatura e umidade absoluta. Os coeficientes de difusão atmosférica são calculados pela parametrização da turbulência através do modelo fotoquímico CIT. Para o cálculo são necessários alguns parâmetros meteorológicos descritos no item 3.2.1.

O campo da altura da camada de mistura $Z_i(x, t)$ é utilizado para definir a elevação vertical na qual a estabilidade atmosférica sofre uma mudança. Ele define uma superfície interna móvel dentro da grade computacional até onde há a influência da turbulência. A extensão vertical do domínio modelado deve ser suficientemente alta para incorporar as variações nas alturas da camada de mistura (McRAE et al., 1982). Como o sistema de coordenadas segue o terreno, a altura da camada de mistura é dada em relação ao nível da superfície em cada ponto de grade. A extensão vertical do domínio do modelo é

dividida em níveis de tal maneira que a resolução seja maior próxima à superfície. As porcentagens utilizadas para os níveis são de 3,5%, 10,5%, 14%, 33% e 39% da extensão vertical.

O campo superficial da temperatura é determinado para que se calcule as constantes termoquímicas dos mecanismos de reações, pois muitas das reações são sensíveis aos efeitos das variações de temperatura, principalmente as do período diurno.

A medida direta da concentração de vapor de água, na atmosfera é obtida através do campo da umidade absoluta. Esta variável é utilizada pelo módulo do mecanismo químico, do modelo CIT. Para se obter a umidade absoluta é necessária, a umidade relativa e a temperatura do ar, conforme esquema proposto por McRAE, (1980):

$$H_2O(ppth) = 10^6 y = 10^4 UR y_s = 10^4 UR(P_s(T_A) / P_A) \quad (3.31)$$

onde: UR é a umidade relativa, em %, $P_s(T_A)$ é a pressão de vapor de saturação na temperatura T_A , em Kelvin e P_A é a pressão de atmosférica ao nível do mar (1013,25 hPa).

A determinação do campo de vento tridimensional se faz necessária, pois o mesmo é utilizado no termo de transporte devido ao vento médio presente na equação de difusão atmosférica e também no cálculo da estabilidade atmosférica.

Juntamente com a velocidade dos ventos e as características de rugosidade da superfície o campo de radiação total é utilizado para que o modelo fotoquímico possa computar a estabilidade atmosférica, necessária no cálculo dos coeficientes de difusão turbulenta. Os valores para a radiação solar na superfície são derivados de uma formulação astronômica padrão que assume céu limpo.

O modelo fotoquímico utiliza o campo de radiação ultravioleta a fim de obter as taxas de fotólise das reações. As taxas são obtidas para cada comprimento de onda das reações que compõem o mecanismo químico. São calculadas em função do ângulo solar ($\cos Z$), que é função da localização geográfica, data e hora do dia.

3.2.9 CARACTERÍSTICAS TOPOGRÁFICAS

As características topográficas assim como os tipos de superfície podem ser derivados das imagens de satélite ou, de dados assimilados por modelos numéricos, como neste estudo, o modelo RAMS. Os valores de rugosidade superficial são derivados de dados

de utilização do solo segundo referências dadas em McRAE et al. (1992). A rugosidade da superfície é importante no cálculo da estabilidade atmosférica e também na deposição dos gases na superfície.

3.2.10 ACOPLAMENTO

Como fora mencionado no início deste capítulo, na execução deste trabalho foram aplicados os dois modelos numéricos apresentados: modelo atmosférico RAMS e fotoquímico CIT, formando um sistema de modelos numéricos.

Porém, dentre as várias saídas do modelo RAMS, apenas algumas são utilizadas como parâmetros de entrada no modelo fotoquímico:

- Temperatura da primeira camada atmosférica;
- Altura da camada de mistura;
- Concentração do vapor d'água da primeira camada atmosférica;
- Fração da cobertura de nuvens da primeira camada atmosférica;
- Componentes horizontais do vento até o topo do modelo fotoquímico.

Como a cinética química está incorporada no modelo fotoquímico, os dados necessários para a simulação fotoquímica, além dos campos meteorológicos citados acima, dados da fonte emissora e de qualidade do ar.

Os procedimentos de acoplamento estão descritos no capítulo 5 – Materiais e Métodos.

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A sudoeste do Estado do Rio Grande do Sul, a cerca de 420 km de distância encontra-se a Região de Candiota (Figura 4.1). A Região de Candiota é definida neste estudo como uma área de 6.970 km², a qual abrange, total ou parcialmente, os municípios de Candiota, Hulha Negra, Pedras Altas, Pinheiro Machado, Bagé, Aceguá e Herval, sendo delimitada pelas seguintes coordenadas geográficas: 54°10'58" e 53°18'35" longitude W, 31°17'35" e 32°02'41" latitude S.

Na região de estudo encontra-se a maior reserva carbonífera brasileira. As reservas da Jazida Grande Candiota, dispostas segundo uma direção N-S, abrangem uma área aproximada de 2.500 km². Representam cerca de 38% das reservas de carvão do Brasil, totalizando aproximadamente 12,3 bilhões de toneladas, das quais 30% são mineráveis a céu aberto.

O carvão na região de estudo é explorado pela Companhia Riograndense de Mineração - CRM (Mina de Candiota, malhas IV e VII). A mineração é realizada a céu aberto, através do método de lavra por tiras, e gera uma produção de cerca de 100.000 ton/mês, destinada basicamente ao abastecimento da Usina Presidente Médici - UTPM. O carvão que é do tipo sub-betuminoso apresenta características como alto teor de cinzas, cerca de 50 % e teor de enxofre 1% (DNPM, 1996).

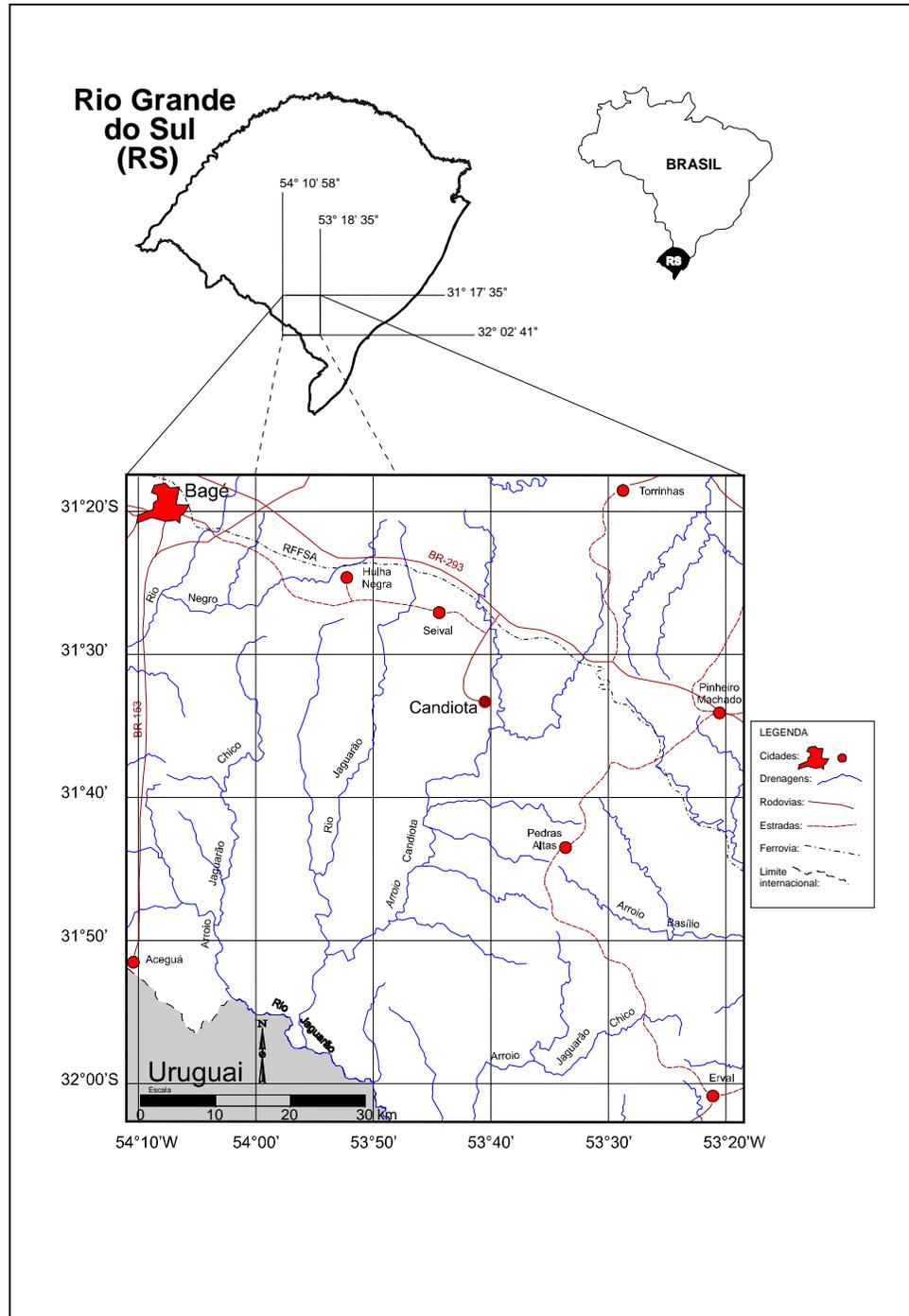


Figura 4. 1: Mapa da localização da Região de Candiotá.

Anteriormente a implementação do Complexo Termelétrico, a região de Candiota caracterizava-se como tipicamente agrícola, com predomínio das atividades de orizicultura sobre as atividades agropastoris. Atualmente, a região atravessa profundas mudanças sociais, a partir do assentamento de colonos do Movimento Sem Terra e o estabelecimento de pequenas propriedades rurais, em contraste aos latifúndios onde ainda dominam as monoculturas e a criação de gado.

4.1 CLIMATOLOGIA DA REGIÃO

A região de estudo insere-se no tipo de clima Cfa (clima subtropical com precipitações bem distribuídas durante todo o ano), segundo classificação de Koepen. As temperaturas médias anuais ficam em torno de 18°C, conforme a estação meteorológica de Bagé, sendo janeiro o mês mais quente, com 24°C, e julho o mês mais frio, com 12°C (ALVES, 1996).

A precipitação anual na região de Candiota é de 1465 mm, apresentando-se praticamente bem distribuída ao longo do ano, sendo que os maiores registros ocorrem durante o inverno, representando 27% da ocorrência total, e com menor incidência no verão, que compreende 24% da variação anual. Os maiores índices de precipitação nos meses frios são decorrentes das incursões freqüentes dos ciclones migratórios polares e das frentes frias a eles associados. As chuvas do tipo frontal são prolongadas e menos intensas do que no verão quando predominam as precipitações do tipo convectivo, intensas e de curta duração.

O estudo realizado por ALVES (1996), com base em 10 anos de observações de vento na estação meteorológica Usina de Candiota, foi possível observar o comportamento da climatologia local, onde na primavera o vento leste é o predominante, seguido do nordeste e sudeste como segunda direção preferencial, com uma velocidade média em torno de 3,0 m s⁻¹. No verão a direção predominante continua sendo a leste, seguida de nordeste, com velocidades da ordem de 3,8 m s⁻¹. Os ventos dos meses de primavera-verão, predominantes do quadrante leste, são oriundos do anticiclone de Santa Helena, que nesta época do ano está mais deslocado para o sul, em nosso hemisfério. Para o outono, o vento leste também é o mais predominante, e o nordeste é a segunda direção preferencial, com

velocidade média de $3,7 \text{ m s}^{-1}$. Mas já para a o inverno, o vento mais comum é o nordeste, seguido das direções norte e leste, com velocidade média de 4 m s^{-1} , caracterizando assim o período em que o vento é mais forte.

Sendo assim, em qualquer época do ano, na Região de Candiota, a direção predominante é do quadrante norte/leste no inverno e leste nas demais estações, já a velocidade anual varia muito pouco entre as estações do ano.

O clima da Região de Candiota é controlado por massas de ar de origem tropical marítima e polar marítima. A primeira tem uma frequência maior em primavera-verão, ocasionando precipitações do tipo convectivo intensas e frequentes. Já a massa de ar polar marítima devido à presença de ciclones e anticiclones associados à instabilidade da frente polar determina a precipitação do tipo frontal gerando uma instabilidade atmosférica (ALVES, 1996).

4.3 TOPOGRAFIA DA REGIÃO

As características topográficas da região são importantes devido ao efeito que estas podem causar sobre a dispersão dos poluentes, principalmente em fontes pontuais (chaminés) (ALVES, 2000). A Região de Candiota localiza-se em um pequeno vale, com altitudes variando de 100 a 500 metros, com uma altura máxima de 420 metros, localizada a sudoeste da UTPM, onde encontramos a Serra do Veleda.

A topografia da região é relativamente plana com altitude média de 250 metros acima do nível do mar, fazendo parte do chamado pampa gaúcho (Figura 4.2).

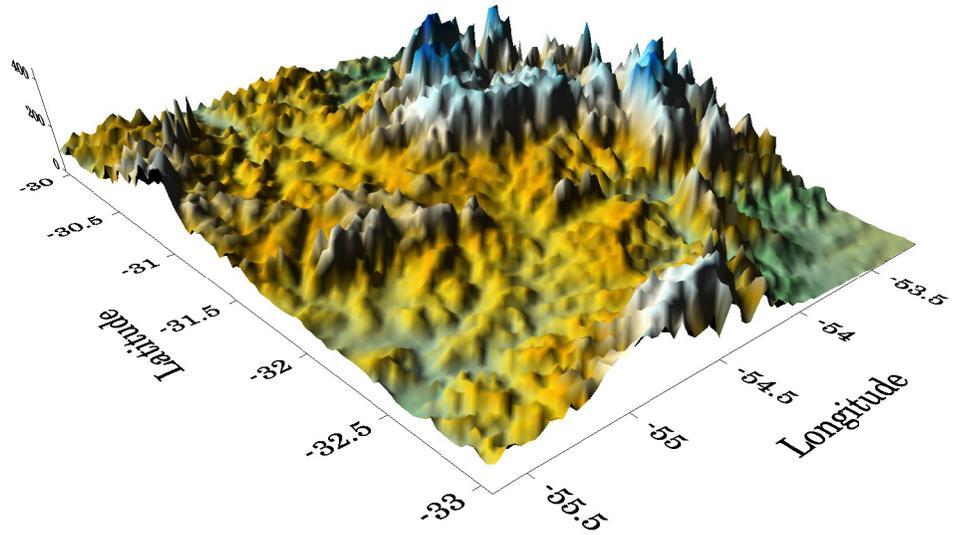


Figura 4. 2: Espacialização tridimensional por sombreamento de relevo da região estudada.

Pequenas elevações da topografia podem bloquear o escoamento do vento, fazendo com que a pluma se concentre mais próximo da fonte, quando o vento é de nordeste/leste. Outro fator que também é considerado importante é a direção e velocidade do vento, que podem dispersar a pluma de poluentes e depositá-los a distâncias mais afastadas da fonte, quando o vento é de norte/nordeste.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, foram escolhidos dois períodos distintos: verão (24 a 26 de janeiro de 2003) e inverno (10 a 12 de agosto de 2004) com o intuito de se estabelecer a variação entre as concentrações de ozônio na região estudada. Estes dias foram escolhidos observando dois fatores: fazerem parte dos períodos em que foram desenvolvidos os projetos de pesquisa CNPq (2001) e ANEEL (2001) e de acordo com as condições meteorológicas apresentadas nestes dias, com a predominância de céu claro e sem precipitações.

A seguir segue a descrição das principais metodologias aplicadas na execução deste estudo, como as configurações utilizadas pelos modelos numéricos, os dados referentes à qualidade do ar e da fonte emissora.

5.1 CONFIGURAÇÕES DO MODELO RAMS

Para inicializar o modelo RAMS versão 4.3, foram utilizadas as análises do modelo global do Centro de Previsão de Tempo e Clima do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC/INPE), com resolução de $1,875^\circ$ na horizontal, em um intervalo de doze horas, para a inicialização heterogênea.

As simulações foram realizadas utilizando os *clusters* do Grupo de Estudos em Previsão Regional Atmosférica (GEPRA), localizado na Fundação Universidade Federal do

Rio Grande (FURG). O GEPRÁ possui 32 nodos com processador *Athlon XP* de 1.5 Ghz, 512 MB de RAM, Interface de *Fast-Ethernet* com ROM de *boot*, uma máquina administradora. Neste *cluster*, tanto os nodos quanto à administradora rodam *Debian GNU Linux* e a comunicação se dá através de uma interface MPI (*Message Passing Interface*) rodando sobre o protocolo TCP/IP.

As simulações concentraram-se em duas grades centradas nas coordenadas da Usina Termelétrica Presidente Médici (31.56°S e 53.68°W), com espaçamento de grade horizontal de 10 e 5 km para as grades 1 e 2, respectivamente. O número de pontos utilizados de 75 em x e 75 pontos em y na primeira grade, sendo na segunda grade 66 pontos em x e 38 pontos em y. O domínio das duas grades utilizadas é apresentado na Figura 5.1.

Na vertical, foram utilizados 30 níveis em coordenadas sigma, com um espaçamento inicial de 50 m próximo à superfície e uma amplificação por um fator de 1,2 até a altura de 2000 m.

Utilizou-se neste trabalho a temperatura da superfície do mar (TSM), topografia do modelo, com resolução de 10 km para a grade 1 e de 5 km para a grade 2, solo homogêneo (franco argiloso arenoso) e vegetação do tipo grama curta. Foram utilizadas 7 camadas de solo, com grau de saturação compreendido entre 0,38 a 0,50.

As parametrizações utilizadas nas simulações com o modelo RAMS são apresentadas na Tabela 5.1.

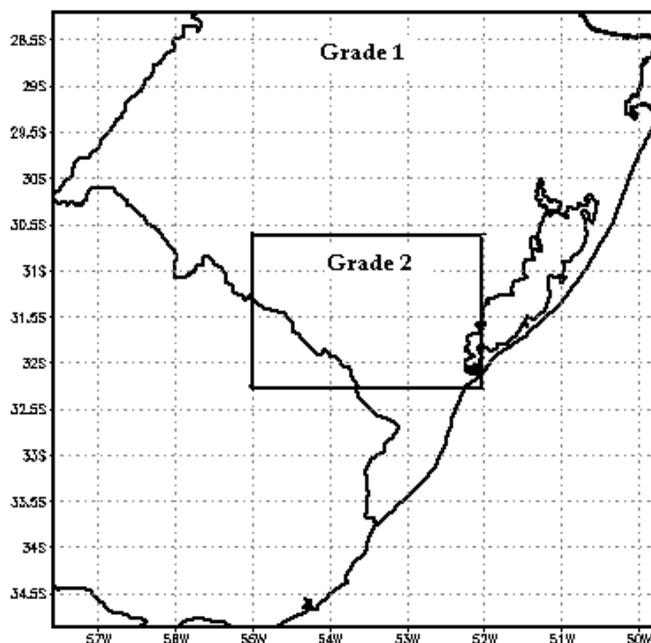


Figura 5. 1: Domínio das grades utilizadas nas simulações com modelo RAMS.

Tabela 5. 1: Parametrizações utilizadas na simulação com o modelo RAMS.

| | |
|---|--|
| Tipo de inicialização | Heterogênea |
| Coordenadas horizontais | Estereográfica polar tangente ao plano |
| Condições de fronteira | Klemp/Wilhelmson |
| Parametrização de radiação | Chen e Cotton |
| Frequência de atualização na tendência de radiação | 1800 segundos |
| Parametrização de Convecção | Desativada |
| Parametrização de Turbulência | Vertical/Horizontal de Mellor-Yamada |
| Parametrização de Microfísica | Desativada |

5.1.2 SAÍDAS DO MODELO

Das muitas variáveis disponibilizadas pelo RAMS, apenas algumas são empregadas para a inicialização do modelo fotoquímico: temperatura, em °C, altura da camada de mistura, em metros, concentração de vapor d'água, em partes por mil (calculada a partir da umidade relativa, segundo procedimento descrito em McRAE, 1980), cobertura de nuvens, em décimos e componentes do vento, em m s^{-1} .

Como os arquivos de entrada necessários para a inicialização do modelo fotoquímico CIT encontram-se no formato ASC (.txt), e as saídas do RAMS são arquivos binários, todas as saídas das componentes utilizadas neste estudo, foram transformadas para o formato ASC.

5.2 CONFIGURAÇÕES DO MODELO CIT

As parametrizações utilizadas no modelo CIT foram estabelecidas para uma grade computacional de 60 pontos na direção leste - oeste e 30 pontos na direção norte sul, com resolução espacial das células de 5 km x 5 km. Devido a necessidade de se avaliar o impacto da formação e da dispersão do ozônio em toda a área de estudo, as simulações fotoquímicas abrangem uma região maior do que a Região de Candiota, sendo que a área de domínio modelada está delimitada pelos paralelos 55,2°W, 52,2°W, 32,2°S e 30,9°S.

O topo do modelo foi definido tendo como base à altura máxima atingida pela camada de mistura (McRAE et al., 1992) obtida através do modelo meteorológico RAMS, para cada um dos períodos simulados. Na direção vertical, a região foi dividida em 5 camadas, definidas de acordo com as seguintes frações: 0,035; 0,105; 0,14; 0,33 e 0,39 a fim de que a resolução fosse maior junto à superfície. As características do espaçamento vertical utilizado no modelo CIT são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2: Grade computacional vertical do modelo CIT para os dois períodos simulados.

| | Camada CIT | Espessura da camada, (m) | Altura do topo da camada, (m) | Altura do centro da camada, (m) |
|----------------|-----------------------|-------------------------------------|--|--|
| Verão | 1 | 77,0 | 77,0 | 38,5 |
| | 2 | 231,0 | 308,0 | 192,0 |
| | 3 | 308,0 | 616,0 | 462,0 |
| | 4 | 726,0 | 1342,0 | 979,0 |
| | 5 | 858,0 | 2200,0 | 1771,0 |
| Inverno | 1 | 42,0 | 42,0 | 21,0 |
| | 2 | 126,0 | 168,0 | 105,0 |
| | 3 | 168,0 | 336,0 | 252,0 |
| | 4 | 396,0 | 732,0 | 534,0 |
| | 5 | 468,0 | 1200,0 | 966,0 |

As simulações foram realizadas utilizando a parametrização da deposição de gases na superfície, segundo afinidade das espécies químicas tendo em vista os dados de tipo de superfície e seus respectivos valores de rugosidade superficial obtidos através do modelo RAMS.

Os campos meteorológicos da altura da camada de mistura, temperatura, concentração de vapor d água (umidade absoluta), radiação solar total e ultravioleta foram determinados para todos os pontos de grade da camada 1. Já os campos de dados de qualidade do ar e componentes do vento foram determinados para todos os pontos de grade das 5 camadas do modelo.

Devido ao modelo RAMS não determinar variáveis como a radiação solar total e radiação ultravioleta estes campos foram construídos tendo em vista os valores *default* do modelo CIT. Assim, para a determinação do campo de radiação solar total na superfície foi utilizado um fator de correção determinado por McRAE et al. (1992) através da seguinte equação:

$$c = 1 - 0.75(C_n)^{3/4} \quad (5.1)$$

Onde C_n é a fração do céu coberto por nuvens, em décimos, obtida através das saídas do modelo RAMS.

De acordo com o descrito no capítulo 3 (item 3.2.8), apesar da nebulosidade ser considerada pelo campo de radiação solar total, este influencia apenas no cálculo dos coeficientes de turbulência, não afetando as taxas de reações químicas.

A seguir, no item 5.3 será apresentado o acoplamento dos modelos numéricos utilizados neste trabalho.

5.3 ACOPLAMENTO

Como fora mencionado no item 5.1.2, devido a incompatibilidade de formatos nos arquivos de saída do modelo RAMS com os necessários para as entradas do CIT, os mesmos foram transformados para o formato requerido (ASC).

Os dados meteorológicos, de topografia e uso do solo, necessários para a inicialização do modelo CIT foram utilizadas a partir da grade 2 do modelo RAMS. Apesar de esta grade ser maior que o domínio modelado pelo modelo fotoquímico, seus centros coincidem nas coordenadas da UTPM, sendo que os pontos excedentes foram inutilizados no procedimento de acoplamento.

Com relação à altura do topo do modelo CIT o mesmo foi determinado como sendo superior a altura máxima atingida pela camada de mistura obtida das simulações com o RAMS. Os valores podem ser analisados na Tabela 5.2, apresentada no item anterior.

Com relação as componentes intensidade e direção do vento nos níveis superiores, os mesmos foram determinados utilizando-se a técnica do CIT, uma vez que os níveis verticais dos modelos RAMS e CIT não coincidiram. O método do CIT para determinar o vento em uma camada consiste na média aritmética dos ventos compreendidos entre a base e o topo dessa camada. A relação entre as camadas é apresentada na Tabela 5.3.

Tabela 5. 3: Acoplamento dos níveis dos dois modelos: CIT e RAMS.

| Camada CIT | Camada RAMS | |
|------------|-------------|---------|
| | verão | inverno |
| 1 | 2 | 2 |
| 2 | 4,5 | 3 |
| 3 | 6,7 | 4,5 |
| 4 | 9,10 | 6,7 |
| 5 | 11,12 | 8,9 |

5.4 DADOS DA FONTE DE EMISSÃO

Dentro do código fonte do modelo CIT existe a sub-rotina de emissão, a qual neste estudo foi programada para considerar apenas a contribuição de fontes fixas, a Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM), Região de Candiota. Apesar das fontes móveis serem consideradas as principais responsáveis pela emissão dos precursores, como hidrocarbonetos e NO_x , um dos objetivos deste estudo é avaliar o impacto específico da queima de carvão, na região.

Para que o modelo CIT possa resolver a equação de difusão atmosférica (equação 3.3, Capítulo 3) é necessária a descrição da fonte emissora através de dados como: altura e diâmetro interno da chaminé, temperatura e velocidade de emissão dos gases e fluxo de emissão, além de sua posição dentro da grade computacional, em x e y. Além disso, é necessário introduzir dados de entrada dos principais poluentes emitidos na fonte, expressos em ppm.m min^{-1} . Os dados utilizados como parâmetros da chaminé da UTPM, de Candiota podem ser analisados na Tabela 5.4 .

Dos poluentes emitidos pela queima de carvão foram considerados apenas os principais precursores dos oxidantes fotoquímicos, como: SO_2 , CO, NO_x e hidrocarbonetos. Os dados de emissão de dióxido de enxofre (SO_2), em toneladas/dia, foram disponibilizados pela Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (CGTEE) e foram calculados a partir da quantidade de carvão consumida no processo de combustão.

A Tabela 5.5. mostra os valores de concentração mássica de SO_2 para os dias analisados.

Tabela 5. 4: Características da emissão da UTPM, utilizadas como parâmetros de entrada pelo modelo CIT.

| Características da fonte (UTPM) | |
|---|------------------------------|
|  | Altura da chaminé |
| | 150 m |
| | Diâmetro interno |
| | 5 m |
| | Temperatura de emissão gases |
| | 137°C |
| | Velocidade de emissão |
| | 20 m s ⁻¹ |
| Fluxo de emissão | |
| 392,6 m ³ s ⁻¹ | |
| Pontos de grade | |
| X = 30 Y = 15 | |

Tabela 5. 5: Concentração mássica de SO₂, em toneladas em relação ao carvão consumido na UTPM, para os dias simulados.

| Período | Dia | Carvão consumido, em t | Emissão de SO₂, em t |
|----------------|------------|-----------------------------------|--|
| Verão | 24/01/2003 | 4879,68 | 207,56 |
| | 25/01/2003 | 2140,72 | 93,20 |
| | 26/01/2003 | 3353,19 | 146,72 |
| Inverno | 10/08/2004 | 2567,25 | 91,19 |
| | 11/08/2004 | 2539,33 | 90,27 |
| | 12/08/2004 | 2235,39 | 80,52 |

Como a UTPM não possui um sistema de medição de gases na chaminé, a taxa de emissão dos hidrocarbonetos, óxido de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO), foi determinado construindo um inventário de emissões baseado nos fatores de emissão AP – 42 (1995) da *EPA*. Os fatores de emissão apresentados no relatório da *EPA* são expressos em lb/ton (libras por toneladas de carvão consumido). Sendo assim, a taxa de emissão dos poluentes foi obtida levando em consideração a quantidade de carvão consumida para cada um dos dias simulados.

