

Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas

Mario Eduardo Gavidia Calderón

**Impacto das condições de contorno químicas na representação do
ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo com o
modelo WRF-Chem**

São Paulo

2015

Mario Eduardo Gavidia Calderón

Impacto das condições de contorno químicas na representação do ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo com o modelo WRF-Chem

Dissertação apresentada ao Departamento de Meteorologia do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Meteorologia

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fatima Andrade

Versão Corrigida. O original encontra-se disponível na Unidade

São Paulo

2015

Dedicatória

A Zarela, Mercedes e Braulio

Agradecimentos

A minha orientadora Maria de Fátima Andrade pela confiança, amizade, paciência e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos responsáveis da minha formação académica, os professores do mestrado.

A CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro.

A minha turma querida, que me ensinaram a falar português como se fosse uma criança: Ana, Natalia, Marcos, Elisa, Franciane, Alexandre, Caio, Sergio e Carlos. Salienta-se meu “irmão” Alexandre Tique e Sergio Méndez, juntos fomos os “gringos” da turma. Ana e Natalia, sempre foi engraçado aprender português com a “palavra do dia”.

Aos amigos doutorandos: Pamela, Sergio Ibarra , Fernando e Carol.

A Angel Vara Vela, grande amigo e quase co-orientador desta pesquisa.

A Cristina e Eleazar, além da amizade e solidariedade, eu não teria conseguido sobreviver sem a sua ajuda, sério.

A minha professora de natação Kátia, por evitar que eu morresse na piscina e que esta dissertação fosse publicada como obra póstuma.

Aos amigos do Peru, que deixam de contribuir com o desenvolvimento do país para passar um tempo com o autor desta pesquisa: Ricardo, Alvaro, Mario, Alejandro e Juan.

Aos amigos da república, por me oferecer um lar onde morar, caso consiga visitar cada um dos seus países.

E como o melhor está no final, a minha família, apoio incondicional e constante motivação.

A todos, muito obrigado.

The purpose of the model is not to fit the data but to sharpen the question.

- Samuel Karlin –

Data do not give up their secrets easily. They must be tortured to confess.

-Jeff Hopper, Bell Labs-

RESUMO

Gavidia Calderón, M. E. ***Impacto das condições de contorno químicas na representação do ozônio troposférico na região metropolitana de São Paulo com o modelo WRF-Chem.*** 2015. 113 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O modelo WRF-Chem (*Weather Research and Forecasting with Chemistry*) vem sendo utilizado para simular a formação e o transporte de ozônio e material particulado na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Estas simulações são uma ferramenta para entender a formação e o transporte destes poluentes de áreas urbanas para os arredores e também a contribuição de fontes remotas para São Paulo. O objetivo desta pesquisa foi avaliar os impactos das condições de contorno químicas (CCQ) dependentes do tempo na representação do ozônio troposférico superficial e na sua estrutura vertical sobre a RMSP. O estudo avaliou o impacto das condições padrão do modelo WRF-Chem e as CCQ oriundas das saídas do MOZART-4 (*Model for Ozone and Related Chemical Tracer Version 4*), as quais são inseridas no modelo WRF-Chem usando a ferramenta *mozbc*. O período de estudo foi compreendido entre 15 e 18 de maio de 2006, 30 de outubro e 1 de novembro de 2006 e 29 de outubro a 04 de novembro de 2013, quando foram feitas sondagens de ozônio na cidade de São Paulo. Foram feitas duas simulações usando o mecanismo químico CBMZ para cada período variando as CCQ, de forma que qualquer alteração na representação do ozônio fosse causada somente pela modificação destas. As simulações foram comparadas com os dados das sondagens e com informações das estações de monitoramento de qualidade do ar da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Os resultados mostraram que as maiores diferenças acontecem nas bordas do domínio de simulação e diminuem na direção dos ventos predominantes. Para a RMSP as bordas Leste e Sul são as que mais afetam a simulação. As simulações usando CCQ do MOZART-4 geraram valores menores de concentração de ozônio na superfície, diminuindo o desvio médio e, em alguns, casos melhorando o coeficiente de correlação. Existe uma melhora significativa na representação dos perfis de ozônio acima dos 3 km, o que indica que na superfície as principais forçantes são as emissões locais e nos níveis superiores são as CCQ.

Palavras-Chaves: WRF-Chem, MOZART-4, condições de contorno químicas, ozônio troposférico, sondagens de ozônio.

ABSTRACT

Gavidia Calderón, M. E. *Impact of chemistry boundary conditions on tropospheric ozone simulations in the Metropolitan Area of São Paulo using WRF-Chem Model*. 2015. 113 p. Master Dissertation. Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences, University of São Paulo, São Paulo

The WRF-Chem (Weather and Research Forecast with Chemistry Model) has been used to simulate the formation and transport of ozone and particulate matter in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP), Brazil. The simulations are being considered as a tool to understand the transport of the pollutants from the urban area to the surroundings and the contribution of remote sources to the air quality of the city. The objective of this research was to assess the impacts of using time dependent chemical boundary conditions (CBC) on the simulation of ground-level ozone concentration and ozone vertical structure over the MASP. The CBC came from MOZART-4 chemistry transport model and was assimilated to WRF-Chem using the mozbc tool. Two simulations were carried out with CBMZ chemistry mechanism, the first one was set-up to run with an idealized profile (default case), and the second one enabling the new CBC from MOZART-4, making any variation on tropospheric ozone representation be caused by the modification of CBC. The period of study was from 15 - 18 May, from 30 October to 1 November of 2006 and from 29 October to 4 November of 2013, when ozonesondes were launched and surface concentrations measurements of pollutants were performed. The simulations were compared with observations from air quality stations located in the city and with the ozonesondes profiles. The results showed that the main differences between simulations are located in the domain boundaries, with the difference decreased during downwind transport. In the MASP southern and western boundaries were the most important. Also, there was an improvement in the representation of ozone vertical profiles over 3 km, which means that in lower levels the local emissions presented more influence than CBC. Using MOZART-4 boundary conditions resulted in lower surface ozone concentrations than simulated values using the default CBC, it decreased the mean bias and in some cases increased the correlation values.

Keywords: WRF-Chem, MOZART-4, chemical boundary conditions, tropospheric ozone, ozonesounding.

Sumário

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
Sumário	VIII
Lista de Tabelas	X
Lista de Figuras	XI
Lista de Abreviaturas e Siglas	XIII
1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Formação do ozônio troposférico	17
1.2. A problemática do ozônio na RMSP	20
1.3. Modelos atmosféricos de transporte químico	22
1.4. Condições de contorno nos modelos de transporte químico	24
1.5. Estudos relacionados às condições de contorno químicas	26
1.6 Objetivos	29
2. METODOLOGIA	30
2.1. Área e período de estudo	30
2.1.1 Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)	30
2.1.2. Período de estudo	31
2.2. Descrição dos modelos numéricos	32
2.2.1. MOZART-4	32
2.2.2. WRF-Chem	33
2.3. Simulações Numéricas	35
2.3.1. Configuração das simulações numéricas	36
2.3.2. Arquivo de emissões de gases e partículas	38
2.3.3. Condições de contorno do WRF	43
2.3.4. Condições de contorno químico no WRF-Chem	43
2.3.5. Mozbc	45
2.4. Dados experimentais	45
2.4.1. Sondagens de ozônio	45
2.4.2. Informação de poluentes	47
2.4.3. Informação meteorológica	48
2.4.4. Informação do MOZART-4	48
2.5. Análise estatística	49

3. RESULTADOS.....	52
3.1. Análise das condições de contorno	52
3.2. Comparação entre os perfis verticais de ozônio	58
3.3. Comparação entre as simulações com o WRF/NAL e WRF/MZ4	64
3.4. Comparação entre os resultados das simulações com os dados das estações de superfície	67
3.4.1. Análise para o período de 15 a 18 de maio de 2006.....	67
3.4.2. Análise para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006	72
3.4.3. Análise para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013	77
4. CONCLUSÕES	82
5. SUGESTÕES E PERSPECTIVAS	84
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	86
APÊNDICES.....	96
APÊNDICE A: Perfil climatológico das saídas do modelo NALROM - CCQ WRF/NAL.....	96
APÊNDICE B: <i>namelist</i> para assimilar as espécies do MOZART-4 a WRF-Chem – Mecanismo CBMZ	97
APÊNDICE C: Validação da componente meteorológica do WRF-Chem para o período de 15 – 18 de maio de 2006.	98
APÊNDICE D: Validação da componente meteorológica do WRF-Chem para o período de 30 de outubro – 1º de novembro de 2006.	103
APÊNDICE E: Validação da componente meteorológica do WRF-Chem para o período de 29 de outubro – 4 de novembro de 2013.....	108

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Evolução das versões do MOZART	33
Tabela 2.2 Configuração do domínio de simulação	36
Tabela 2.3 Configurações físicas e químicas do WRF-Chem.	38
Tabela 2.4 Fração veicular	39
Tabela 2.5 Fatores de emissão para cada tipo de veículo	40
Tabela 2.6 Dados de sondagens de ozônio e parâmetros meteorológicos (O3 = Ozônio, VV = Velocidade do vento, VD = Direção do vento, T = Temperatura do ar e Td= Temperatura do ponto de orvalho).....	46
Tabela 2.7 Horário de lançamento das sondagens de ozônio	47
Tabela 3.1 Testes estatísticos entre as simulações de concentração de Ozônio com o WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração nas Estações de qualidade do ar da CETESB para o período de 15 a 18 de maio de 2006	68
Tabela 3.2 Testes estatísticos entre as simulações de concentração de Ozônio obtidas com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB.....	73
Tabela 3.3 Testes estatísticos entre as simulações de Ozônio obtidas do WRF/NAL e do WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.....	78

Lista de Figuras

Figura 1.1 Diagrama de isopletras de Ozônio mostrando a máxima concentração de ozônio produzido por diferentes emissões de NO_x e uma mistura específica de COV usando uma aproximação do modelo cinético empírico da USEPA (Environmental Protection Agency-Estados Unidos) (Fonte: Adaptado de Jenkin & Clemitshaw, 2000).	19
Figura 1.2 Número de dias com ultrapassagem do Padrão de Qualidade do Ar Estadual do O_3 para cada estação da RMSP para o ano 2013 (Fonte: CETESB, 2014).	22
Figura 1.3 Esquema das CCQ para um domínio regional da Europa (Fonte: Adaptado de Curci (2012)).	25
Figura 2.1 Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).	30
Figura 2.2 Domínio de simulação, a área da RMSP está em destaque no centro da grade em cor cinza.	37
Figura 2.3 Imagem de Satélite DMSP da ILN e o corte correspondente a área de domínio de simulação.	41
Figura 2.4 Perfil temporal utilizado para fracionar as emissões veiculares durante o dia para os veículos pesados e leves.	42
Figura 2.5 Distribuição espacial da emissão de NO_x para o domínio de simulação para as 12Z.	42
Figura 2.6 Zonas de relaxamento (uma coluna e uma fila) e específicas (4 colunas e 4 filas) de uma grade. Esses valores podem ser configurados no WRF-Chem (Fonte: Adaptado de Skamarock et al., 2008).	43
Figura 3.1 Condições de Contorno Químicas médias para o Ozônio para os períodos de simulação (valores em ppbv).	55
Figura 3.2 Condições de Contorno Químicas médias para os Óxidos de Nitrogênio para o período de simulação (valores em ppbv).	56
Figura 3.3 Condições de Contorno Químicas médias para o Monóxido de Carbono para o período de simulação (valores em ppbv).	57
Figura 3.4 Perfis verticais de ozônio (em ppbv): comparação entre as simulações WRF/NALROM (azul), WRF/MOZART4 (vermelho), MOZART-4 (verde) e as observações (preto) para o período de 15 a 18 de maio de 2006.	61
Figura 3.5 Perfis verticais de ozônio (em ppbv): comparação entre as simulações WRF/NALROM (azul), WRF/MOZART4 (vermelho), MOZART-4 (verde) e as observações (preto) para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006.	62
Figura 3.6 Perfis verticais de concentração de ozônio (em ppbv): comparação entre as simulações WRF/NALROM (azul), WRF/MOZART4 (vermelho), MOZART-4 (verde) e as observações (preto) de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.	63
Figura 3.7 Distribuição espacial da diferença média da concentração de ozônio em superfície entre a simulação WRF/NAL e WRF/MZ4 (ppbv) para o período de 15 a 18 de maio de 2006.	64
Figura 3.8 Distribuição espacial da diferença média da concentração de ozônio (em ppbv) em superfície entre a simulação WRF/NAL e WRF/MZ4 para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006.	65

Figura 3.9 Distribuição espacial da diferença média da concentração de ozônio (em ppbv) em superfície entre a simulação WRF/NAL e WRF/MZ4 para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.	66
Figura 3.10 Séries temporais da concentração de Ozônio (em ppbv) obtidas das simulações WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 15 a 18 de maio de 2006.	69
Figura 3.11 Séries temporais da concentração de Óxidos de Nitrogênio (em ppbv) obtidas das simulações WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 15 a 18 de maio de 2006.	70
Figura 3.12 Séries temporais da concentração de Monóxido de Carbono (em ppbv) obtidas das simulações com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 15 a 18 de maio de 2006.	71
Figura 3.13 Séries temporais da concentração de Ozônio (em ppbv) obtidas das simulações com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006.	74
Figura 3.14 Séries temporais da concentração de NOx (em ppbv) obtidas das simulações com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006.	75
Figura 3.15 Séries temporais da concentração de Monóxido de Carbono (em ppmv) obtidas das simulações com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006.	76
Figura 3.16 Séries temporais das concentrações de Ozônio (em ppbv) obtidas pelas simulações com o WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013 (ppbv).	79
Figura 3.17 Séries temporais das concentrações de Óxidos de Nitrogênio (em ppbv) obtidas pelas simulações com o WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.	80
Figura 3.18 Séries temporais das concentrações de Monóxido de Carbono (em ppmv) obtidas pelas simulações com o WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.	81

Lista de Abreviaturas e Siglas

ARW: Advanced Research WRF

CBM IV: Carbon Bond Mechanism versão IV

CBM: Carbon Bond Mechanism

CBMZ: Carbon Bond Mechanism versão Z

CC: Condições de contorno

CCQ: Condição de Contorno Química

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CH₄: Metano

CI: Condições iniciais

CIT: Modelo fotoquímico California Institute of Technology-Carnegie Mellon University

CMAQ: Community Multi-scale Air Quality Model

CO: Monóxido de carbono

CO₂: Dióxido de carbono

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV: Compostos Orgânicos Voláteis

CPL: Camada Limite Planetária

CTM: Chemical Transport Model

CTM: Chemical Transport Model

DMS: Dimetilsulfureto

DMSP: Defense Meteorological Satellite Program

ESRL: NOAA Earth System Research Laboratory

EUA: Estados Unidos da América

FAPESP: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FINN: The Fire INventory from NCAR

GDAS: Global Data Assimilation System

GEOS-Chem: Goddard Earth Observing System - Chemistry

GFED2: Global Fire Emission Database versão 2

H₂O: água

HC: Hidrocarbonetos

HNO₃: Ácido nítrico

ICARTT: International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation

ILN: Intensidade de Luzes Noturnas

IOA: Índice de concordância

LAPAt: Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos

LMDZ-INCA: Modèle Laboratoire Météorologique Dynamique - Interaction between Chemistry and Aerosol

M: Molécula inerte

MACC: Monitoring Atmospheric Composition and Climate

MAL: Modelos de Área Limitada

MATCH: Model of Atmospheric Transport and Chemistry

MB: Desvio médio

MGE: Erro absoluto médio

MILAGRO: Megacity Initiative: Local And Global Research Observations

MOZART-4: Model for Ozone and Related Chemical Tracer Version 4

MP₁₀: Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 micras

MP_{2.5}: Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 micras

N₂O: Óxido nitroso

N₂O₅: Pentóxido de dinitrogênio

NALROM: NOAA Aeronomy Lab Regional Oxidant Model

NCAR: National Center for Atmospheric Research

NCEP: National Center for Environmental Prediction

NCL: CISL's NCAR Command Language

NMB: Desvio médio normalizado

NO: Monóxido de nitrogênio

NO₂: Dióxido de nitrogênio

NOAA GFDL: National Oceanic and Atmospheric Organization - Geophysical Fluid Dynamics Laboratory

NO_x: Óxidos de nitrogênio

NWP: Numerical Weather Prediction

O: Oxigênio atômico

O₂: Oxigênio molecular

O₃: Ozônio

OH: Radical Hidroxila
OLS: Operational Linescan System
POET: Precursors of Ozone and their Effects in the Troposphere
PROCONVE: Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
R: Coeficiente de correlação de Pearson
RACM: Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
RADM: Regional Acid Deposition Mechanism
RAQMS: Realtime Air Quality Modeling System
REAS: Regional Emission inventory in ASia
RH: Hidrocarboneto saturado
RMSE: Raiz do erro quadrático médio
RMSP: Região Metropolitana de São Paulo
RO₂: Radical peroxi orgânico
SAQM: SARMAP Air Quality Model
SEADE: Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados do Estado de São Paulo
SO_x: Óxidos de enxofre
UN: United Nations
USEPA: United State Environmental Protection Agency
WRF-Chem: Weather Research and Forecasting with Chemistry
ZCAS: Zona de Convergência do Atlântico Sul

1. INTRODUÇÃO

O estudo do ozônio troposférico apresenta um interesse especial do ponto de vista regulatório, por ser um gás que impacta a qualidade do ar e, conseqüentemente, a saúde das pessoas. Conforme análise das concentrações medidas nas estações de qualidade do ar da CETESB, o ozônio é, junto com o material particulado, um dos poluentes que mais ultrapassa os padrões de qualidade do ar e que apresenta o maior número de dias de ocorrência desses eventos dentro da RMSP (CETESB, 2014). Mas seu estudo também é importante para entender melhor a química da atmosfera, por ser uma espécie chave no controle da capacidade oxidativa desta, ao mesmo tempo em que é um gás de efeito estufa em termos de forçamento radiativo na superfície da Terra (Akritidis et al., 2013).

A modelagem numérica da atmosfera é uma importante ferramenta para se ter um melhor entendimento da relação entre o ozônio, seus precursores, seu transporte e seus processos de formação. Os modelos numéricos de qualidade de ar (também chamados em inglês *Chemical Transport Model* - CTM) descrevem os processos químicos atmosféricos para diferentes escalas espaciais e temporais. Estes processos são representados por meio de um conjunto de equações de conservação de massa, que são aproximadas e resolvidas para se obter a concentração de diversas espécies químicas em um espaço e tempo determinados (Saamali et al., 2009). Porém, ainda existem várias incertezas nos resultados dos modelos devido à qualidade e precisão temporal e espacial com que a informação de entrada é representada, por exemplo: os campos meteorológicos, as emissões e as condições de contorno químicas (Szopa et al., 2009; Lam & Fu., 2009).

Para o caso de São Paulo já foram realizados vários estudos com diferentes modelos fotoquímicos que tratam as variáveis e suas incertezas descritas anteriormente; por exemplo, Sanchez-Ccoyllo et al. (2006) utilizou o modelo CIT (modelo fotoquímico *California Institute of Technology-Carnegie Mellon University*) para avaliar o impacto das variáveis meteorológicas em um ambiente tanto limitado por NO_x quanto por compostos orgânicos voláteis (COV) na formação de ozônio na RMSP. Martins et al. (2006a) também utilizou o CIT para estudar o impacto das emissões de COV biogênicos na formação de ozônio na RMSP. Ainda, com o modelo WRF-Chem (*Weather Research and Forecast with Chemistry*), que vem sendo utilizado para o desenvolvimento do prognóstico de qualidade do ar na região

sudeste do Brasil (Andrade et al., 2015), Silva Junior (2009) usou diferentes parametrizações de camada limite planetária para avaliar seus impactos na simulação de poluentes fotoquímicos e Vela (2013) usou o modelo para avaliar o impacto da mudança dos fatores de emissão veicular entre os anos 2004 e 2011 na formação de ozônio troposférico. No entanto, a questão das condições de contorno químicas (CCQ) não tem sido avaliada de forma rigorosa e estas possuem um grande impacto nas concentrações simuladas dos poluentes. Essa questão importante e ainda não estudada na aplicação do WRF-Chem para a RMSP motivou o objetivo desta pesquisa que é determinar os impactos das CCQ geradas por um modelo global nas simulações regionais de ozônio troposférico.

O presente trabalho está organizado da seguinte forma: neste primeiro capítulo é apresentada a revisão bibliográfica; no segundo capítulo é descrita a metodologia do experimento e das simulações; no capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados obtidos; no capítulo 4 são mostradas as conclusões e finalmente, no capítulo 5, apresentam-se algumas sugestões e perspectivas para trabalhos futuros.

1.1. Formação do ozônio troposférico

O ozônio troposférico é um gás formado durante a oxidação fotoquímica do CO, CH₄ e COV não-metânicos na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) (Stevenson et al., 2013). Por ser um poluente formado pelas reações fotoquímicas envolvendo poluentes primários (e.g. NO_x e COV) é classificado como um poluente secundário. O ozônio é uma espécie muito importante na fotoquímica atmosférica porque é a principal fonte do radical hidroxila (OH) que ativa reações químicas que controlam o tempo de vida de outras espécies ao governar os processos oxidativos na atmosfera, podendo até impactar também na capacidade de autolimpeza da atmosfera regional (Lelieveld & Dentener, 2000; Lelieveld, 2002). Além disso, também é um gás de efeito estufa pela sua influência no balanço radiativo.

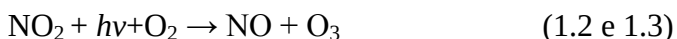
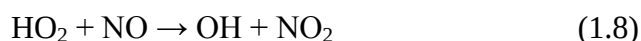
Para entender o processo de formação de ozônio nos centros urbanos, primeiro é importante conhecer como é formado na troposfera livre. Nesse ambiente, governado principalmente por reações entre espécies inorgânicas e espécies orgânicas de baixo peso

molecular (Jacobson, 2005), as concentrações de NO_x (NO e NO₂) e O₃ dependem principalmente das seguintes reações:



Na maioria das condições troposféricas, o NO é transformado em NO₂ pela sua reação com O₃; porém, durante o dia, o NO₂ também é fotolisado, o que leva à formação de O₃. Como existe um equilíbrio entre as concentrações (não existe uma produção líquida das espécies) estas reações formam o ciclo foto-estacionário do ozônio (Jenkin & Clemitshaw, 2000). Nos centros urbanos existem outras espécies que competem com o O₃ para oxidar o NO, gerando fontes maiores de NO₂, rompendo este ciclo e produzindo O₃. Como sua formação depende de luz solar, durante a noite o ozônio não é produzido, e de fato, sofre uma série de reações que levam a sua remoção.

O radical hidroxila (OH), que é formado principalmente pela fotólise do ozônio na presença de vapor de água, tem um papel fundamental na produção de ozônio. Nas cidades, os óxidos de nitrogênio, compostos orgânicos voláteis e monóxido de carbono são emitidos simultaneamente. Na presença de NO_x, os COV são oxidados pelo OH até formar CO₂ e H₂O, no entanto, espécies parcialmente oxidadas (como aldeídos e cetonas) são formadas como produtos intermediários, os quais podem oxidar o NO a NO₂ que finalmente formarão O₃ (Jenkin & Clemitshaw, 2000). O mecanismo é descrito nas seguintes reações onde RH representa um hidrocarboneto saturado:



A formação de O_3 apresenta sensibilidade às concentrações de NO_x e COV. Os estudos iniciais do potencial de formação de ozônio, com a construção das isopletas de ozônio em função das emissões de NO_x e COV, eram baseados em medidas feitas em câmaras de smog, porém, com o conhecimento atual é possível construí-las através de estudos de modelagem, usando mecanismos químicos desenvolvidos por vários grupos de pesquisa na área (Jenkin & Clemitshaw, 2000). Estas isopletas relacionam a máxima concentração de O_3 gerada a partir de diferentes emissões iniciais de COV e NO_x (Seinfeld & Pandis 2006). A Figura 1.1 ilustra o diagrama de formação de ozônio a partir das emissões de seus precursores.

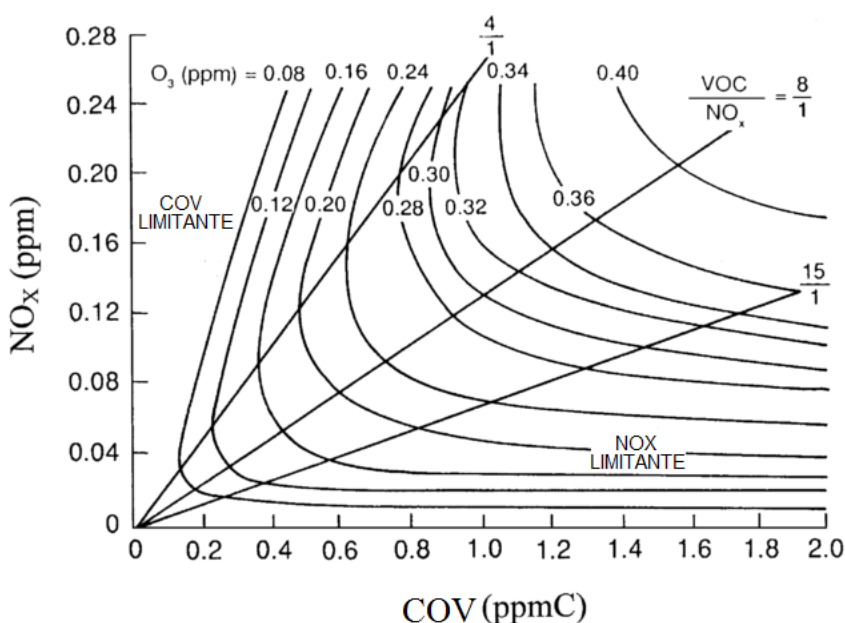


Figura 1.1 Diagrama de isopletas de Ozônio mostrando a máxima concentração de ozônio produzido por diferentes emissões de NO_x e uma mistura específica de COV usando uma aproximação do modelo cinético empírico da USEPA (Environmental Protection Agency- Estados Unidos) (Fonte: Adaptado de Jenkin & Clemitshaw, 2000).

Ao se considerar uma razão baixa de $[COV]/[NO_x]$ está se descrevendo um ambiente COV-limitante, assim, ao reduzir as emissões de COV consegue-se reduzir a formação de O_3 ; porém, ao se reduzir as emissões de NO_x pode-se ter um aumento da concentração de O_3 , a não ser que seja acompanhada de uma redução de COV. Por outro lado, em um cenário NO_x -limitante, numa razão $[COV]/[NO_x]$ elevada, qualquer redução nas emissões de NO_x reduzirá ozônio. Por isso, para reduzir a formação de ozônio é mais efetivo reduzir as emissões de COV em condições COV-limitantes ou reduzir as emissões de NO_x em condições NO_x -limitantes. Pode-se comprovar que estes tipos de diagramas são úteis para avaliar as medidas

de controle de emissões na formação de O₃ (Seinfeld & Pandis, 2006 e Jenkis & Clemitshaw, 2000).

Embora a principal fonte de O₃ na troposfera seja a fotólise do NO₂, este gás possui um tempo de vida suficientemente longo para ser transportado e também para não ser consumido durante a noite. Finlayson-Pitts & Pitts (2000) assinala que o tempo de vida do O₃ na troposfera depende de fatores como a estação do ano e localização e pode flutuar entre poucos dias (dentro da camada limite e nos trópicos) até um ano (na troposfera superior). Stevenson et al. (2006) calcularam um tempo de vida médio global de ozônio de $22,3 \pm 2$ dias, do mesmo modo Young et al. (2013) calcularam esse tempo como $23,4 \pm 2,2$ dias.

1.2. A problemática do ozônio na RMSP

A RMSP, como a maior parte das megacidades (Lei et al., 2007), apresenta sérios problemas de poluição do ar. Dentro da RMSP os poluentes que ultrapassam os padrões de qualidade ar com maior frequência são o Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 micrômetros (MP₁₀) e o ozônio, sendo este último o poluente que registra maior número de dias com ultrapassagens. Segundo a CETESB, a principal fonte de emissão de poluentes na RMSP é a frota veicular. No ano 2013, a RMSP concentrou 49 % da frota estadual em 3,2 % do território do estado, e essa frota foi responsável por 97% das emissões de CO, 81% de HC, 80% de NO_x, 48% de SO_x e 40 % de MP (CETESB, 2014).

No ano 1986, o governo brasileiro por meio do Conselho Nacional do Ambiente (CONAMA), começou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) com o objetivo de reduzir as emissões de poluentes por veículos leves e pesados, fazendo com que as emissões dos poluentes legislados venham diminuindo até os dias atuais em aproximadamente 70% (Carvalho et al., 2015). No trabalho de Carvalho et al. (2015) ressalta-se ainda a diminuição das concentrações atmosféricas dos poluentes regulamentados apesar do aumento da frota veicular, com exceção do ozônio.

A RMSP apresenta um uso extensivo de etanol como combustível, na forma de etanol hidratado ou etanol anidro (como aditivo à gasolina). Os combustíveis que possuem maior

quantidade de etanol geram menos NO_x e CO (Ginnebaugh & Jacobson, 2012), mas produzem maior quantidade de aldeídos (i.e. COV) o que tem um impacto relevante na produção de ozônio (Nogueira et al., 2014). Em um trabalho recente, Salvo & Geiger (2011) mostraram que quando há um maior uso de etanol há também aumento nas concentrações de ozônio na RMSP, porém, o estudo não considerou o papel dos NO_x no consumo do ozônio quando há maior emissão desse precursor de ozônio com o maior uso de gasool (gasolina com 22% de etanol).

Como foi visto anteriormente, a formação de O_3 depende da razão COV/NO_x , sendo que no trabalho de Salvo & Geiger (2011), os autores encontraram que a RMSP apresenta um ambiente COV limitante. Sánchez-Ccoyllo et al. (2006), usando o modelo CIT, também encontraram que a RMSP apresenta um ambiente COV-limitante enquanto que nos seus arredores o ambiente é ligeiramente NO_x limitante.

O Padrão Nacional de Qualidade do Ar (PQA) para ozônio¹ tem um valor de $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para uma hora de amostragem, e no ano 2013, foram implementados novos padrões de qualidade do ar estaduais² baseados nos critérios da OMS (Organização Mundial da Saúde), sendo que o novo padrão para ozônio foi estabelecido em $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para uma média móvel de oito horas. Considerando o novo padrão de qualidade do ar, no ano 2013 registraram-se 13 dias de ultrapassagens considerando todas as estações, porém registraram-se 55 dias de ultrapassagens do padrão nacional. A Figura 1.2 mostra o número de ultrapassagens do PQA de ozônio para cada estação localizada na RMSP.

¹ Resolução CONAMA N° 03 de 28/06/90

² Decreto estadual N° 59. 113 de 23/04/13

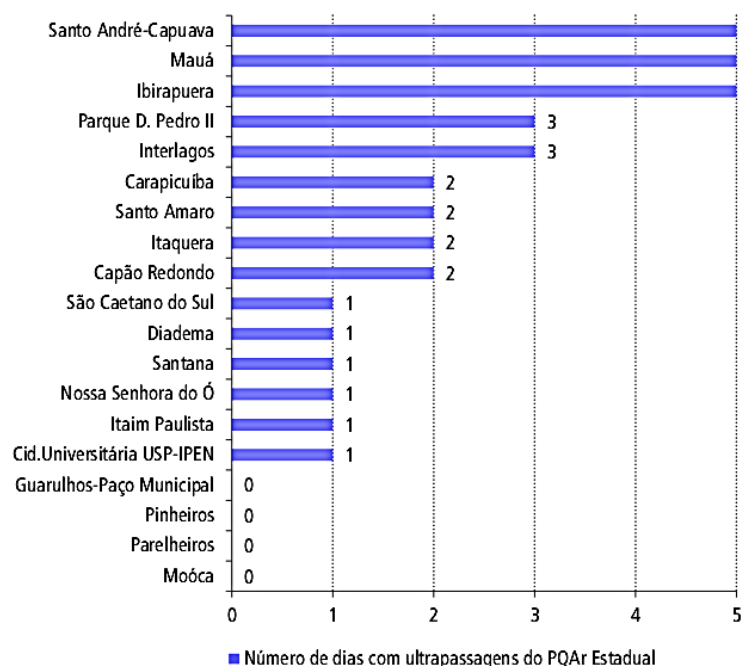


Figura 1.2 Número de dias com ultrapassagem do Padrão de Qualidade do Ar Estadual do O₃ para cada estação da RMSP para o ano 2013 (Fonte: CETESB, 2014).

1.3. Modelos atmosféricos de transporte químico

Jacobson (2005) define “modelo” como a representação matemática de um processo. Desta forma, um modelo atmosférico computacional é uma representação computacional dos processos dinâmicos, físicos, químicos e radiativos da atmosfera. Menciona também que as principais variáveis meteorológicas são velocidade e direção do vento, a temperatura do ar, a densidade do ar, a pressão do ar e o conteúdo de água. Estas variáveis são calculadas resolvendo um conjunto de equações diferenciais parciais e equações parametrizadas, como as equações de momentum, equações da termodinâmica, equação de continuidade do ar, equações de estado e a equação de continuidade de água total. As principais variáveis radiativas são as taxas de aquecimento e os fluxos actínicos que são calculados através da equação de transferência radiativa. Finalmente, as variáveis químicas, que são as concentrações de gases e material particulado, são calculadas resolvendo equações diferenciais ordinárias que descrevem a física e química e equações diferenciais parciais que descrevem o seu transporte.

Os modelos numéricos podem ser classificados como modelos lagrangianos, que representam as mudanças na composição química de uma parcela de ar à medida que esta é

advectada na atmosfera; e também, como modelos eulerianos, os quais descrevem a composição química numa grade computacional fixa. Podem ser também classificados pelas dimensões, variando desde os modelos mais simples (dimensão zero) onde todo o domínio é uma caixa onde a concentração é descrita em função do tempo, até os modelos tridimensionais, onde a concentração é em função da latitude, longitude, altitude e tempo. Finalmente, estes modelos também podem ser classificados pela dimensão de seu domínio de simulação, variando desde modelos globais, regionais e urbanos (Seinfeld & Pandis, 2006).

Por outro lado, também são classificados como modelos off-line e on-line; sendo os primeiros modelos os que resolvem a química atmosférica mas precisam de um *input* meteorológico, seja de um modelo meteorológico ou de dados experimentais, enquanto que os modelos on-line resolvem ao mesmo tempo tanto a meteorologia como a química atmosférica. Baklanov (2011) menciona que a principal vantagem dos modelos on-line é a possibilidade de considerar o *feedback* da mudança da composição atmosférica na componente física (i.e. forçamento radiativo dos aerossóis), além de diminuir os erros de interpolação e no uso de parametrizações. Além disso, assinala que os modelos off-line apresentam um enfoque mais apto para tratar os cenários de emissões e para a gestão da qualidade do ar.

Estes modelos são usados principalmente para estudar os processos físico-químicos de espécies gasosas e material particulado (Tucella et al., 2012), mas o uso depende de cada tipo de modelo. Os modelos globais podem representar as condições troposféricas, porém a resolução espacial e temporal com que eles trabalham não é suficiente para simular a variabilidade horária, diária nem mensal das concentrações de poluentes na superfície. No entanto, os modelos globais CTM podem ser usados para estimar as concentrações de fundo e para avaliar tendências de concentração globais. Além disso, os modelos globais não são os indicados para estimar as concentrações mais elevadas de O₃ diárias, pela mesma razão que não foram desenvolvidos para estimar os fluxos de concentração numa alta resolução. É por isso que os modelos regionais e locais de qualidade do ar são importantes para representar consistentemente as condições de O₃ e outros poluentes na superfície (Lam & Fu, 2009). Desta forma, esses modelos podem ser usados com fins operacionais no desenvolvimento de prognósticos de qualidade do ar e também na avaliação de políticas de redução de emissões (Ritter et al., 2013).

Modelos globais como MOZART-4 (Lin et al., 2010), RAQMS (Pierce et al., 2003) e GEOS-Chem (Shim et al., 2009), são modelos 3D off-line. Como exemplo de modelos regionais e de mesoescala pode-se citar o CMAQ (Tang et al., 2009) e WRF-Chem (Wang et al., 2009), sendo o último um modelo on-line. Os modelos globais e os modelos regionais encontram-se relacionados pelo fato que os primeiros podem fornecer as condições de contorno químicas (CCQ) para a modelagem em escalas mais finas.

1.4. Condições de contorno nos modelos de transporte químico

Lin (2007), fazendo referência aos modelos de prognóstico de tempo (NWP, do inglês *Numerical Weather Prediction*), menciona que, numericamente, os modelos podem ser vistos como um problema de condições iniciais (CI) e de contorno (CC) onde as equações que governam o sistema são integradas para um tempo e região definida. As CI são especificadas no início da simulação, enquanto que as CC são especificadas durante todo o período. Esta definição é válida para os modelos de área limitada (MAL) tanto meteorológicos como de transporte químico de escala regional e local (os modelos globais não requerem condições de contorno). Warner et al. (1997), referindo-se aos MAL, menciona que o problema das condições de contorno laterais é um aspecto inevitável deste tipo de modelo que pode limitar sua utilidade.

Nos CTM as CCQ são usadas para indicar o estado químico da atmosfera exterior ao domínio de simulação (Curci, 2012); dessa forma, é possível considerar forçantes externas como a intrusão de massas de ar estratosféricas, transporte de massas de ar intercontinental e as concentrações de poluentes gerados pela queima de biomassa (Tang et al., 2007). No passado, os modelos de transporte químico usavam perfis de concentração fixos para o período de estudo, que em alguns casos eram desenvolvidos usando a concentração média de uma série de observações históricas ou também se podia considerar um perfil que representasse condições atmosféricas limpas. Estas CCQ são consideradas estáticas, pois não possuem variação temporal e espacial. Em princípio, as observações são as mais indicadas para serem utilizadas como CCQ, no entanto, na prática nem sempre é possível conseguir as medições das espécies necessárias com uma resolução espacial e temporal suficiente para os

modelos de qualidade do ar, podendo gerar erros de interpolação e de representatividade da escala temporal, e consequentemente impactar no resultado da simulação (Pfister et al., 2011).

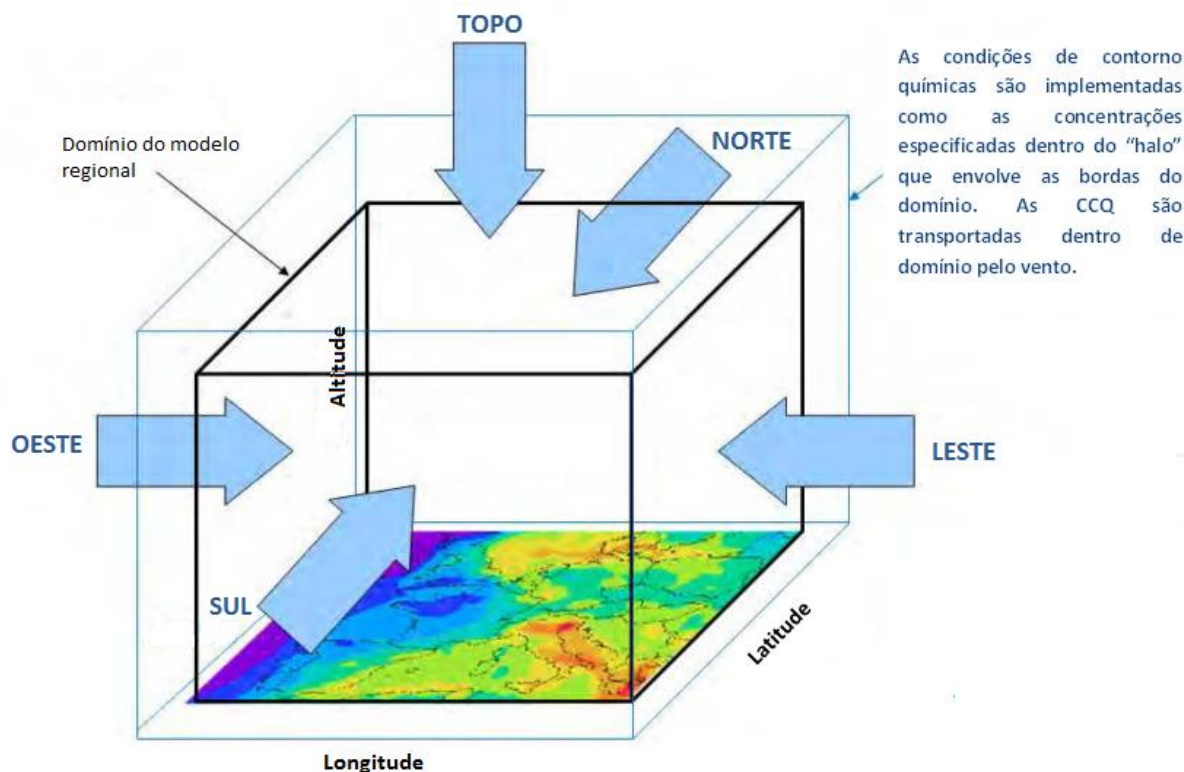


Figura 1.3 Esquema das CCQ para um domínio regional da Europa (Fonte: Adaptado de Curci (2012))

Para o caso das CI, o impacto é diminuído utilizando-se um período de spin-up adequado para o período de simulação, que depende do tipo de poluente que se quer representar; no entanto, para o caso das CCQ existem três formas de minimizar o impacto (Seinfeld & Pandis, 2006). A primeira é usar domínios de simulação grandes que incluam todas as fontes emissoras da espécie de interesse, este método é pouco usado porque implica a utilização de grande recurso computacional. O segundo método consiste em incluir o impacto implicitamente, ou seja, condições de contorno estáticas que não dependem do tempo. Por último, o terceiro método é usar as saídas dos modelos de escala maior para gerar CCQ para um domínio menor. Atualmente, o terceiro método é o mais usado: os modelos de transporte químico globais podem gerar CCQ para várias espécies com uma escala temporal e espacial diversa (CCQ dinâmicas), mas ainda há dúvidas quanto à qualidade dos resultados das simulações (Pfister et al., 2011).

1.5. Estudos relacionados às condições de contorno químicas

A maioria das pesquisas desenvolvidas sobre o impacto das CCQ nas simulações de qualidade do ar com diferentes modelos versam principalmente sobre dois pontos. O primeiro, sobre como a mudança de CCQ estática para dinâmica consegue melhorar a representação da concentração de poluentes e, o segundo, sobre a capacidade das CCQ de conseguir incluir o transporte de massas de ar intercontinental na simulação de poluentes na escala regional e local. A seguir se detalham brevemente alguns estudos sobre as CCQ. Salienta-se o fato que a maior parte destas pesquisas foi desenvolvida para os Estados Unidos de América (EUA) e a Europa; para a América do Sul este tema ainda precisa ser estudado.