Com relação aos fatores de emissão dos hidrocarbonetos, os mesmos foram obtidos a partir de 10 (dez) pontos de queima de carvão betuminoso e 8 pontos de queima de carvão sub-betuminoso, e 1 ponto de queima de lignita, enquanto que, os valores para NO_x e CO foram utilizados apenas dados relativos à queima de carvão sub-betuminoso. Outro fator relevante a ser considerado foi a utilização de fatores de emissão que contemplassem parâmetros de queima e controle de emissão similares aos utilizados pela Usina Termelétrica Presidente Médici, que opera com sistema de queima de carvão pulverizado.

De acordo com o levantamento realizado no relatório da *EPA* AP-42 (1995) e tendo como base os compostos incluídos no mecanismo SAPRAC-99, os principais grupos e espécies químicas explícitas de hidrocarbonetos, NO_x e CO, emitidos pelo carvão foram definidos. A relação das espécies químicas utilizadas para representar as emissões primárias no modelo CIT e seus respectivos fatores de emissão é listada na Tabela 5.6.

Tabela 5. 6: Espécies químicas utilizadas para representar as emissões orgânicas utilizadas no modelo fotoquímico CIT e seus respectivos fatores de emissão.

| Espécies agrupadas | Fatores de emissão, lb/t |
|---|---------------------------------|
| ALK1 – grupo dos alcanos 1 | 8,60E-04 |
| RCHO – grupo dos aldeídos | 6,70E-04 |
| OLE1 – grupo dos alcenos (olefinas) 1 | 7,60E-06 |
| OLE2 – grupo dos alcenos (olefinas) 2 | 2,50E-05 |
| ARO1- grupo dos aromáticos 1 | 1,16E-04 |
| ARO2 – grupos dos aromáticos 2 | 2,90E-04 |
| MEK - grupo das cetonas | 3,90E-04 |
| Espécies explícitas | |
| CCHO – acetaldeído | 5,70E-04 |
| HCHO – formaldeído | 2,40E-04 |
| C ₆ H ₆ - benzeno | 1,30E-03 |
| PHEN - fenol | 1,60E-05 |
| MTBE | 3,50E-05 |
| Outras espécies químicas | |
| NO _x | 9,80E+00 |
| CO | 0,50E+00 |

Onde:

ALK1 (alcanos): são agrupados segundo sua reatividade;

OLE1 (alcenos): espécies com dupla ligação externa;

OLE2 (alcenos): espécies com dupla ligação interna;

ARO1: tolueno e outros monoalquilbenzenos;

ARO2: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

5.5 DADOS DE QUALIDADE DO AR

Com o intuito de caracterizar a região de estudo, dados químicos, como a concentração de poluentes, são necessários para a inicialização do modelo fotoquímico. Os dados de qualidade do ar, portanto, são utilizados como condições iniciais e de contorno para o modelo CIT.

Para a realização deste trabalho foram utilizados os dados obtidos através da rede de monitoramento automático do ar pertencente a CGTEE, a qual dispõe de dados de concentração horária dos seguintes compostos: SO₂, NO e NO₂. As medidas de SO₂ foram obtidas através de monitor contínuo de gases, operando com o método de fluorescência ultravioleta, enquanto o medidor de NO_x opera com o método da quimiluminescência. A localização das estações é mostrada na Tabela 5.7 e, através da Figura 5.2, apresenta-se a instalação de uma das dependências das estações de monitoramento da região.

Tabela 5. 7: Coordenadas das estações de Qualidade do Ar da CGTEE localizadas em Candiota - RS.

| Estação | Coordenadas Geográficas | | Altitude, m |
|-----------------------|-------------------------|---------------|-------------|
| | X (latitude) | Y (longitude) | |
| Três Lagoas | -31°36'11'' | -53°44'12'' | 215 |
| Aeroporto de Candiota | -31°30'12'' | -53°42'04'' | 232 |
| Candiotão | -31°33'17'' | -53°43'13'' | 294 |

As simulações foram realizadas considerando as concentrações de SO₂, NO e NO₂, em ppm, obtidas em superfície, sendo as mesmas interpoladas para os demais níveis do modelo (Tabela 5.8). Devido a problemas técnicos não foi possível a instalação, em tempo hábil para a execução deste trabalho, do monitor automático de ozônio. Diante disso, foi utilizado como condição inicial, nas simulações fotoquímicas, o padrão de qualidade do ar de ozônio, da EPA de 120 ppbv.



Figura 5. 2: Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar, instalada na região de Candiota, RS.

Tabela 5. 8: Condições de iniciais e de contorno das espécies químicas utilizadas pelo modelo fotoquímico, em ppm.

| Espécie química | Superfície e demais níveis |
|-----------------|----------------------------|
| SO ₂ | 0,007 |
| NO | 0,002 |
| NO ₂ | 0,001 |

5.6 DESCRIÇÃO DOS DADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

As análises das condições sinóticas dos períodos estudados foram realizadas a partir das imagens do satélite GOES – 12 no canal Infravermelho obtidas do laboratório MASTER/IAG/USP, e através dos campos meteorológicos que foram plotados no GRADS (*Grid Analysis and Display System*) a partir da saída do modelo RAMS tais como: campos de vento, pressão atmosférica ao nível médio do mar, temperatura do ar e umidade relativa.

Os dados de saída do modelo fotoquímico foram as concentrações superficiais de ozônio, obtidas na primeira camada do modelo para os dois períodos simulados e de mapas de dispersão plotados utilizando o *software* GRADS (*Grid Analysis and Display System*) os quais possibilitaram a visualização dos resultados para análise.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, é apresentada a descrição das condições meteorológicas através da análise sinótica dos períodos estudados, seguido da análise dos campos meteorológicos obtidos com o modelo RAMS para o mesmo período. Os períodos escolhidos para a execução deste trabalho basearam-se, primeiramente, por dias com predominância de céu aberto, sem ou com poucas nuvens, coincidindo com os períodos de realização das campanhas experimentais dos projetos CNPq (2001) e ANEEL (2001). No segundo momento são mostrados os resultados alcançados a partir das simulações fotoquímicas, com o modelo CIT e o estudo da dispersão de poluentes na região de estudo.

6.1 DESCRIÇÃO DA CIRCULAÇÃO ATMOSFÉRICA

Os resultados das análises sinóticas realizadas para os períodos estudados, são descritos utilizando as imagens do satélite GOES-12, no canal infravermelho, cedidas pelo Laboratório Master/IAG da USP e dos campos de pressão, direção e intensidade do vento simuladas com o modelo RAMS. Esta análise tem o intuito de verificar, a partir da circulação de grande escala, os fatores atuantes no período. Os campos apresentados são relativos à primeira grade do modelo RAMS, com uma resolução horizontal de 10 km, sendo utilizados 75 pontos em cada uma das direções zonal e meridional, ao nível de 23,9

metros acima da superfície. Na descrição dos resultados da análise atmosférica todos os horários são apresentados em UTC (*Universal Time Coordinate*).

6.1.1 Período de verão

Na imagem do satélite GOES 12, no canal infravermelho do dia 24 de janeiro, às 2:45UTC (Figura 6.1, a) observa-se que uma frente fria estava deslocando-se para o sudeste do país, deixando o céu claro devido a ausência de nuvens, na região de estudo. Na Figura 6.1 (b), podemos analisar os campos de meteorológicos obtidos das simulações com o modelo RAMS, através do qual podemos observar que a ausência de nuvens sob o estado pode ser devido a influência de um sistema de alta pressão, cujo centro localizava-se sobre o Uruguai. A direção do vento, na Região de Candiota é de Sul e intensidade em torno de 3 m s^{-1} .

No decorrer do período, já no horário das 20:45UTC, do dia 24/01/2003, observa-se que o céu permaneceu sem nebulosidade, devido, muito provavelmente, ao sistema de alta pressão que estava atuando sob o estado do Rio Grande do Sul. Isto pode ser confirmado através da análise dos campos de pressão, direção e intensidade do vento simulados com o modelo RAMS, apresentados na Figura 6.1, (d). Ainda neste mesmo horário, a formação de um sistema de alta pressão localizado sobre o Oceano Atlântico, ocasionou a entrada, principalmente na região de estudo, de ventos predominantes do quadrante Leste.

Dando continuidade à descrição das condições atmosféricas do dia 24/01/2003, são apresentados os valores horários de temperatura (Figura 6.2) e umidade relativa do ar (Figura 6.3), simulados com o modelo RAMS. Na Figura 6.2, observa-se que o dia 24/01/2003 apresentou temperaturas que variaram de $14,5^{\circ}\text{C}$ a 24°C . As temperaturas obtidas na simulação estão de acordo com os dados apresentados por ALVES (1996) e estão citados no capítulo 4 (item 4.1). A umidade relativa obtida para este dia atingiu cerca de 75% (Figura 6.3).

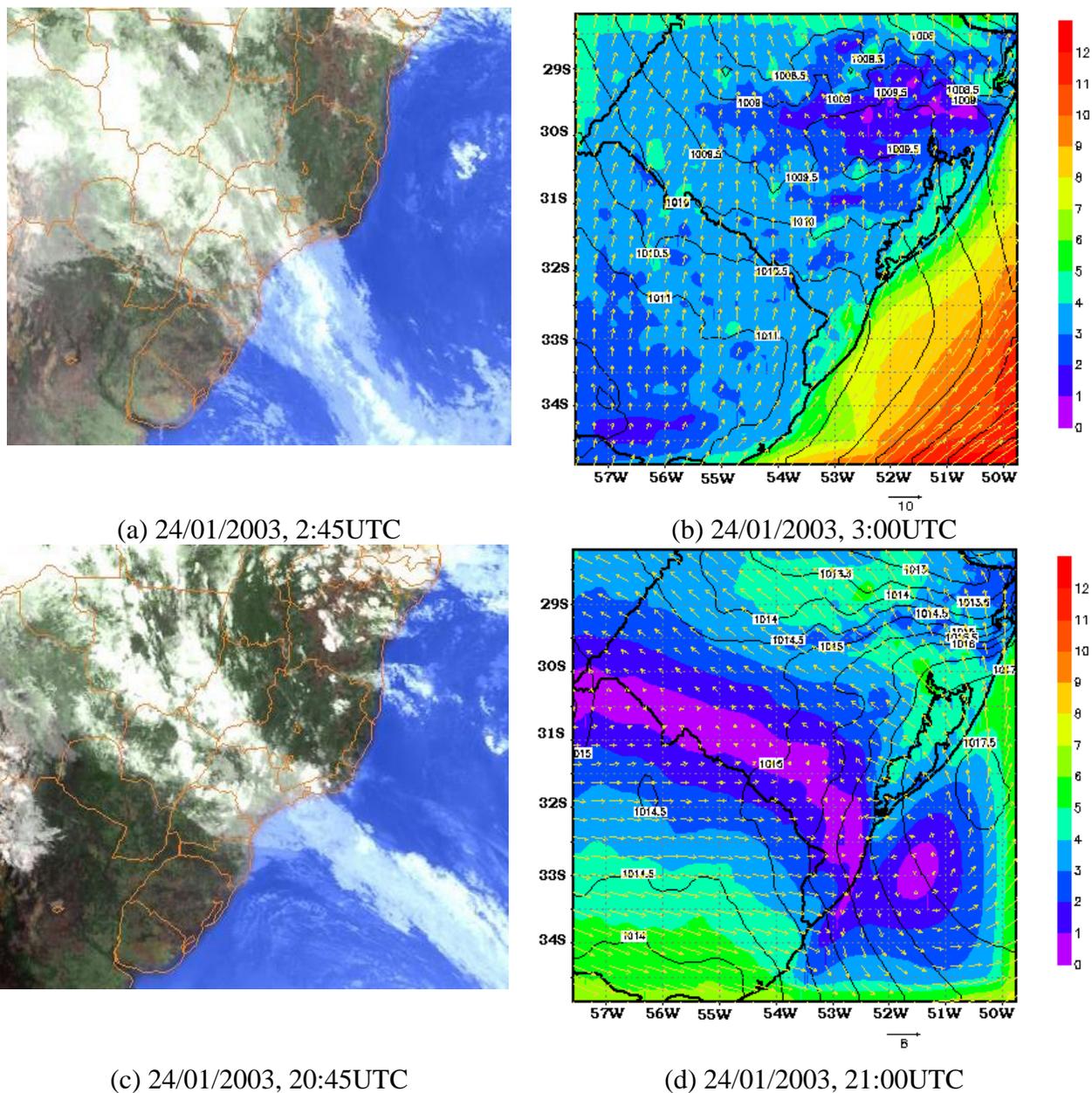


Figura 6. 1: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento (m s^{-1}) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento.

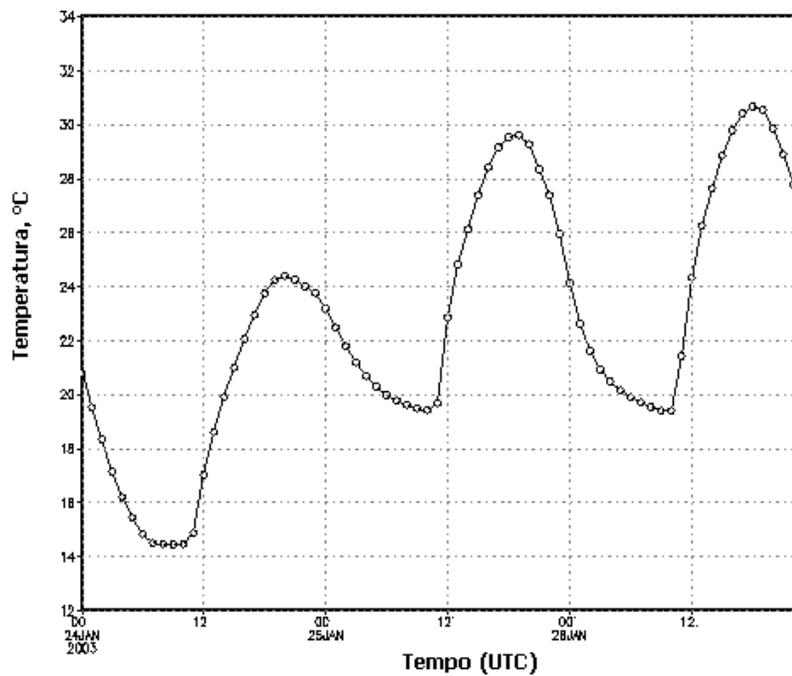


Figura 6. 2: Variação temporal da temperatura do ar, em °C, para o período de 24 a 26/01/03.

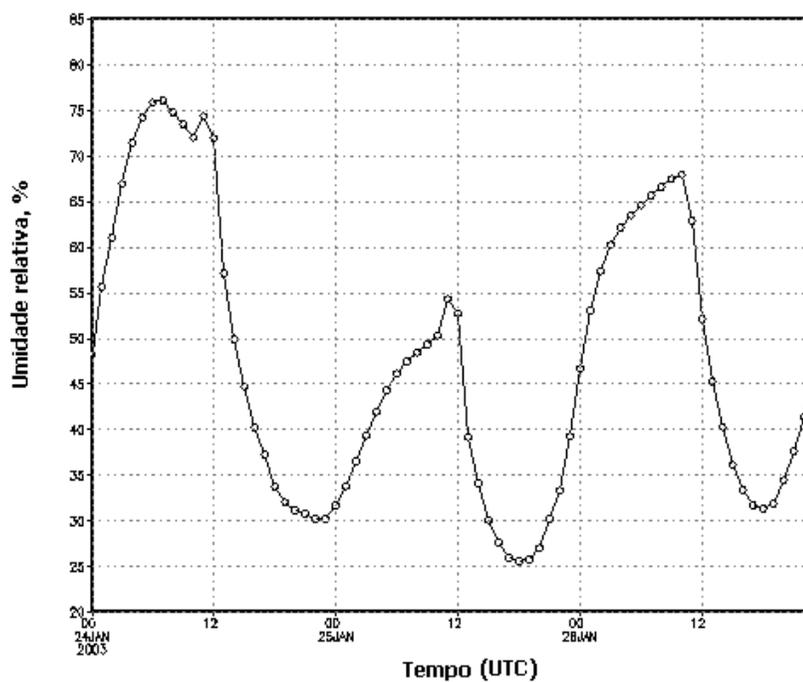
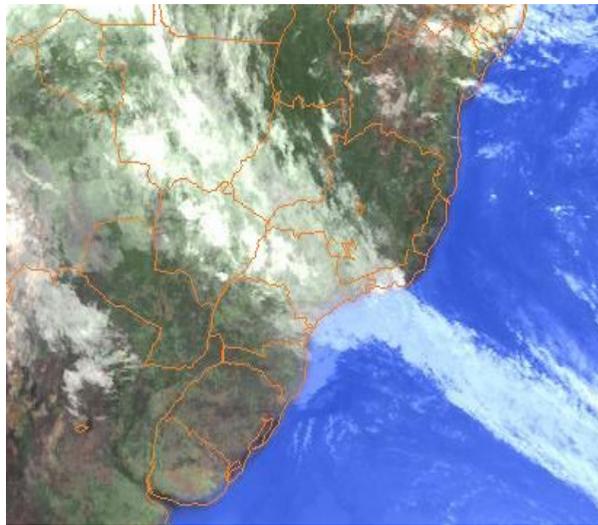


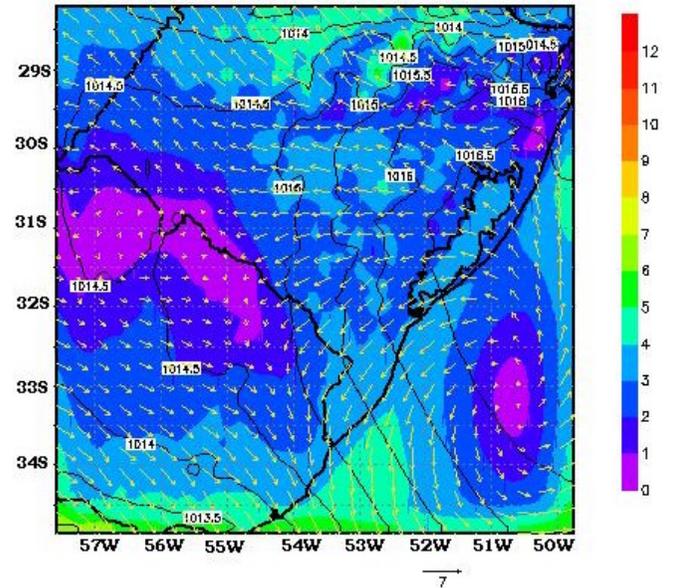
Figura 6. 3: Variação temporal da umidade relativa do ar, em % para o período de 24 a 26/01/03.

Na imagem das 2:45UTC do dia 25 de janeiro de 2003 (Figura 6.4) como podemos ver o céu apresentava-se sem a presença de nuvens, porém não é descartada a formação de nuvens baixas devido ao sistema de alta pressão situado sobre o oceano Atlântico e que continuava transportando umidade para o centro do continente. Porém o sistema de alta pressão começa a se afastar do continente como pode ser visto na Figura 6.4 (b). Além disso, observa-se uma área de instabilidade se formando no norte da Argentina. A direção e intensidade do vento, neste horário, são de Leste e de 2 m s^{-1} , respectivamente. Especificamente na região de Candiota, a direção predominante neste horário pode ser considerada de Nordeste. Com relação à temperatura e umidade relativa do ar, para a região de estudo estavam em torno de 21°C e 50% respectivamente (Figura 6.2 e Figura 6.3).

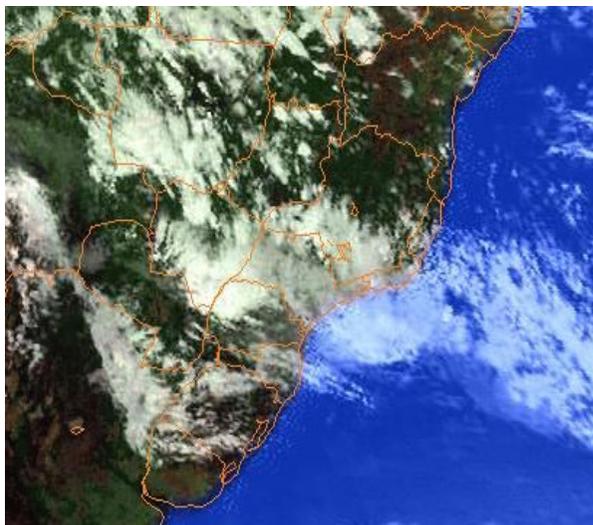
As 20:45UTC, como podemos ver através da imagem do satélite GOES -12, do dia 25/01 (Figura 6.4, c), a área de instabilidade que estava sobre a Argentina atingiu grande parte do estado e devido ao centro de baixa pressão localizado na região das Missões, o qual atuava com valores de pressão da ordem de 1009 hPa, ocasionou a formação de nuvens (Figura 6.4, d). A direção do vento que estava atuando sob a região de estudo pode ser observada a partir da Figura 6.4 (d), onde a direção predominante dos ventos era de Leste os quais se apresentavam levemente intensos variando na faixa de $4,5 \text{ m s}^{-1}$. A temperatura da região estava em torno de 28°C (Figura 6.2) e umidade relativa na ordem de 35% (Figura 6.3).



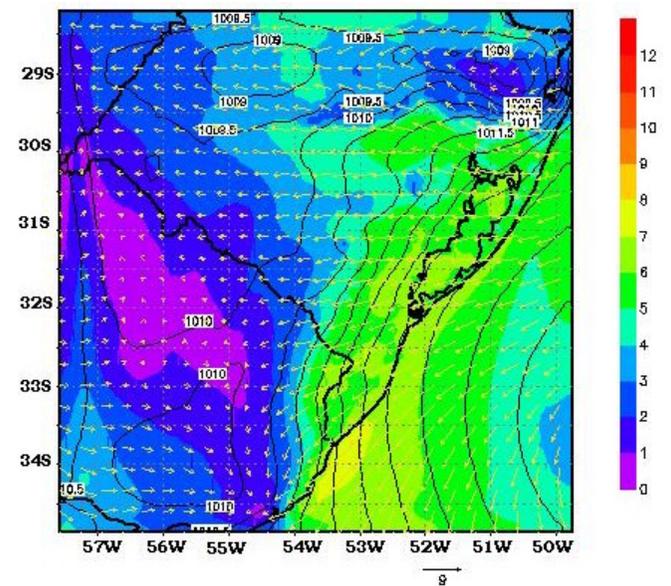
(a) 25/01/2003, 2:45UTC



(b) 25/01/2003, 03:00UTC



(c) 25/01/2003, 20:45UTC



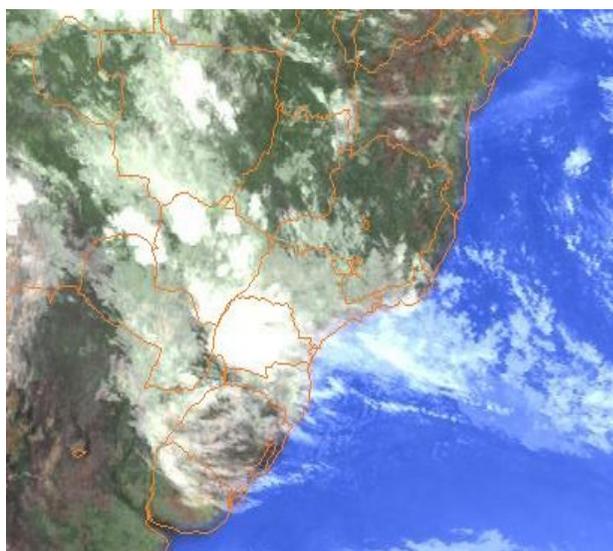
(d) 25/01/2003, 21:00UTC

Figura 6. 4: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento (m s^{-1}) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento.

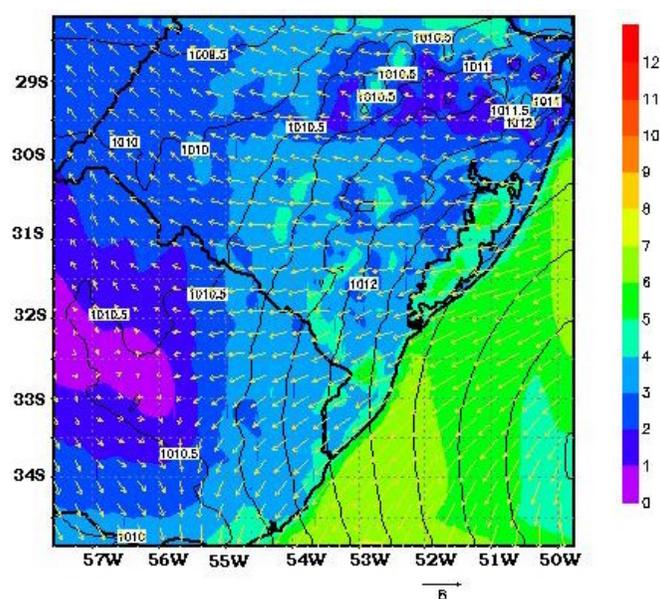
Na imagem do satélite GOES – 12, das 02:45UTC, do dia 26 de janeiro (Figura 6.5, a) ainda a presença de nuvens sobre o estado devido a área de instabilidade. A pressão

atmosférica que estava atuando na região de estudo era de 1011 hPa, os ventos da direção Leste atingem a região com intensidade de 4 m s^{-1} (Figura 6.5, b). No mesmo dia, porém a área de instabilidade começou a se dissipar a partir da fronteira com o Uruguai, onde no início da tarde já não mais havia nuvens. Isto pode ser visualizado através da imagem das 20:45UTC (Figura 6.5, c), onde se observa que a área de instabilidade que estava sobre o estado deslocava-se para o estado de Santa Catarina, deixando o céu praticamente limpo sobre a região de estudo. Neste momento, a pressão atmosférica estava em torno de 1006 hPa, com intensidade dos ventos da ordem de 7 m s^{-1} e direção Leste podem ser observadas a partir dos campos apresentados na Figura 6.5, d.

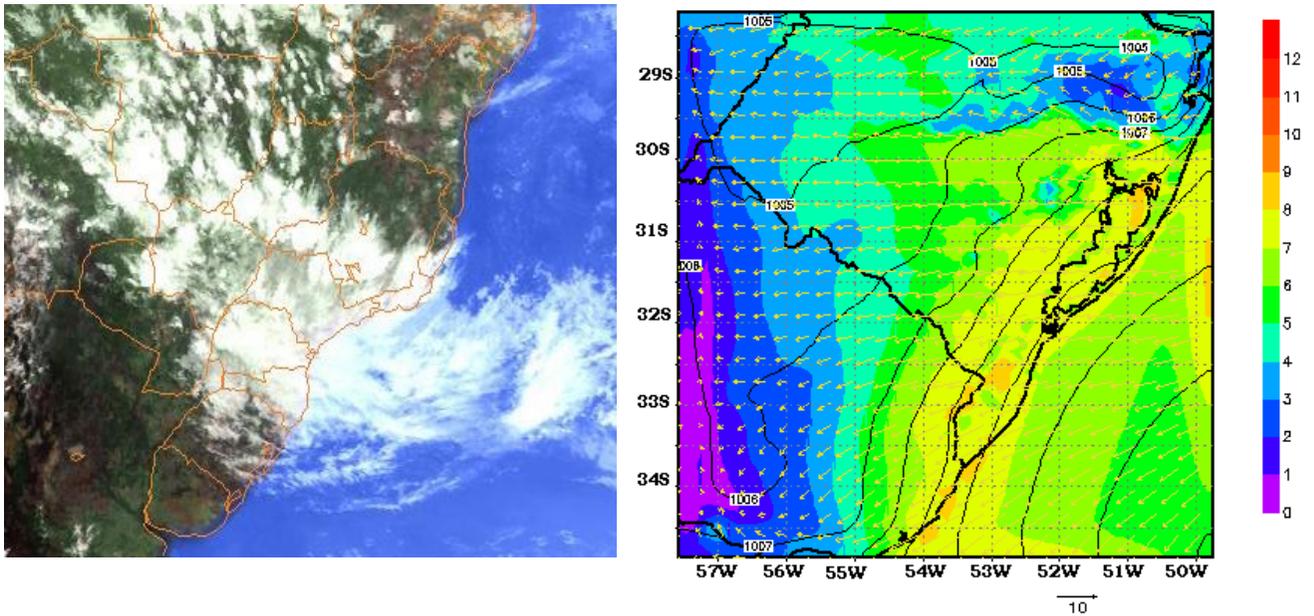
As temperaturas do dia 26/01/2003 foram típicas do verão, apresentando manhãs com temperaturas amenas em torno de 22°C que no decorrer do período aumentaram significativamente, chegando neste dia a 31°C (Figura 6.2). A umidade relativa neste dia variou de 35% a 68% (Figura 6.3).



(a) 26/01/2003, 2:45UTC



(b) 26/01/2003, 3:00UTC



(c) 26/01/2003, 20:45UTC

(d) 26/01/2003, 21:00UTC

Figura 6. 5: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento (m s^{-1}) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento.

6.1.2 Período de inverno

Nas imagens do satélite GOES- 12, canal infravermelho do dia 10 de agosto de 2004 (Figura 6.6, a, c), pode-se observar que o céu permanece claro, sem a presença de nebulosidade significativa. Às 3:00UTC, as condições atmosféricas são apresentadas através dos campos simulados com o modelo RAMS (Figura 6.6, b) observa-se que apesar do céu estar limpo sobre o estado uma área de instabilidade localizada ao Norte da Argentina começa a se deslocar em direção ao Rio Grande do Sul. A pressão atmosférica atuante varia em torno de 1028 hPa, ventos com velocidade de 3 m s^{-1} com direção predominante de Nordeste atingem a região estudada (Figura 6.6, b). A área de instabilidade anteriormente descrita atinge a fronteira oeste do RS, como pode ser observado na imagem de satélite das 20:45UTC (Figura 6.6, c), o que gera a formação de nuvens baixas. Devido a entrada de uma frente fria no estado ocorreu a mudança da direção do vento, que neste momento atingiu o estado proveniente do quadrante Sudeste (Figura 6.6, d). A temperatura do ar para o dia 10/08/2004 pode ser analisada através da Figura 6.7,

onde se observou a ocorrência de temperaturas baixas em praticamente todo dia, chegando ao mínimo de 8°C as 12:00UTC. Com relação à umidade relativa para o dia em questão, a mesma chegou a atingir o máximo de 93%, pouco depois das 12:00UTC (Figura 6.8).

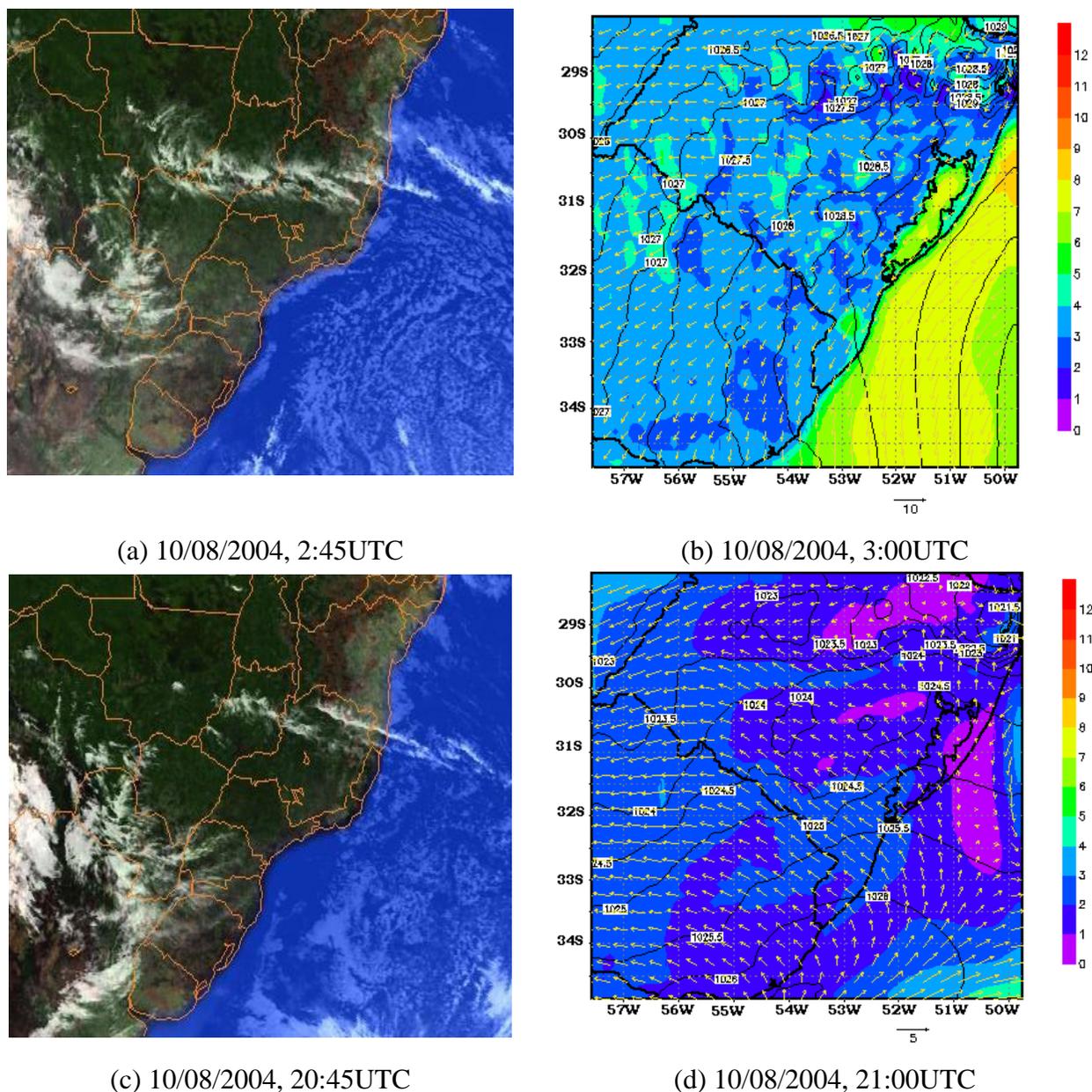


Figura 6. 6: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento (m s^{-1}) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento.

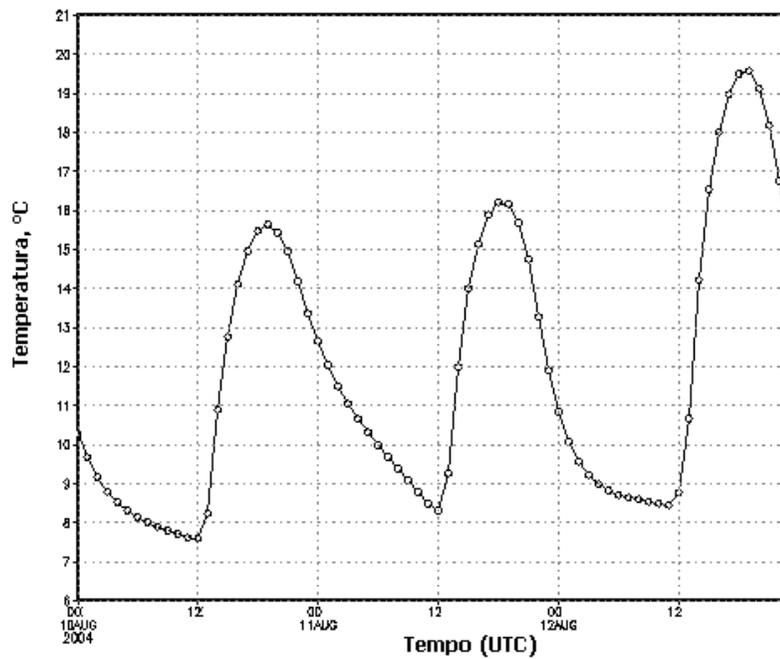


Figura 6. 7: Variação temporal da temperatura do ar, em °C, para o período de 10 a 12/08/2004.

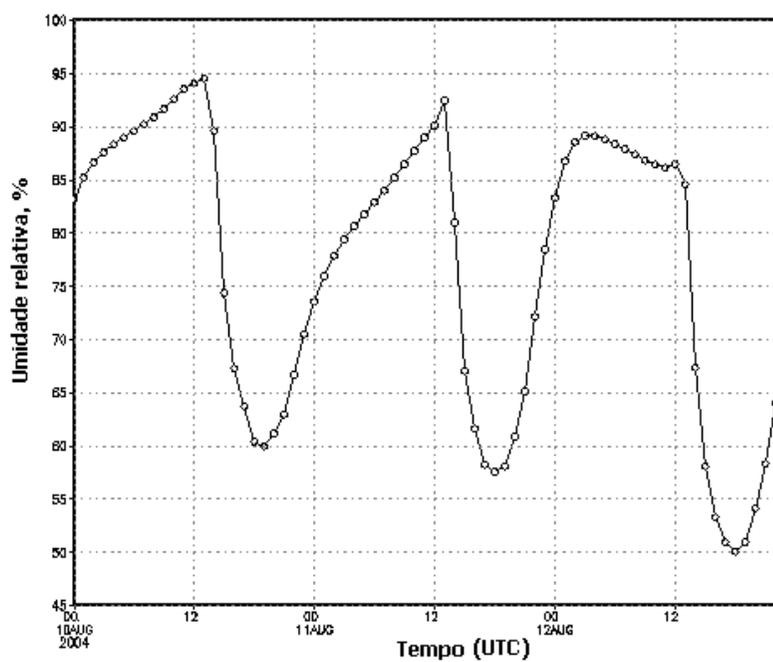


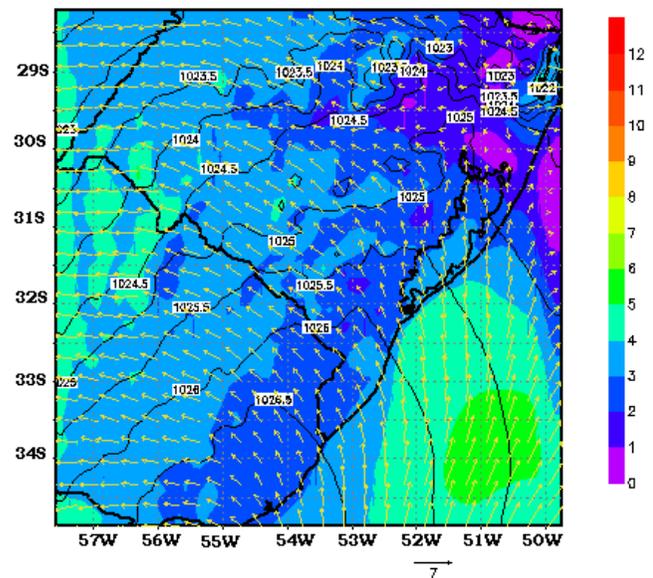
Figura 6. 8: Variação temporal da umidade relativa do ar, em %, para o período de 10 a 12/08/2004.

No dia 11 de agosto de 2004, devido à presença de uma zona de instabilidade que avançou pela fronteira oeste do RS, o dia iniciou com pouca nebulosidade, porém, o avanço desta instabilidade se deu de forma muito rápida sobre o estado como pode ser observado através da Figura 6.9, onde se apresentam as imagens do satélite GOES-12 para os horários de 2:45UTC (Figura 6.9, a) e 20:45UTC (Figura 6.9, c). As condições atmosféricas deste dia podem ser analisadas através dos campos de pressão, intensidade e direção do vento que foram simulados pelo modelo atmosférico RAMS e são apresentados na Figura 6.9 (b) e (d). Às 3:00UTC a direção do vento era predominantemente do quadrante Sudeste e possuía velocidades da ordem de 3 m s^{-1} . No decorrer do período, já às 21:00UTC a direção dos ventos era de Leste e atingindo a região de estudo com intensidades moderadas.

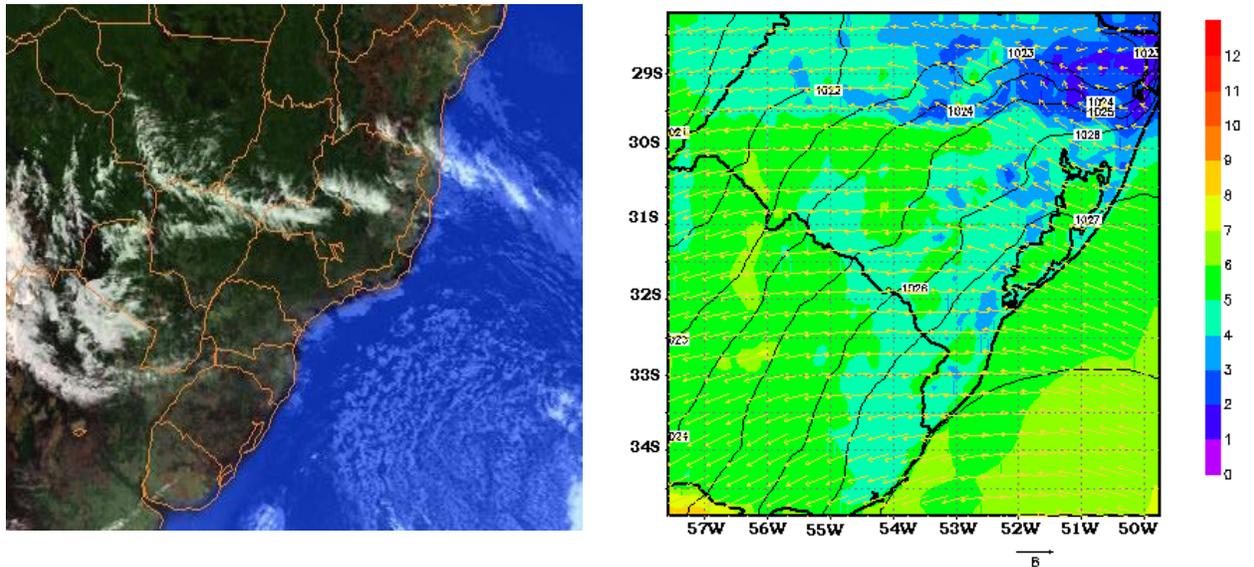
As temperaturas do dia 11/08/2004 variaram na faixa dos 8 aos 16°C no decorrer do dia e a umidade relativa do ar, assim como no dia anterior, obteve máximo de 93% (Figuras 6.7 e 6.8).



(a) 11/08/2004, 2:45UTC



(b) 11/08/2004, 3:00UTC

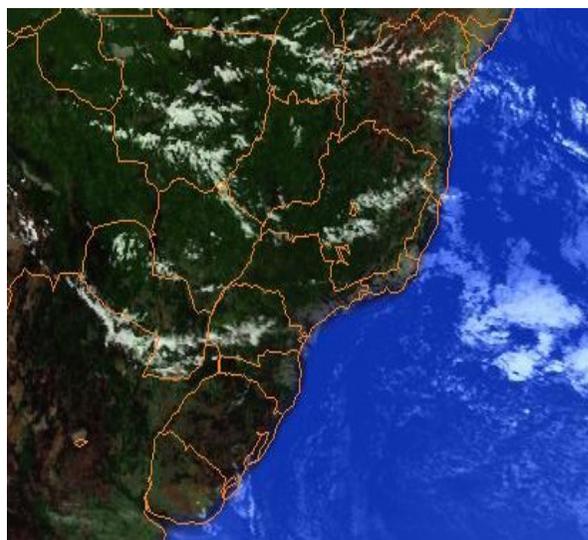


(c) 11/08/2004, 20:45UTC

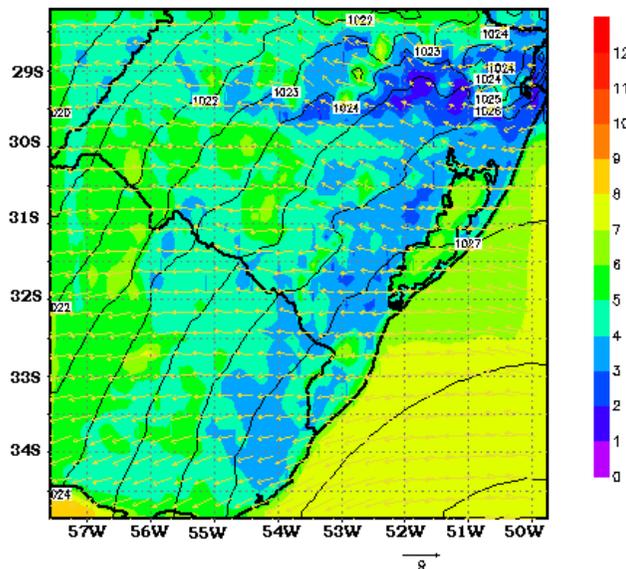
(d) 11/08/2004, 21:00UTC

Figura 6. 9: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento (m s^{-1}) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento.

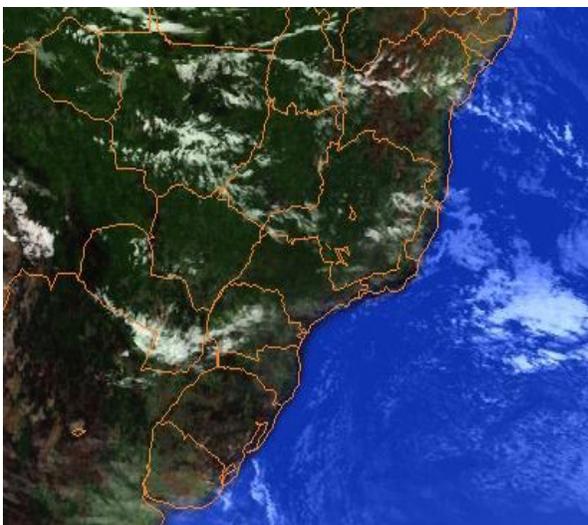
Na Figura 6.10 (a) do dia 12 de agosto de 2004 é apresentada a imagem de satélite para o horário das 2:45UTC, onde se observa o céu claro, assim como na imagem das 20:45UTC (Figura 6.10, c). A pressão atmosférica atuante durante o dia 12/08/2004 ficou em torno de 1025 – 1026 hPa, enquanto que a direção dos ventos, às 3:00UTC, era de Leste e levemente intensos, chegando a velocidades de 4 m s^{-1} em toda a região de estudo, como pode ser visto na Figura 6.10 (b). Às 20:45UTC, como pode ser visto através da Figura 6.10 (d), os ventos predominantes da direção Nordeste com intensidades que variaram em torno de 3 e 4 m s^{-1} atuam sob a região de Candiota. Com relação às temperaturas do 12/08 as mesmas estiveram dentro da tendência do período: baixas pela manhã e aumentando com o decorrer do dia, porém com uma elevação superior a dos dias anteriores, chegando próximo aos 20°C .



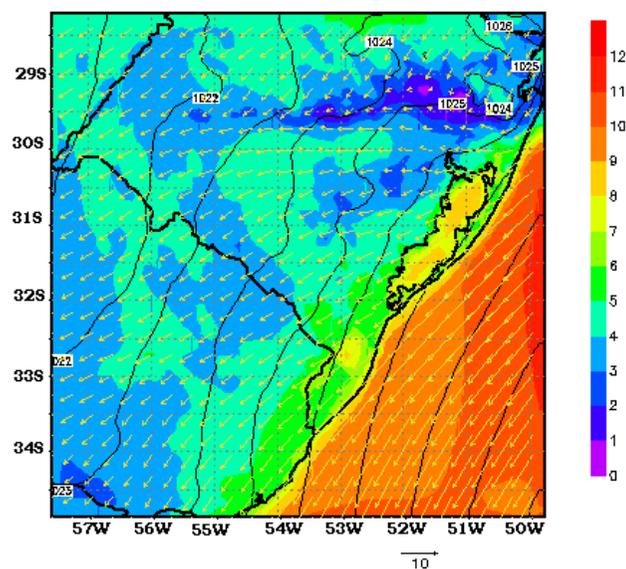
(a) 12/08/2004, 2:45UTC



(b) 12/08/2004, 3:00UTC



(c) 12/08/2004, 20:45UTC



(d) 12/08/2004, 21:00UTC

Figura 6. 10: Imagem do satélite GOES 12 – canal infravermelho (a e c) e evolução do campo do vento (m s^{-1}) e pressão atmosférica em hPa (b e d), simulados com o modelo RAMS. A barra de cores indica a magnitude do vento.

6.2 DESCRIÇÃO DA MODELAGEM ATMOSFÉRICA

Conforme descrito anteriormente, o modelo atmosférico RAMS foi utilizado no presente estudo para se obter os campos meteorológicos necessários para a inicialização da modelagem fotoquímica.

Para a realização deste trabalho foram realizadas duas simulações diferentes. A primeira simulação compreendeu os dias 24 a 26 de janeiro de 2003, descrevendo o período de verão, e a segunda modelagem compreendendo o período de inverno, dos dias 10 a 12 de agosto de 2004.

A simulação numérica das condições atmosféricas foi constituída de um domínio computacional composto por duas grades fixas e aninhadas, centradas na UTPM (31,56°S e 53,68°W). A primeira grade com 75 pontos em ambas as direções zonal e meridional, e resolução de 10 km foi utilizada para obter a descrição sinótica dos dias analisados. A segunda grade foi composta por 66 pontos em X e 38 pontos em Y, com resolução de 5 km, da qual foram extraídos os dados de entrada para a inicialização do modelo fotoquímico CIT. O procedimento de aninhamento das grades possibilitou a conversação entre os processos ocorridos nas grades com maior resolução, influenciando a simulação nas grades com menor resolução e vice-versa, ocasionando assim, um refinamento dos dados disponibilizados para o estudo da dispersão de poluentes.

O modelo foi inicializado com os dados do modelo global do CPTEC onde se encontram disponibilizadas as seguintes variáveis meteorológicas: componentes do vento u e v , altura geopotencial, temperatura do ar, umidade relativa e pressão ao nível médio do mar.

A Figura 6.11 apresenta a topografia assimilada pelo modelo na grade 2, com resolução de 5 km. A topografia da região é relativamente plana com altitude média de 200 metros acima do nível do mar, fazendo parte do chamado pampa gaúcho. A Região de Candiota localiza-se em um pequeno vale, com altitudes variando de 100 a 500 metros, com uma altura máxima de 420 metros, localizada a sudeste da UTPM, onde se encontra a Serra do Veleda.

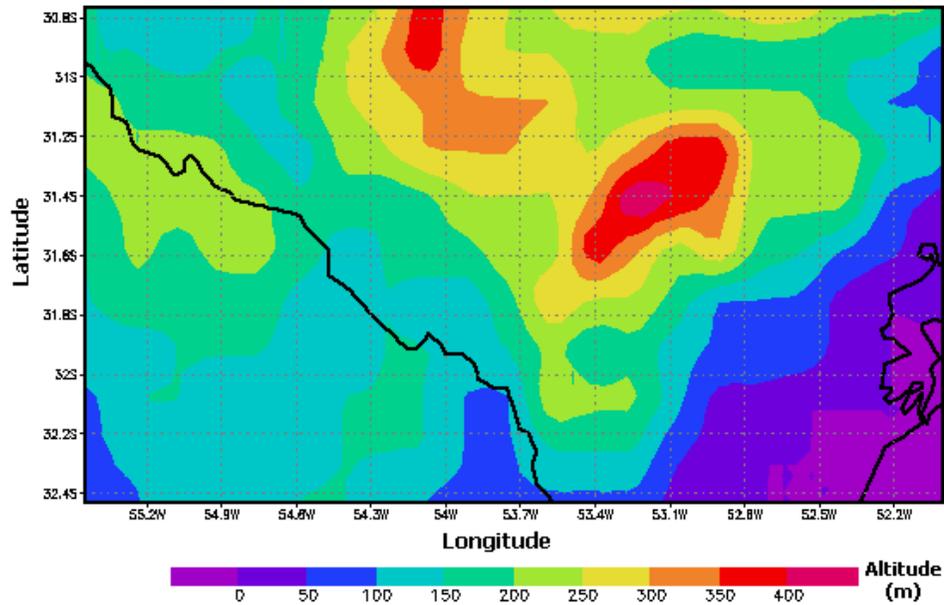


Figura 6. 11: Topografia assimilada pelo modelo RAMS, resolução de 5 km – Grade 2.

A seguir será apresentada uma breve descrição dos demais campos meteorológicos, como a altura da camada de mistura e a concentração de vapor d’água que também foram utilizados na execução da modelagem fotoquímica.

6.2.1 Camada de Mistura

A determinação da altura da camada de mistura (Z_i) tem o intuito de definir a elevação vertical na qual a estabilidade atmosférica sofre alterações, devido à influência da turbulência. Normalmente, a evolução da altura da camada possui um caráter sazonal. No verão, pela manhã com o rápido aquecimento do solo a evolução da camada limite convectiva ocorre rapidamente e ao final da tarde com o esfriamento lento, inicia a evolução da camada limite estável. No inverno, o processo se inverte; a camada evolui lentamente pela manhã devido ao lento aquecimento da superfície do solo e se dissipa rapidamente a tarde dando lugar a camada limite estável.

O comportamento da altura da camada de mistura observado nas simulações realizadas neste estudo pode ser visualizado a partir das variações temporais de Z_i , em

metros, para o período de 24 a 26/01/2003 (Figura 6.12, a) e de 10 a 12/08/2004 (Figura 6.13, a), além da variação temporal da energia cinética turbulenta, em $\text{m}^2 \text{s}^{-2}$ (Figuras 6.12, b e 6.13, b) para os dias mencionados.

Como fora mencionado acima, durante os dias de verão devido a forte intensidade da radiação que atinge a superfície, grandes movimentos turbulentos são formados na baixa atmosfera (Figura 6.12, b) o que proporcionou as elevadas altitudes da camada de mistura, atingindo valores de 2150 m nos dias 25 e 26 de janeiro (Figura 6.12, a), podendo ser explicados pela carência de vapor d'água presente na atmosfera, quando o sistema de alta pressão se encontrava atuando sobre o Estado. Diante dos resultados apresentados a altura do topo do modelo fotoquímico foi fixado em 2200 m.

A simulação para os dias de inverno, como era previsto, apresentou valores da ordem de 700 m de altitude, podendo ser explicado devido à baixa incidência das radiações à superfície o que gerou fracos movimentos na baixa atmosfera (Figura 6.13, b), e conseqüentemente, a baixa estrutura da camada de mistura (Figura 6.13, a). O horário de maior movimentação foi justamente o horário do início da tarde, período em que se observou o pico da disponibilidade de energia.