Um dos primeiros trabalhos que trata da influencia das CI e CCQ nos resultados dos modelos eulerianos químicos de escala regional e local é de Liu et al. (2001). O trabalho é importante porque apresenta os conceitos gerais dos impactos das CCQ nas simulações com os modelos de transporte químicos. Os autores mostraram através de um modelo euleriano de caixa a influência do transporte e das CCQ, partindo da seguinte expressão:

$$\frac{dC}{dt} = P - LC + \frac{C_{BC} - C}{\tau_r} \quad (1.9)$$

Onde C é a concentração de uma espécie qualquer, P e L são as taxas de produção e remoção, τ_r é o tempo de residência dentro da caixa e C_{BC} é a concentração de fundo que representa as condições de contorno para este caso. A solução analítica está dada por:

$$C(t) = C_{IC} e^{-(L+1/\tau_r)t} + \frac{P\tau_r}{L\tau_r+1} (1 - e^{-(L+1/\tau_r)t}) + \frac{C_{BC}}{L\tau_r+1} (1 - e^{-(L+1/\tau_r)t}) \quad (1.10)$$

Onde C_{IC} é a condição inicial, cuja influência diminui exponencialmente com o tempo, e por isso para um tempo suficientemente longo (*spin-up*) seu efeito desaparece. No entanto, a importância das emissões locais (segundo termo do lado direito) e das condições de contorno (terceiro termo do lado direito) aumenta com o tempo e domina a evolução da C depois do tempo de *spin-up*. Por isso, a importância das CCQ deve ser avaliada comparando-se as grandezas relativas dos termos da produção local $P\tau_r$ contra C_{BC} . Logo, empregando CCQ idealizadas, eles analisaram a influência destas numa simulação 3-D de ozônio para Califórnia

utilizando o modelo SAQM (Chang et al., 1997). Os autores compararam três simulações usando CCQ com diferentes valores de concentração de O_3 e encontraram que a influência é inversamente proporcional à distância das bordas do domínio e que as CCQ podem contribuir com 30 a 40 % na formação de ozônio numa camada limite poluída.

Samaali et al. (2009) estudaram o impacto do tipo de CCQ no período de *spin-up* numa simulação anual de ozônio e $MP_{2.5}$ para um domínio que abrange todo o território dos EUA usando o modelo off-line AURAMS (Gong et al., 2006). Os autores realizaram uma simulação anual em três períodos com dois segmentos sobrepostos; logo, o período de *spin-up* estaria dado pela convergência das simulações nestes períodos sobrepostos. Encontraram que a escolha da CCQ tem uma forte influência no período de *spin-up* principalmente para o O_3 . Ao usar uma CCQ que não considera o ingresso de concentrações fora do domínio de simulação, ou seja, uma fronteira fechada, as médias diárias de O_3 dentro do domínio não convergem nos períodos sobrepostos; e o contrário acontece ao se utilizar uma fronteira aberta usando CCQ estáticas, os valores de O_3 são melhor representados e convergem dentro dos três primeiros dias de simulação.

Outro trabalho importante foi realizado por Tang et al. (2007), que utilizaram o modelo STEAM -2K3 para avaliar os efeitos das CCQ geradas por três modelos globais: MOZART/NCAR, MOZART/GFDL e RAQMS nas simulações de CO e O_3 sobre os Estados Unidos durante o período da campanha de medições ICARTT³. Encontraram que as CCQ melhoraram as previsões do modelo, devido ao fato destas incorporarem valores externos que variam com o tempo dentro do domínio regional de simulação, por exemplo: a queima de biomassa, intrusão estratosférica e massas de ar da Ásia. Também mostraram que a distribuição vertical do ozônio nos 3 km iniciais não é muito sensível às CCQ, mas os valores na média e alta troposfera são dominados pelas CCQ. Estes resultados mostram que os processos de formação de ozônio na baixa troposfera são dominados pelos processos locais, tais como as fontes de emissão e a produção/deposição química. Mas para espécies de vida longa como CO, existe um impacto em toda troposfera.

Por outro lado, Curci (2012) fez uma simulação de concentração de ozônio e material particulado para Europa com o modelo regional CHIMERE usando as CCQ padrão, que são

³ ICARTT: International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation

médias mensais das simulações do modelo global LMDz-INCA, e CCQ geradas pelo modelo GEOS-Chem com diferentes escalas temporais (saídas mensais, diárias e horárias). Encontrou que as concentrações numa área específica são determinadas pelo equilíbrio entre as fontes dentro do domínio e as CCQ, sendo que o maior impacto ocorre nas bordas e efetivamente podem se propagar dentro do domínio da simulação. Em relação ao impacto da resolução temporal das CCQ do GEOS-Chem, estas melhoraram a representação de ozônio reduzindo o erro e aumentando o coeficiente de correlação, sendo que usar médias diárias mostrou-se melhor do que usar médias mensais, e que não há muita diferença entre utilizar as CCQ horárias e as diárias.

Os trabalhos de Tang et al. (2009) e Borge et al. (2010), avaliaram a influência das CCQ na simulação de poluentes usando o modelo CMAQ. Tang et al (2009) compararam seis CCQ no sistema nacional de prognóstico de qualidade do ar dos Estados Unidos (*NOAA-EPA National air quality forecast guidance*): o perfil padrão, três CCQ dinâmicas construídas com a informação de três modelos diferentes MOZART-4, RAQMS e GFS -O3, e duas CCQ com informação de sondagens de ozônio realizadas no verão de 2006. Os resultados mostraram que a escolha da CCQ afeta a simulação em todo o domínio e principalmente nos níveis superiores. Também mostraram que o uso de CCQ dinâmicas melhora os coeficientes de correlação, no entanto, pode aumentar o desvio médio e os erros. Para as simulações de O₃ na superfície, a utilização das saídas do MOZART-4 gerou as melhores simulações e as CCQ feitas com a informação das sondagens melhoraram a representação do ozônio nos níveis superiores. No caso de Borge et al. (2010), eles testaram três tipos de CCQ em simulações de alta resolução (3 km): o perfil padrão, CCQ geradas pelo domínio mãe e as CCQ oriundas do GEOS-Chem, e encontraram que o tipo de CCQ não influi significativamente na representação dos óxidos de nitrogênio e de enxofre, mas afeta a representação de ozônio e material particulado, sendo que as CCQ dinâmicas do GEOS-Chem melhoraram a representação de O₃ e MP₁₀, enquanto que as CCQ do CMAQ melhoraram ligeiramente as simulações de NO₂ e MP₁₀.

Com relação ao WRF-Chem, Ritter et al. (2013) avaliaram a influência das condições de contorno, tanto químicas como meteorológicas, na representação de O₃ e MP₁₀ para um domínio com uma resolução espacial de 50 km para a Europa. Compararam simulações feitas usando as CCQ padrão com as CCQ geradas usando médias mensais das simulações do

modelo global LMDZ-INCA (1997-2001). Os resultados mostraram uma melhora nas simulações de O₃ usando as novas CCQ, quando foram obtidos valores mais elevados do coeficiente de correlação de Pearson e menores desvios médios e erros. Além disso, Zabkar et al. (2012), no desenvolvimento de testes de sensibilidade para o WRF-Chem na simulação de um episódio de alta concentração de O₃ na Eslovênia e parte norte do mar Adriático, encontraram que ao usar CCQ geradas pelo MOZART-4 foi produzida uma melhora na representação de O₃ na superfície.

Finalmente, outros trabalhos de simulação de poluentes usando o WRF-Chem para estudos específicos, utilizaram saídas do modelo MOZART-4 para atualizar as CCQ (Hu et al., 2012; Tie et al., 2007⁴; Archer-Nicholls et al., 2014; Yegorova et al., 2011) ou o GEOS-Chem (Zhang et al., 2010).

1.6 Objetivos

Como as CCQ são fonte de incertezas na simulação de concentração de poluentes e sendo seu impacto não estudado rigorosamente, o objetivo principal deste trabalho é avaliar o efeito de serem utilizadas CCQ geradas pelo modelo MOZART-4 nos resultados da simulação do ozônio troposférico com o modelo WRF-Chem para a RMSP. Para isso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Estudar as metodologias para assimilação das condições de contorno químico no modelo WRF-Chem;
- Avaliar as simulações do ozônio troposférico considerando as observações de superfície, para as simulações com assimilação das CCQ do modelo global MOZART-4 e as CCQ default do WRF-Chem;
- Avaliar as simulações do ozônio troposférico considerando as observações de altitude realizadas com as sondagens de ozônio lançadas em São Paulo em 2006 e 2013, para as simulações com assimilação das CCQ do modelo global MOZART-4 e as CCQ default do WRF-Chem.

⁴ Os autores utilizaram o MOZART v2.0

2. METODOLOGIA

2.1. Área e período de estudo

2.1.1 Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

A RMSP está localizada no Estado de São Paulo na região Sudeste do Brasil e compreende 39 municípios (Figura 2.1). Segundo as estimativas da Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados (SEADE), a RMSP possui uma área aproximada de 7946,96 km² e para o ano 2014 estimou-se uma população de 20,3 milhões de habitantes. É considerado o núcleo econômico do estado respondendo por 55,8 % do PIB estadual. Dentro da América do Sul, a RMSP é a megacidade mais populosa, seguida por Buenos Aires e Rio de Janeiro; a nível mundial encontra-se no quarto lugar acompanhado por Mumbai e a Cidade do México (United Nations, 2014).

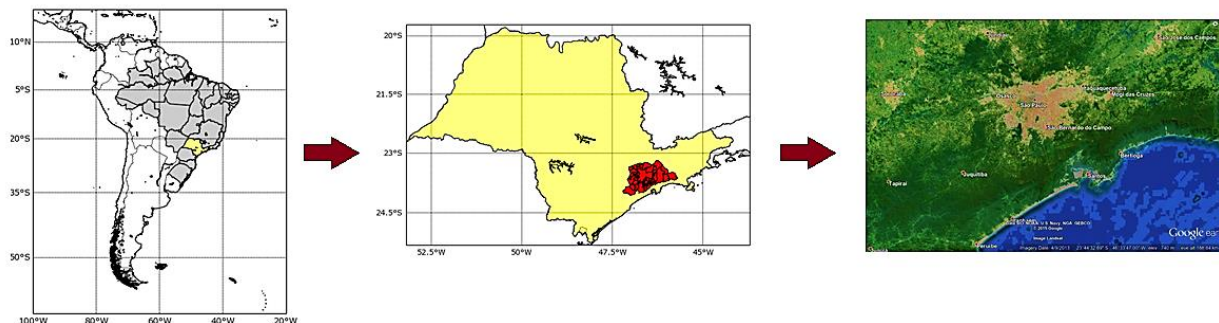


Figura 2.1 Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

De acordo com sua localização, a RMSP está influenciada pelo clima do Sudeste do Brasil e apresenta um clima subtropical (Andrade et al., 2012). Alguns sistemas que caracterizam o clima nesta região são a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) que afeta a precipitação durante o verão e o jato subtropical e polar que estão relacionados com a formação das frentes que atingem esta região. A topografia e sua posição latitudinal perto do Trópico de Capricórnio também são fatores importantes a considerar; pois por causa deles, recebe uma grande quantidade de radiação solar (Nunes et al., 2009).

Assim, segundo Nunes et al. (2009), a RMSP encontra-se na segunda zona térmica, que possui temperaturas médias anuais que variam entre 19°C e 21°C. Apresenta valores anuais de precipitação que superam os 2000 mm. No estado de São Paulo registram-se ventos fracos com velocidades inferiores a 5 m/s, e uma direção de ventos com uma componente principal de ventos S – SE.

Porém, as condições atmosféricas sobre a RMSP já estão sendo influenciadas significativamente pelas características próprias de uma megacidade. Desta forma, Freitas et al. (2007) mostraram como no inverno a ilha de calor que se forma na RMSP, que é produzida principalmente pela mudança de uso de solo, interage com a brisa marítima acelerando-a em direção ao centro da cidade, onde é retida por aproximadamente duas horas e logo desacelerada. Também, Homann (2014) mostra os efeitos da dimensão da área urbana na interação entre a ilha de calor e a brisa marítima, encontrando aumento de temperatura e diminuição de umidade quanto maior é a mancha urbana.

2.1.2. Período de estudo

O período de estudo abrange as campanhas de sondagens de ozônio desenvolvidas na RMSP. A primeira campanha, realizada no terraço do Edifício Principal do IAG (Andrade et al., 2012) foi realizada em duas etapas, com lançamento de ozoniosondas entre os dias 15 e 18 de maio de 2006, e a segunda etapa incluiu os dias 30 de outubro até 1 de novembro de 2006. A segunda campanha de sondagens de ozônio foi desenvolvida no ano 2013 para o período de 29 de outubro até 4 de novembro, com lançamento das sondas no Aeroporto do Campo de Marte, região central da cidade. Essas sondagens foram vinculadas a projetos com financiamento da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

2.2. Descrição dos modelos numéricos

A seguir são apresentados os modelos atmosféricos usados nesta pesquisa. As simulações somente foram executadas usando WRF-Chem. O modelo MOZART-4 não foi rodado, mas foram usados os produtos das suas simulações para atualizar as CCQ.

2.2.1. MOZART-4

O MOZART-4 (*Model for Ozone and Related Chemical Tracer Version 4*) é um modelo de transporte químico global 3D off-line apto para estudos da troposfera que foi desenvolvido pelo *National Center of Atmospheric Research* (NCAR), *National Oceanic and Atmospheric Administration – Geophysical Fluid Dynamics Laboratory* (NOAA- GFDL) e o *Max Planck Institute for Meteorology*. Inclui um esquema químico detalhado para simular ozônio troposférico, seus precursores e partículas secundárias em ambientes remotos e contaminados. A versão 4, que é um aprimoramento da versão 2 (Kinnison et al 2007), possui um mecanismo químico que inclui 85 espécies na fase gasosa, 12 compostos aerossóis totais (*bulk aerosol*), 39 reações de fotólise e 157 de reações na fase gasosa (Emmons et al., 2010). Entre as melhorias em relação às versões anteriores, possui um mecanismo químico aprimorado para o tratamento de hidrocarbonetos não-metânicos, um melhor esquema para determinar o albedo, inclui aerossóis troposféricos, um novo esquema de deposição seca e o cálculo on-line das taxas de fotólise, concentração de vapor de água e emissões biogênicas (Srivastava & Sheel, 2013).

O modelo MOZART foi construído a partir do modelo MATCH (*Model of Atmospheric Transport and Chemistry*). A primeira versão foi desenvolvida em 1998 para estudos na troposfera. Seu principal objetivo foi avaliar os potenciais impactos das atividades humanas na composição química da atmosfera global e como esta mudança de composição pode afetar o sistema climático. Dessa forma, a primeira versão teve como um dos focos principais o balanço do ozônio troposférico global e de seus precursores (Brasseur et al., 1998).

A Tabela 2.1 mostra a evolução das versões do modelo MOZART ao longo do tempo. Pode-se apreciar que as melhorias concentram-se no número de espécies que são resolvidas, a camada da atmosfera para a qual foi desenvolvido (o MOZART-3 tem uma química mais detalhada para a estratosfera), e também na informação meteorológica com que foram alimentados durante sua avaliação. Os modelos MOZART e MOZART-2 foram rodados usando as saídas de modelos climáticos, enquanto a versão 4 considera as reanálises do NCEP/NCAR.

Tabela 2.1 Evolução das versões do MOZART

MATCH	MOZART	MOZART-2	MOZART-3	MOZART-4
Model of Atmospheric Transport and Chemistry. (Rasch et al., 1997)	Brasseur et al., 1998 Troposfera 56 espécies químicas Testado com Modelo Climático (CCM) e usando 25 níveis verticais.	Horowitz et al., 2003 Troposfera 63 espécies químicas Testado com Modelo Climático (MACCM3) e usando 34 níveis verticais	Kinnison et al., 2007 Estratosfera Testado com modelo climático WACCM e com ECMWF e usando 60 níveis Verticais	Emmons et al., 2010 Troposfera 85 espécies químicas + 12 aerossóis Testado com NCAR/NCEP Reanalysis e usando 28 níveis verticais

O modelo MOZART – 4 já foi usado em diversos estudos, onde mostrou que pode reproduzir bem as observações, como citado em Srivastava & Sheel (2013), que o usaram para estudar o impacto da queima de biomassa nas concentrações de CO e O₃, durante um episódio de queima de biomassa ocorrido no outono de 2006 na Indonésia; Emmons et al. (2010) rodaram o MOZART-4 com uma resolução espacial de 0,7° para estudar o impacto das emissões de poluentes na qualidade do ar na cidade do México, além de colaborar na análise das observações feitas durante a campanha experimental MILAGRO. Por outro lado, também tem sido usado para representar as CCQ para diferentes modelos de qualidade do ar, como o STEM-2K3 (Tang et al., 2007), CMAQ (Tang et al., 2009) e o WRF-Chem (Pfister et al., 2011; Žabkar et al 2013; Fast et al., 2009)

2.2.2. WRF-Chem

O modelo WRF-Chem (*Weather Research and Forecasting with Chemistry*) é um modelo de qualidade do ar não-hidrostático de mesoescala, sendo desenvolvido pela NOAA

em colaboração com outras instituições científicas (*NOAA Earth System Research Laboratory* (ESRL), *National Center for Environmental Prediction* (NCEP), *National Center for Atmospheric Research* (NCAR), etc). Sua componente química é completamente consistente com a componente meteorológica (WRF-ARW), ambos usam os mesmos esquemas de transporte, grade (horizontal e vertical) e os esquemas físicos para o transporte de sub-grade (Grell et al., 2005).

O WRF-Chem trabalha com o núcleo dinâmico ARW (*Advanced Research WRF*). As equações de prognóstico integradas neste núcleo estão formuladas para as variáveis conservativas. Para o caso das variáveis não-conservativas, como a temperatura e a pressão, estas são calculadas através das variáveis conservativas que foram prognosticadas. Nesta aproximação, o ARW integra uma equação de conservação de massa e uma equação de conservação escalar da seguinte forma (Grell et al., 2005):

$$\mu_t + \nabla \cdot (V\mu) = 0 \quad (2.1)$$

$$(\mu\phi)_t + \nabla \cdot (V \cdot \mu\phi) = 0 \quad (2.2)$$

Onde μ é a coluna de massa do ar seco, V é a velocidade nas três direções (u, v, w) e ϕ é uma razão de mistura escalar. Estas duas equações são discretizadas usando uma formulação de volumes finitos, fazendo com que o modelo conserve massa e a massa escalar.

Entre as características do ARW está o uso de coordenadas verticais de pressão hidrostática que seguem o terreno e o emprego de uma grade do tipo Arakawa - C. O ARW usa uma avaliação espacial de 5ª ordem da advecção e uma avaliação de 3ª ordem para os fluxos verticais divergentes. Para fazer a integração temporal utiliza um esquema de integração Runge-Kutta de 3ª ordem. Suporta o aninhamento em um só sentido (*one way nesting*) e em duplo sentido (*two way nesting*). Finalmente, inclui diferentes esquemas para parametrizar diversos processos de escala sub-grade: radiação de onda curta e longa, microfísica, cúmulos, camada superficial e superfície terrestre e camada limite planetária. Em Skamarock et al. (2008) são apresentados mais detalhes das opções no ARW.

Como o WRF-Chem é um modelo on-line, a componente química usa os mesmos esquemas de transporte, esquemas físicos e a mesma grade do módulo meteorológico. As

emissões biogênicas, a deposição seca e os esquemas de fotólise são calculados dentro do modelo (on-line) que se encontram acoplados aos hidrometeoros e aerossóis (Grell et al, 2005).

Uma novidade do modelo WRF-Chem é que conta com um pré-processador químico chamado *Kinetic Pre Processor* (KPP) que permite gerar o código necessário para atualizar ou adicionar novas espécies e ainda implementar um mecanismo químico novo ao WRF-Chem. O KPP é um programa dentro do WRF que lê as equações químicas e as taxas de reações de um arquivo de texto (ASCII) e gera o código para fazer a integração numérica.

Os possíveis usos do modelo são: previsão e simulação do tempo e clima na escala regional e local; modelagem acoplada tempo/dispersão para simular a liberação e transporte dos poluentes; modelagem acoplada tempo/dispersão/qualidade do ar com interação completa das espécies químicas com a previsão do ozônio, radiação UV e material particulado e, finalmente, estudos dos processos que são importantes na questão das mudanças climáticas (Peckman et al., 2014).

2.3. Simulações Numéricas

Para cada período de estudo foram feitas duas simulações usando o modelo WRF-Chem v3.2. Uma simulação considerando as condições de contorno químicas (CCQ) predeterminadas no modelo e a segunda atualizando as CCQ laterais com informação do modelo MOZART-4; de forma que qualquer alteração na representação do ozônio fosse causada somente pela modificação das CCQ. Para evitar a influência do aninhamento nas simulações, foi utilizado um domínio similar ao usado pelo LAPAt⁵ na previsão operacional da qualidade do ar para parte da Região Sudeste do Brasil⁶. Nas seções seguintes detalha-se a metodologia utilizada para as simulações.

⁵ No site: <http://www.lapat.iag.usp.br/>

⁶ No site: <http://www.lapat.iag.usp.br/aerossol/wrf9/index.php>

2.3.1. Configuração das simulações numéricas

a) Domínio de simulação

Utilizou-se um domínio similar ao usado pelo LAPAt na previsão de qualidade do ar para parte da Região Sudeste do Brasil de forma operacional, com previsão para 48 horas (Andrade et al., 2015). O domínio cobre um área de 1350 km x 900 km e inclui principalmente os estados de São Paulo e Rio de Janeiro, a parte sul dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo, como também a parte leste do Paraná e Santa Catarina. A Tabela 2.2 apresenta as propriedades deste domínio e a Figura 2.2 mostra o domínio considerado na simulação.