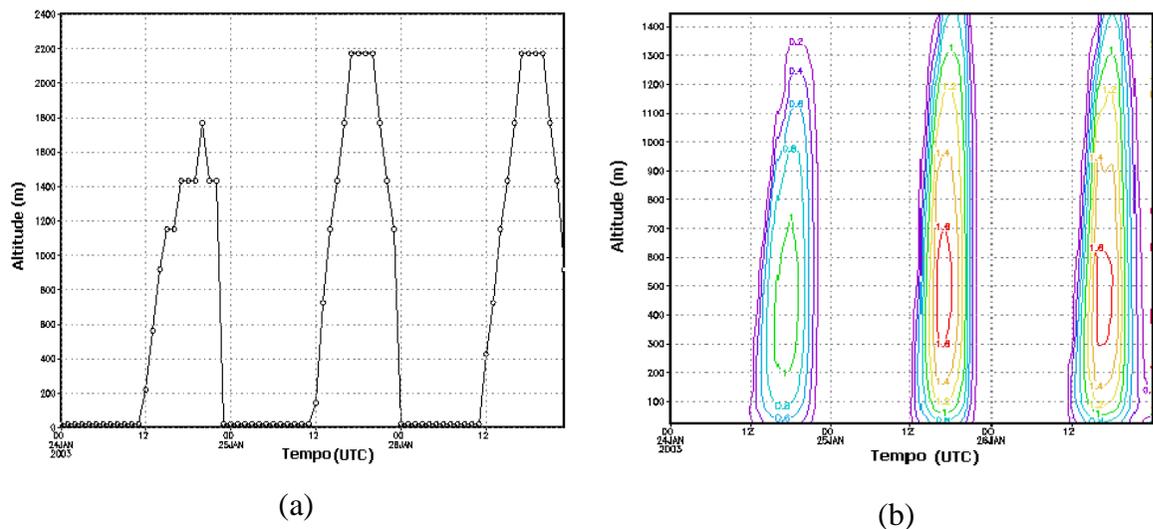


Figura 6. 12: Variação temporal da altura da camada de mistura, em metros (a) e da energia cinética turbulenta, em $\text{m}^2 \text{s}^{-2}$ (b), para os dias 24 a 26/01/2003.

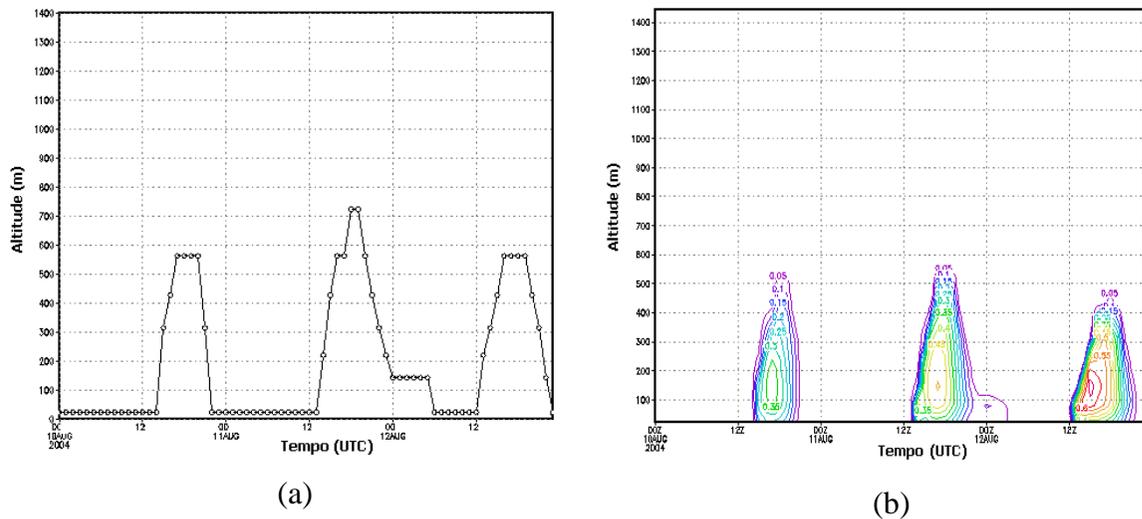


Figura 6. 13: Variação temporal da altura da camada de mistura, em metros (a) e da energia cinética turbulenta, em $m^2 s^{-2}$ (b), para os dias 10 a 12/08/2004.

6.2.2 Concentração do vapor d'água

A evolução temporal da concentração do vapor d'água ou, simplesmente, umidade absoluta foi determinada através da modelagem atmosférica para as duas simulações realizadas neste trabalho. Como o modelo RAMS não disponibiliza diretamente esta variável, a mesma foi determinada a partir da umidade relativa, segundo procedimento descrito em McRAE, (1980).

Na Figura 6.14, observa-se o comportamento da evolução temporal da umidade absoluta, em ppth (*parts per thousand* = partes por mil), para a simulação de 24 a 26/01/2003. Acompanhando o perfil da umidade relativa dos dias em questão, a concentração de vapor d'água apresenta picos de concentração as 12:00UTC, chegando a valores de 14,2, 15,1 e 16,5 ppth de 24 a 26/01, respectivamente.

De 10 a 12 de agosto de 2004 a evolução temporal da umidade absoluta (Figura 6.15) apresentou picos de concentração, próximo das 14:00UTC, estando em torno de 11,8 ppth.

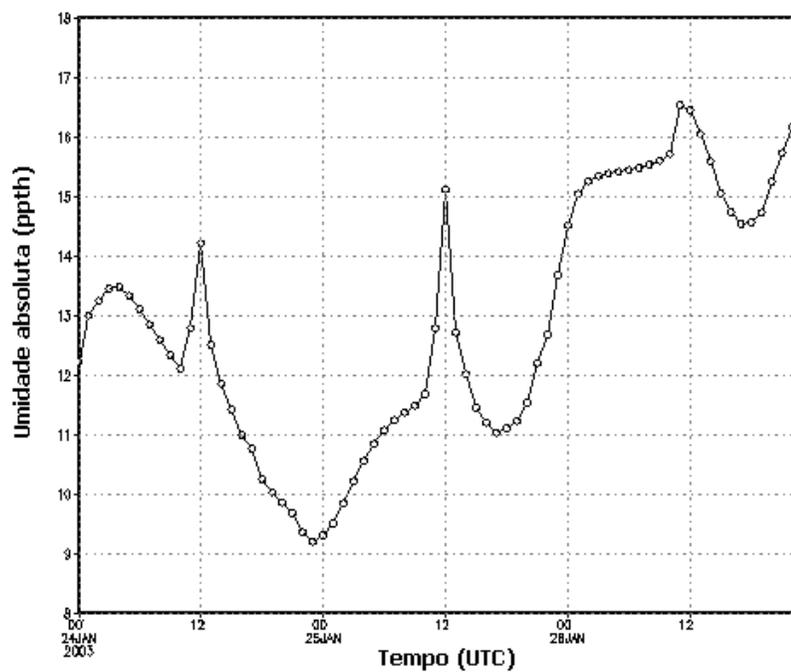


Figura 6. 14: Evolução temporal da umidade absoluta, em ppth, dos dias 24 a 26/01/2003.

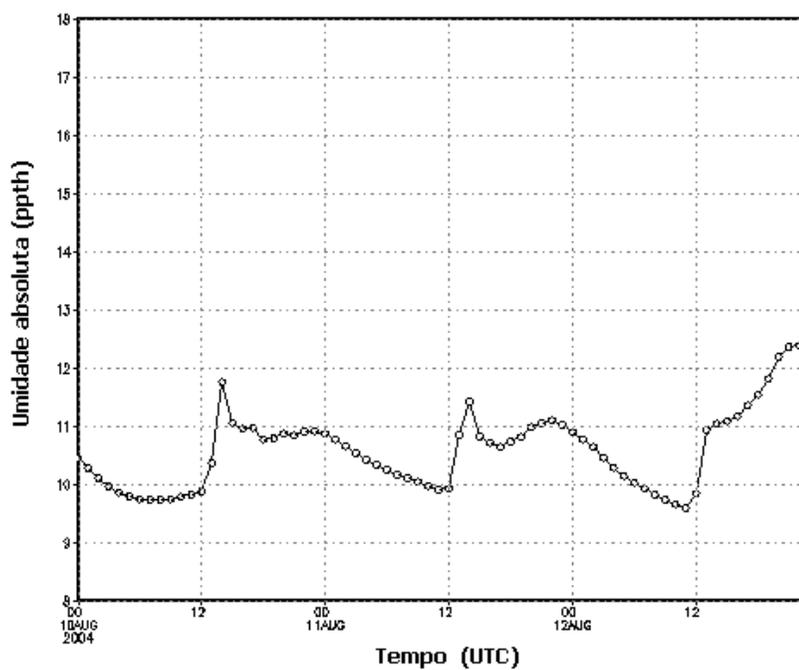


Figura 6. 15: Evolução temporal da umidade absoluta, em ppth, dos dias 10 a 12/08/2004.

Após a realização das simulações atmosféricas, as quais disponibilizaram os dados meteorológicos, os mesmos foram inseridos no módulo meteorológico do modelo CIT e procederam-se as simulações fotoquímicas.

6.3 ANÁLISE DA SIMULAÇÃO FOTOQUÍMICA

Foram realizadas simulações com o modelo fotoquímico CIT, utilizando no presente estudo, apenas o inventário de emissões geradas por fonte fixa elevada da UTPM, localizada em Candiota, RS, além dos campos meteorológicos gerados pelo modelo RAMS.

Conforme descrito anteriormente, o inventário de emissões foi elaborado a partir de compostos gerados da queima de carvão, baseados na AP – 42 (1995), da *EPA*. Para tanto, foram utilizados dados de emissão de SO_2 disponibilizados pela CGTEE para os dias analisados, bem como da quantidade de carvão queimada durante o processo de combustão da usina, a qual serviu como base de cálculo para a taxa de emissão dos demais compostos que compõem o inventário construído para este trabalho (ver Tabela 5.6).

A grade computacional do modelo CIT foi construída com 60 pontos em X e 30 pontos em Y, centrada nas coordenadas da Usina Termelétrica Presidente Médici. Dentro desta grade computacional foi determinada uma região onde os cálculos das concentrações são realizados, definidos pelos pontos de grade: $3 < X < 56$ e $3 < Y < 27$.

A seguir são apresentados os resultados das simulações fotoquímicas dos períodos simulados.

6.3.1 Análise dos resultados da concentração superficial de ozônio

Elevados picos de concentração de ozônio, freqüentemente ocorrem em grandes centros urbanos, exibindo variáveis perfis de concentração, como podemos analisar nos estudos desenvolvidos por DROPINCHINSKY (2002), ARBILLA, et al. (2002) e KUEBLER, et al. (1996). Porém, poucos estudos foram realizados sobre a formação de oxidantes fotoquímicos, como o ozônio, em áreas de atividades de processamento de carvão.

As Figuras 6.16 a 6.18 mostram, a partir das simulações fotoquímicas com o modelo CIT, resultados da evolução temporal das concentrações do ozônio (ppbv), na primeira camada do modelo fotoquímico (ver Tabela 5.2), para as três estações de qualidade do ar em Candiota: Candioteão (CAND), Três Lagoas (TLG) e Aeroporto de Candiota (AECA) (Tabela 5.7).

Os resultados revelaram que as concentrações simuladas pelo modelo CIT um perfil similar encontrado em diversos estudos (BAUR et al., 2004, KELLY e GUNST, 1990, LIU et al., 1987), onde, geralmente, os picos máximos de concentração de O₃ ocorrem durante os períodos de verão, quando os fluxos de radiação e temperatura atmosféricas atingem seus maiores índices. As concentrações de ozônio simuladas para o período de verão, para as três estações de monitoramento, apresentaram para o dia 24/01 (Figura 6.16) a concentração média de O₃ de 12,65 ppbv, sendo que máximos valores ocorreram à tarde, com picos de concentração de 35, 33 e 29 ppbv de O₃ nas estações Candioteão, Três Lagoas e Aeroporto de Candiota, respectivamente. Dia 25/01/2003, segundo dia de simulação, ocorreram os maiores valores de concentração do período, quando os picos de concentração alcançaram 210 ppbv, na estação Candioteão, 200 ppbv em Três Lagoas e de 175 ppbv de ozônio no Aeroporto de Candiota (Figura 6.17). No último dia analisado (Figura 6.18), as concentrações de ozônio ficaram na média dos 23,53 ppbv, variando de 3 a 119 ppbv, na estação Candioteão, de 3 a 149 ppbv em Três Lagoas e de 2 a 66 ppbv, no Aeroporto de Candiota.

Simulações com diferentes sistemas de modelos numéricos, aplicados na Califórnia, nos EUA, no verão do ano de 1987 (CHOCK e WILKER, 1997) obtiveram resultados de picos de concentração de 233,9 ppbv de O₃, considerando apenas a influência de fontes móveis; em BOWMAN et al., (1995) os níveis de ozônio alcançaram cerca de 272 ppbv, semelhantes aos encontrados na região de Candiota, embora considerem principalmente os poluentes urbanos. Em regiões não poluídas, consideradas como rurais, como no Sul de Ontário (Canadá), as concentrações simuladas no período de verão foram inferiores a 45 ppb, obtidas devido ao transporte da pluma urbana de poluentes (PLUMMER et al., 1996).

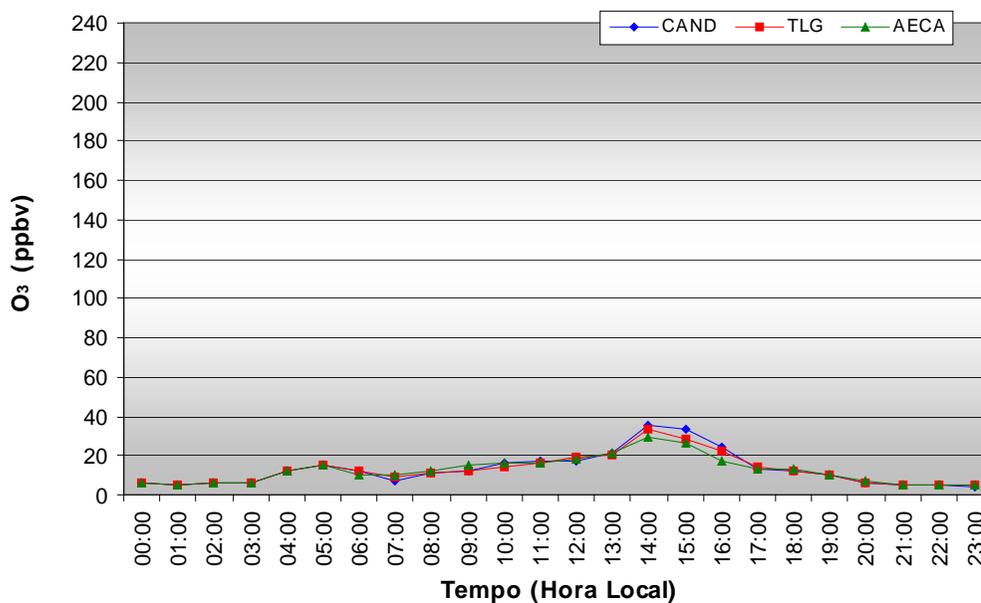


Figura 6. 16: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 24/01/2003, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota.

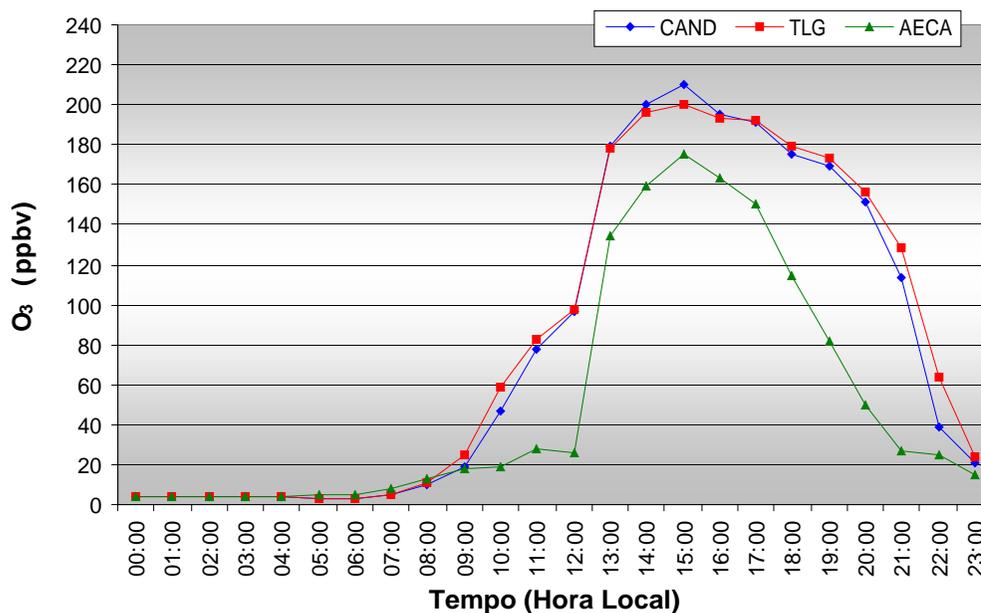


Figura 6. 17: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 25/01/2003, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota.

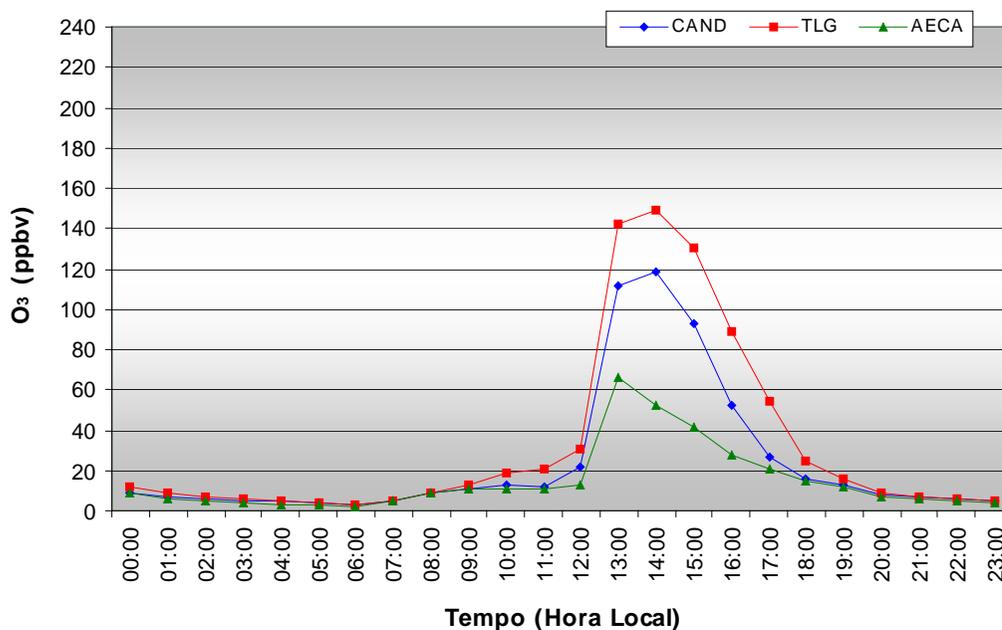


Figura 6. 18: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 26/01/2003, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota.

A constatação de que os níveis de ozônio são maiores nos meses de verão pode ser confirmada a partir da análise dos valores simulados da concentração de ozônio, para o período de inverno realizados neste trabalho, os quais estão ilustrados nas Figura 6.19 a 6.21. Entre os dias 10 a 12 de agosto de 2004 as concentrações médias de ozônio foram de 15,51, 6,61 e 7,42 ppbv, para os três dias, respectivamente. As máximas concentrações foram obtidas na tarde do dia 10/08/2004 e alcançaram níveis de 54, 53 e 44 ppbv de O_3 , nas três estações da região: Candiota, Três Lagoas e Aeroporto de Candiota, respectivamente. O perfil apresentado pode ser comparado com os observados por VARSHNEY e AGRAWAL (1992) e PANDEY e AGRAWAL (1992) em estudos realizados na Índia, em regiões urbanas, onde as máximas concentrações ocorrem durante a tarde, com baixos níveis de concentração durante os meses de inverno. O perfil relatado dos baixos índices das concentrações de ozônio, observados durante os meses de frio, também foi reportado em estudo realizado por LIN et al. (2004), no sul de Taiwan, considerando apenas fontes móveis. Durante os dias simulados no referido estudo, as concentrações de O_3 aumentavam com o início do dia atingindo picos de concentração no meio da tarde,

onde as concentrações máximas obtidas foram 40, 68, 69 e 102 ppbv de 12 a 15 de dezembro, respectivamente.

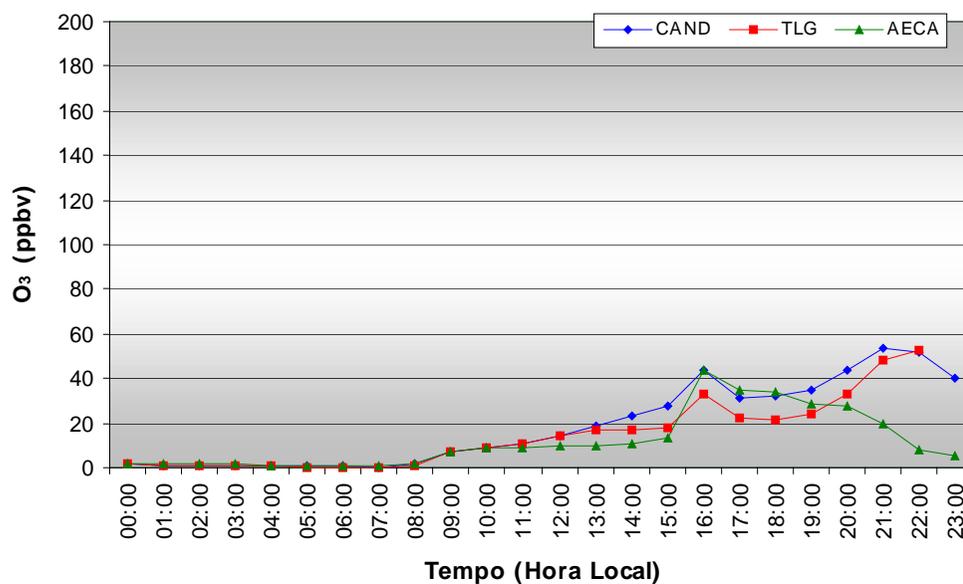


Figura 6. 19: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 10/08/2004, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota.

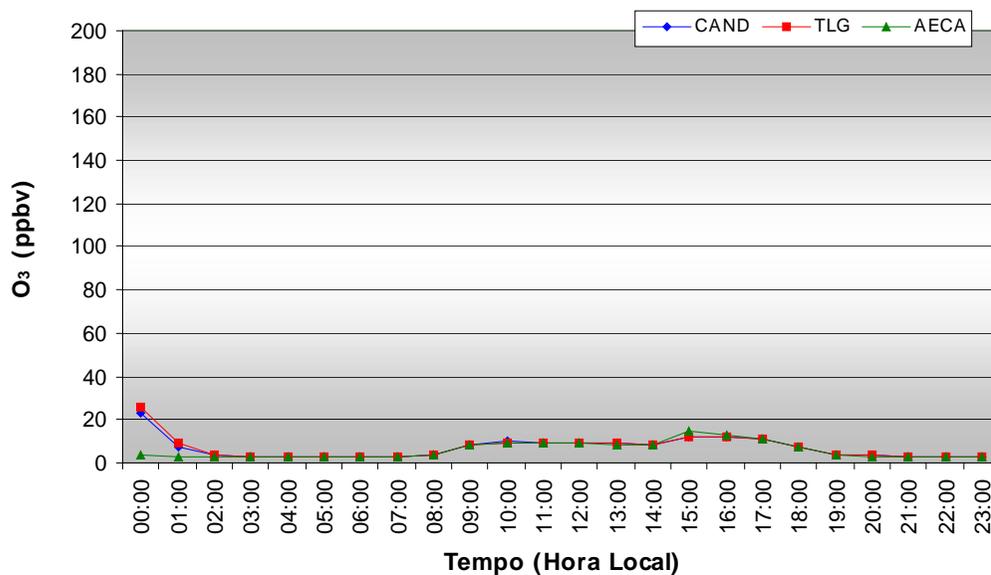


Figura 6. 20: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 11/08/2004, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota.

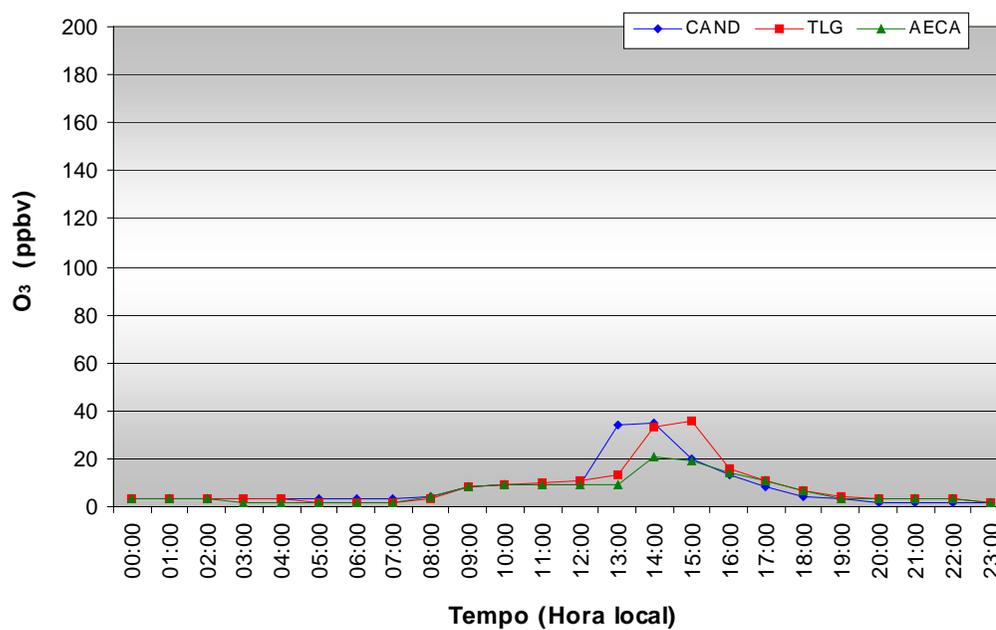


Figura 6. 21: Variação temporal da concentração de ozônio simulada com o modelo CIT para o dia 12/08/2004, nas três estações de monitoramento do ar em Candiota.

Os valores de concentração de ozônio simulados neste estudo no período de verão, em alguns horários do dia, principalmente à tarde, foram superiores aos padrões previstos na legislação brasileira (CONAMA, 1990). Diante disso, verifica-se a influência da queima de carvão na formação de ozônio na região de Candiota, promovendo de acordo com determinadas condições meteorológicas as altas concentrações de ozônio.

Analisando as reações de formação do ozônio troposférico (ver Capítulo 2, item 2.2.4.5.1) pode-se verificar que a radiação solar impulsiona a química atmosférica através da ativação de algumas das mais importantes reações envolvendo ozônio e, portanto, se espera que os resultados dependam da atividade do fluxo solar. Contudo, a intensidade da luz solar é determinada por diversos fatores como latitude, data, hora e condições atmosféricas como a presença de nuvens e poluição. Todavia, é importante ressaltar que o efeito da incidência da radiação solar não é linear, ou seja, tanto a radiação pode contribuir para a formação quanto para o consumo de ozônio. Sendo assim, o acúmulo de O_3 na troposfera é determinado, além da intensidade da radiação, pela disponibilidade de seus precursores como NO_x e hidrocarbonetos.

Nos resultados apresentados no período de verão (Figuras 6.16 a 6.18) podemos avaliar a contribuição positiva da radiação solar na obtenção dos elevados níveis de concentração de ozônio, como o verificado por alguns estudos (ARBILLA et al., 2002; BARRETT et al., 1998) que relatam a maior intensidade da luz durante o verão como fator a ser considerado nos picos de concentração O_3 . Para ambos os períodos estudados (verão e inverno) o fator de atenuação da radiação solar utilizado variou de 1.0 a 0.7, devido à simulação atmosférica ter sido realizada sem a formação de nuvens. Sendo assim, foram consideradas condições de céu claro e limpo e com pouco efeito de nuvens para todos os dias simulados.

O efeito das altas temperaturas encontradas para o período de verão (Figura 6.2) sobre os valores de concentração de O_3 pode ser considerado como um fator positivo, uma vez que, as constantes das reações químicas, em particular as taxas de oxidação dos hidrocarbonetos pelos radicais OH, são controladas pela temperatura. YNOUE (1999) identificou em seu estudo que a elevação da temperatura provoca o aumento nas concentrações de ozônio, na cidade de São Paulo. Ainda verificando a importância da temperatura sobre os picos de concentração de ozônio, ARBILLA et al., (2002)

apresentaram em seu trabalho que altos valores de temperatura promovem um aumento de 9,5% nos resultados das concentrações de O_3 .

As temperaturas de agosto de 2004 simuladas para os dias estudados (Figura 6.7), são menores que as de janeiro o que, provavelmente, influenciou negativamente as taxas das reações químicas, diminuindo assim a produção de ozônio. Certos autores (CHEN et al. 2003), realizando simulações no período de inverno, mostraram que os menores níveis de concentração de ozônio estão associados com as baixas temperaturas obtidas no inverno de Taiwan, ocorrendo picos de concentração no início da tarde, próximo das 14 horas quando as temperaturas alcançavam seus máximos diários.

Outro fator a ser considerado para explicar os picos de concentração de O_3 encontrado nos dias 25 e 26/01/2003 é a concentração de vapor d'água na atmosfera, ou umidade absoluta. Considerando as reações químicas apresentadas no capítulo 2 (item 2.2.4.5.1), em especial as equações 2.8 e 2.9, uma maior disponibilidade de vapor d'água pode favorecer a maior formação de radicais hidroxila e dos radicais peróxi, os quais são responsáveis pelo consumo de NO, acarretando o acúmulo de ozônio na atmosfera. Observando os resultados da umidade absoluta, gerados pelo modelo RAMS, para o período de 24 a 26 de janeiro de 2003 (Figura 6.14), encontram-se os maiores índices de concentração de vapor d'água, comparando-se aos gerados para o período de inverno (Figura 6.15), favorecendo a maior produção de ozônio neste período. Além disso, os picos de concentração estão associados com os maiores índices de concentração de vapor d'água, ou seja, os episódios de pico estão relacionados com o aumento da umidade absoluta do ar próximas dos horários de ocorrência dos mesmos. YNOUE (1999), apresentou em seu estudo semelhante observação sobre a influência da concentração de vapor d'água, relacionando os maiores valores de concentração de O_3 simulados com os maiores índices de concentração de vapor d'água obtidos com o modelo RAMS.

Além da influência das condições meteorológicas a quantidade de carvão queimada no período de verão pode ser considerada como fator positivo no aumento das concentrações superficiais de ozônio, na região. De acordo com a Tabela 5.5 pode-se verificar que durante o período de verão queimou-se cerca de 40% mais carvão que no período de inverno, o que pode ter influenciado, provavelmente, na grande diferença entre os resultados encontrados.

Conforme o capítulo 2, (item 2.2.4.5.1), onde estão descritas as equações químicas mais importantes na formação do ozônio troposférico, a presença de compostos nitrogenados, como NO e NO₂ tem papel determinante no acúmulo deste oxidante. Baseados nas reações 2.2 e 2.3 pode-se verificar que a oxidação de NO a NO₂ sem o consumo de O₃ favorece o aumento de suas concentrações. A condição necessária para que o acúmulo de ozônio ocorra é a presença de hidrocarbonetos, principalmente radicais peróxi (RO₂•), como descrito nas equações de 2.4 a 2.7. Estas informações podem ser observadas nos resultados obtidos das simulações fotoquímicas neste estudo. Nas Figuras 6.22 e 6.23 estão ilustrados os valores de concentração simulados de O₃ e seus principais precursores, NO e NO₂, em ppbv, para a estação Candiotão, a qual apresentou as maiores concentrações de ozônio nos períodos estudados.

De acordo com os resultados ilustrados, quanto menor as concentrações de NO maiores concentrações de NO₂ e, conseqüentemente, maiores são as concentrações de O₃. Estes resultados são corroborados pelos perfis de concentração apresentados em CHEN et al. (2003), BARRETT et al. (1998) e KUEBLER et al. (1996) onde a redução de NO_x (=NO + NO₂) resulta no aumento nos níveis de O₃. Porém, cabe salientar que as reações químicas que descrevem os processos de formação e degradação de ozônio não são lineares com o decréscimo de cada um de seus precursores, principalmente, os hidrocarbonetos.

No mecanismo químico SAPRAC-99 os compostos orgânicos reagem primeiramente com radicais hidroxila (OH), radicais nitrato, oxigênio atômico e com o ozônio, sendo que essas reações ocorrem a diferentes taxas, dependendo do composto orgânico e do radical e/ou espécie que interage com o composto (ver Anexo A, Tabela A.3). Além disso, como fora discutido anteriormente, associado às condições meteorológicas, como a temperatura, que determina a taxa de reatividade química, a concentração de vapor d'água que disponibiliza radicais hidroxila responsáveis pelo consumo de NO, entre outras variáveis promoveram os elevados níveis de concentração de O₃ simulados.

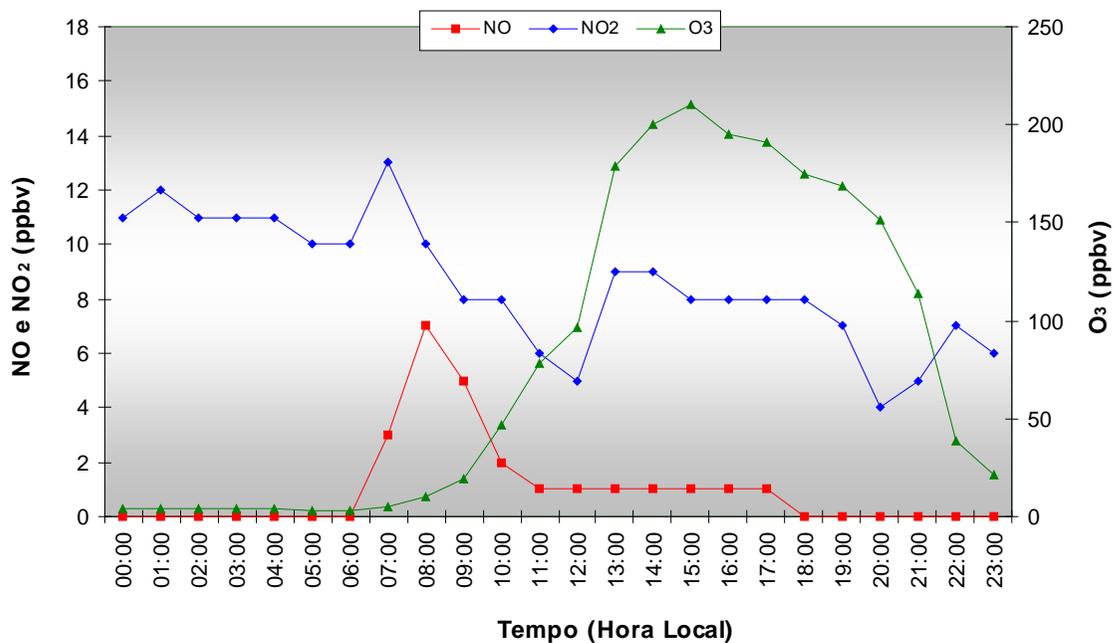


Figura 6. 22: Comparação entre as concentrações simuladas de ozônio e seus precursores, NO e NO₂, em ppbv, para o dia 25/01/2003, estação Candiotão.

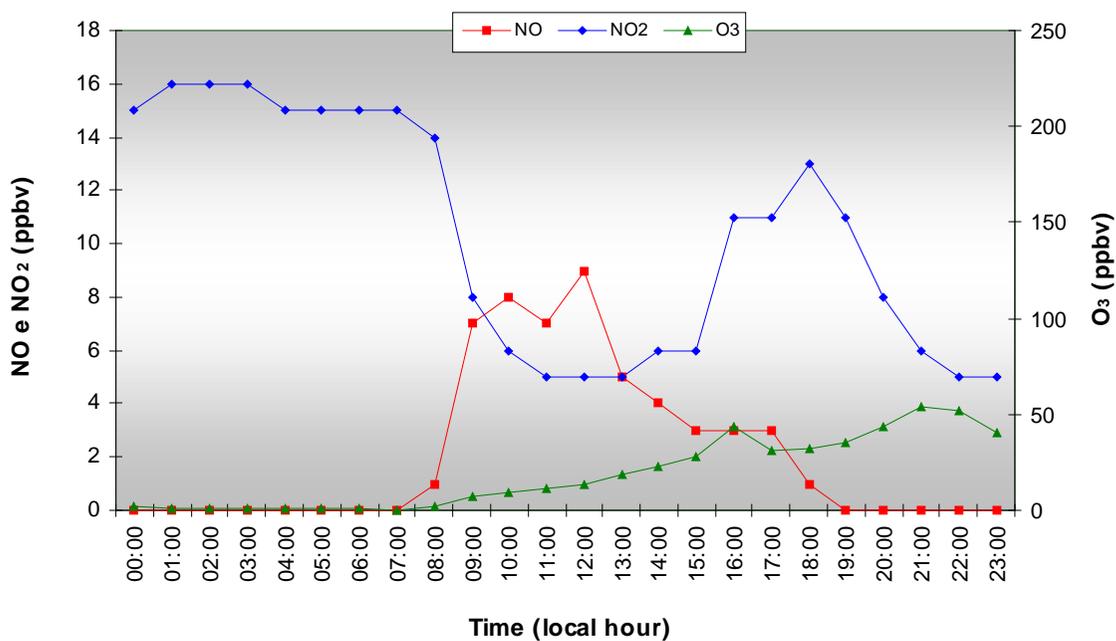


Figura 6. 23: Comparação entre as concentrações simuladas de ozônio e seus precursores, NO e NO₂, em ppbv, para o dia 10/08/2004, estação Candiotão.

6.3.2 Análise da variação vertical da concentração de Ozônio

Os perfis verticais das concentrações de ozônio simulados no período de verão e de inverno são apresentados nas Figuras 6.24 e 6.25. Os resultados mostrados são referentes à estação Candiotão onde foram obtidas as maiores concentrações nos dias analisados. A relação dos níveis do modelo encontra-se na Tabela 5.2.

Como podemos observar através das figuras, durante as manhãs os gradientes de concentração de O_3 , em altitude permanecem menores devido a provável remoção do ozônio pela superfície e da mistura promovida pelo aquecimento da terra o que redistribui as concentrações uniformemente, assim como o perfil observado em ZAVERI et al., (1995). Com a elevação da altura da camada de mistura, próximo às 9 horas ocorreu a elevação vertical das concentrações, atingindo o topo do modelo uniformemente. Isto pode ser atribuído provavelmente a ausência de gradiente vertical das concentrações de NO e NO_2 , que implicou no acúmulo de ozônio em níveis superiores, comportamento descrito nos resultados obtidos por YNOUE (1999). Diante disso, o crescimento vertical do ozônio no dia 25/01/2003, atingiu o pico de concentração de 200 ppbv, às 15 horas que se estendeu até o nível 4 do modelo CIT (Figura 6.24). Durante o período noturno as concentrações permanecem constantes em todos os níveis, caracterizando a diminuição gradual da formação de O_3 .

Perfil semelhante apresentou o dia 10/08/2004 (Figura 6.25), com gradiente vertical diurno uniforme. À tarde o crescimento vertical atingiu o nível 3 do modelo CIT, com máximas de 50 ppbv de O_3 , próximas ao nível 2, provavelmente devido a chaminé da fonte emissora se encontrar inserida neste nível. No período noturno, picos de concentração de 50 e 55 ppbv são observados atingindo o nível 3 do modelo fotoquímico. Estes picos de ozônio podem ter sido formados devido a diminuição da concentração de NO_2 durante a noite (Figura 6.23) pois, geralmente é neste momento que ocorre o consumo de O_3 pelas reações de conversão de NO e NO_2 à HNO_3 . Portanto, ocorrendo o acúmulo de ozônio desde a superfície até os níveis superiores.

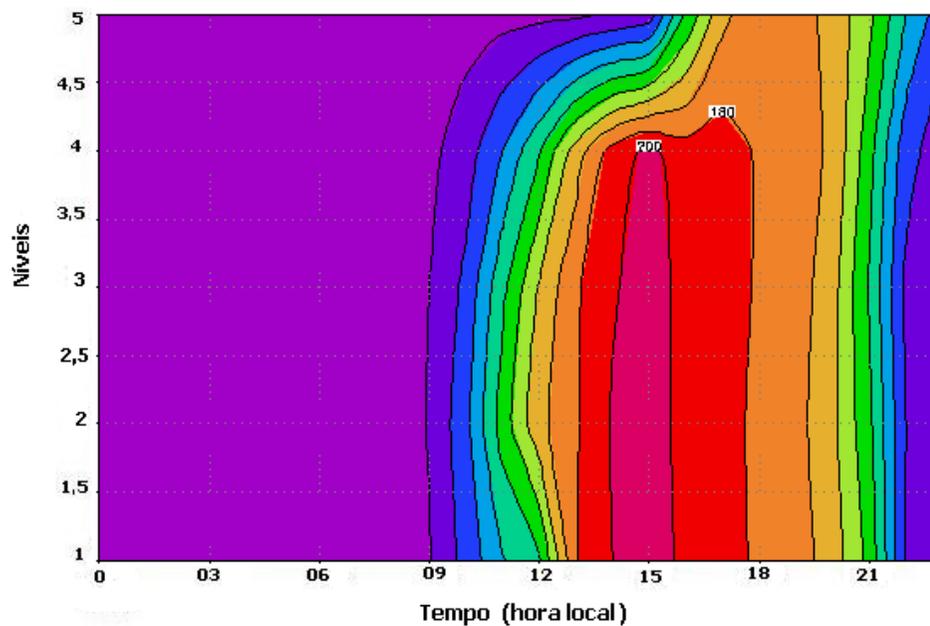


Figura 6. 24: Variação horária do perfil vertical de ozônio em ppbv, obtido das simulações com modelo fotoquímico CIT, no dia 25/01/2003, para a estação Candiotão.

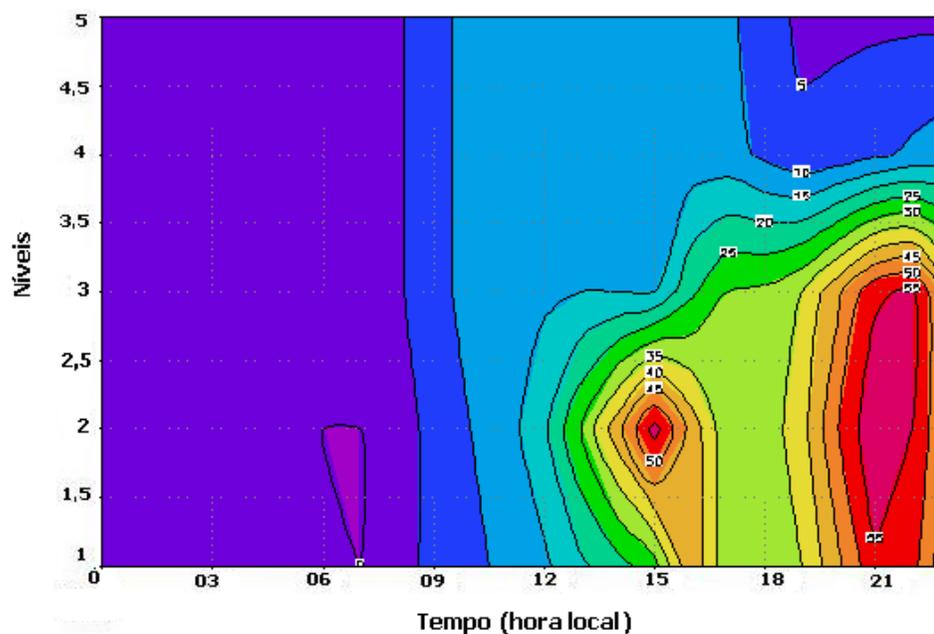


Figura 6. 25: Variação horária do perfil vertical de ozônio em ppbv, obtido das simulações com modelo fotoquímico CIT, no dia 10/08/2004, para a estação Candiotão.

6.3.4 Análise da dispersão de Ozônio na região modelada

Fatores meteorológicos são determinantes na concentração e dispersão de gases e partículas na atmosfera. Dentro da diversidade de variáveis meteorológicas existentes, citam-se dois fatores que mais afetam a concentração de uma substância na atmosfera: a estabilidade do ar, determinada pela variação vertical da temperatura e os efeitos da advecção e da difusão turbulenta, que combinados chamamos de dispersão.

O que implica que para uma mesma quantidade de partículas ou gases emitidos na atmosfera a qualidade do ar pode variar de acordo com as condições meteorológicas dominantes no período estudado. Esta observação é confirmada pelos resultados apresentados neste trabalho. Analisando os dados de quantidade de carvão consumido pela fonte emissora (Tabela 5.5), podemos estimar a quantidade de precursores de ozônio (principalmente NO_x e hidrocarbonetos) lançados na atmosfera. Entre os dois períodos simulados (verão e inverno), verifica-se que maiores quantidades de carvão foram utilizadas durante o verão. Isto implicou na obtenção de maiores concentrações de ozônio neste período. Entretanto, a relação emissão de poluentes versus picos de ozônio não foi direta comparando-se cada um dos dias simulados. Resumindo, as condições meteorológicas tiveram um fator determinante nos resultados apresentados neste estudo.

Aplicando o modelo fotoquímico CIT, neste trabalho foi possível, além de estudar a formação de ozônio devido à emissão de poluentes gerados a partir da queima de carvão, acompanhar a dispersão da pluma de poluentes na atmosfera da região estudada.

As Figuras 6.26 a 6.32 apresentam a distribuição das concentrações de ozônio simuladas com o modelo CIT, para o período de verão, analisando especialmente os dias 25 de janeiro, onde se observaram os maiores picos de concentração.

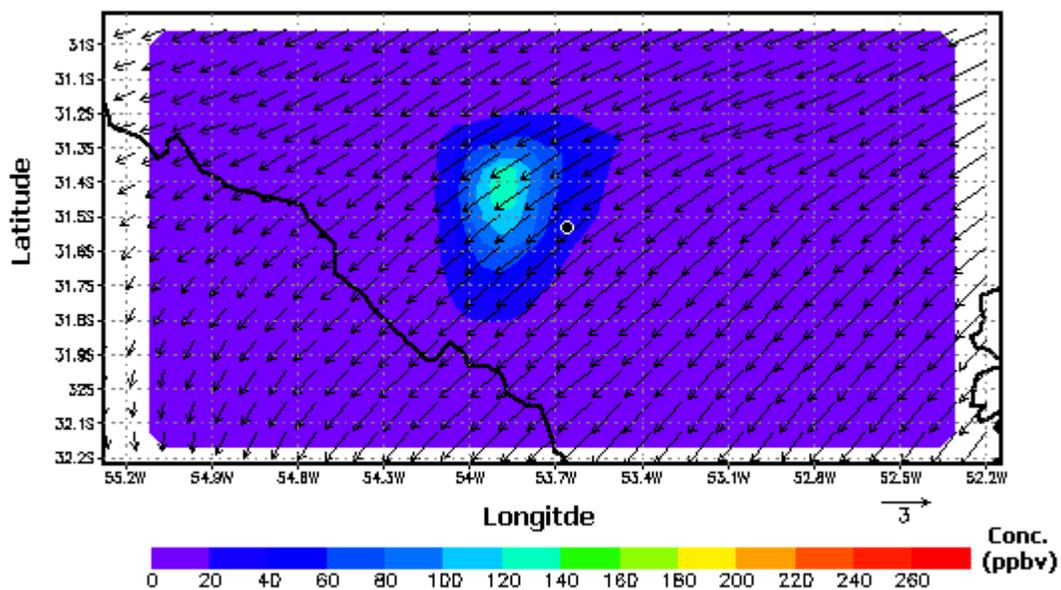


Figura 6. 26: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 9 horas.

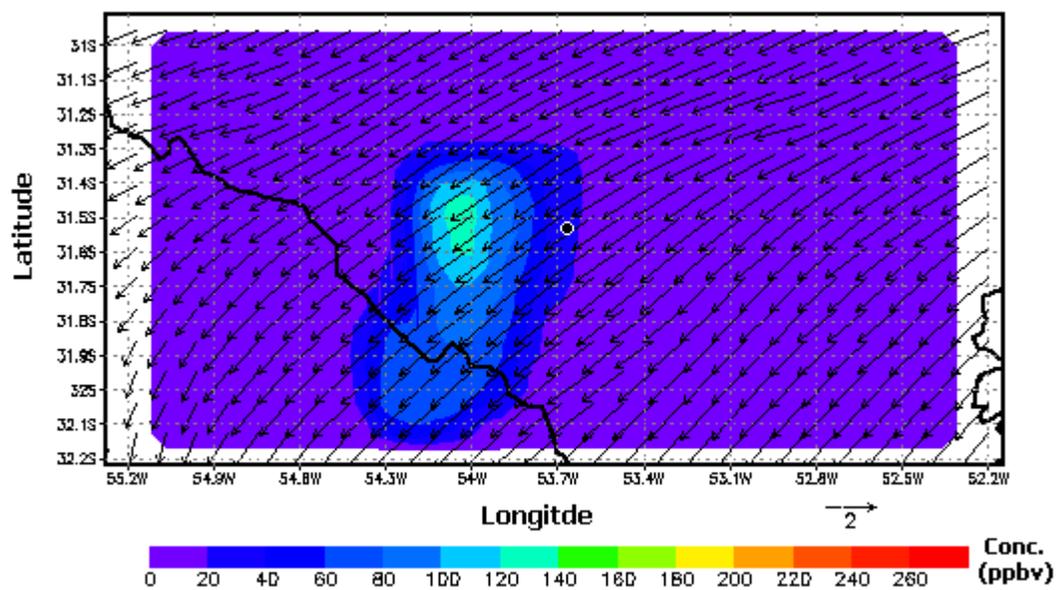


Figura 6. 27: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 11 horas.

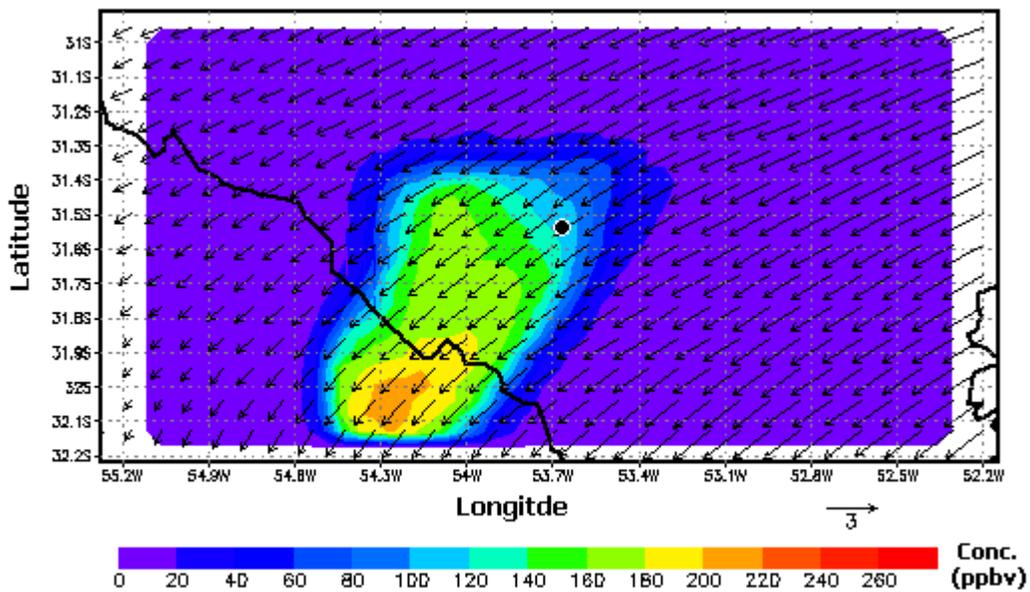


Figura 6. 28: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 13 horas.

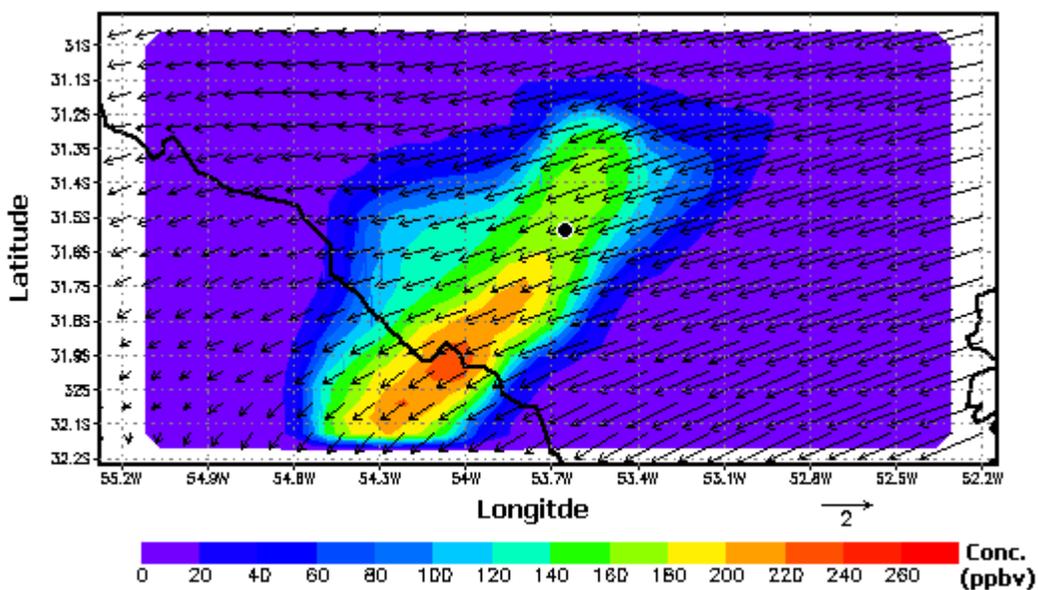


Figura 6. 29: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 15 horas.

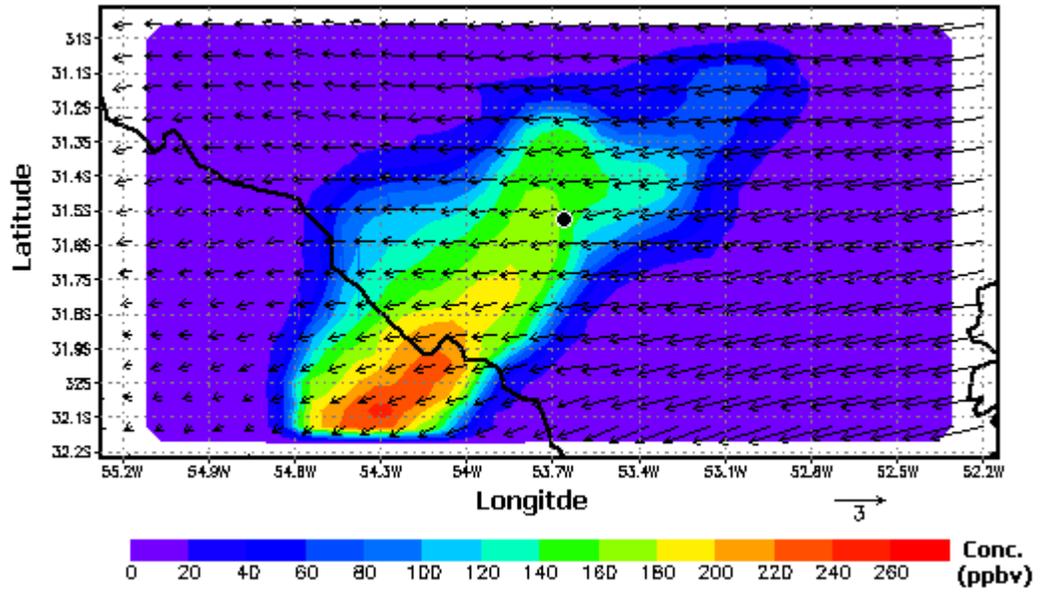


Figura 6. 30: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 17 horas.