Tabela 2.2 Configuração do domínio de simulação

PROPRIEDADE	VALOR
Número de pontos WE	150
Número de pontos SN	100
Níveis verticais	34
Dados geográfica	30s (~1 km)
Espaçamento da grade	9 km
Projeção cartográfica	Mercator
Latitude do centro	-23,55
Longitude do centro	-45,00

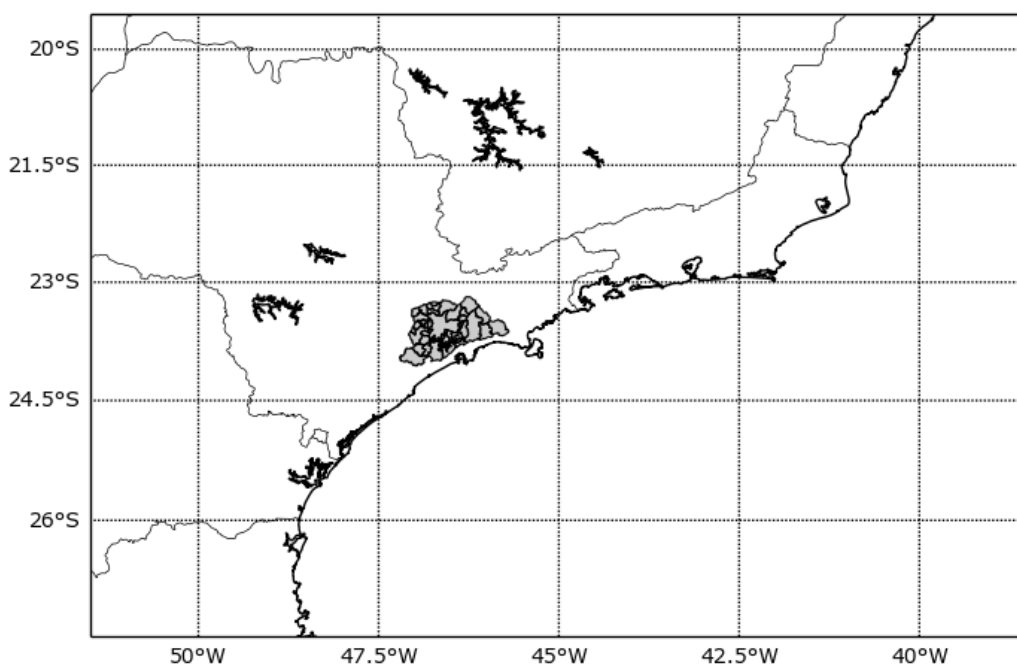


Figura 2.2 Domínio de simulação, a área da RMSP está em destaque no centro da grade em cor cinza.

b) Configurações física e química das simulações

A configuração física e química está baseada nos trabalhos desenvolvidos por Vela (2013) e Silva Junior (2009). Como o objetivo principal deste trabalho é avaliar o impacto da CCQ na representação do ozônio, foi escolhido o mecanismo químico CBMZ sem a inclusão do dimetilsulfeto (DMS) e sem considerar a formação de aerossóis (*chem_opt* = 6). As opções físicas e químicas das configurações usadas neste trabalho estão resumidas na Tabela 2.3.

Uma parte fundamental nos modelos CTM é o mecanismo químico. Jimenez et al. (2003) define os mecanismos fotoquímicos de química troposférica como a descrição matemática dos processos fotoquímicos que acontecem na parte baixa da atmosfera através das reações entre os poluentes primários e secundários. O mecanismo químico escolhido foi o *Carbon Bond Mechanism* versão Z (CBMZ). O CBMZ foi desenvolvido por Zaveri & Peters (1999). O módulo utilizado no WRF-Chem contém 55 espécies químicas e 134 reações. Usa uma abordagem de agrupamento (*lumped structure*) para agrupar as espécies orgânicas e suas reações e está baseado no mecanismo *Carbon Bond IV* (CBM IV). As diferenças desse mecanismo com o seu predecessor são: inclui espécies reativas de vida longa e suas espécies intermediárias, possui uma revisão da química inorgânica, possui um tratamento explícito das

parafinas menos reativas como o metano e etano, possui um tratamento revisitado das reações envolvendo parafinas reativas, olefinas e compostos aromáticos, inclui interações dos radicais alquil e peroxiacetila e suas reações com NO_3^- , inclui também nitratos orgânicos de longa vida e hidropéroxidos, atualização das reações químicas envolvendo os isoprenos e as reações químicas associadas às emissões de DMS que são produzidas pelos oceanos (Fast et al., 2006).

Tabela 2.3 Configurações físicas e químicas do WRF-Chem.

OPÇÕES FÍSICAS	
Radiação de onda longa	RRTM (Mlawer et al., 1997)
Radiação de onda curta	Goddard (Chou et al., 1998)
Camada superficial	MM5 similarity (Beljaars, 1994)
Superfície terrestre	NOAH Land Surface Model (Ek et al., 2003)
Camada limite planetária	Yonsei University Scheme (Hong et al., 2006)
Microfísica	Purdue Lin Scheme (Lin et al., 1983)
Cúmulos	Grell -3D ensemble scheme (Grell & Dévényi, 2006)
OPÇÕES QUÍMICAS	
Mecanismo químico	CBMZ sem DMS (Zaveri & Peters, 1999)
Fotólise	Fast-J (Wild et al., 2000)

2.3.2. Arquivo de emissões de gases e partículas

Diferentemente do WRF meteorológico, o WRF-Chem precisa de arquivos que contenham os dados das diversas fontes emissoras. Entre as emissões que podem ser inseridas estão as antropogênicas, biogênicas e emissões produzidas pelas queimadas. Nas simulações realizadas neste trabalho foram consideradas somente as emissões antropogênicas. Como acontece em diversas megacidades, em São Paulo as emissões veiculares representam a principal fonte de poluição do ar (CETESB, 2014), desta forma pode-se fazer a aproximação de se considerar somente, no arquivo de emissões antropogênicas, as emissões produzidas pela frota veicular. Fontes pontuais não foram consideradas nas simulações.

A construção dos arquivos de emissões (*wrfchemi_d01*) do WRF-Chem consiste principalmente em adaptar a informação dos inventários de emissões às espécies que o modelo requer de acordo com o mecanismo químico selecionado. Este arquivo precisa ter as emissões distribuídas espacial e temporalmente.

Atualmente não existe uma metodologia ou uma ferramenta que sirva para qualquer base de dados de emissões para qualquer cidade, sendo que mesmo o manual do usuário do WRF-Chem sugere a construção deste arquivo externamente ao modelo para o domínio definido e o mecanismo químico selecionado (Peckham et al., 2014).

Neste trabalho usou-se a metodologia desenvolvida pelo LAPAt. Em termos gerais, consiste na utilização da informação de satélite de Intensidade de Luzes Noturnas (ILN) para estimar o número de veículos em cada ponto de grade (Martins et al., 2008), o qual é fracionado pelos tipos de veículos, sendo logo integrado no espaço e no tempo para calcular as emissões totais (Vela, 2013).

O cálculo das emissões segue a seguinte equação (Vela, 2013):

$$E_p = \sum_{v=1}^5 N_v \times FE_{p,v} \times I_v \quad (2.3)$$

Onde:

E_p = Emissão Total do poluente p (g/dia)

N_v = Número de veículos do tipo v

FE = Fator de emissão do poluente p do veículo tipo v (g/km)

I_v = intensidade de uso do veículo do tipo v (km/dia)

Considerou-se 5 tipos de veículos: gasool (gasolina com 22% de etanol), etanol, flex, diesel e motocicletas. A Tabela 2.4 mostra a fração de cada tipo de veículo em termos de uso de combustível para o ano de 2006 e 2013, além da intensidade de uso (Informação fornecida por SPTrans para o ano 2007), isto é, quantos quilômetros o veículo roda por dia.

Tabela 2.4 Fração veicular

Tipo	2006 (%)	2013 (%)	Intensidade de uso (km/dia)
Gasool	65,00	42,53	41,09
Etanol	12,30	3,20	41,09
Flex	6,10	36,02	41,09
Diesel (caminhões)	5,60	5,58	109,58
Motocicletas	11,00	12,67	136,98

Para o ano de 2006 foram utilizados os fatores de emissão (FE) detalhados no relatório de qualidade do ar da CETESB para esse ano (CETESB, 2007). Para as simulações de 2013, foram usados os mesmos fatores de emissão da previsão operacional de qualidade do ar. Estes

FE estão baseados na informação do relatório da CETESB para o ano de 2011 (CETESB, 2012) e nos fatores de emissão calculados nas diferentes campanhas de medição que foram encabeçados pelo LAPAt especificamente para obtenção de fatores de emissão médios da frota (Sanchez-Ccoyllo et al., 2009, Martins et al., 2006b e Pérez-Martínez et al., 2014), enquanto que as intensidades de uso foram fornecidas pelo SPTrans, e são dados do ano 2007 (Vela, 2013). A Tabela 2.5 mostra os FE usados para cada ano.

Tabela 2.5 Fatores de emissão para cada tipo de veículo

Fontes de emissão	Tipo de combustível	Fator de emissão (g/km)					
		CO		HC		NO _x	
		2006	2013	2006	2013	2006	2013
Tubo de escapamento	Gasool	10,83	5,43	1,12	0,43	0,74	0,34
	Etanol	19,80	12,00	2,12	1,30	1,28	1,12
	Flex	0,48	5,13	0,14	0,43	0,09	0,32
	Diesel	14,61	4,95	2,29	2,05	10,53	9,81
	Motocicleta	14,61	9,15	1,94	1,08	0,12	0,97
Emissão carter e evaporativa	Gasool			2,0	2,00		
	Etanol			1,5	1,50		
	Motocicleta			1,4	1,20		
Operação de transferência de combustível	Gasool			0,2	0,23		
	Etanol			0,11	0,25		

Para estimar o número de veículos por ponto de grade foi usada a aproximação desenvolvida por Martins et al. (2008). Como os veículos circulam principalmente dentro das áreas urbanas, eles usaram a informação de imagens de satélite de luzes noturnas para estimá-la. Para isso foi encontrada uma relação entre a intensidade de luz, densidade populacional e o número de veículos, sendo que esta correlação foi testada para a frota veicular de diversos centros urbanos na América do sul. Assim, o número de veículos é calculado usando a informação da imagem do satélite de Intensidade de Luzes Noturnas (ILN), que é captada pelo sensor *Operational Linescan System* (OLS) do *Defense Meteorological Satellite Program* (DMSP). A Figura 2.3 mostra essa imagem (com cores invertidas para uma melhor apreciação) e o corte com a área em que foram distribuída espacialmente as emissões de acordo ao domínio de simulação.

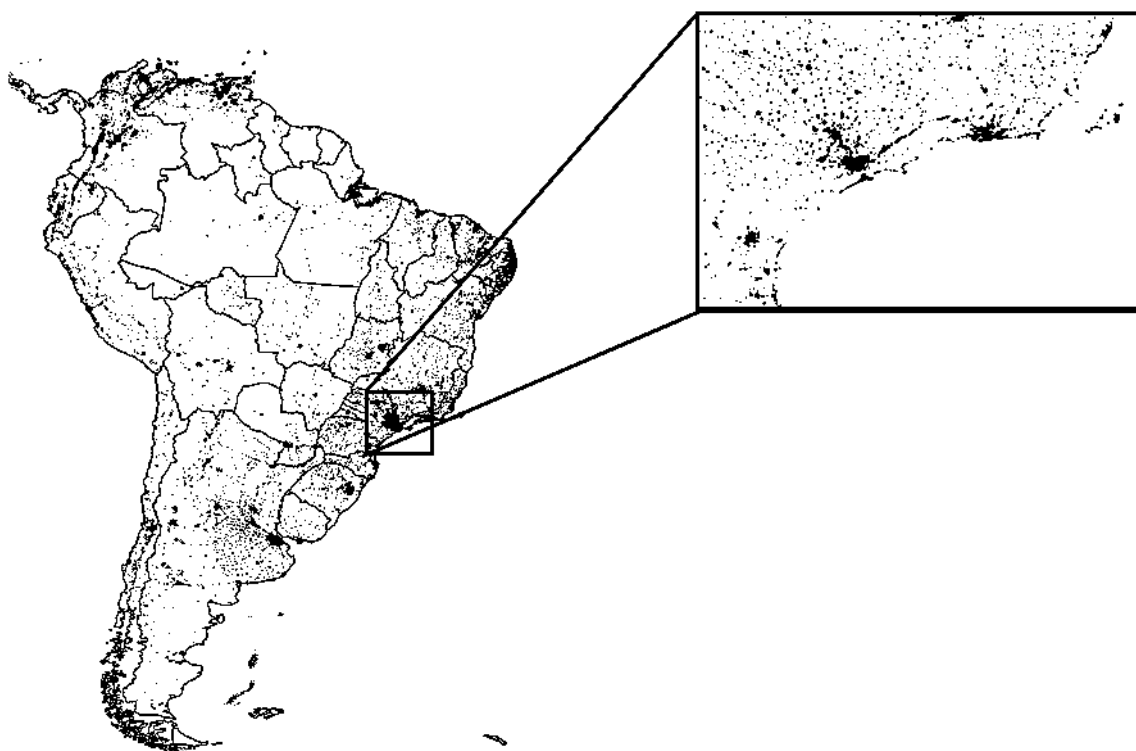


Figura 2.3 Imagem de Satélite DMSP da ILN e o corte correspondente a área de domínio de simulação

Como as emissões veiculares têm uma variação temporal, por exemplo, são maiores durante as horas de tráfego intenso, o arquivo de emissões também precisa incluir esta variação, e para isso as emissões foram particionadas ao longo do dia de acordo com o perfil temporal (Figura 2.4), produto das campanhas de túneis desenvolvidas em São Paulo (Andrade et al., 2015). Como os veículos pesados usam principalmente Diesel como combustível, eles são os responsáveis pela maior parte da emissão de NO_x , por isso este perfil é utilizado para incluir a variação horária de emissão deste poluente (além das emissões de SO_2 e MP_{10}), enquanto que o perfil de veículos leves foi usado para as emissões de CO e COV. Este perfil temporal foi usado para todos os dias de cada período de simulação, ou seja, que não existe variação diária das emissões.

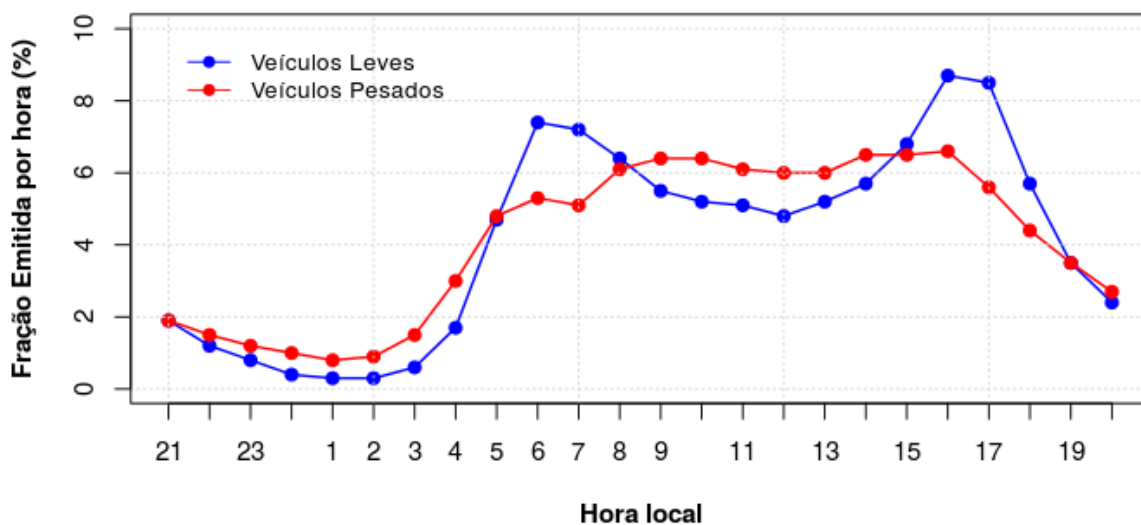


Figura 2.4 Perfil temporal utilizado para fracionar as emissões veiculares durante o dia para os veículos pesados e leves.

Com toda esta informação, o arquivo de emissões é produzido usando um script desenvolvido em NCL que cria o arquivo *wrfchemi_d01* em netCDF que contém as emissões das espécies químicas do mecanismo escolhido, distribuídas espacialmente e temporalmente com o formato que o WRF-Chem precisa. A Figura 2.5 mostra a distribuição espacial das taxas de emissões de NO_x para as 12Z (9:00 hora local) para o ano 2006.

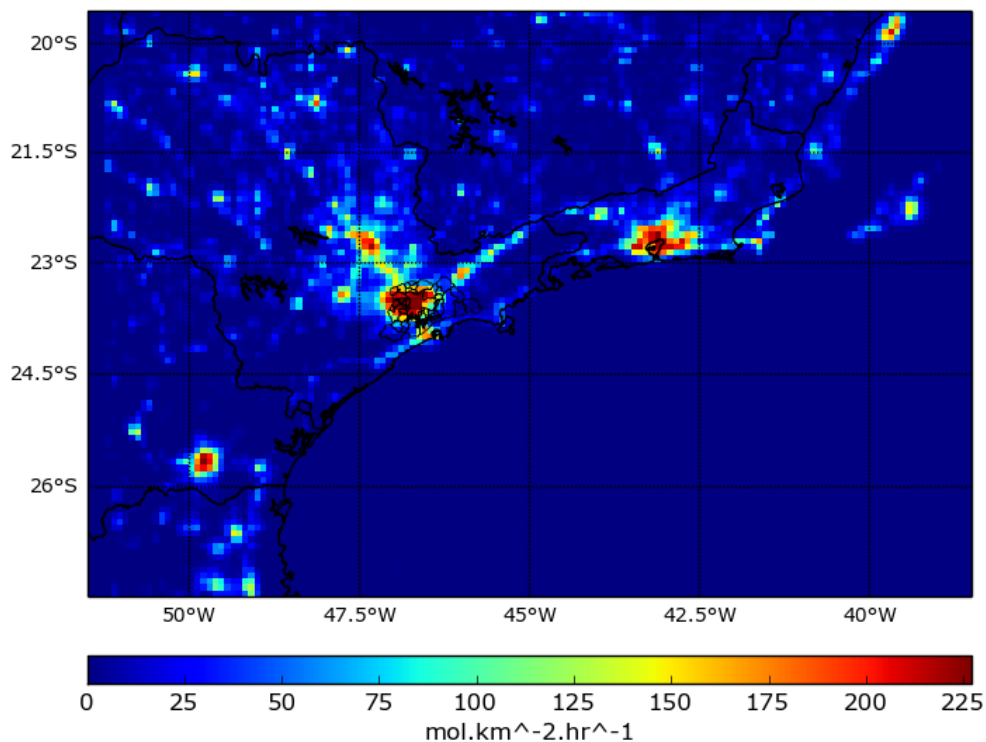


Figura 2.5 Distribuição espacial da emissão de NO_x para o domínio de simulação para as 12Z.

2.3.3. Condições de contorno do WRF

O WRF tem vários tipos de opções de condições de contorno tanto para casos idealizados como para casos reais, que são controlados usando o *namelist.input*. Dentro dessas opções temos: condições de contorno periódicas, abertas, simétricas e específica. Estas últimas são usadas principalmente para os casos reais (*real-data cases*), que também são chamadas como condição de contorno de relaxamento (*relaxation or nudging boundary conditions*). Ao fazer uma simulação de área limitada, usam-se condições de contorno específicas. Estas condições possuem duas zonas, a específica: onde tem a interpolação temporal de um prognóstico externo; e uma zona de relaxamento, onde o modelo é relaxado em direção ao prognóstico de escala menor (Skamarock et al., 2008). A ilustração dessa representação de condições de contorno pode ser analisada na Figura 2.6.

Condições de contorno laterais para casos *Real-data*: Localização das zonas especificadas e de relaxamento

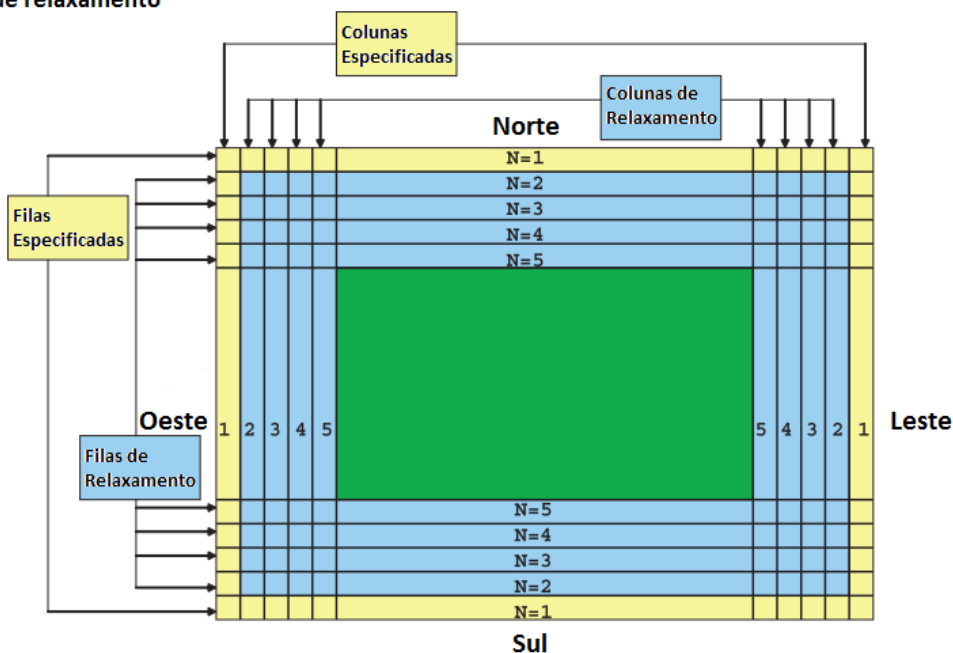


Figura 2.6 Zonas de relaxamento (uma coluna e uma fila) e específicas (4 colunas e 4 filas) de uma grade. Esses valores podem ser configurados no WRF-Chem (Fonte: Adaptado de Skamarock et al., 2008).