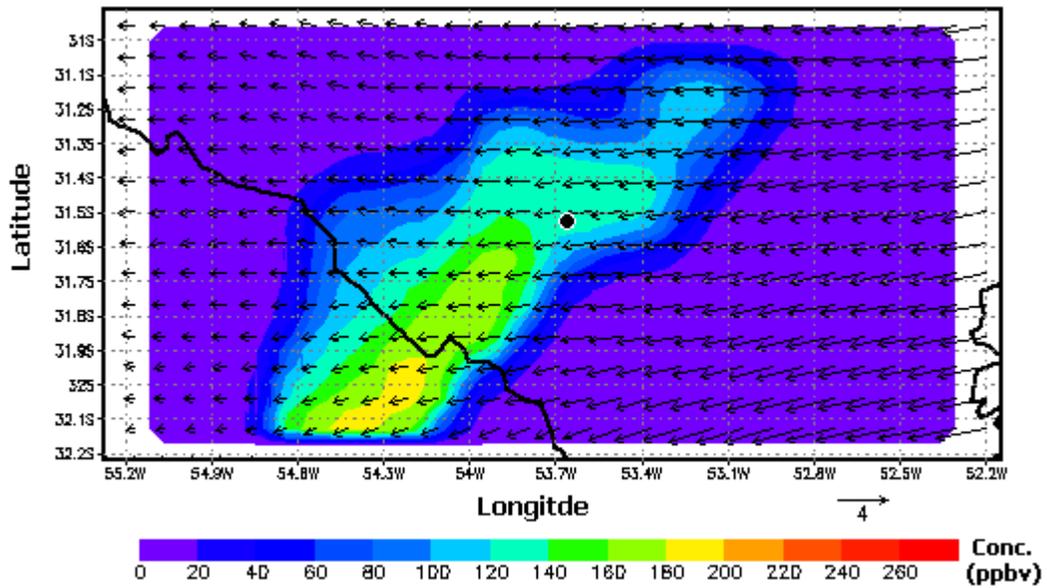


Figura 6. 31: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 19 horas.

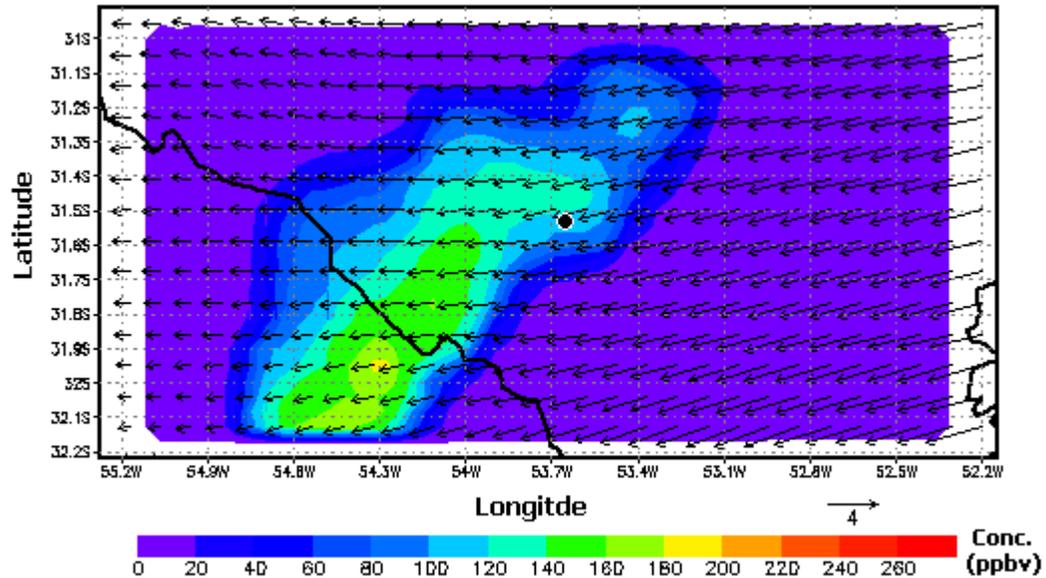


Figura 6. 32: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 25/01/2003, às 21 horas.

Analisando as figuras apresentadas podemos acompanhar a dispersão da pluma de formação de ozônio na região modelada, enfocando a Região de Candiota. Às 9 horas da manhã (Figura 6.26), dá-se o início da atividade química na atmosfera, pois há disponibilidade de poluentes precursores de ozônio. No decorrer da manhã, o aumento gradual da temperatura provocou a formação de vórtices de calor que quebraram a camada estável que havia se formado durante a noite. Diante disso houve o aumento da altura da camada de mistura, liberando assim, os poluentes acumulados do dia anterior nas camadas superiores, seguindo assim, o ciclo das reações. Estes resultados foram similares àqueles obtidos por PLUMMER et al, (1996) nas simulações realizadas no verão de 1992. Devido à intensidade do vento de 3 m s^{-1} , com direção predominante de Nordeste pode se dizer que ocorreu um maior espalhamento das emissões oriundas da usina termelétrica, principalmente NO_x , provocando uma maior distribuição das concentrações na região como pode ser visto na Figura 6.27, quando às 11 horas ultrapassavam as fronteiras do país, atingindo o Uruguai.

Como fora comentado anteriormente, os episódios de máximas concentrações ocorreram no período da tarde, a partir das 13 horas (Figura 6.28), porém é às 15 horas

(Figura 6.29) que ocorreram os maiores níveis de O_3 simulados, atingindo valores acima de 200 ppbv. Entretanto, devido ao transporte dos precursores que continuam reagindo e produzindo ozônio, concentrações superiores avançam sobre o Uruguai, cujos valores de O_3 atingem de 240 a 260 ppbv (Figuras 6.30 e 6.31). Segundo SEINFELD (1989), os picos de concentração de O_3 ocorrem a uma significativa distância das fontes emissoras, decorrência do balanço entre a razão da produção, remoção e diluição de reagentes e produtos. Sendo assim, como se observa através das figuras apresentadas, cerca de 3 a 5 horas depois do início das reações fotoquímicas entre os poluentes precursores na atmosfera, ocorreram os picos de concentração. CHU (1995) comentou que ventos fracos, mas constantes são fatores importantes no transporte, mistura e acúmulo de poluentes na atmosfera. Diante disso, devido a intensidade e direção dos ventos que cobrem a região as concentrações de ozônio dispersaram na atmosfera, deslocando-se para Sudoeste alcançando máximas concentrações em regiões bastante distantes do centro da região modelada. Quando a noite chega as reações fotoquímicas cessam e as concentrações superficiais de O_3 começam a diminuir (Figura 6.32).

As Figuras 6.33 a 6.39 mostram a comparação do comportamento da distribuição do ozônio simulado durante o período de inverno para o dia 10/08/2004, no qual obtiveram-se os maiores níveis de O_3 para os três dias simulados.

Conforme descrito em alguns estudos (CHEN et al., 2003; IMHOFF et al., 1995; CHU, 1995) as baixas temperaturas atingidas no inverno promovem menores taxas de produção de ozônio, corroborando os resultados ilustrados nas Figuras 6.33 e 6.34, que mostram os horários de 9 e 11 horas, onde se percebe não haver formação significativa de O_3 . Com o aquecimento da superfície, gerado pelo aumento das temperaturas ocorre a elevação da altura da camada de mistura, proporcionando o desprendimento do ozônio formado no dia anterior e que havia sido transportado para as camadas superiores da atmosfera. Este fenômeno favorece o início da formação e a dispersão de ozônio na região (Figura 6.35).

Como o perfil apresentado no dia 25/01/2003, o transporte da pluma de ozônio na região tende a deslocar-se na direção preferencial dos ventos que atingem a região estudada, que no caso é do quadrante Leste – Nordeste. Sendo assim, segundo a descrição citada no dia 25/01/2003, as concentrações de ozônio são transportadas a longas distâncias

da fonte emissora e devida ocorrência de ventos do quadrante Nordeste elas distribuem-se na direção Sudoeste do estado. Além disso, a fraca intensidade dos ventos permite maior tempo de interação e mistura entre NO_x e hidrocarbonetos, favorecendo a formação de picos de concentração. Estes dados estão de acordo com HUBBARD e COBURN (1999) que indicam a influência de ventos fracos ($< 2,7$ m/s) para a obtenção de altas concentrações de ozônio na atmosfera, como pode ser visto na seqüência das Figuras 6.36 e 6.37.

Conforme a descrição sinótica do dia 10/08/2004 (capítulo 6, item 6.1.2) ocorreu a mudança da direção do vento para Sudeste, devido a aproximação de uma área de instabilidade vinda da Argentina. Diante desta mudança, pode-se acompanhar o deslocamento das concentrações de O_3 para direção Noroeste (Figuras 6.38 e 6.39) e, gradualmente, devido à chegada da noite o decréscimo do nível de O_3 .

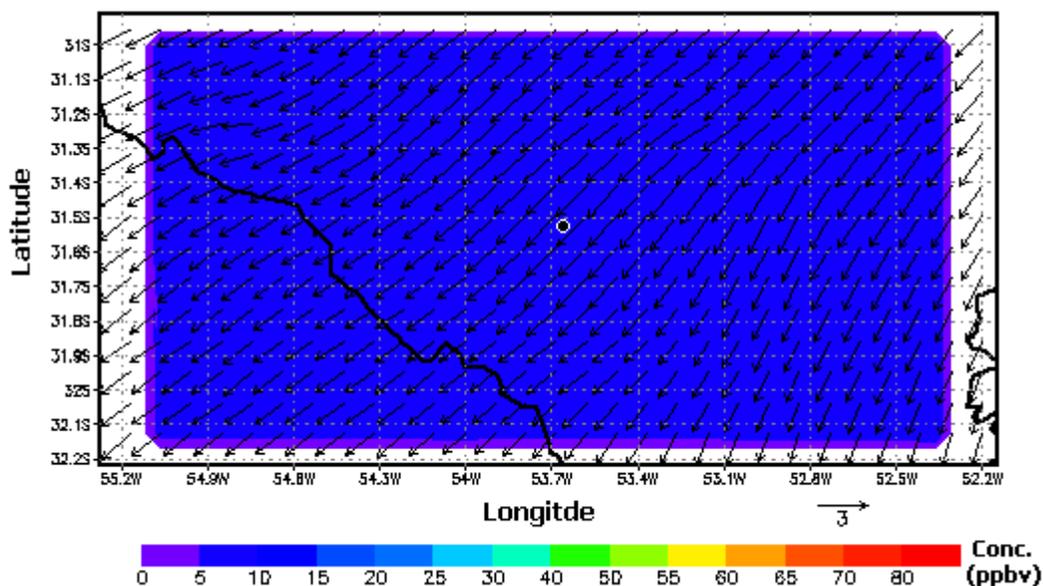


Figura 6. 33: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 9 horas.

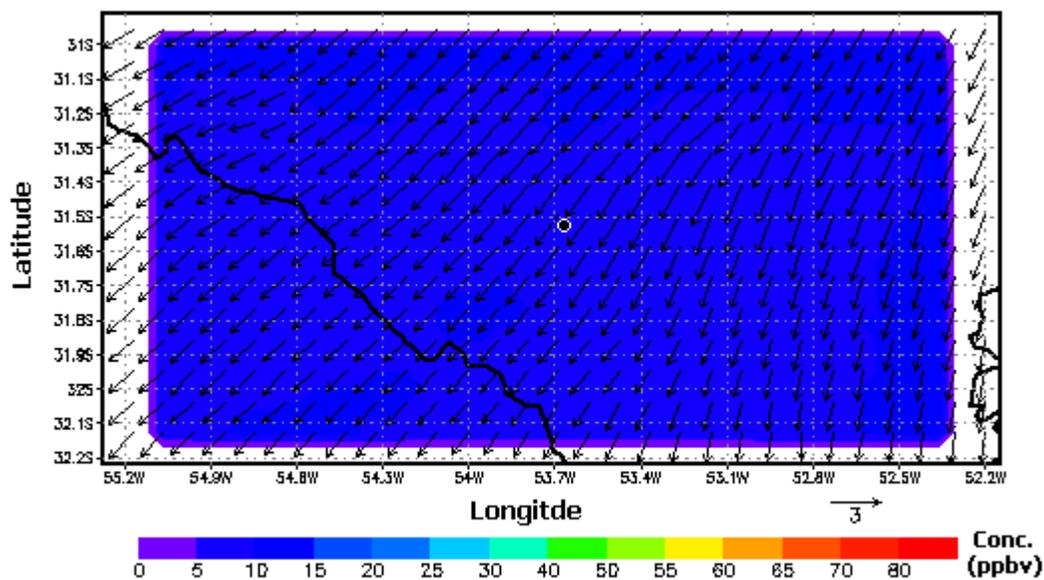


Figura 6. 34: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 11 horas.

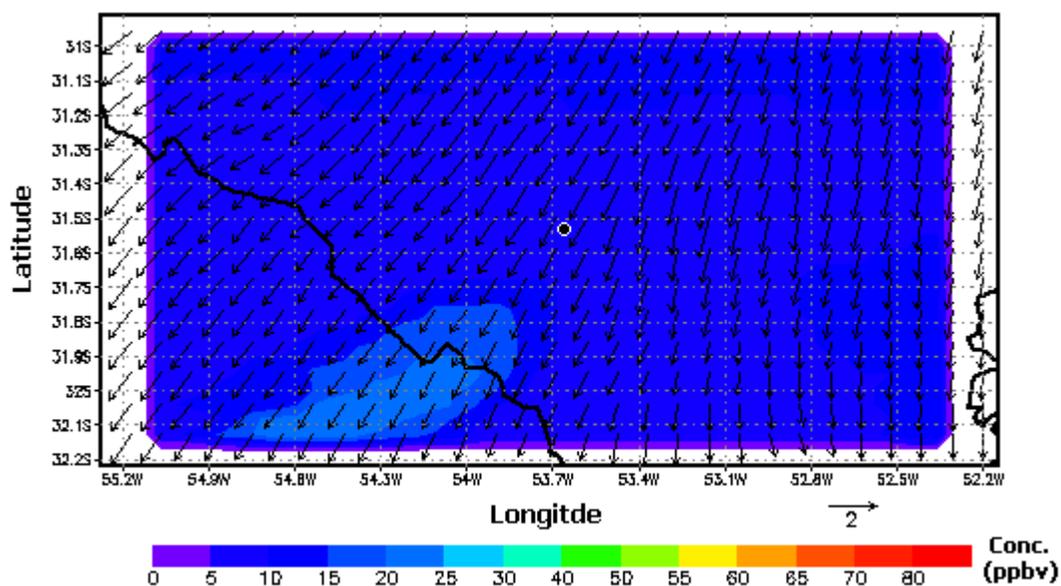


Figura 6. 35: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 13 horas.

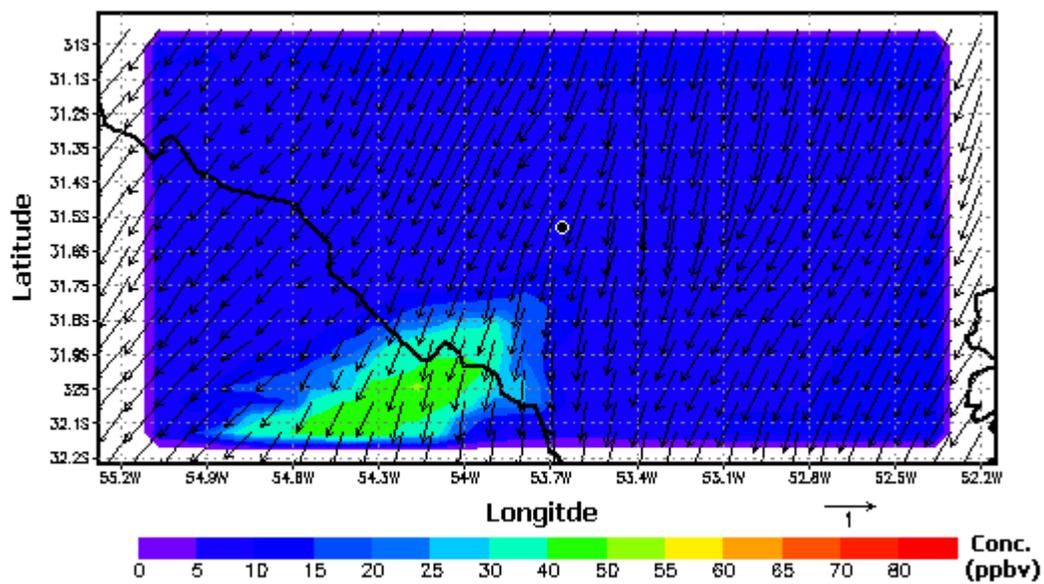


Figura 6. 36: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 15 horas.

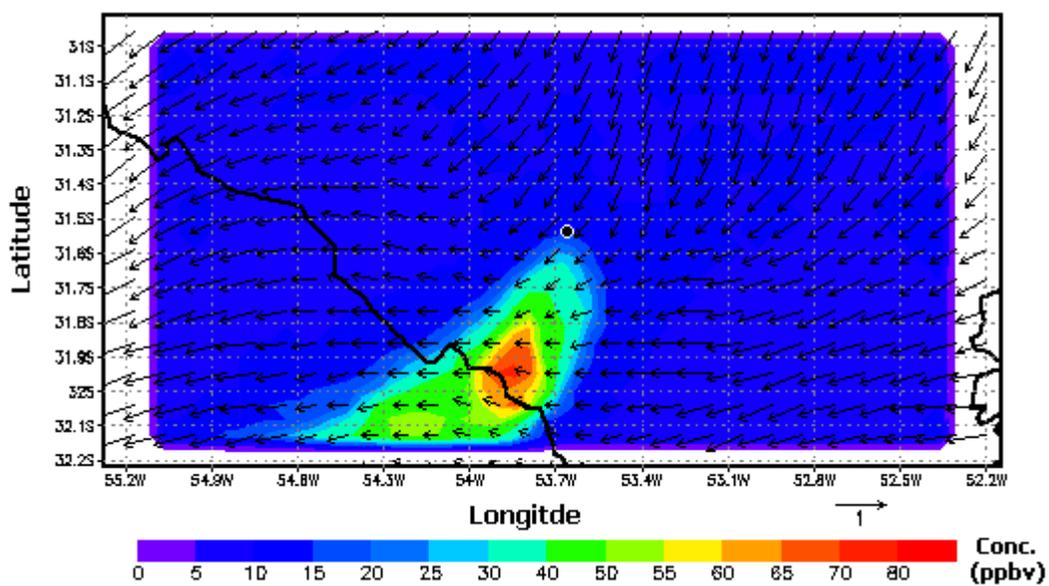


Figura 6. 37: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 17 horas.

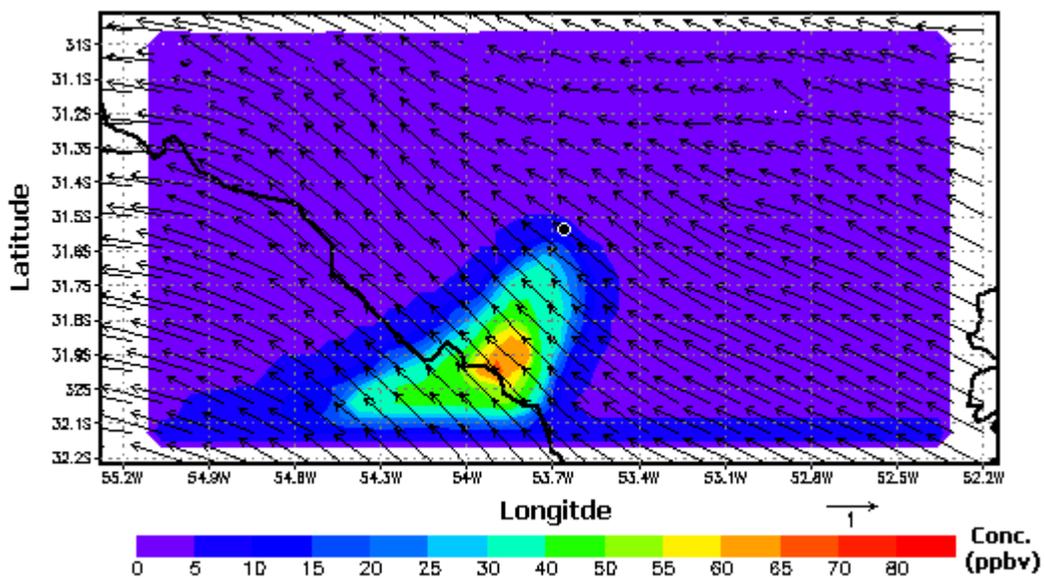


Figura 6. 38: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 19 horas.

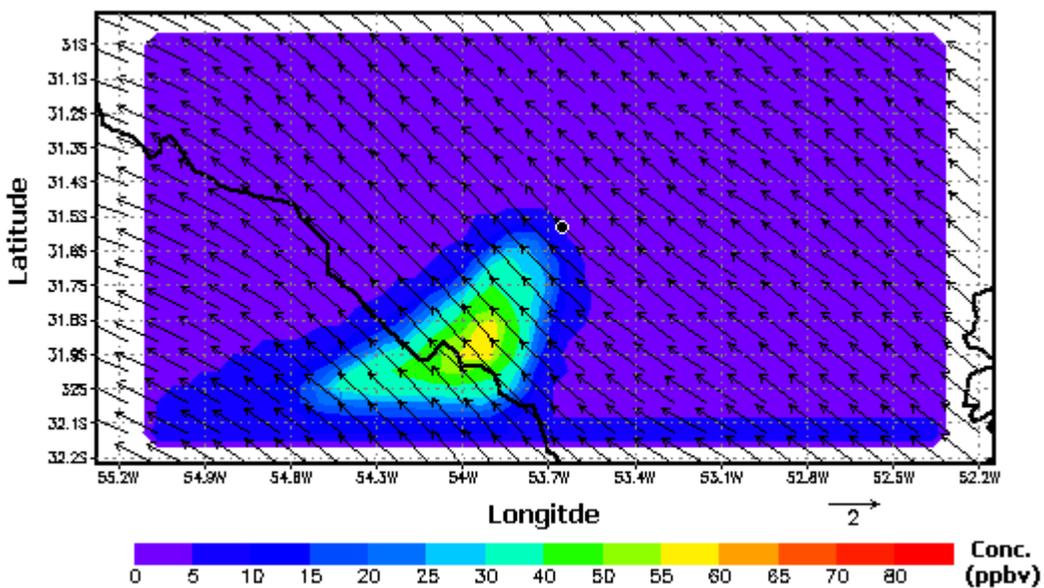


Figura 6. 39: Distribuição espacial das concentrações simuladas de ozônio, em ppbv, para o dia 10/08/2004, às 21 horas.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.1 CONCLUSÕES

Os resultados das simulações fotoquímicas revelaram a ocorrência de elevados valores de concentração de ozônio, na região de Candiota, principalmente no período de verão, quando os valores de intensidade da radiação e temperatura atmosférica atingiram seus maiores índices.

As concentrações de ozônio simuladas no período de verão, apresentaram médias de 12,7 ppbv, no dia 24/01/2003, de 71,6 e 23,5 ppbv para os respectivos dias 25 e 26/01/2003. Analisando as concentrações horárias dos dias simulados foi verificado que os valores máximos de concentração ocorreram durante a tarde, alcançando seus maiores índices próximos as 14 horas. Os picos de concentração simulados para os dias 24 e 25/01/2003 foram de 35 ppbv e 210 ppbv de O₃, na estação Candiotá e, dia 26/01/2003 a concentração máxima encontrada foi de 149 ppbv, na estação Três Lagoas.

Durante o período de inverno, entre os dias 10 a 12 de agosto de 2004 as concentrações médias de ozônio simuladas foram de 15,51, 6,61 e 7,42 ppbv, para os três dias, respectivamente. Sendo que, as máximas concentrações foram obtidas na tarde do dia 10/08/2004 e alcançaram níveis de 54 ppbv de ozônio, na estação Candiotá, 53 ppbv, em Três Lagoas e 44 ppbv de O₃, no Aeroporto de Candiota.

Os resultados simulados e apresentados neste trabalho, para os dias 25 e 26 de janeiro de 2003, no período da tarde, estiveram acima do valor determinado pela legislação

Brasileira (CONAMA, 1990), caracterizando a influência da queima de carvão pela UPME na região estudada.

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que os elevados níveis de concentração encontrados, principalmente, no período de verão estão associados com as condições meteorológicas. Altos valores de temperatura, intensidade de radiação e concentração de vapor d'água influenciaram diretamente a simulação fotoquímica, favorecendo a maior formação de ozônio. Isto se deve à cinética química depender intrinsecamente destes fatores na ativação das reações químicas entre os precursores do ozônio.

O efeito da temperatura se deve ao fato de que as constantes de reação dependem da temperatura, em especial as razões de oxidação de hidrocarbonetos pelos radicais hidroxila (OH). Com isso, temperaturas maiores aumentaram a atividade fotoquímica produzindo maiores níveis de ozônio.

As maiores concentrações de vapor d'água influenciaram na maior disponibilização de radicais hidroxila (OH), aumentando a geração de radicais orgânicos, os quais são importantes no consumo de NO, favorecendo o aumento nas concentrações simuladas de ozônio.

Observando os resultados simulados de NO_x, para os períodos simulados neste estudo (24 – 26/01/2003 e 10 – 12/08/2004), quanto menores os valores de concentração de NO, maiores foram os resultados de NO₂ e, conseqüentemente, maiores foram as concentrações de O₃. Isto indica que o mecanismo de reações utilizado no modelo fotoquímico foi desenvolvido corretamente para a produção de ozônio.

Outro fator que influenciou na obtenção dos maiores valores de concentração de ozônio simulados de 24 – 26/01/2003 foi a queima de 40% mais carvão neste período, que poderá contribuir, provavelmente, na maior emissão de poluentes e, conseqüentemente, a maior produção de ozônio.

Com relação à dispersão das concentrações de ozônio, na região de Candiota, as mesmas distribuíram-se seguindo a influência da incidência de ventos do quadrante Leste – Nordeste, ocasionando o deslocamento das concentrações à Sudoeste da Usina Termelétrica Presidente Médici.

As altas concentrações simuladas encontraram-se distantes da fonte emissora, correspondendo ao tempo necessário de reação e mistura entre os precursores e, a produção de ozônio. Este perfil da dispersão teve relação com a fraca intensidade dos ventos simulados, o que favoreceu o transporte, mistura e acúmulo do ozônio, em regiões afastadas da fonte emissora.

7.2 RECOMENDAÇÕES

Algumas sugestões para trabalhos futuros e que podem contribuir significativamente na obtenção dos resultados são apresentadas a seguir:

- Instalação de equipamento medidor de ozônio para auxiliar na validação dos resultados simulados.
- Ampliação da rede de monitoramento automático na região estudada. Além do monitoramento através de bioindicadores vegetais.
- A construção de um inventário de emissões baseado em dados diretamente medidos pela fonte emissora.
- Verificar a influência das fontes móveis e biogênicas na região.
- Aplicação de métodos estatísticos a fim de estudar a influência individual de cada uma das variáveis meteorológicas utilizadas.
- Estudar a formação de ozônio, tendo em vista a influência individual dos diferentes precursores.
- Estudar a influência da formação de ozônio sobre a fauna e a flora, através da comparação dos resultados simulados com os resultados de ozônio obtidos da rede de monitoramento com bioindicadores vegetais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R.C.M. **Descrição das circulações locais na região de Candiota – RS e seus efeitos no transporte de poluentes.** São Paulo: USP, 2000. 118 p. Tese (Doutorado) – Instituto Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

ALVES, R.C.M. **Estudo da dispersão do SO₂ emitido pela usina Termoelétrica de Candiota, R.S, Brasil.** São Paulo: USP, 1996. 105 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

AMANN, M. Emission inventories, emission control options and control strategies: an overview of recent developments. **Water, Air and Soil Pollution.** Dordrecht: Kluwer, v.130, p. 43-50, 2001.

AMOS Jr., C. K.; REHM, R. M. A comparison of DoD guidance for conducting emission inventories. In: **The emissions inventory: programs & progress (VIP-56) - specialty conference.** U.S. Environmental Protection Agency and the Air & Waste Management Association. Research Triangle Park, NC: EPA, **Proceedings.** p. 645-660, 1995.

ANDRADE, F., MIGUEL, A., SEINFELD, J. H., The applications of a photochemical airshed model to evaluate the tropospheric ozone production in São Paulo, Brasil. In: **Conferência on Environmetrics in Brazil - São Paulo,** 1996.

ANEEL. Estudo Ambiental Aplicando Modelos Numéricos - Região de Candiota Rio Grande do Sul- Brasil, coord. ALVES, R. C.M., 2001.

AP-42 EPA – THE UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary Point and Area Sources. United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, NC: EPA, v.1, 1995.

ARBILLA, G.; MARTINS, E.M.; MOREIRA, A.; MOREIRA, L.F.R. Ozone air quality modeling. A case study: A heavily vehicle impacted urban avenue in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 308-317, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Poluição do ar – Terminologia – NBR 8969.** Rio de Janeiro, 1985.

ASSUNÇÃO, J. V. Poluição atmosférica. In: CASTELLANO, E.G., ed. **Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias.** São Paulo: Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1998. P. 271-308.

ASSUNÇÃO, J. V. **Tecnologias e seleção de sistemas de controle da poluição do ar: material particulado, gases, vapores e odores.** Apostila do Curso "Tecnologias de Controle de Poluição" realizado na Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo: CETESB. p. 1-22, 2002.

AVISSAR, R. and PIELKE, R.A.. A parametrization of heterogeneous land surfaces for atmospheric numerical models and its impact on regional meteorology. **Monthly Weather Review**, v. 117, p. 2113-2136, 1989.

BARNA, M. and LAMB, B. Improving ozone modeling in regions of complex terrain using observational nudging in a prognostic meteorological model. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 4889-4906, 2000.

BARNES, R.G. electronic Shielding by closed shells in slats of thulium. **Physical Review**, v. 136, n. 1, p. 175-189, 1964.

BARRETT, L.A.; BUNCE, N.J.; GILLESPIE, T.J. Estimation of tropospheric ozone production using concentration of hydrocarbons and NO_x, and a comprehensive hydrocarbons reactivity parameter. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 113, p. 1-8, 1998.

BAUR, D.; SAISANA, M.; SCHULZE, N. Modelling the effects of meteorological variables on ozone concentration-a quantile regression approach. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 4689-4699, 2004.

BOWMAN, F.M.; PILINIS, C.; SEINFELD, J.H. Ozone and aerosol productivity of reactive organics. **Atmospheric Environment**, v. 29, n.5, p. 579-589, 1995.

BRAGA, C.F. **Estudo dos compostos inorgânicos em partículas atmosféricas da Região de Candiota – RS através do Método PIXE**. Porto Alegre: PUCRS, 2002, 120 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (1990). Resolução n. 003/1990 de 28 jun. 1990 do CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Estabelece padrões de qualidade do ar e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 22 ago. 1990.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional - BEN 2000, ano base 1999**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2000.

BRENCHLEY, D. L.; TURLEY, C. D.; YARMAC, R. F. **Industrial source sampling**. Ann Arbor: Ann Arbor Science, p. 27-61, 1973.

BRIGGS, G.A. Plume rise predictions. In: HAUGEN, D.A. **Lectures on Air Pollution and Environmental Impact Analysis**, Massachusetts: American Meteorological Society, 1975, P. 59-111.

BRIGGS, G.A. Plume Rise. **Atomic Energy Commission Review Series**. NTIS TID-25075. Oak Ridge, 1969, 81 p.

BUSINGER, J.A., WYNGAARD, J. C., IZUMI, Y., BRADLEY, E. F. Flux-Profile Relationship in the Atmospheric Surface Layer. **Journal Atmospheric Science**, v. 28, p. 181-189, 1971.

CARDOSO, M. **Produção e Transporte de Ozônio troposférico em Cubatão, São Paulo**. São Paulo: USP, 1997. 105 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - USP, São Paulo. 1997.

CARTER, W. P. L. **Documentation of the saprc-99 chemical mechanism for voc reactivity assessment volume 1 of 2 documentation text Final Report to California Air Resources Board**. Air Pollution Research Center and College of Engineering Center for Environmental Research and Technology University of California, Riverside, 2000 (Contract 92-329 and Contract 95-308 9252100-AP-RT17-001-FR) <http://helium.ucr.edu/~carter/reactdat.htm>

CHEN, C. and COTTON, W.R. A one-dimensional simulation of the stratocumulus-capped mixed layer. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 25, p. 289-321, 1983.

CHEN, K.S.; HO, Y.T.; LAI, C-H.; CHOU, Y. Photochemical modeling and analysis of meteorological parameters during ozone episodes in Kaoshiung, Taiwan. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 1811-1823, 2003.

CHOCK, D.P. AND WILKER, S.L. Air quality predictions using a fixed layer vertical structure in the urban airshed model. **Environment Science Technology**, v. 31, n. 2, p. 359-370, 1997.

CHU, S-H. Meteorological considerations in siting photochemical pollutant monitors. **Atmospheric Environment**, v.29, n. 21, p. 2905-2913, 1995.

CLARK, T.L. A small-scale dynamic model using a terrain following coordinate transformation. **Journal of Computation Physics**, v. 24, p. 186-215, 1977.

CNPq. Contaminação atmosférica : estudo complementar da região de Candiota-RS, – Processo n° 472381/01-6, coord. Teixeira, E.C., 2001.

COLBECK, I.; MACKENZIE, A.R. **Air pollution by photochemical oxidants**. Air Quality Monographs, vol. I, Amsterdam: Elsevier Science B. V. 1994, 376 p.

DAVIS, M.L.; CORNWEL, D.A. Introduction to environmental engineering. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1991. (McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering).

DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral (Brasil). **Informativo anual da indústria carbonífera - Ano base 1995**. Brasília .v. 13, p. 211, 1995.

DROPINCHINSKI, L.M. **Estimativas do impacto das emissões de hidrocarbonetos pela vegetação na formação de oxidantes fotoquímicos em São Paulo**. São Paulo: USP, 2002. 110 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP, São Paulo, 2002.

ELBIR, T. A GIS based decision support system for estimation visualization and analysis of air pollution for large Turkish cities. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 4509-4517, 2004.

ELSOM, D.M. *Air pollution: causes, effects and control policies*, Brasil Blackwell, New York, 1987.

FEPAM/GTZ. **Emissões atmosféricas industriais: Geração por queima de combustíveis no Estado do RS – 1997**. Porto Alegre: Governo do Estado do Rio Grande do Sul, Fundação Estadual de Proteção ambiental, 1997.

FINLAYSON-PITTS, B.J., and PITTS, J.N. Tropospheric air pollution ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. **Science**, v. 276, p. 1045-1051, 1997.

GÁLVEZ, C. F.; BARRERA, G.; LANDA, H.; CASTELLANOS, L. A.; HOLGUÍN, G. Compiling an emissions inventory for Mexico City: point and area source emissions. *In: The emissions inventory: programs & progress (VIP-56) - specialty conference*. Research Triangle Park, NC: EPA, 1995. **Proceedings**. p. 702-713, 1995.

GODISH, T. **Air quality**. 2. ed. Chelsea, Lewis, 1991.

GOLDEMBERG, J. **Energia, meio ambiente e desenvolvimento**. São Paulo: EDUSP, 1998, 109 p.

GOLDER, D. Relations Among Stability Parameters in the Surface Layer. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 3, p. 47-58, 1972.

HUBBARD, M.C., COBOURN, W.G.. An enhanced ozone forecasting model using air mass trajectory analysis. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 4663–4674, 1999.

HUTCHINGSON, D. Urban emission inventories in the United Kingdom.. In: **The emissions inventory: programs & progress (VIP-56) - specialty conference**. Research Triangle Park, NC: EPA. **Proceedings**. p. 714-733, 1995.

IMHOFF, R.E.; VALENTE, R.; MEAGHER, J.F.; LURIA, M. The production of O₃ in an urban plume: airborne sampling of the Atlanta urban plume. **Atmospheric Environment**, v. 29, n.17, p. 22349-2358, 1995.

JIANG, W., Hedley, M. and Singleton, D.L. Comparison of the MC2/CALGRID and SAIMM/UAM-V photochemical modeling systems in the lower fraser valley, british Columbia. **Atmospheric Environment**, v. 32, p. 2969-2980, 1998.

KELLY, N.A. and GUNST, R.F. Response of ozone to changes in hydrocarbon and nitrogen oxide concentrations in outdoor smog chambers filled with Los Angeles air. **Atmospheric Environment**, v. 24A, p. 2991-3005, 1990.

KUEBLER, J.; GIOVANNONI, J.-M.; RUSSELL, A.G. Eulerian modeling of photochemical pollutants over the Swiss Plateau and control strategy analysis. **Atmospheric Environment**, v. 30, n.6, p. 951-966, 1996.

KUO, H.L. Further studies of the parametrization of the influence of cumulus convective on large-scale. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 31, p. 1232-1240, 1974.

KUSH, J. A. Development of hourly NO_x emissions inventories for utility sources to support urban airshed modeling. In: **The emissions inventory: programs & progress (VIP-56) - specialty conference**. Research Triangle Park, NC: EPA. **Proceedings**. p. 777-785, 1995.

LAING, R. K.; WICKERT, B.; FRIEDRICH, R. CAREAIR: a computer aided modeling toolbox to generate and analyze emission data in high temporal and spatial resolution. **Journal of the Air & Waste Management Association**. Pittsburgh: Air & Waste Managt. Assoc., v. 48, p. 1175-1182, 1998.

LIN, C-H.; WU, Y-L.; LAI, C-H.; LIN, P-H.; LAI, H-C.; LIN, P-L. Experimental investigation of ozone accumulation overnight during a wintertime ozone episode in south Taiwan. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 4267-4278, 2004.

LIU, S.C.; TRAINER, M.; FEHSENFELD, F.C.; PARISH, D.D.; WILLIAMS, E.J.; FAHEY, D.W.; HUBLER, G.; MURPHY, P.C. Ozone production in the rural troposphere and implications for regional and global ozone distribution. **Journal of Geophysical Research**, v. 92, p. 4191-4207, 1987.

LORA, E. E. S. **Prevenção e Controle da poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**. ANEEL, Brasília, 2000, 503 p.

MAHER, Y. and PIELKE, R.A.. A numerical study of the airflow over irregular terrain. **Beitrag zur Physik der Atmosphere**. v. 50, p. 98-113, 1977.

McCUMBER, M. C.; PIELKE, R. A. Simulation of the effects of surface fluxes of heat and moisture in a mesoscale numerical model. Part I: Soil layer. **Journal Geophysical Research**, v. 86, p. 9929-9938, 1981.

McLAREN, R.; BOHME, S.; HEDLEY, M.; JIANG., W.; DORKALAM, A.; SINGLETON, D. L. Emissions inventory processing for UAM-V and CALGRID modelling in the Lower Fraser Valley. In: **The emissions inventory: programs & progress (VIP- 56) - specialty conference**. Research Triangle Park, NC: EPA. **Proceedings**. p. 749-764, 1995.

McRAE, G. J., RUSSEL, A. G., HARLEY, R. **Installation and Operation Manual CIT Photochemical Airshed Model**. California Institute of Technology Pasadena, California, 1992.

McRAE, G., GOODIN, W., SEINFELD, J.,. Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution-I. model formulation. **Atmospheric Environment**, v. 16, n. 4, p. 679-696, 1982.

McRAE, G.J. A Simple procedure for calculating atmospheric water vapor concentration. **Journal Air Pollution Control Association**, v. 30, p. 394-395, 1980.

MELLOR, G. and YAMADA, T. Development of a turbulent closure model for geophysical fluid problems. **Review Geophysical Space Physics**, v. 20, p. 851-875, 1982.

MESINGER, F. and ARAKAWA, A. Numerical methods used in atmospheric models. **WMO/ISCU Joint Organization Committee**, GARP Publications Series. Nº. 17, 1,1976, 64p.

MIGLIAVACCA, D. M. **Estudo da precipitação atmosférica na região de Candiota, RS.** Porto Alegre: PUCRS, 2001, 131 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

MOLINARI, J. and CORSETTI, T. Incorporation of cloud-scale and mesoscale downdrafts into a cumulus parametrization: Results of one- and three-dimensional integrations. **Monthly Weather Review**, v. 113, 485-501, 1985.

MYERS, R. E. Methodologies to estimate emissions. In: **The emissions inventory: programs & progress (VIP-56) specialty conference.** Research Triangle Park, NC: EPA. **Proceedings.** p. 609-615, 1995.

PANDEY, J. and AGRAWAL, M. Ozone concentration variabilities in a seasonally dry tropical climate. **Environment International**, v. 18, p. 515-520, 1992.

PIRES, M. Emissões oriundas da combustão do carvão. In: **Meio Ambiente e Carvão. Impactos da exploração e utilização.** Porto Alegre: Fundação Estadual de Proteção Ambiental, 2. ed., 2002, P. 253-274.

PLUMMER, D.A.; McCONNELL, J.C.; SHEPSON, P.B.; HASTIE, D.R.; NIKI, H. Modeling of ozone formation at rural site in southern Ontario. **Atmospheric Environment**, v. 30, n.12, p. 2195-2217, 1996.

SCHAEFFER, R.; SZKLO, A. S.; LOGAN, J.; CHANDLER, W.; SOUZA, J. C. **Developing countries and global climate change: electric power options in Brazil.** Arlington: Pew Center on Global Climate Change, 2001.

SEINFELD, J.H. **Air pollution: physical and chemical fundamentals.** New York: McGraw-Hill Book Company, 1975, 524p.

SEINFELD, J.H. and PANDIS, S.N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.** New York: John Wiley, 1986, 738p.

SEINFELD, J.H. Urban air pollution: state of the science. **Science**, v. 243, p. 745-752, 1989.

SMAGORINSKY, J. General Circulation Experiments with the primitive equations 1: The basic experiments. **Monthly Weather Review**, v. 91, p. 99-164, 1963.

STERN, A. C.; BOUBEL, R. W.; TURNER, D. B.; FOX, D. L. **Fundamentals of air pollution**. 2. ed. Orlando: Academic Press, p.35-45; 96-99, 1984.

STULL, R.B. **A introduction to Boundary Layer Meteorology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988.

TREMBACK, C.J. and KESSLER, R.. A surface temperature and moisture parametrization for use in mesoscale numerical models. **Preprints, 7th.Conference on Numerical Weather Prediction**, 17-20 June, 1985, Montreal, Canada.

TREMBACK, C.J. **Numerical simulation of a mesoscale convective complex: Model development and numerical results**. Department of Atmospheric Science. Colorado State University, 1990.

TRIPOLI, G.J. and COTTON, W.R. The Colorado State University three-dimensional cloud/mesoscale model – 1982. Part I: General theoretical framework and sensitivity experiments. **Journal Reche Atmospheric**, 16, 185-219, 1982.

ULKE, A.G., ANDRADE, M. F.. Modeling urban air pollution in São Paulo, Brazil: sensitivity of model predicted concentrations to different turbulence parameterizations. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 10, 1352-1360, 2001.

UNDP - UNITED NATIONS DEVELOPMENT PROGRAMME, UNDESA - UNITED NATIONS DEPARTMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS, WEC - WORLD ENERGY COUNCIL. **World energy assessment: energy and the challenge of sustainability**. Editado por José Goldemberg *et al.* New York: UNDP. 2000, p. 74-86; 99-104; 361.

UNFCCC - UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE (2000). **Review of the Implementation of Commitments and of other Provisions of the Convention - UNFCCC guidelines on reporting and review. Report FCCC/CP/1999/7, 16/Feb/2000**, CONFERENCE OF THE PARTIES Fifth session Bonn, 25 October - 5 November 1999 Agenda items 4 (a) and 4 (h).

VARSHNEY, C.K. and AGRAWAL, M. Ozone pollution in the urban atmospheric of Delhi. **Atmospheric Environment**, v. 26B, n. 3, p. 291-294, 1992.

WILLIAMS, D. J.; CARRAS, J. M.; HACKER, J. M.; CLARK, N. J.; WEIR, P.; JOHNSON, G.M.; AZZI, M.; RAYNER, K. N.; BERKO, H. N. Field (in) validation of an emission inventory for Perth, Western Australia. *In: The emissions inventory: programs & progress (VIP-56) - specialty conference*. Research Triangle Park, NC: EPA. **Proceedings**. p. 734-746, 1995.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for Europe**. Copenhagen, WHO, 1987.

YNOUE, R.Y. **O impacto do uso de diferentes campos meteorológicos na produção de oxidantes fotoquímicos em São Paulo**. São Paulo: USP, 1999. 111 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - USP, São Paulo, 1999.

ZAVERI, R.A.; SAYLOR, R.D.; PETERS, I.K.; McNIDER, R.; SONG, A. A model investigation of summer time diurnal ozone behaviour in rural mountainous locations, **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 9, p. 1043-1065, 1995.

ANEXO A

**ESPÉCIES DO MECANISMO QUÍMICO, AGRUPAMENTO DAS ESPÉCIES E
REAÇÕES QUÍMICAS**

Tabela A. 1: Lista do tipo das espécies e grupos utilizados no mecanismo SAPRC-99 no modelo CIT e as espécies com as quais reagem.

| Tipo da espécie/n^o | Espécies | Reage com |
|--------------------------------------|---------------------------------|---|
| Reativas 1 | O ₃ | NO, NO ₂ , hv |
| 2 | NO | NO ₃ , NO |
| 3 | NO ₂ | hv, NO ₃ |
| 4 | NO ₃ | hv, NO ₃ , HO ₂ |
| 5 | N ₂ O ₅ | H ₂ O, hv |
| 6 | HNO ₃ | hv |
| 7 | HONO | hv |
| 8 | HNO ₄ | hv, HO. |
| 9 | HO ₂ . | NO, NO ₂ , H ₂ O, HO ₂ . |
| 10 | H ₂ | - |
| 11 | C-O ₂ . | NO ₃ , NO, HO ₂ ., C-O ₂ . |
| 12 | RO ₂ -R. | NO ₃ , NO, HO ₂ ., C-O ₂ ., RO ₂ -R. |
| 13 | R ₂ O ₂ . | NO ₃ , NO, HO ₂ ., C-O ₂ ., RO ₂ -R., R ₂ O ₂ . |
| 14 | RO ₂ -N. | NO ₃ , NO, HO ₂ ., C-O ₂ ., RO ₂ -R., R ₂ O ₂ ., RO ₂ -N. |
| 15 | CCO-O ₂ . | NO ₂ , NO ₃ , NO, HO ₂ ., C-O ₂ ., RO ₂ -R., R ₂ O ₂ ., RO ₂ N.,CCO-O ₂ . |
| 16 | RCO-O ₂ . | NO ₂ , NO ₃ , NO, HO ₂ ., C-O ₂ ., RO ₂ -R., R ₂ O ₂ ., RO ₂ N.,CCO-O ₂ ., RCO-O ₂ . |
| 17 | BZCO-O ₂ . | NO ₂ , NO ₃ , NO, HO ₂ ., C-O ₂ ., RO ₂ -R., R ₂ O ₂ ., RO ₂ N.,CCO-O ₂ ., RCO-O ₂ ., BZCO-O ₂ . |
| 18 | MA-RCO ₃ . | NO ₂ , NO ₃ , NO, HO ₂ ., C-O ₂ ., RO ₂ -R., R ₂ O ₂ ., RO ₂ N.,CCO-O ₂ ., RCO-O ₂ ., BZCO-O ₂ ., MA-RCO ₃ . |
| 19 | CO | - |
| 20 | HO ₂ H | hv, HO. |
| 21 | HCHO | hv, HO., HO ₂ ., NO ₃ |
| 22 | CCHO | hv, HO., NO ₃ |
| 23 | RCHO | hv, HO., NO ₃ |
| 24 | ACET | hv, HO. |
| 25 | MEK | hv, HO. |
| 26 | RNO ₃ | hv, HO. |
| 27 | SO ₂ | - |
| 28 | SULF | - |
| 29 | MEOH | HO. |
| 30 | COOH | hv, HO. |
| 31 | ROOH | hv, HO. |
| 32 | PROD2 | hv, HO. |

| | | |
|----------------|-------------------------------|--|
| 33 | PAN | = CCO-O ₂ . + NO ₂ |
| 34 | PAN2 | = RCO-O ₂ . + NO ₂ |
| 35 | MA-PAN | = MA-RCO ₃ . + NO ₂ |
| 36 | GLY | hv, HO., NO ₃ |
| 37 | MGLY | hv, HO., NO ₃ |
| 38 | BACL | hv |
| 39 | PHEN | HO., NO ₃ |
| 40 | CRES | HO., NO ₃ |
| 41 | BALD | hv, HO., NO ₃ |
| 42 | METHACRO | hv, HO., NO ₃ , O ₃ , O(³ P) |
| 43 | MVK | hv, HO., NO ₃ , O ₃ , O(³ P) |
| 44 | NPHE | NO ₃ |
| 45 | ISO-PROD | hv, HO., NO ₃ , O ₃ |
| 46 | DCB1 | hv, HO., O ₃ |
| 47 | DCB2 | hv, HO. |
| 48 | DCB3 | hv, HO. |
| 49 | PBZN | =BZCO-O ₂ . + NO ₂ |
| 50 | ETHE | HO., O ₃ , NO ₃ , O(³ P) |
| 51 | CH ₄ | HO. |
| 52 | ISOP | HO., O ₃ , NO ₃ , O(³ P) |
| 53 | NH ₃ | =NH ₃ |
| 54 | NIT | =NIT |
| 55 | ALK1 | HO. |
| 56 | ALK2 | HO. |
| 57 | ALK3 | HO. |
| 58 | ARO1 | HO. |
| 59 | ARO2 | HO. |
| 60 | OLE1 | HO., O ₃ , NO ₃ , O(³ P) |
| 61 | OLE2 | HO., O ₃ , NO ₃ , O(³ P) |
| 62 | TRP1 | HO., O ₃ , NO ₃ , O(³ P) |
| 63 | C ₂ H ₆ | HO. |
| 64 | C ₂ H ₂ | HO., O ₃ |
| 65 | C ₃ H ₈ | HO. |
| 66 | C ₆ H ₆ | HO. |
| 67 | BUTD | HO., O ₃ , NO ₃ , O(³ P) |
| 68 | MTBE | HO. |
| 69 | ETOH | HO. |
| 70 | UNID | HO. |
| Constantes 71 | O ₂ | - |
| 72 | M | - |
| 73 | Hv | - |
| 74 | H ₂ O | - |
| De formação 75 | CO ₂ | - |
| 76 | XC | - |

| | | |
|------------------------|-------------------------|---|
| 77 | XN | - |
| 78 | HCOOH | - |
| 79 | CCO-OOH | - |
| 80 | CCO-OH | - |
| 81 | RCO-OOH | - |
| 82 | RCO-OH | - |
| 83 | INERT | - |
| Estado estacionário 84 | O ³ P | O ₂ , O ₃ , NO, NO ₂ |
| 85 | O*1D2 | H ₂ O, M |
| 86 | HO. | NO, HONO, NO ₂ , NO ₃ , HNO ₃ , hv, CO, O ₃ , SO ₂ , HO ₂ ., H ₂ , |
| 87 | TBU-O. | NO ₂ = ACET + C-O ₂ . |
| 88 | BZ-O. | NO ₂ , HO ₂ . |
| 89 | BZ(NO ₂)-O. | NO ₂ , HO ₂ . |
| 90 | HOCOO. | NO, HO ₂ . |

Fonte: Modelo CIT.

Tabela A. 2: Lista das espécies e dos grupos usados no mecanismo básico e as características pelas quais as espécies são classificadas.

| TIPO E NOME | DESCRIÇÃO |
|---|--|
| ESPÉCIES USADAS NA BASE DO MECANISMO | |
| ESPÉCIES CONSTANTES | |
| O ₂ | Oxigênio |
| M | Ar |
| H ₂ O | Água |
| H ₂ | Moléculas de hidrogênio |
| hv | Luz |
| ESPÉCIES INORGÂNICAS ATIVAS | |
| O ₃ | Ozônio |
| NO | Monóxido de nitrogênio |
| NO ₂ | Dióxido de nitrogênio |
| NO ₃ | Radicais nitrato |
| N ₂ O ₅ | Pentóxido de dinitrogênio |
| HONO | Ácido nitroso |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| HNO ₄ | Ácido peroxinítrico |
| HO ₂ H | Peróxido de hidrogênio |
| CO | Monóxido de carbono |
| SO ₂ | Dióxido de enxofre |
| ESPÉCIES DE RADICAIS ATIVOS E OPERADORES | |
| HO. | Radicais hidroxila |
| HO ₂ . | Radicais hidroperóxido |
| C-O ₂ . | Radicais peroximetil |
| RO ₂ -R. | Operador radical peróxi representando a conversão de NO para NO ₂ com |

| | |
|--|---|
| | formação de HO ₂ |
| R ₂ O ₂ . | Operador radical peróxi representando a conversão de NO para NO ₂ com formação de HO ₂ |
| RO ₂ -N. | Operador radical peróxi representando a consumo de NO com formação de nitrato |
| CCO-O ₂ . | Radicais peroxiacetil |
| RCO-O ₂ . | Peroxipropionil e radicais peroxiacil altos |
| BZCO-O ₂ . | Radicais peroxiacil formado de aldeídos aromáticos |
| MA-RCO ₃ . | Radicais peroxiacil formado de metacroleína e outras acroleínas |
| ESPÉCIES DE RADICAIS EM ESTADO ESTACIONÁRIO | |
| O(³ P) | Oxigênio atômico no estado fundamental |
| O(¹ D) | Oxigênio atômico excitado |
| TBU-O. | Radicais t-butóxi |
| BZ-O. | Radicais fenóxi |
| BZ(NO ₂)-O. | Radicais fenoxinitro-substituídos |
| MA-RCO ₃ | Radicais formados quando o formaldeído reage com HO ₂ |
| PAN E ANÁLOGOS AO PAN | |
| PAN | Peroxiacetil nitrato |
| PAN2 | PPN e outros elevados alquil PAN análogos |
| PBZN | Análogos ao PAN formados de aldeídos aromáticos |
| MA-PAN | Análogos ao PAN formados de metacroleína |
| PRODUTOS DAS ESPÉCIES EXPLÍCITAS E GRUPOS DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS REATIVAS | |
| HCHO | Formaldeído |
| CCHO | Acetaldeído |
| RCHO | Grupo de aldeídos C3+ |
| ACET | Acetona |
| MEK | Cetonas e outros produtos de aldeídos não oxigenados quando reagem com o radical OH, abaixo de $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$ |
| MEOH | Metanol |
| COOH | Metil hidroperóxido |
| ROOH | Grupo de elevados hidroperóxidos orgânicos |
| GLY | Glioxal |
| MGLY | Metil glioxal |
| BACL | Biacetil |
| PHEN | Fenol |
| CRES | Cresóis |
| NPHE | Nitrofenóis |
| BALD | Aldeídos aromáticos (ex: benzaldeído) |
| METHACRO | Metacroleína |
| MVK | Metilvinilcetona |
| ISO-PROD | Grupo das espécies dos produtos do isopreno |
| PRODUTOS DAS ESPÉCIES AGRUPADAS | |
| PROD2 | Cetonas e outros produtos de aldeídos não oxigenados quando reagem com o radical OH, acima de $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$ |

| | |
|------------------|--|
| RNO ₃ | Grupo dos nitratos orgânicos |
| | PRODUTOS NÃO CARACTERIZADOS DOS AROMÁTICOS REATIVOS FRAGMENTADOS EM ANÉIS |
| DCB1 | Produtos da fragmentação de aromáticos reativos que não sofrem significativa fotodecomposição a radicais |
| DCB2 | Produtos da fragmentação de aromáticos reativos |
| DCB3 | Produtos da fragmentação de aromáticos reativos |
| | ESPÉCIES NÃO REATIVAS |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| XC | Carbono inerte |
| XN | Nitrogênio inerte |
| SULF | Sulfatos (SO ₃ ou H ₂ SO ₄) |
| | COMPOSTOS COM BAIXA REATIVIDADE OU REPRESENTAÇÃO DE PRODUTOS DESCONHECIDOS NÃO REATIVOS |
| H ₂ | Hidrogênio |
| HCOOH | Ácido fórmico |
| CCO-OH | Ácido acético |
| RCO-OH | Elevados ácidos orgânicos |
| CCO-OOH | Ácido peroxiacético |
| RCO-OOH | Elevados peroxiácidos orgânicos |
| NROG | Carbono não reativo, não especificado |
| | ESPÉCIES AGRUPADAS NO MECANISMO USADA PARA UM CASO BASE E EM SIMULAÇÕES AMBIENTAIS |
| | REPRESENTAÇÃO EXPLÍCITA DOS ORGÂNICOS PRIMÁRIOS |
| CH ₄ | Metano |
| ETHE | Eteno |
| ISOP | Isopreno |
| | ESPÉCIES AGRUPADAS POR PARÂMETRO |
| ALK1 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem somente com OH, e tem $k_{OH} < 5 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (primariamente etano) |
| ALK2 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem somente com OH, e tem entre $k_{OH} < 5 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $k_{OH} < 2,5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (primariamente propano e acetileno) |
| ALK3 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem somente com OH, e tem entre $k_{OH} < 2,5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $k_{OH} < 5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| ALK4 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem somente com OH, e tem entre $k_{OH} < 5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $k_{OH} < 1 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| ALK5 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem somente com OH, e tem maior que $k_{OH} < 1 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| ARO1 | Aromáticos com $k_{OH} < 2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| ARO2 | Aromáticos com $k_{OH} > 2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| OLE1 | Alcenos (outros que o eteno) com $k_{OH} < 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| OLE2 | Alcenos com $k_{OH} > 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| TERP | Terpenos |

Fonte: Carter (2000).