2.3.4. Condições de contorno químico no WRF-Chem

Quando as CCQ não são explicitadas, o WRF-Chem considera um perfil idealizado, baseado nos resultados do modelo químico numérico NALROM (ver Apêndice A), sendo que essas simulações foram feitas para o Hemisfério Norte, para latitudes médias e para ambientes

limpos (Tucella et al., 2012). Essas CCQ são estáticas, não variam com o tempo nem horizontalmente. Os valores destas CCQ não se encontram nos arquivos do WRF que contêm as condições de contorno tanto meteorológicas como as químicas (*wrfbdy_d01*), encontram-se dentro do código-fonte (*Hardcoded*), no arquivo *module_input_chem_data.F*. Este arquivo contém o perfil com os valores das diferentes espécies que logo serão transformados segundo o mecanismo químico escolhido e interpolados verticalmente de acordo com os atributos do domínio de simulação.

No caso das CCQ de níveis superiores, o WRF-Chem não inclui química estratosférica, sendo que o modelo impõe CCQ de forma que as espécies principais mantenham valores representativos na estratosfera. É possível mudar estes valores de CCQ, mas requer a adição de mais dois arquivos, um arquivo que detalha as condições climatológicas da tropopausa e outro com os novos valores das CCQ superiores. Com esses arquivos as concentrações das espécies O_3 , NO_2 , HNO_3 , CH_4 , CO , N_2O , e N_2O_5 podem ser atualizadas. As CCQ superiores podem influir nas simulações de longo período, nos estudos de química-clima, nos estudos para períodos onde se tem interações entre a troposfera e estratosfera e nos estudos que incluem comparações com imagens de satélites (Peckham et al., 2014). Neste trabalho não foram incluídas as CCQ superiores.

Para modificar as CCQ do WRF-Chem, pode-se editar o perfil idealizado que se encontra no arquivo *module_input_chem_data.F* e logo recompilar o modelo, mas com este procedimento não são gerados CCQ dinâmicas, só é atualizado o perfil que gerará as CCQ estáticas. Atualmente existem duas ferramentas para utilizar a informação de modelos químicos globais como CCQ laterais dinâmicas no WRF-Chem: O *wrfchembc* e o *mozbc* (Peckham et al., 2014). O *wrfchembc* está disponível no site da NOAA/ESRL, considera a informação dos modelos químicos globais MPI-MATCH e RAQMS. Já o *mozbc* utiliza as informações do modelo MOZART e CAM-Chem e está disponível no site do NCAR/ACD. Esta última opção foi escolhida para o desenvolvimento deste trabalho devido ao fato de contar com o suporte ativo de NCAR/ACD e porque considera o MOZART -4, que é um dos modelos CTM mais usados para gerar CCQ dinâmicas.

2.3.5. Mozbc

Para inserir as novas CCQ foi usado o pré-processador *mozbc*. O *mozbc* gera novas condições iniciais e condições de contorno variáveis no tempo e no espaço. Também permite realocar as espécies químicas do MOZART para outros mecanismos químicos, como por exemplo, o RACM, RADM, CBMZ, etc. Ou seja, o *mozbc* pode realocar as espécies químicas do MOZART para o mecanismo químico selecionado no WRF-Chem, logo, faz a conversão de unidades e interpola espacialmente para preencher os campos químicos do arquivo *wrfbdy_d01*.

O pacote de instalação do *mozbc* já vem com *namelists* (arquivo de controle) para diferentes mecanismos químicos, mas pode ser editado para uma melhor especificação química de acordo com as características das emissões de uma região. Neste trabalho foi adaptado o *namelist* correspondente ao mecanismo químico CBMZ-MOSAIC-4bins para o mecanismo CBMZ (ver Apêndice B). A resolução temporal destas novas CCQ é a mesma dos produtos do MOZART, ou seja, 6 horas; o *mozbc* não faz uma interpolação temporal, possuindo a mesma resolução temporal que as condições de contorno meteorológicas.

2.4. Dados experimentais

Para desenvolver as simulações, os dados utilizados foram os produtos de reanálise meteorológica e as saídas do modelo químico global. Para a validação das simulações utilizaram-se as medições dos poluentes da rede automática de qualidade do ar da CETESB e a informação das sondagens de ozônio realizadas pelo LAPAt. Maiores detalhes são apresentados a seguir.

2.4.1. Sondagens de ozônio

Na RMSP foram realizadas duas campanhas de sondagens de ozônio. A primeira foi feita no ano de 2006 (Andrade et al., 2012) e uma segunda no ano de 2013.

Na primeira campanha foram lançadas 15 sondagens a partir do terraço do IAG-USP em dois períodos: 8 sondagens entre 15 e 18 de maio e 7 sondagens entre 30 e 31 de outubro de 2006.

Enquanto na campanha de 2013 foram lançadas 10 sondagens no aeroporto do Campo de Marte no período compreendido entre o 29 de outubro e 4 de novembro. A Tabela 2.6 resume a informação obtida nessas campanhas e a Tabela 2.7 mostra os horários de lançamento e os períodos de simulação.

Tabela 2.6 Dados de sondagens de ozônio e parâmetros meteorológicos (O3 = Ozônio, VV = Velocidade do vento, VD = Direção do vento, T = Temperatura do ar e Td= Temperatura do ponto de orvalho)

Ano	Local	Quantidade	Parâmetros	Dias
2006	IAG-USP	15	O3, VV, DV, T, Td	- 8 sondagens entre 15/05 e 18/05 - 7 sondagens entre 30/10 e 31/11 (hora local)
2013	Campo de Marte	10	O3, VV, DV, T, Td	- 10 sondagens entre 29/10 e 03/11

Tabela 2.7 Horário de lançamento das sondagens de ozônio

Campanha	Data	Hora de Lançamento (Hora Local)	Período de Simulação
Primeira Campanha	15-05-2006	14:50	I
	15-05-2006	21:18	
	16-05-2006	14:30	
	17-05-2006	0:50	
	17-05-2006	10:50	
	17-05-2006	14:50	
	18-05-2006	6:00	
	18-05-2006	11:00	
	30-10-2006	16:15	II
	30-10-2006	20:00	
	31-10-2006	2:20	
	31-10-2006	9:15	
	31-10-2006	11:19	
	31-10-2006	14:44	
	31-10-2006	23:16	
Segunda Campanha	29-10-2013	7:13	III
	30-10-2013	14:59	
	30-10-2013	20:29	
	01-11-2013	13:28	
	02-11-2013	6:13	
	02-11-2013	10:01	
	02-11-2013	14:05	
	02-11-2013	18:03	
	02-11-2013	22:03	
	03-11-2013	9:08	

2.4.2. Informação de poluentes

Dados horários em superfície da concentração de poluentes como O₃, NO_x (NO e NO₂) e CO, além de variáveis meteorológicas como temperatura do ar, umidade relativa, direção e velocidade do vento, foram fornecidas pela rede automática de qualidade do ar da CETESB para cada período de simulação (CETESB 2014).

2.4.3. Informação meteorológica

Os campos meteorológicos utilizados foram as análises *NCEP FNL Operational Model Global Tropospheric* que são um produto do *Global Data Assimilation System* (GDAS)⁷. Estas análises fornecem informação para 26 níveis verticais, têm um espaçamento de grade de 1° x 1° e uma resolução temporal de 6 horas.

A princípio, pretendia-se trabalhar com a informação de 0,5° do GFS com uma resolução temporal de 6 horas, correspondente à base de dados *Historical Unidata Internet Data Distribution (IDD) Gridded Model Data*⁸ para todo o período de estudo; porém, esta informação anual completa somente foi disponibilizada a partir do ano 2007, ou seja, após o primeiro período de estudo. No entanto, para o terceiro período de simulação (2013) foram utilizados estes dados.

2.4.4. Informação do MOZART-4

As CCQ foram construídas com base nas saídas do MOZART - 4⁹. As unidades das espécies gasosas são razão de mistura do vapor (VMR, *vapor mixing ratio*). No início deste estudo existiam duas bases de dados, a primeira, que já não está disponível, é produto do MOZART -4 rodado com informação meteorológica da reanálise do NCAR/NCEP (MOZART-4/NCEP), estes dados têm uma resolução temporal de 6 horas e um espaçamento de grade 2,8 ° x 2,8° para 28 níveis verticais e abrangem o período de 2 de janeiro de 2003 até 1° de dezembro de 2009. As simulações consideram as emissões baseadas nos inventários POET (Olivier et al., 2003), REAS (Kurokawa et al., 2013) e GFED2 (van der Werf et al., 2006).

Atualmente, encontra-se disponível a segunda base de dados, que é o produto do MOZART -4 com meteorologia do modelo NASA GMAO GEOS 5 (Rienecker et al., 2008), que também disponibiliza informação a cada seis horas e uma resolução espacial de 1,8° x 2,5 ° para 56 níveis verticais. As emissões antropogênicas consideradas são baseadas no

⁷No site: <http://rda.ucar.edu/datasets/ds083.2/>

⁸No site: <http://rda.ucar.edu/datasets/ds335.0/>

⁹No site: <http://www.acd.ucar.edu/wrf-chem/mozart.shtml>

inventário feito por David Streets para o ARTACS¹⁰ e emissões de queimadas do FINN - v1 (Wiedinmyer et al., 2011).

Foi utilizada a informação do MOZART-4 /NCEP para os períodos de simulação do ano 2006 (outono e primavera) e para o terceiro período (2013) foram usadas as saídas MOZART-4/GEOS5.

2.5. Análise estatística

Para avaliar a performance do modelo e estimar o impacto das CQC nas simulações, foram usados diferentes indicadores estatísticos, que comparam os valores entre as concentrações obtidas das simulações (S) e os valores registrados pela rede de estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB (O). Para tal, foi usada a função *modStat* do pacote *OpenAir* do R (Carslaw & Ropkins, 2012), que inclui uma série de testes estatísticos que já foram usados em outros trabalhos como em Curci (2012), Borge et al. (2010), Tang et al. (2009) e Chang et al. (2004). Além destes indicadores, séries temporais de cada variável para cada período e para diferentes estações foram usadas para acompanhar a avaliação e validação dos resultados de simulação.

Desvio médio (MB)

É um bom indicador para determinar se as simulações superestimam (valor positivo) ou subestimam (valor negativo) as observações, um valor de MB igual a zero indica um modelo perfeito. Possui as mesmas unidades do parâmetro avaliado.

$$MB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i - O_i \quad (2.4)$$

Erro absoluto médio (MGE)

Indica uma média global do erro, mas sem considerar se a simulação superestima ou subestima o valor observado. Possui as mesmas unidades do parâmetro avaliado. Wilks (2006) a classifica como uma medida escalar de precisão e indica que da mesma forma que o

¹⁰No site: <http://bio.cgrer.uiowa.edu/arctas/emission.html>

desvio médio, o valor igual a zero demonstra que a simulação é perfeita e que quanto maior seja o valor do MGE, maior a diferença entre as simulações e as observações.

$$MGE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |S_i - O_i| \quad (2.5)$$

Desvio médio normalizado (NMB)

Útil para comparar poluentes que apresentam diferentes escalas de concentração. O desvio médio é normalizado dividindo-o pelo valor das observações

$$NMB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{S_i - O_i}{O_i} \quad (2.6)$$

Raiz do erro quadrático médio (RMSE)

É o indicador mais usado para mostrar a diferença entre as simulações e observações. Possui as mesmas unidades do parâmetro avaliado e tem valores positivos. Quanto maior o RMSE, maiores as diferenças entre os valores simulados e observados.

$$RMSE = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_i - O_i)^2 \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Coefficiente de correlação de Pearson (R)

É usado para mostrar o grau de relação linear entre as simulações e observações. Ou seja, se altos valores simulados encontram-se associados a altos valores observados ou vice-versa, se as variações acontecem no mesmo sentido simultaneamente, ou em sentido oposto. Tem um intervalo de valores que vai de -1 a +1, sendo 1 a correlação perfeita. Não é afetado pelo desvio médio.

$$R = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{S_i - \bar{S}}{\sigma_S} \right) \left(\frac{O_i - \bar{O}}{\sigma_O} \right) \quad (2.8)$$

Índice de concordância (IOA)

Descrito por Willmott et al. (2011), possui um intervalo de valores entre -1 e +1, sendo que valores próximos de 1 significam que o modelo tem uma boa performance. Quando é igual a 0,5 indica que a soma dos erros é metade da soma dos desvios das observações ($c = 2$).

Se :

$$\sum_{i=1}^N |S_i - O_i| \leq c \sum_{i=1}^N |O_i - \bar{O}| \quad (2.9)$$

Então:

$$IOA = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N |S_i - O_i|}{c \sum_{i=1}^N |O_i - \bar{O}|} \quad (2.10)$$

Mas, se :

$$\sum_{i=1}^N |S_i - O_i| > c \sum_{i=1}^N |O_i - \bar{O}| \quad (2.11)$$

Então:

$$IOA = \frac{\sum_{i=1}^N |O_i - \bar{O}|}{c \sum_{i=1}^N |S_i - O_i|} - 1 \quad (2.12)$$

3. RESULTADOS

3.1. Análise das condições de contorno

As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram as CCQ médias de O_3 , NO_x e CO usadas em cada período de simulação para os primeiros 5 km de altura e para cada borda do domínio. A CCQ padrão do WRF (WRF/NAL) é a mesma para cada período e está constituída pelo perfil vertical obtido das simulações do NALROM e se encontra no arquivo `module_input_data.F`. Também são apresentadas as CCQ atualizadas com as saídas do MOZART-4 (WRF/MZ4) e que foram extraídas do arquivo `wrfbdy` após ter-se executado o `mozbc`. Como foi dito anteriormente, as CCQ padrão (WRF/NAL) são estáticas temporalmente e horizontalmente, mas possuem uma variação vertical constante e que são as mesmas para cada borda; no entanto, as CCQ WRF/MZ4 possuem uma variação temporal, horizontal e vertical mais complexa e as concentrações apresentam diferenças em cada borda.

Segundo o Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo (CETESB, 2014), as maiores concentrações de ozônio ocorrem durante os meses de setembro a março, correspondentes às estações primavera e verão, meses onde o topo da atmosfera apresenta maior incidência de radiação solar. No entanto, os maiores valores de O_3 são observados durante a primavera, pois é onde há a maior ocorrência de horas de céu claro durante a tarde, o que favorece a formação de ozônio (Carvalho et al, 2015). Este padrão também é simulado pelo modelo químico global e é refletido nas novas CCQ. Assim, na figura 3.1 podem-se observar valores mais elevados de ozônio no segundo (Figura 3.1 c) e terceiro período de simulação (Figura 3.1 d) do que no primeiro (Figura 3.1 b), que corresponde a maio de 2006. As CCQ WRF/NAL (Figura 3.1 a) por serem estáticas não representam este comportamento.

Em relação às bordas, pode-se observar que as bordas Sul e Leste apresentam valores menores de concentração de ozônio do que as bordas Norte e Oeste, pelo fato destas bordas encontrarem-se no Oceano Atlântico onde os valores de concentração de O_3 são menores pela menor emissão de seus precursores. Samaali et al. (2009) mencionam que os valores de concentração de fundo de ozônio nos oceanos é de 20 – 40 ppbv, valores que são mais consistentes com as CCQ WRF/MZ4. No caso das bordas Norte e Oeste, no primeiro

quilômetro são iguais ou maiores do que as CCQ padrão (WRF/NAL), como estas bordas estão localizadas dentro do continente representam ozônio de origem antropogênica.

A respeito dos valores de concentração de ozônio, as CCQ WRF/NAL apresentam concentrações de 30 ppbv na superfície até os 47,5 ppbv nos primeiros cinco quilômetros. As CCQ WRF/MZ4 por serem dinâmicas têm valores diferentes para cada período e para cada borda. Assim, no primeiro período, nas bordas Sul e Leste são registrados valores de 20 até 40 ppbv, enquanto que nas bordas norte e oeste, as concentrações podem alcançar os 42,5 ppbv. No segundo e terceiro períodos de simulação, as bordas apresentam valores parecidos, sendo que no segundo período as bordas Sul e Leste registram valores de concentração de 20 até 52,5 ppbv e de 25 até 52,5 ppbv, no terceiro; por último, as bordas Norte e Oeste registram concentrações de 20 a 55 ppbv para o segundo período e de 20 a 50 ppbv no terceiro período, este último com um núcleo localizado entre os 500 e 2000 m com concentrações que variam entre 42,5 e 47,5 ppbv. Destaca-se que as bordas a oeste apresentam maiores valores de O_3 na superfície e que acima dos dois quilômetros a estrutura vertical é semelhante às CCQ WRF/NAL.

É importante ressaltar que no terceiro período são utilizadas as CCQ do MOZART-4 (MOZART4/GEOS5) com uma resolução espacial e vertical mais fina do que nos períodos anteriores (MOZART4/NCEP), os quais não apresentam uma distribuição mais detalhada. Isto acontece porque foi interpolado às dimensões do domínio de simulação.

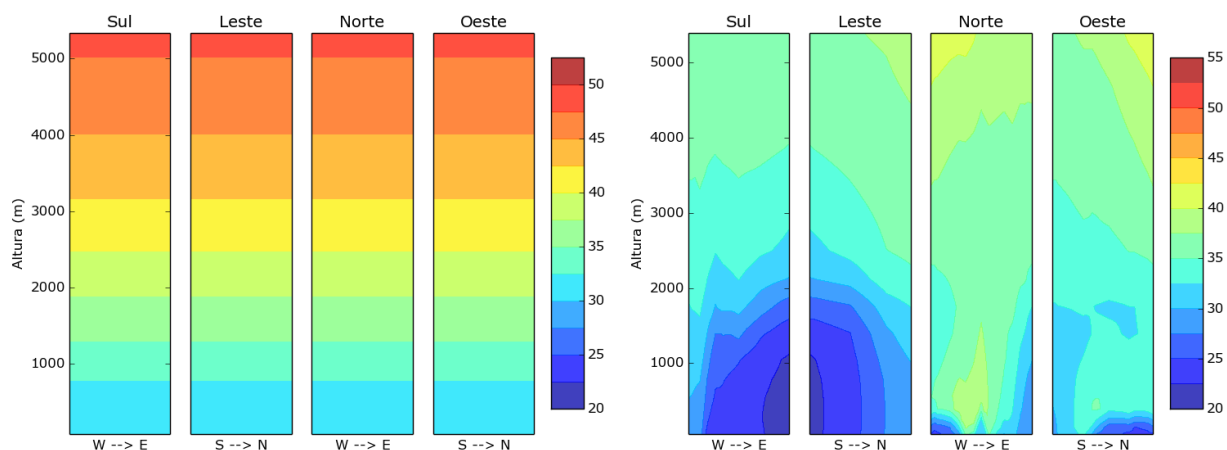
Com relação às concentrações de NO_x (Figura 3.2), as CCQ padrão (Figura 3.2 a) são muito menores do que as novas CCQ nos primeiros 3,5 km com valores menores que variam de 0,02 ppbv a 0,04 ppbv, mas acima desta altura apresenta valores mais elevados do que as novas CCQ. Seinfeld & Pandis (2006) indicam que em áreas marítimas remotas os valores de NO_x encontram-se entre os 0,02 e 0,04 ppbv, os quais são valores coerentes com ambas as CCQ nas bordas Sul e Leste para todos os períodos. Como no caso do ozônio, nas novas CCQ, as maiores concentrações de NO_x encontram-se nas bordas Norte e Oeste por se encontrarem dentro do continente e representarem concentrações de origem antropogênica.

A maior diferença de concentrações de NO_x para cada período acontece no primeiro quilômetro dos níveis inferiores sendo que as bordas Sul e Leste são similares com valores

que podem atingir os 0,03 ppbv. No primeiro período (Figura 3.2 b), nas bordas Norte e Oeste podem-se alcançar os 1,8 ppbv, para o segundo (Figura 3.2 c) e terceiro período (Figura 3.2 d) os valores são menores e atingem 1,2 ppbv.