Tabela A. 3: Reações das principais espécies orgânicas e das inorgânicas e suas respectivas constantes de velocidade a temperatura de 298 K.

| Espécies | k | A | Ea | B | Reações e produtos |
|-----------------|----------|----------|-------|-----|--|
| CH ₄ | 6,37E-15 | 2,15E-12 | 3,45 | | CH ₄ + HO. = H ₂ O + C-O ₂ . |
| ETHE | 8,52E-12 | 1,96E-12 | -0,87 | | ETHE + HO. = RO ₂ -R. + 1,61 HCHO + 0,195 CCHO |
| ETHE | 1,59E-18 | 9,14E-15 | 5,13 | | ETHE + O ₃ = 0,12 HO. + 0,12 HO ₂ . + 0,5 CO + 0,13 CO ₂ + HCHO + 0,37 HCOOH |
| ETHE | 2,05E-16 | 4,39E-13 | 4,53 | 2,0 | ETHE + NO ₃ = RO ₂ -R. + RCHO + -1 XC + XN |
| ETHE | 7,29E-13 | 1,04E-11 | 1,57 | | ETHE + O(³ P) = 0,5 HO ₂ . + 0,2 RO ₂ -R. + 0,3 C-O ₂ . + 0,491 CO + 0,191 HCHO + 0,25 CCHO + ,009 GLY + 0,5 XC |
| ISOP | 9,82E-11 | 2,50E-11 | -0,81 | | ISOP + HO. = 0,907 RO ₂ -R. + 0,093 RO ₂ -N. + 0,079 R ₂ O ₂ . + 0,624 HCHO + 0,23 METHACRO + 0,32 MVK + 0,357 ISO-PROD + -0,167 XC |
| ISOP | 1,28E-17 | 7,86E-15 | 3,80 | | ISOP + O ₃ = 0,266 HO. + 0,066 RO ₂ -R. + 0,008 RO ₂ -N. + 0,126 R ₂ O ₂ . + 0,192 MA-RCO ₃ , + 0,275 CO + 0,122 CO ₂ + 0,592 HCHO + 0,1 PROD2 + 0,39 METHACRO + 0,16 MVK + 0,204 HCOOH + 0,15 RCO-OH + -0,259 XC |
| ISOP | 6,74E-13 | 3,03E-12 | 0,89 | | ISOP + NO ₃ = 0,187 NO ₂ + 0,749 RO ₂ -R. + 0,064 RO ₂ -N. + 0,187 R ₂ O ₂ . + 0,936 ISO-PROD + -0,064 XC + 0,813 XN |
| ISOP | 3,60E-11 | 3,60E-11 | | | ISOP + O(³ P) = 0,01 RO ₂ -N. + 0,24 R ₂ O ₂ . + 0,25 C-O ₂ . + 0,24 MA-RCO ₃ . + 0,24 HCHO + 0,75 PROD2 + -1,01 XC |
| TRP1 | 8,27E-11 | 1,83E-11 | -0,89 | | TRP1 + HO. = 0,75 RO ₂ -R. + 0,25 RO ₂ -N. + 0,5 R ₂ O ₂ . + ,276 HCHO + 0,474 RCHO + 0,276 PROD2 + 5,146 XC |
| TRP1 | 6,88E-17 | 1,08E-15 | 1,63 | | TRP1 + O ₃ = 0,567 HO. + 0,033 HO ₂ . + 0,031 RO ₂ -R. + 0,18 RO ₂ -N. + 0,729 R ₂ O ₂ . + 0,123 CCO-O ₂ . + 0,201 RCO-O ₂ . + 0,157 CO + 0,037 CO ₂ + ,235 HCHO + ,205 RCHO + 0,13 ACET + 0,276 PROD2 + 0,001 GLY + 0,031 BACL + 0,103 HCOOH + 0,189 RCO-OH + 4,183 XC |
| TRP1 | 6,57E-12 | 3,66E-12 | -0,35 | | TRP1 + NO ₃ = ,474 NO ₂ + ,276 RO ₂ -R. + 0,25 RO ₂ -N. + 0,75 R ₂ O ₂ . + 0,474 RCHO + 0,276 RNO ₃ + 5,421 XC + 0,25 XN |
| TRP1 | 3,27E-11 | 3,27E-11 | | | TRP1 + O(³ P) = 0,147 RCHO + 0,853 PROD2 + 4,441 XC |
| ALK1 | 2,54E- | 1,37E-12 | 0,99 | 2,0 | ALK1 + HO. = 0,695 RO ₂ -R. + 0,07 RO ₂ -N. + |

| | | | | | |
|------|----------|----------|-------|--|---|
| | 13 | | | | 0,559 R ₂ O ₂ . + 0,236 TBU-O. + 0,026 HCHO + 0,445 CCHO + 0,122 RCHO + 0,024 ACET + 0,332 MEK + -0,05 XC |
| ALK2 | 1,04E-12 | 9,87E-12 | 1,33 | | ALK2 + HO. = 0,835 RO ₂ -R. + 0,143 RO ₂ -N. + 0,936 R ₂ O ₂ . + 0,011 C-O ₂ . + 0,011 CCO-O ₂ . + 0,002 CO + 0,024 HCHO + 0,455 CCHO + 0,244 RCHO + 0,452 ACET + 0,11 MEK + 0,125 PROD2 + -0,105 XC |
| ALK3 | 2,38E-12 | 1,02E-11 | 0,86 | | ALK3 + HO. = 0,653 RO ₂ -R. + 0,347 RO ₂ -N. + 0,948 R ₂ O ₂ . + 0,026 HCHO + 0,099 CCHO + 0,204 RCHO + 0,072 ACET + 0,089 MEK + 0,417 PROD2 + 2,008 XC |
| ARO1 | 5,95E-12 | 1,81E-12 | -0,71 | | ARO1 + HO. = 0,224 HO ₂ . + 0,765 RO ₂ -R. + 0,011 RO ₂ -N. + 0,055 PROD2 + 0,118 GLY + 0,119 MGLY + 0,017 PHEN + 0,207 CRES + 0,059 BALD + 0,491 DCB1 + 0,108 DCB2 + 0,051 DCB3 + 1,288 XC |
| ARO2 | 2,64E-11 | 2,64E-11 | 0,00 | | ARO2 + HO. = 0,187 HO ₂ . + 0,804 RO ₂ -R. + 0,009 RO ₂ -N. + 0,097 GLY + 0,287 MGLY + 0,087 BACL + 0,187 CRES + 0,05 BALD + 0,561 DCB1 + 0,099 DCB2 + 0,093 DCB3 + 1,68 XC |
| OLE1 | 3,23E-11 | 7,10E-12 | -0,90 | | OLE1 + HO. = 0,91 RO ₂ -R. + 0,09 RO ₂ -N. + 0,205 R ₂ O ₂ . + 0,732 HCHO + 0,294 CCHO + 0,497 RCHO + 0,005 ACET + 0,119 PROD2 + 0,92 XC |
| OLE1 | 1,06E-17 | 2,62E-15 | 3,26 | | OLE1 + O ₃ = 0,155 HO. + 0,056 HO ₂ . + 0,022 RO ₂ -R. + 0,001 RO ₂ -N. + 0,076 C-O ₂ . + 0,345 CO + 0,086 CO ₂ + 0,5 HCHO + 0,154 CCHO + 0,363 RCHO + 0,001 ACET + 0,215 PROD2 + 0,185 HCOOH + 0,05 CCO-OH + 0,119 RCO-OH + 0,654 XC |
| OLE1 | 1,26E-14 | 4,45E-14 | 0,75 | | OLE1 + NO ₃ = 0,824 RO ₂ -R. + 0,176 RO ₂ -N. + 0,488 R ₂ O ₂ . + 0,009 CCHO + 0,037 RCHO + 0,024 ACET + 0,511 RNO ₃ + 0,677 XC + 0,489 XN |
| OLE1 | 4,90E-12 | 1,07E-11 | 0,47 | | OLE1 + O(³ P) = 0,45 RCHO + 0,437 MEK + 0,113 PROD2 + 1,224 XC |
| OLE2 | 6,33E-11 | 1,74E-11 | -0,76 | | OLE2 + HO. = 0,918 RO ₂ -R. + 0,082 RO ₂ -N. + 0,001 R ₂ O ₂ . + 0,244 HCHO + 0,732 CCHO + 0,511 RCHO + 0,127 ACET + 0,072 MEK + 0,061 BALD + 0,025 METHACRO + 0,025 ISO-PROD + -0,054 XC |
| OLE2 | 1,07E-16 | 5,02E-16 | 0,92 | | OLE2 + O ₃ = 0,378 HO. + 0,003 HO ₂ . + 0,033 RO ₂ -R. + 0,002 RO ₂ -N. + 0,137 R ₂ O ₂ . + 0,197 C-O ₂ . + 0,137 CCO-O ₂ . + 0,006 RCO- |

| | | | | | |
|-------------------------------|----------|----------|-------|-----|---|
| | | | | | $O_2 + 0,265 CO + 0,07 CO_2 + 0,269 HCHO + 0,456 CCHO + 0,305 RCHO + 0,045 ACET + 0,026 MEK + 0,006 PROD2 + 0,042 BALD + 0,026 METHACRO + 0,073 HCOOH + ,129 CCO-OH + ,303 RCO-OH + 0,155 XC$ |
| OLE2 | 7,27E-13 | 7,27E-13 | 0,00 | | $OLE2 + NO_3 = 0,391 NO_2 + 0,442 RO_2-R. + 0,136 RO_2-N. + 0,711 R_2O_2. + 0,03 C-O_2. + 0,079 HCHO + 0,507 CCHO + 0,151 RCHO + 0,102 ACET + 0,001 MEK + 0,015 BALD + 0,048 MVK + 0,321 RNO_3 + 0,075 XC + 0,288 XN$ |
| OLE2 | 2,09E-11 | 2,09E-11 | | | $OLE2 + O(^3P) = 0,013 HO_2. + 0,012 RO_2-R. + 0,001 RO_2-N. + 0,012 CO + 0,069 RCHO + 0,659 MEK + 0,259 PROD2 + 0,012 METHACRO + 0,537 XC$ |
| C ₂ H ₆ | 2,54E-13 | 1,37E-12 | 0,99 | 2,0 | $C_2H_6 + HO. = RO_2-R. + CCHO$ |
| C ₂ H ₂ | 8,97E-13 | 9,40E-12 | 1,39 | | $C_2H_2 + HO. = 0,1 RO_2-R. + 0,297 HO_2. + 0,393 CO + 0,096 HCHO + 0,607 GLY + 0,297 HCOOH$ |
| C ₂ H ₂ | 7,80E-21 | 2,00E-14 | 8,74 | | $C_2H_2 + O_3 = 1,5 HO_2. + 0,5 HO. + 1,5 CO + 0,5 CO_2$ |
| C ₃ H ₈ | 1,13E-12 | 1,40E-12 | 0,12 | 2,0 | $C_3H_8 + HO. = 0,965 RO_2-R. + 0,035 RO_2-N. + 0,000 R_2O_2. + 0,261 RCHO + 0,704 ACET + -0,104 XC$ |
| C ₆ H ₆ | 1,23E-12 | 2,47E-12 | 0,41 | 0,0 | $C_6H_6 + HO. = 0,236 PHEN + 0,207 GLY + 0,764 DCB1 + 0,764 RO_2-R. + 0,236 HO_2. + 1,114 XC$ |
| ETOH | 3,31E-12 | 5,56E-13 | -1,06 | | $ETOH + HO. = 0,05 RO_2-R. + 0,95 HO_2. + 0,081 HCHO + 0,960 CCHO$ |
| HCHO | fotólise | | | | $HCHO + hv = 2 HO_2. + CO$ |
| HCHO | fotólise | | | | $HCHO + hv = H_2 + CO$ |
| HCHO | 9,20E-12 | 8,60E-12 | -0,04 | | $HCHO + HO. = HO_2. + CO + H_2O$ |
| HCHO | 7,90E-14 | 9,7E-15 | -1,24 | | $HCHO + HO_2. = HOCOO.$ |
| HCHO | 5,74E-16 | 2,00E-12 | 4,83 | | $HCHO + NO_3 = HNO_3 + HO_2. + CO$ |
| CCHO | 1,58E-11 | 5,60E-12 | -0,62 | | $CCHO + HO. = CCO-O_2. + H_2O$ |
| CCHO | fotólise | | | | $CCHO + hv = CO + HO_2. + C-O_2.$ |
| CCHO | 2,73E-15 | 1,40E-12 | 3,70 | | $CCHO + NO_3 = HNO_3 + CCO-O_2.$ |
| ACET | 2,19E-13 | 2,8E-12 | 1,51 | | $ACET + HO. = HCHO + CCO-O_2. + R_2O_2.$ |
| ACET | fotólise | | | | $ACET + hv = CCO-O_2. + C-O_2.$ |

| | | | | | |
|-----------------------|----------|---|-------|--|--|
| ISO-PROD | 6,19E-11 | 6,19E-11 | | | ISO-PROD + HO. = 0,67 RO ₂ -R. + 0,041 RO ₂ -N. + 0,289 MA-RCO ₃ . + 0,336 CO + 0,055 HCHO + 0,129 CCHO + 0,013 RCHO + 0,15 MEK + 0,332 PROD2 + 0,15 GLY + 0,174 MGLY + -0,504 XC |
| ISO-PROD | 4,18E-18 | 4,18E-18 | | | ISO-PROD + O ₃ = 0,4 HO ₂ . + 0,048 RO ₂ -R. + 0,048 RCO-O ₂ . + 0,285 HO. + 0,498 CO + 0,14 CO ₂ + 0,125 HCHO + 0,047 CCHO + 0,21 MEK + 0,023 GLY + 0,742 MGLY + 0,1 HCOOH + 0,372 RCO-OH + -0,33 XC |
| ISO-PROD | 1,00E-13 | 1,00E-13 | | | ISO-PROD + NO ₃ = 0,799 RO ₂ -R. + 0,051 RO ₂ -N. + 0,15 MA-RCO ₃ . + 0,572 CO + 0,15 HNO ₃ + 0,227 HCHO + 0,218 RCHO + 0,008 MGLY + 0,572 RNO ₃ + 0,28 XN + -0,815 XC |
| ISO-PROD | fotólise | | | | ISO-PROD + hv = 1,233 HO ₂ . + 0,467 CCO-O ₂ . + 0,3 RCO-O ₂ . + 1,233 CO + 0,3 HCHO + 0,467 CCHO + 0,233 MEK + -0,233 XC |
| PROD2 | 1,50E-11 | 1,50E-11 | | | PROD2 + HO. = 0,379 HO ₂ . + 0,473 RO ₂ -R. + 0,07 RO ₂ -N. + 0,029 CCO-O ₂ . + 0,049 RCO-O ₂ . + 0,213 HCHO + 0,084 CCHO + 0,558 RCHO + 0,115 MEK + 0,329 PROD2 + 0,886 XC |
| PROD2 | fotólise | | | | PROD2 + hv = 0,96 RO ₂ -R. + 0,04 RO ₂ -N. + 0,515 R ₂ O ₂ . + 0,667 CCO-O ₂ . + 0,333 RCO-O ₂ . + 0,506 HCHO + 0,246 CCHO + 0,71 RCHO + 0,299 XC |
| Reações Inorgânicas | | | | | |
| NO ₂ | fotólise | | | | NO ₂ + hv = NO + O(³ P) |
| O(³ P) | 5,79E-34 | 5,68E-34 | 0,00 | | O(³ P) + O ₂ + M = O ₃ + M |
| O(³ P) | 7,96E-15 | 8,00E-12 | 4,09 | | O(³ P) + O ₃ = 2 O ₂ |
| O(³ P) | 1,01E-31 | 1,00E-31 | 0,00 | | O(³ P) + NO + M = NO ₂ + M |
| O(³ P) | 9,72E-12 | 6,50E-12 | -0,24 | | O(³ P) + NO ₂ = NO + O ₂ |
| a) O(³ P) | 1,82E-12 | F=0,80 0: 9,00E-32 0,00 -2,0 inf: 2,20E-11 0,00 0,0 | | | O(³ P) + NO ₂ = NO ₃ + M |
| O ₃ | 1,81E-14 | 1,80E-12 | 2,72 | | O ₃ + NO = NO ₂ + O ₂ |
| O ₃ | 3,52E-17 | 1,40E-13 | 4,91 | | O ₃ + NO ₂ = O ₂ + NO ₃ |
| NO | 2,60E-11 | 1,80E-11 | -0,22 | | NO + NO ₃ = 2 NO ₂ |
| NO | 1,95E- | 3,30E-39 | -1,05 | | NO + NO + O ₂ = 2 NO ₂ |

| | | | | | |
|----------------------------------|----------|--|-------------------------|-------------------|--|
| | 38 | | | | |
| a) NO ₂ | 1,54E-12 | F=0,45 0:2,80E-30 0,00 -3,5 inf:2,00E-12 0,00 0,1 | | | NO ₂ + NO ₃ = N ₂ O ₅ |
| a) N ₂ O ₅ | 5,28E-2 | F=0,45 0:1,00E-03 21,86 -3,5 inf:9,70E+14 22,02 0,1 | | | N ₂ O ₅ = NO ₂ + NO ₃ |
| N ₂ O ₅ | 2,60E-22 | 2,60E-22 | | | N ₂ O ₅ + H ₂ O = 2 HNO ₃ |
| N ₂ O ₅ | fotólise | | | | N ₂ O ₅ + hv = NO ₃ + NO + O(³ P) |
| N ₂ O ₅ | fotólise | | | | N ₂ O ₅ + hv = NO ₃ + NO ₂ |
| NO ₂ | 6,56E-16 | 4,50E-14 | 2,50 | | NO ₂ + NO ₃ = NO + NO ₂ + O ₂ |
| NO ₃ | fotólise | | | | NO ₃ + hv = NO + O ₂ |
| NO ₃ | fotólise | | | | NO ₃ + hv = NO ₂ + O(³ P) |
| O ₃ | fotólise | | | | O ₃ + hv = O(³ P) + O ₂ |
| O ₃ | fotólise | | | | O ₃ + hv = O(¹ D) + O ₂ |
| O(¹ D) | 2,20E-10 | 2,20E-10 | | | O(¹ D) + H ₂ O = 2 HO. |
| O(¹ D) | 2,87E-11 | 2,09E-11 | -0,19 | | O(¹ D) + M = O(³ P) + M |
| a) HO. | 7,41E-12 | F=0,60 0:7,00E-31 0,00 -2,6 inf:3,60E-11 0,00 -0,1 | | | HO. + NO = HONO |
| HONO | fotólise | | | | HONO + hv = HO. + NO |
| HONO | fotólise | | | | HONO + hv = HO ₂ . + NO ₂ |
| HO. | 6,46E-12 | 2,70E-12 | -0,52 | | HO. + HONO = H ₂ O + NO ₂ |
| a) HO. | 8,98E-12 | F=0,60 0:2,43E-30 0,00 -3,1 inf:1,67E-11 0,00 -2,1 | | | HO. + NO ₂ = HNO ₃ |
| HO. | 2,00E-11 | 2,00E-11 | | | HO. + NO ₃ = HO ₂ . + NO ₂ |
| b) HO. | 1,47E-13 | k0:7,20E-15 k2:4,10E-16 k3:1,90E-33 | -1,56 -2,86 -1,44 | 0,0 0,0 0,0 | HO. + HNO ₃ = H ₂ O + NO ₃ |
| HNO ₃ | fotólise | | | | HNO ₃ + hv = HO. + NO ₂ |
| c) HO. | 2,09E-13 | k1:1,30E-13 k2:3,19E-33 | 0,00 0,00 | 0,0 0,0 | HO. + CO = HO ₂ . + CO ₂ |
| HO. | 6,63E-14 | 1,90E-12 | 1,99 | | HO. + O ₃ = HO ₂ . + O ₂ |
| HO ₂ . | 8,41E-12 | 3,40E-12 | -0,54 | | HO ₂ . + NO = HO. + NO ₂ |
| a) HO ₂ . | 1,38E-12 | F=0,60 0:1,80E-31 0,00 -3,2 inf:4,70E-12 0,00 0,0 | | | HO ₂ . + NO ₂ = HNO ₄ |

| | | | | | |
|----------------------|----------|--|----------------|-------------|---|
| a) HNO ₄ | 7,55E-2 | F=0,50 0:4,10E-05 21,16 0,0 inf:5,70E+15 22,20 0,0 | | | HNO ₄ = HO ₂ . + NO ₂ |
| HNO ₄ | fotólise | | | | HNO ₄ + hv = 0,61 {HO ₂ . + NO ₂ } + 0,39 {HO. +NO ₃ } |
| HNO ₄ | 5,02E-12 | 1,50E-12 | -0,72 | | HNO ₄ + HO. = H ₂ O + NO ₂ + O ₂ |
| HO ₂ . | 1,87E-15 | 1,40E-14 | 1,19 | | HO ₂ . + O ₃ = HO. + 2 O ₂ |
| c) HO ₂ . | 2,87E-12 | k1:2,20E-13 k2:1,85E-33 | -1,19 -1,95 | 0,0 0,0 | HO ₂ . + HO ₂ . = HO ₂ H + O ₂ |
| c) HO ₂ . | 6,46E-30 | k1:3,08E-34 k2:2,59E-54 | -5,56 -6,32 | 0,0 0,0 | HO ₂ . + HO ₂ . + H ₂ O = HO ₂ H + O ₂ + H ₂ O |
| NO ₃ | 4,00E-12 | 4,00E-12 | | | NO ₃ + HO ₂ . = 0,8 {HO. + NO ₂ + O ₂ } + 0,2 {HNO ₃ + O ₂ } |
| NO ₃ | 2,28E-16 | 8,50E-13 | 4,87 | | NO ₃ + NO ₃ = 2 NO ₂ + O ₂ |
| HO ₂ H | fotólise | | | | HO ₂ H + hv = 2 HO. |
| HO ₂ H | 1,70E-12 | 2,90E-12 | 0,32 | | HO ₂ H + HO. = HO ₂ . + H ₂ O |
| HO. | 1,11E-10 | 4,80E-11 | -0,50 | | HO. + HO ₂ . = H ₂ O + O ₂ |
| a) HO. | 9,77E-13 | F=0,45 0:4,00E-31 inf:2,00E-12 | 0,00 0,00 | -3,3 0,0 | HO. + SO ₂ = HO ₂ . + SULF |
| HO. | 6,70E-15 | 7,70E-12 | 4,17 | | HO. + H ₂ = HO ₂ . + H ₂ O |

Fonte: Modelo CIT e Carter (2000).

a) A constante de velocidade depende da temperatura e da pressão e é calculada usando $k(T,M) = \{k_0(T).[M]/[1+k_0(T).[M]/k_{inf}(T)]\}.F^Z$, onde $Z = \{1 + [\log_{10}\{k_0(T).[M]/k_{inf}(T)\}]^2\}^{-1}$, [M] é a pressão total em moléculas cm⁻³, F é indicado na tabela e a dependência de k₀ e k_{inf} estão também indicadas na tabela.

b) A constante de velocidade para estas reações é função da temperatura e pressão e é calculada usando $k(T,M) = k_0(T) + k_3(T).[M].(1 + k_3(T).[M]/k_2(T))$, onde [M] é a concentração do gás (ar) total produzido em moléculas cm⁻³, e a dependência da temperatura para k₀, k₂ e k₃ são dadas na tabela.

c) A constante de velocidade para estas reações é função da temperatura e pressão e é calculada usando $k(T,M) = k_1(T) + k_2(T).[M]$, onde [M] é a concentração do gás (ar) total produzido em moléculas cm⁻³, e a dependência da temperatura para k₁ e k₂ são dadas na tabela.

Ea= kcal mol⁻¹; k= cm³ molec.⁻¹ s⁻¹. A=cm³ molec.⁻¹ s⁻¹.

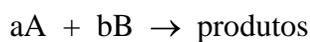
No mecanismo k é corrigido em função da temperatura a cada hora para cada ponto de grade, utilizando a equação de Arrhenius, com exceção de algumas reações como as assinaladas na Tabela A.3, onde k também é corrigido em função da pressão.

$k(T) = A . (T/300)^B . E^{-Ea/RT}$ (equação de Arrhenius), onde:

- 1) Energia de Ativação (Ea): é a energia mínima necessária para que os choques entre as moléculas provoquem a rupturas das ligações e ocorra a reação química;

- 2) Constante de velocidade (k): é uma constante típica de uma reação e que varia com a temperatura e para algumas reações varia também com a pressão;
- 3) Fator de frequência (A): é a taxa com que as colisões entre as espécies ocorrem e que podem levar a reação. Este fator é dependente da temperatura e é obtido através da distribuição de energias cinéticas de Boltzmann;
- 4) Constante de correção (B): é uma constante de correção da temperatura utilizada em alguns casos. O fator de frequência é geralmente dependente da temperatura e quando a energia de ativação é zero o fator de frequência depende fortemente da temperatura e a equação de Arrhenius não descreve corretamente esta dependência, então em alguns casos o fator de temperatura B é utilizado;
- 5) T (K): é a temperatura presente no ponto de grade a cada hora, sendo que a temperatura de referência utilizado no mecanismo é de 300 K;
- 6) R : é uma constante = $0,0019872 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

A velocidade de uma reação (V), considerando uma reação genérica e de maneira simplificada é definida por:



$V = k[A]^m[B]^p$, onde k é a constante de velocidade e m e p são coeficientes determinados experimentalmente e não são necessariamente iguais aos coeficientes da reação a e b .