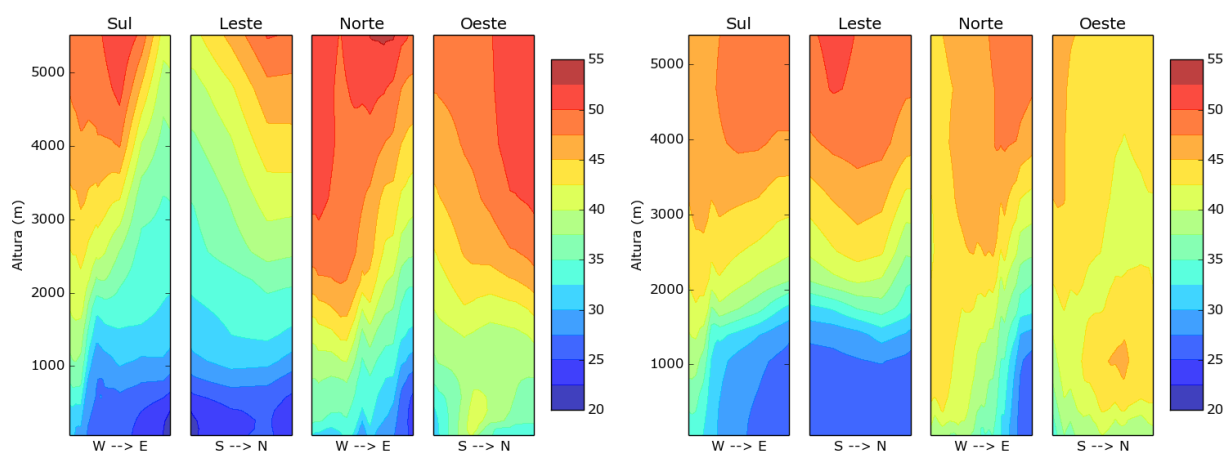
Para o caso do CO (Figura 3.3), Seinfeld & Pandis (2006) indicam que os valores de concentração de CO variam entre 40 e 200 ppbv, e mencionam que no Hemisfério Sul os valores de CO encontram-se uniformemente misturados verticalmente com valores de 60 ppbv; no entanto, existe uma diferença significativa no tratamento de CO nas CCQ padrão, nestas é considerada uma concentração constante de CO de 80 ppbv até 16 km e entre 16km e 21 km uma concentração de 70 ppbv (Figura 3.3 a). Como acontece nos casos anteriores, as bordas Norte e Oeste apresentam maiores valores devido a sua localização continental e podem representar concentrações produzidas antropogenicamente (níveis inferiores) e também pela queima de biomassa (níveis superiores).

As diferenças entre as concentrações nas CCQ WRF/MZ4 para cada período podem ser explicadas pela variabilidade das queimadas, sendo que são mais frequentes durante a temporada seca (Freitas et al., 2005). Desta forma, o primeiro período (Figura 3.3 b) apresenta valores nas bordas Sul e Leste de 50 – 70 ppbv, enquanto que nas bordas continentais atinge os 90 ppbv na superfície e diminui até os 70 ppbv. No segundo período (Figura 3.3 c), as bordas oceânicas apresentam valores de 80-90 ppbv, a borda Norte registra concentrações que variam de 120 a 80 ppbv e a borda Oeste valores de 120 – 100 ppbv. Por último, no terceiro período (Figura 3.3 d), pela distribuição vertical das concentrações de CO, é possível observar uma pluma de CO que vem do NE e pode atingir os 130 ppbv até os dois quilômetros na borda Norte, sendo este comportamento similar ao encontrado por Tang et al. 2007, onde para um domínio que abrange os EUA, a CCQ da borda Norte consegue representar as emissões de CO geradas pela queima de biomassa da floresta Canadense e do Alaska.



a) WRF/NAL

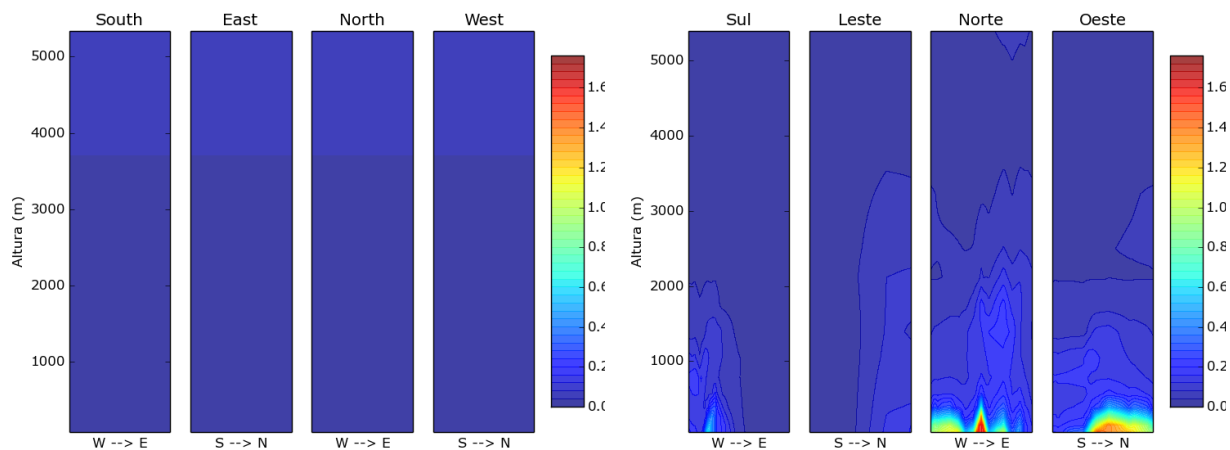
b) WRF/MZ4: Maio 2006



c) WRF/MZ4: Outubro – Novembro 2006

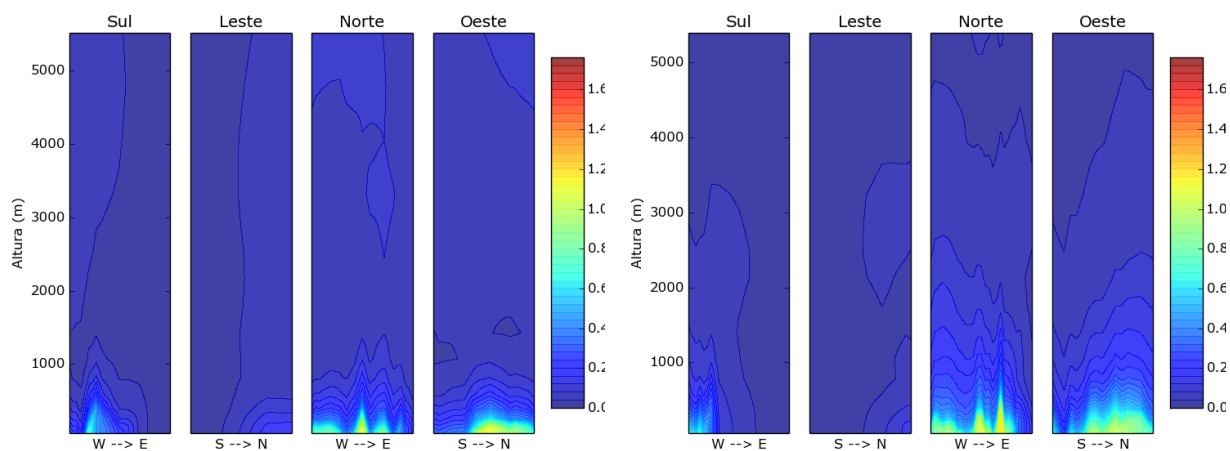
d) WRF/MZ4: Outubro – Novembro 2013

Figura 3.1 Condições de Contorno Químicas médias para o Ozônio para os períodos de simulação (valores em ppbv).



a) WRF/NAL

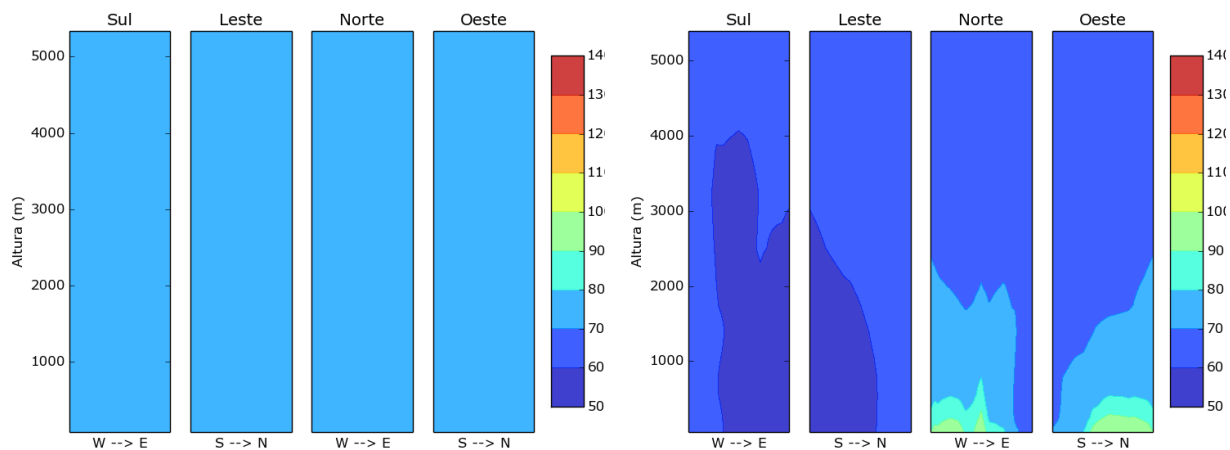
b) WRF/MZ4: Maio 2006



c) WRF/MZ4 : Outubro - Novembro
2006

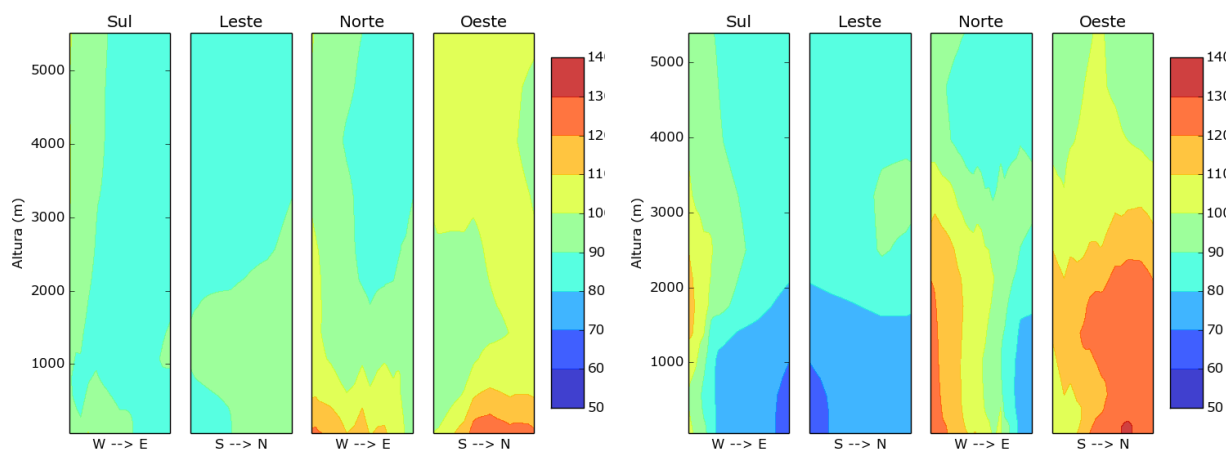
d) WRF/MZ4 : Outubro - Novembro
2013

Figura 3.2 Condições de Contorno Químicas médias para os Óxidos de Nitrogênio para o período de simulação (valores em ppbv).



a) WRF/NAL

b) WRF/MZ4: Maio 2006



c) WRF/MZ4 : Outubro - Novembro
2006

d) WRF/MZ4 : Outubro - Novembro
2013

Figura 3.3 Condições de Contorno Químicas médias para o Monóxido de Carbono para o período de simulação (valores em ppbv).

3.2. Comparação entre os perfis verticais de ozônio

Hu et al. (2012) avaliam a capacidade do WRF-Chem em simular as variações nas concentrações de ozônio dentro da camada limite planetária (CLP), com ênfase no seu transporte dentro da camada residual. Os autores mencionam que a parametrização da CLP influi na representação do perfil vertical de O_3 , sendo que o esquema Mellor-Yamada-Janjic gera uma superestimativa de concentração de ozônio abaixo de 1 – 1,5 km, pois apresenta mistura vertical fraca resultando em uma CLP mais baixa. Por isso, nas simulações deste trabalho foi utilizado o esquema da Yonsei University que geram CLP mais altas devido a considerar uma mistura vertical mais forte.

Nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 são apresentadas as comparações entre os perfis verticais de ozônio observados (preto) e os simulados usando WRF/NAL (azul) e WRF/MZ4 (vermelho), sendo também mostrado o perfil vertical produto das simulações com o MOZART-4 (verde). A comparação é feita para os primeiros 5 km, que na configuração do modelo são representados com 15 níveis verticais, incluindo a camada limite planetária que encontra-se aproximadamente entre os 500 m e 3000 m (Jacobson, 2002). Além disso, como os arquivos de saída tem uma resolução temporal horária, foram extraídos os perfis de simulação mais próximos aos horários de lançamento das sondagens de ozônio para fazer a comparação entre simulado e medido.

A Figura 3.4 mostra os perfis de ozônio para o período de 15 a 18 de maio de 2006, onde pode-se observar que, com exceção dos perfis E, F e H, o modelo WRF-Chem consegue representar a variação vertical das concentrações de ozônio, incluindo o aumento da concentração de ozônio que é registrado acima dos 2 km, o que sugere que a parametrização de camada limite usada (*Yonsei University*) é adequada. Segundo Andrade et al. (2012), estes picos de concentração acontecem pelo processo de reação entre os precursores que à medida que se afastam das fontes em presença de radiação solar, vão produzindo o ozônio, que é aprisionado durante a formação da camada estável no período noturno.

Observa-se que as simulações com WRF/MZ4 apresentam valores de concentração menores de ozônio do que os encontrados nas simulações usando WRF/NAL, sendo que a causa desse comportamento é a maior advecção desse poluente para o domínio,

principalmente das bordas Sul e Leste. No entanto, esses valores menores encontram-se mais próximos às concentrações observadas acima dos 3 km.

Abaixo de 3 km as concentrações de ozônio troposférico encontram-se fortemente relacionadas com as emissões locais, no entanto, acima deste limiar são as CCQ que têm maior influência nas simulações, sendo este comportamento demonstrado pela proximidade dos resultados obtidos das simulações com o WRF/MZ4 e o MOZART-4. Segundo Song et al. (2008), a influência das CCQ nos níveis superiores é explicado pela presença de ventos mais fortes e ao maior tempo de vida do ozônio nestes níveis o que facilita o seu transporte desde as CCQ até o interior do domínio.

Em relação aos perfis E e F, referentes às 11:00 e 14:00, o modelo mostra perfis de concentração bem misturados nos primeiros 5 km, com valores entre os 20 e 40 ppbv para as simulações WRF/MZ4 e 30-50 ppbv para as simulações WRF/NAL, enquanto que as observações mostram gradientes positivos de concentração nos primeiros 2.5 km (nos perfis E e G), e no perfil F a sondagem mostra uma camada mais bem misturada e a maior formação de O₃ durante a tarde até os 2 km onde começa a apresentar um gradiente negativo de concentração que não é reproduzida pelo modelo. Destaca-se que a partir dos 3 km o perfil simulado usando WRF/MZ4 encontra-se mais próximo às observações.

A Figura 3.5 mostra os perfis verticais de ozônio produtos das simulações para o período de 30 a 31 de outubro de 2006. Pode-se observar que o WRF-Chem consegue representar consistentemente a variação vertical das concentrações de ozônio durante este período.

Neste período as simulações com WRF-Chem usando diferentes CCQ são bastante similares, porém é possível apreciar que abaixo dos 2,5 km as simulações de concentração de O₃ do WRF/NAL são ligeiramente maiores do que as simulações WRF/MZ4, e acima dos 2,5 km acontece o contrário. O modelo WRF-Chem consegue representar os valores máximos de concentração de ozônio aproximadamente em 1,5 km de altura, enquanto que os perfis verticais mostram a ocorrência destas acima dos 2 km (perfis A, B, C e F).

Também é possível observar que o modelo WRF-Chem não consegue representar bem os perfis verticais de ozônio perto da superfície durante a noite (perfis B, C e G). As observações mostram uma camada estável bem misturada no primeiro quilômetro, enquanto que o modelo mostra gradientes positivos de concentração, no perfil C o modelo não consegue representar a mistura na camada residual. Hu et al. (2012) assinalam que os problemas de simulação durante à noite estão relacionados aos erros na representação da variação vertical do vento além das incertezas no esquema de deposição seca.

Desta forma, não se observam diferenças significativas entre as simulações WRF/NAL e WRF/MZ4, mas ainda é possível observar uma ligeira melhora na representação do perfil vertical na simulação WRF/MZ4, principalmente perto da superfície onde a superestimativa é menor (sondas A, B, C, F e G); novamente, nos níveis superiores acima dos 3 km as simulações encontram-se mais próximas às observações. Este desempenho pode ser explicado pela semelhança entre as CCQ WRF/MZ4 com as CCQ padrão usadas neste período (Figura 3.1).

A Figura 3.6 mostra os perfis verticais de ozônio para o período de 29 de outubro a 3 de novembro de 2013. Neste período, durante o lançamento das sondagens de ozônio ocorreram dias com presença de nebulosidade o que ocasionou que os perfis de ozônio não sofressem muita variação, mesmo assim, o modelo WRF-Chem representa consistentemente a variação vertical da concentração de ozônio.

Da mesma forma que para o período anterior, as simulações com diferentes CCQ não apresentaram resultados significativamente diferentes. Porém nas sondagens B, C, H, I e J é possível observar o aumento da concentração de ozônio ao redor dos 2 km o que também é representado pelo WRF-Chem, sendo que no perfis B e C existe uma melhor representação usando o WRF/MZ4.

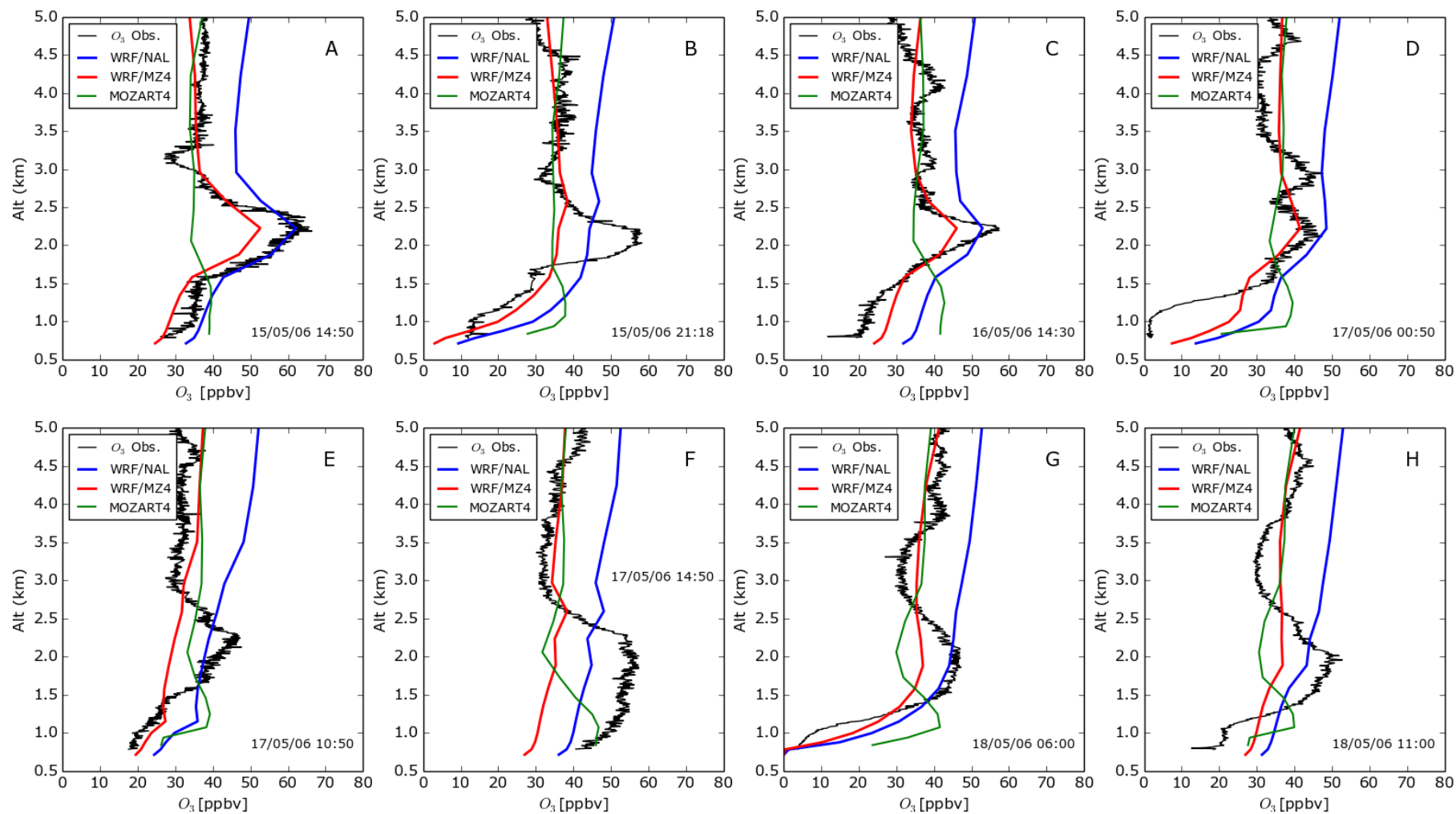


Figura 3.4 Perfis verticais de ozônio (em ppbv): comparação entre as simulações WRF/NALROM (azul), WRF/MOZART4 (vermelho), MOZART-4 (verde) e as observações (preto) para o período de 15 a 18 de maio de 2006.

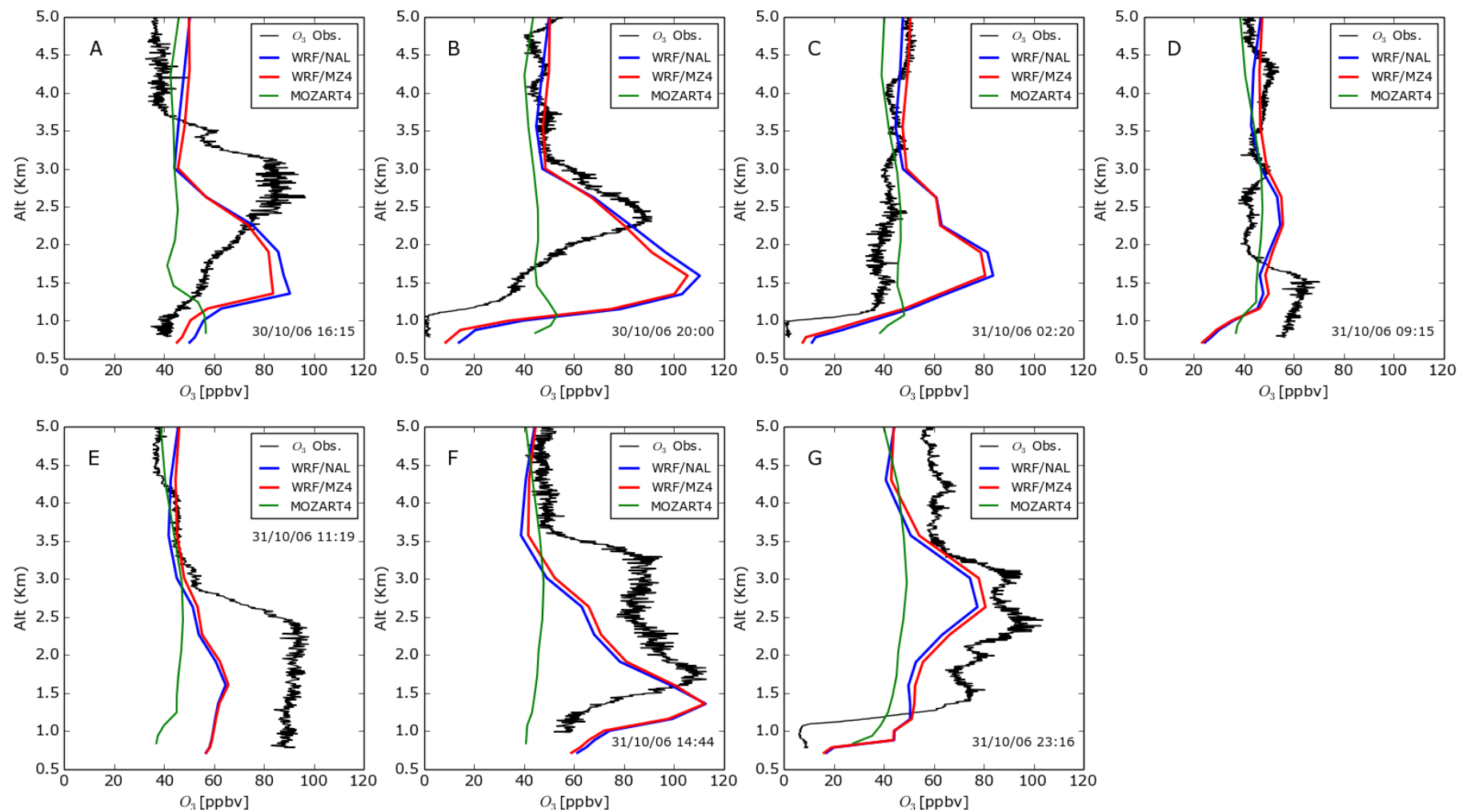


Figura 3.5 Perfis verticais de ozônio (em ppbv): comparação entre as simulações WRF/NALROM (azul), WRF/MOZART4 (vermelho), MOZART-4 (verde) e as observações (preto) para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006.

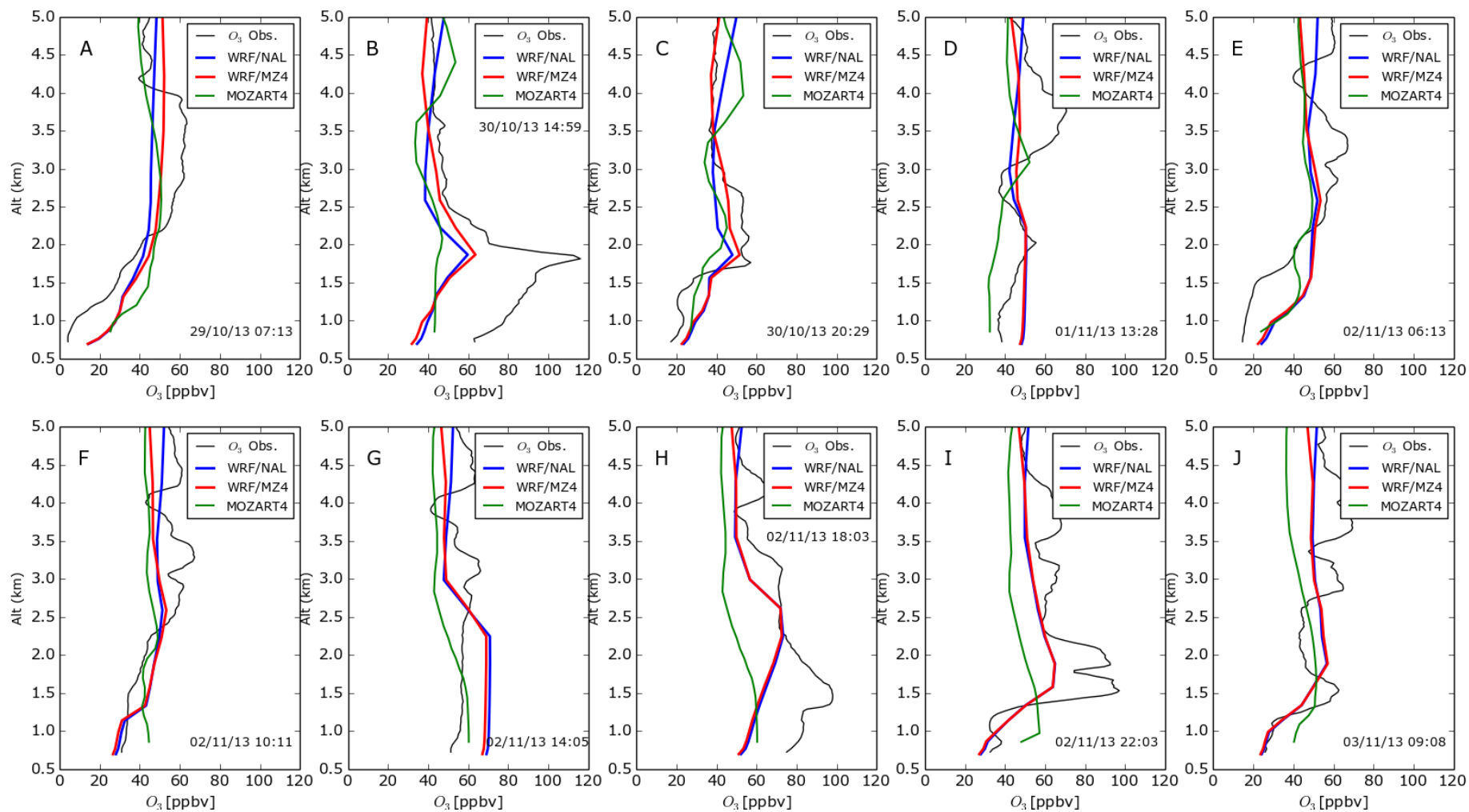


Figura 3.6 Perfis verticais de concentração de ozônio (em ppbv): comparação entre as simulações WRF/NALROM (azul), WRF/MOZART4 (vermelho), MOZART-4 (verde) e as observações (preto) de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.

3.3. Comparação entre as simulações com o WRF/NAL e WRF/MZ4

A Figura 3.7 mostra a diferença média entre as concentrações de ozônio superficial obtidas das simulações com WRF/NAL e com WRF/MZ4. Pode-se observar que quase todo o domínio apresenta valores positivos que variam desde os 10 ppbv de ozônio nas bordas Sul e Leste e diminui em direção a NW. Este comportamento é descrito em vários trabalhos que indicam que o maior impacto das CCQ acontece nas bordas (Curci, 2012 e Liu et al., 2001) e começa a diminuir na direção do vento predominante dentro do domínio. Neste caso, as maiores diferenças acontecem no lado SE, causadas pelo ingresso de menores concentrações de O_3 pelas bordas Sul e Leste devido à advecção, que durante este período é produzida pelo vento predominante de SE. No entanto, na borda norte, encontram-se valores negativos que indicam que as simulações WRF/MZ4 calcularam maiores valores de concentração de ozônio, sendo que este comportamento também é causado pelas maiores concentrações de O_3 na CCQ nessa borda. Sobre a RMSP a diferença entre estas duas simulações varia entre 5 e 8 ppbv.

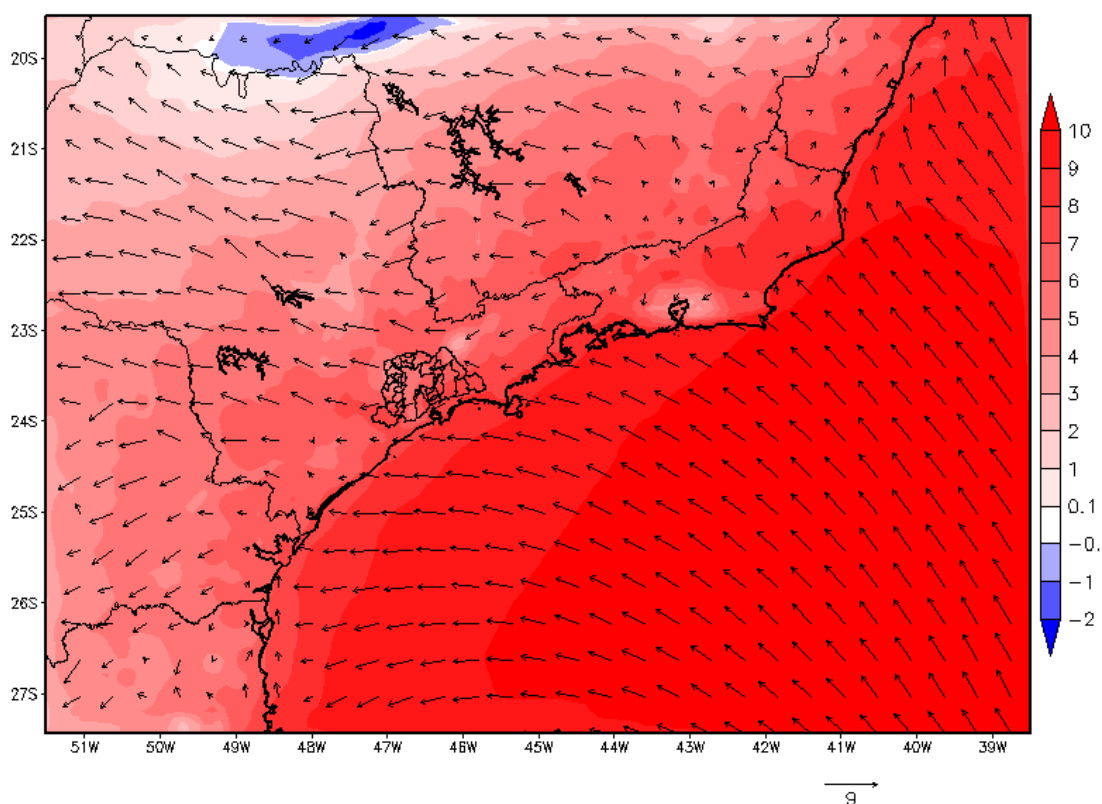


Figura 3.7 Distribuição espacial da diferença média da concentração de ozônio em superfície entre a simulação WRF/NAL e WRF/MZ4 (ppbv) para o período de 15 a 18 de maio de 2006.

No segundo período, por causa dos fluxos de vento com direção predominante de NE, a diferença média entre as simulações apresenta uma distribuição espacial dividida em duas zonas bem marcadas (Figura 3.8). No oceano e perto do litoral encontram-se valores positivos que variam de 8 ppbv na borda Leste até 3 ppbv no litoral. Na parte continental do domínio encontram-se valores negativos, onde os maiores concentrações de O_3 na borda Norte foram advectados para dentro do domínio gerando simulações de concentração maiores do que usando as CCQ padrão. Dentro da RMSP encontram-se um diferenças que variam entre 3 e 1 ppbv, sendo esta comportamento mostrado nas séries temporais.

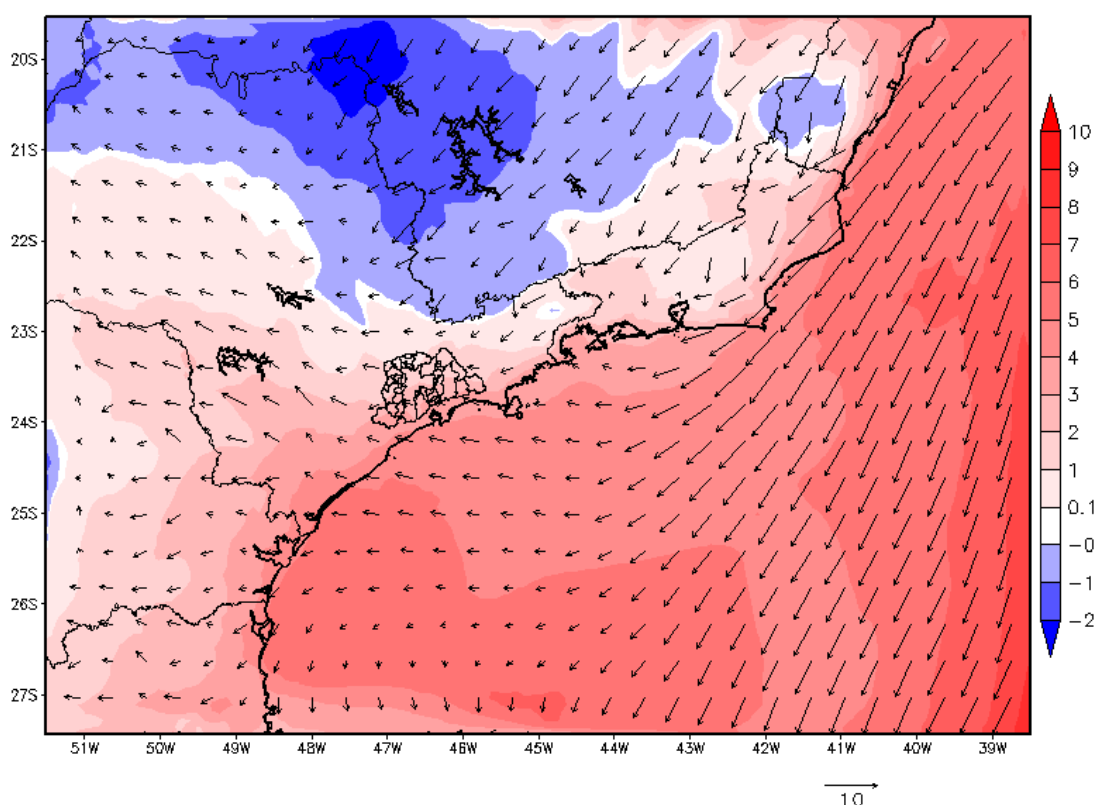


Figura 3.8 Distribuição espacial da diferença média da concentração de ozônio (em ppbv) em superfície entre a simulação WRF/NAL e WRF/MZ4 para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006.

A Figura 3.9 mostra a diferença média entre as concentrações de ozônio superficial obtidas das simulações com os modelos WRF/NAL e WRF/MZ4 para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013. Como no caso anterior existem duas zonas com resultados opostos: o oceano e o litoral apresentam valores positivos que varia de 7 ppbv na borda Leste até 1 ppbv no litoral, enquanto que no continente há valores negativos que podem atingir 2 ppbv na zona NW.

Dentro da RMSP, o lado norte apresentam diferenças que podem atingir 1 ppbv , enquanto a outra metade tem valores positivos que variam entre 1 e 2 ppbv.

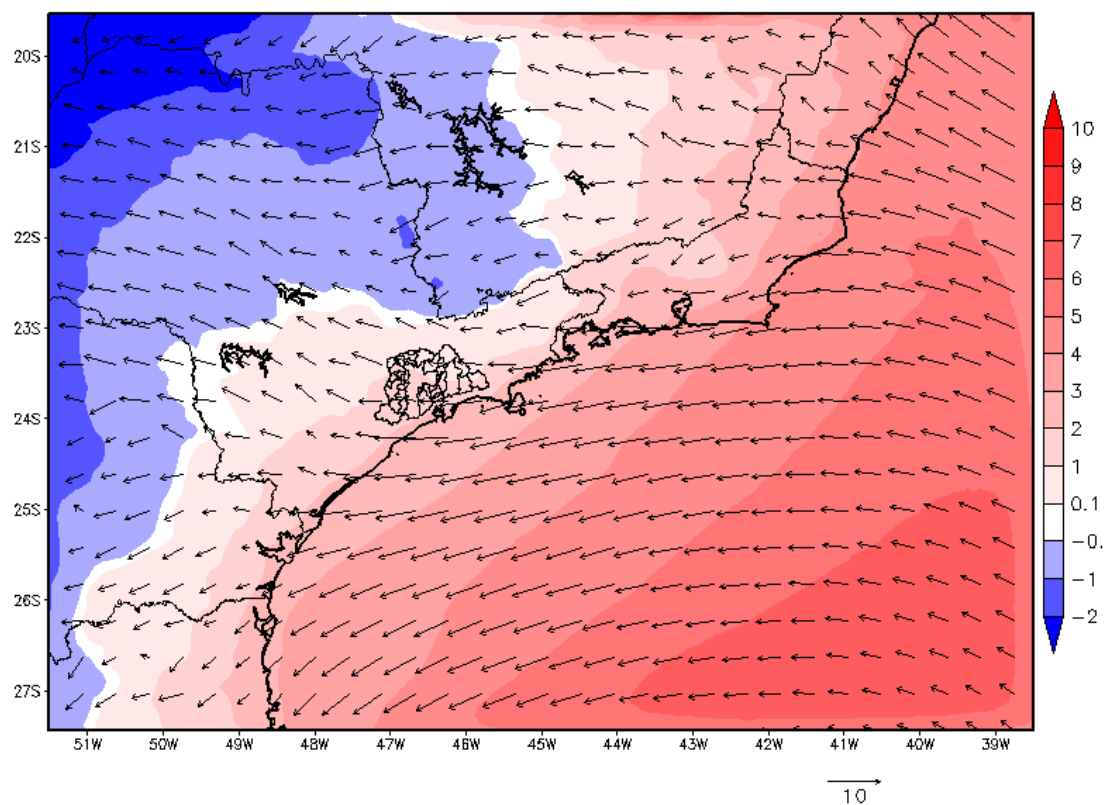


Figura 3.9 Distribuição espacial da diferença média da concentração de ozônio (em ppbv) em superfície entre a simulação WRF/NAL e WRF/MZ4 para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.

3.4. Comparação entre os resultados das simulações com os dados das estações de superfície

3.4.1. Análise para o período de 15 a 18 de maio de 2006

Na Figura 3.10 são apresentadas as séries temporais das concentrações de ozônio obtidas das simulações WRF/NAL, WRF/MZ4 e os dados medidos na Rede Telemétrica da CETESB dentro da RMSP para o primeiro período de estudo, maio de 2006.

O WRF-Chem consegue representar coerentemente a variação temporal do ozônio troposférico em superfície. Assim como no caso dos perfis verticais, as concentrações obtidas das simulações com as novas CCQ são menores que utilizando as CCQ padrão. Na Tabela 3.1 são apresentados os indicadores estatísticos de desempenho que quantificam estatisticamente a qualidade do ajuste. Na maioria das estações encontram-se desvios médios positivos, isto é um comportamento já descrito do WRF-Chem de superestimar as concentrações de O_3 em São Paulo (Vela, 2013). Mas chama a atenção que o desvio médio é menor usando as novas CCQ, sendo que isso ocorre porque nos horários noturnos a superestimativa é menor usando as novas CCQ, reduzindo globalmente o desvio médio. Mas este comportamento pode ser um problema do ponto de vista operacional já que os valores máximos de concentração são subestimados. Também é importante observar que o coeficiente de correlação de Pearson não é afetado significativamente na maioria de estações, ou é levemente menor (Paulina, Sorocaba) ou igual (Moóca, Santo Amaro, São Caetano do Sul), mas em poucos casos até maior (Diadema e Nossa Senhora de Ó), dessa forma os valores do índice de concordância são maiores usando as novas CCQ.

As Figuras 3.11 e 3.12 mostram as séries temporais das concentrações de NO_x e CO, respectivamente. Pode-se observar que as simulações subestimam as observações e não existem diferenças significativas relacionadas às CCQ. Isto ocorre porque os contaminantes primários dependem principalmente das emissões e a diferença das magnitudes entre o que é emitido em cada ponto de grade e o que ingressa pelas CCQ, apresenta valores elevados. As emissões locais são muito maiores do que o que pode ser advectado pelas bordas.

Tabela 3.1 Testes estatísticos entre as simulações de concentração de Ozônio com o WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração nas Estações de qualidade do ar da CETESB para o período de 15 a 18 de maio de 2006

<i>Estação</i>	<i>Teste</i>	<i>N</i>	<i>MB</i>	<i>MGE</i>	<i>NMB</i>	<i>RMSE</i>	<i>R</i>	<i>IOA</i>
Cubatao Centro	WRF/NALROM	93	19,25	19,25	2,53	20,54	0,72	-0,22
	WRF/MOZART4	93	12,08	12,23	1,59	14,15	0,71	0,18
Diadema	WRF/NALROM	93	5,64	7,60	0,31	9,19	0,76	0,47
	WRF/MOZART4	93	-0,81	4,84	-0,04	6,49	0,77	0,66
Maua	WRF/NALROM	93	12,64	13,27	0,95	15,00	0,72	0,21
	WRF/MOZART4	93	5,98	7,65	0,45	9,86	0,73	0,55
Mooca	WRF/NALROM	93	6,96	8,14	0,45	10,23	0,79	0,58
	WRF/MOZART4	93	0,83	5,40	0,05	7,35	0,79	0,72
Nossa.Senhora.do.O	WRF/NALROM	93	8,58	10,06	0,83	11,79	0,77	0,44
	WRF/MOZART4	93	3,00	5,95	0,29	7,63	0,81	0,67
Parque.D.Pedro.II	WRF/NALROM	93	-1,05	5,28	-0,05	6,75	0,84	0,68
	WRF/MOZART4	93	-6,57	7,82	-0,33	8,86	0,83	0,52
Paulinia	WRF/NALROM	93	8,99	9,96	0,40	11,44	0,89	0,60
	WRF/MOZART4	93	2,96	6,20	0,13	7,89	0,88	0,75
Santo.Amaro	WRF/NALROM	93	1,71	5,51	0,09	7,50	0,81	0,70
	WRF/MOZART4	93	-4,06	6,51	-0,22	7,90	0,81	0,64
Santo.Andre_Capuava	WRF/NALROM	54	11,53	12,88	0,78	14,44	0,75	0,33
	WRF/MOZART4	54	5,45	8,57	0,37	9,92	0,77	0,55
Sao.Caetano.do.Sul	WRF/NALROM	93	6,51	8,49	0,37	10,74	0,73	0,55
	WRF/MOZART4	93	0,06	6,20	0,00	8,23	0,73	0,67
Sao.Josedos.Campos	WRF/NALROM	93	8,94	10,66	0,62	13,32	0,72	0,48
	WRF/MOZART4	93	3,40	7,41	0,24	9,64	0,74	0,64
Sorocaba	WRF/NALROM	93	2,83	7,58	0,13	9,13	0,77	0,63
	WRF/MOZART4	93	-3,69	6,52	-0,16	9,55	0,76	0,68

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

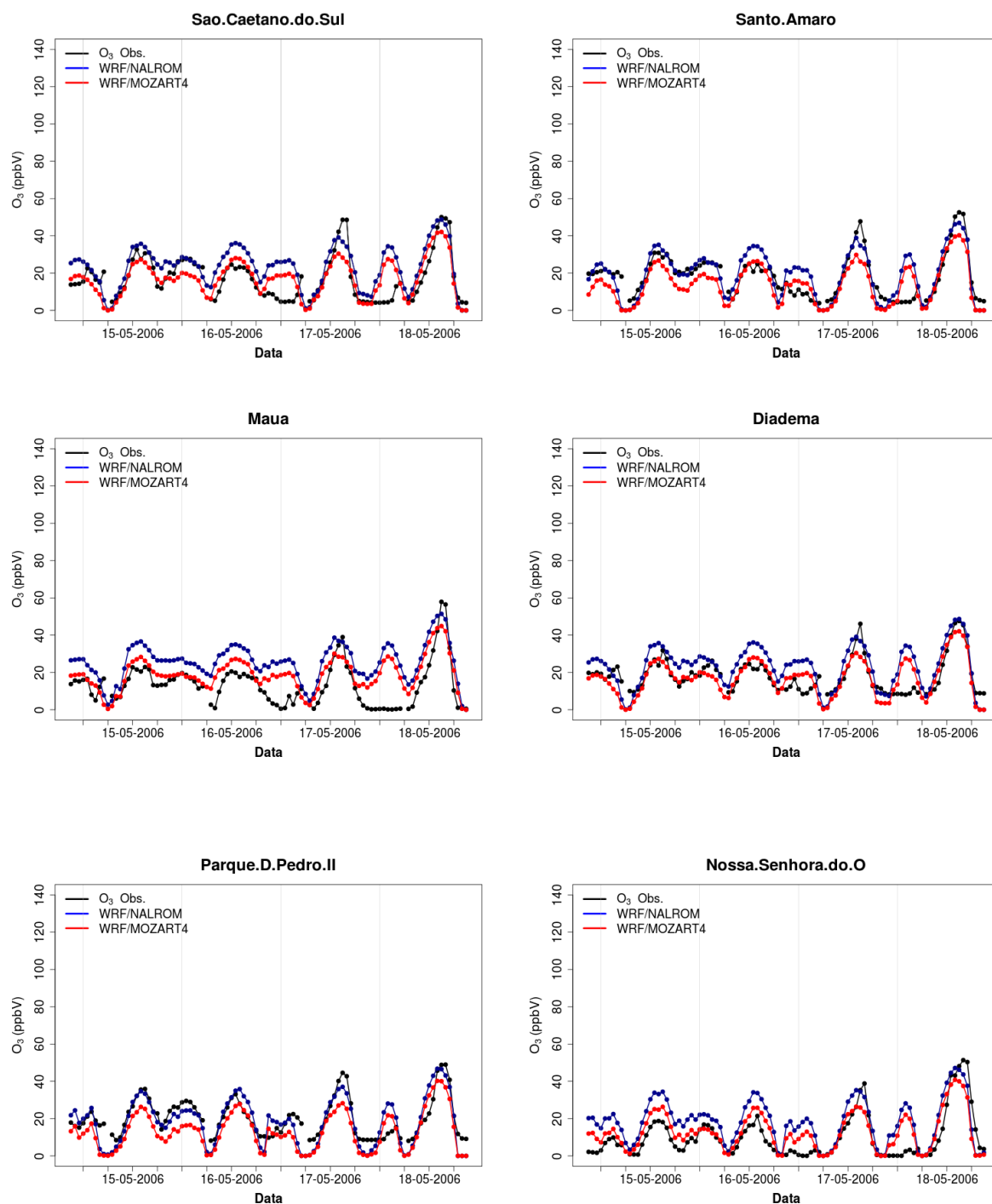


Figura 3.10 Séries temporais da concentração de Ozônio (em ppbv) obtidas das simulações WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 15 a 18 de maio de 2006.

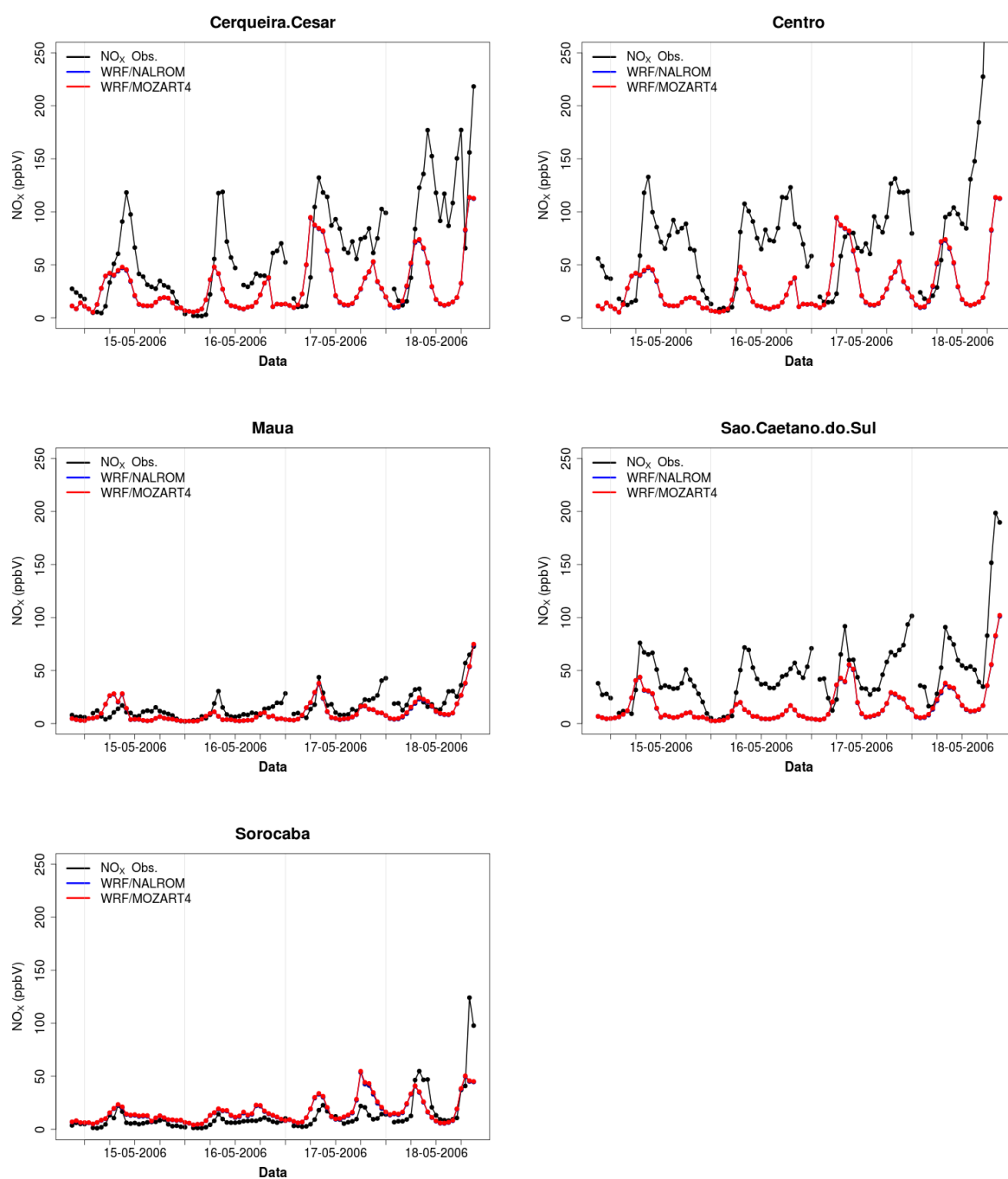


Figura 3.11 Séries temporais da concentração de Óxidos de Nitrogênio (em ppbv) obtidas das simulações WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 15 a 18 de maio de 2006.

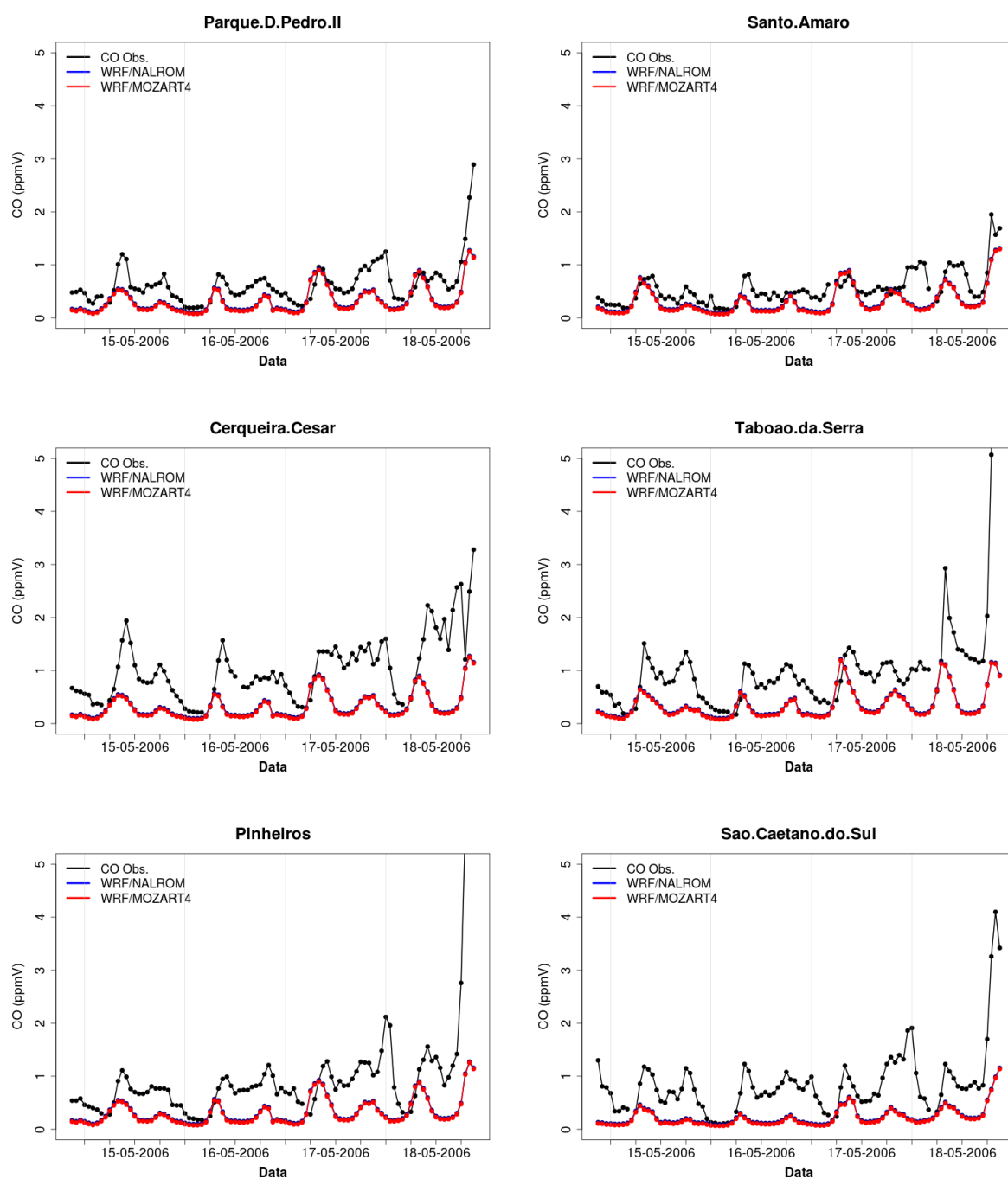


Figura 3.12 Séries temporais da concentração de Monóxido de Carbono (em ppbv) obtidas das simulações com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 15 a 18 de maio de 2006

3.4.2. Análise para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006

As séries temporais das comparações entre as concentrações obtidas das simulações com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as observações de ozônio, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono são mostradas nas Figuras 3.13, 3.14 e 3.15, respectivamente.

Neste período observa-se o aumento das concentrações de ozônio em relação ao período anterior. O WRF/NAL consegue representar bem a variação temporal do ozônio em superfície e ainda é possível observar uma diferença entre as duas simulações, esta diferença é maior no dia 30 de outubro onde o WRF/MZ4 apresenta valores menores e no 1º de novembro onde apresenta concentrações levemente maiores do que as simulações WRF/NAL.

Segundo a Tabela 3.2, onde são mostradas as estatísticas de desempenho, para ambas as simulações a concentração de ozônio é ainda superestimada. As simulações WRF/MZ4 apresentam menores desvios médios, RMSE levemente maior e R ligeiramente menor do que com WRF/NAL, sugerindo que não existe uma melhora significativa na representação do ozônio na superfície usando as novas CCQ.

Com relação ao NO_x e CO, as simulações são subestimadas e também não existe uma diferença significativa com a mudança de CCQ.

Tabela 3.2 Testes estatísticos entre as simulações de concentração de Ozônio obtidas com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB.

Estação	Teste	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Cubatao_Centro	WRF/NALROM	69	12,94	14,48	1,01	17,07	0,48	0,26
	WRF/MOZART4	69	9,39	12,64	0,73	16,00	0,38	0,35
Diadema	WRF/NALROM	68	12,59	16,22	0,74	19,09	0,77	0,50
	WRF/MOZART4	68	10,26	14,98	0,61	18,93	0,70	0,54
Ibirapuera	WRF/NALROM	70	6,94	12,19	0,37	15,32	0,85	0,69
	WRF/MOZART4	70	4,99	12,37	0,27	15,93	0,81	0,68
Maua	WRF/NALROM	70	9,29	13,84	0,42	17,41	0,76	0,58
	WRF/MOZART4	70	6,80	14,73	0,31	18,00	0,66	0,56
Nossa.Senhora.do.O	WRF/NALROM	70	8,39	11,41	0,45	14,09	0,88	0,69
	WRF/MOZART4	70	6,80	11,23	0,37	14,15	0,86	0,70
Parque.D.Pedro.II	WRF/NALROM	70	8,03	11,26	0,45	14,01	0,82	0,62
	WRF/MOZART4	70	6,09	11,40	0,34	14,60	0,77	0,61
Pinheiros	WRF/NALROM	64	10,21	12,49	0,71	15,30	0,83	0,60
	WRF/MOZART4	64	7,97	12,02	0,55	15,17	0,79	0,61
Santana	WRF/NALROM	70	11,17	15,09	0,60	17,68	0,84	0,60
	WRF/MOZART4	70	9,51	15,18	0,51	18,08	0,79	0,60
Santo.Amaro	WRF/NALROM	70	2,32	10,65	0,10	14,30	0,82	0,71
	WRF/MOZART4	70	0,03	11,90	0,00	15,56	0,76	0,67
Santo.Andre_Capuava	WRF/NALROM	69	4,78	10,35	0,18	13,74	0,74	0,64
	WRF/MOZART4	69	2,30	11,65	0,09	14,84	0,65	0,59
Sao.Josedos.Campos	WRF/NALROM	70	12,86	13,28	0,64	15,48	0,88	0,54
	WRF/MOZART4	70	11,74	12,68	0,58	15,58	0,84	0,57

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbV), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

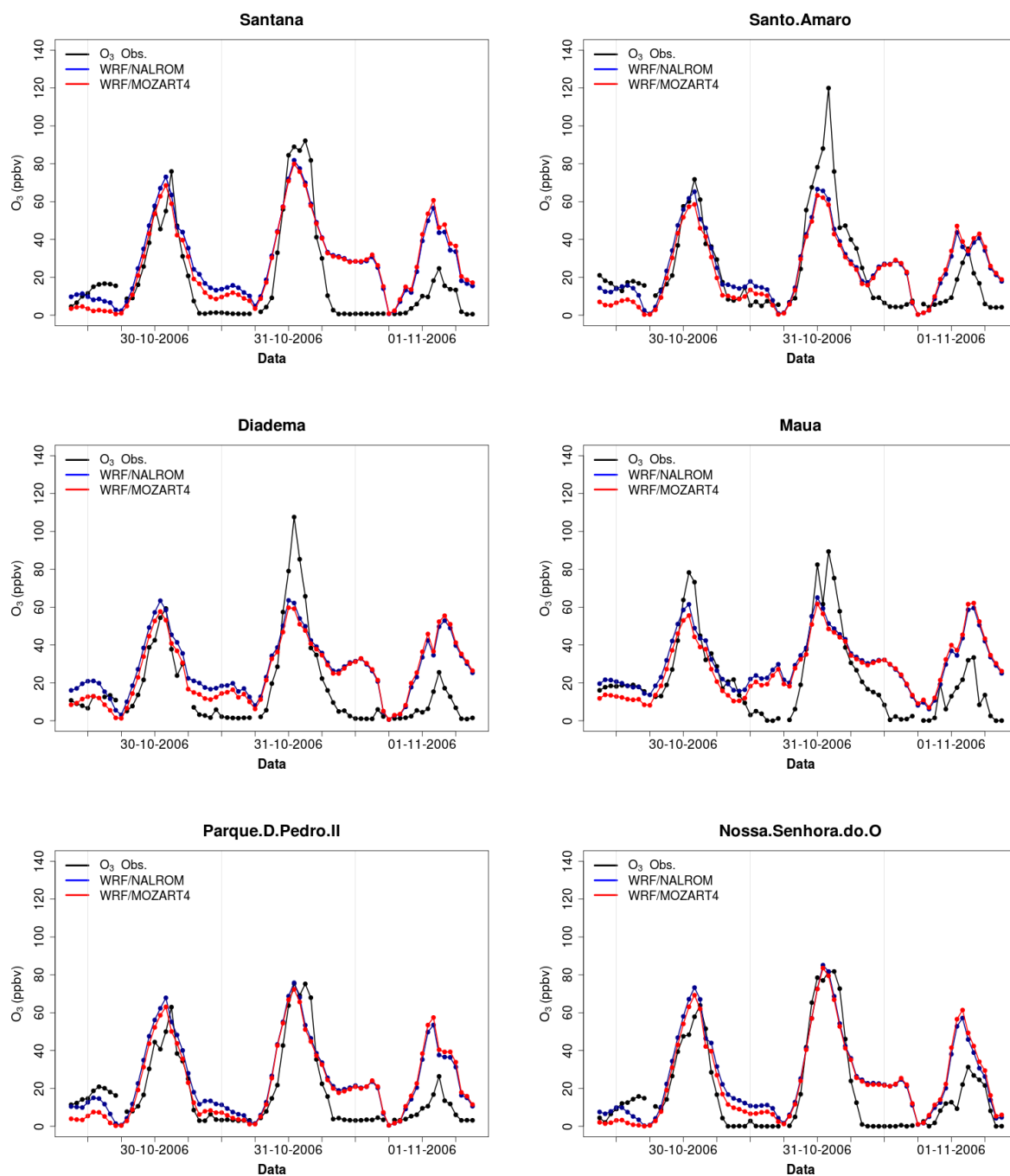


Figura 3.13 Séries temporais da concentração de Ozônio (em ppbv) obtidas das simulações com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006.

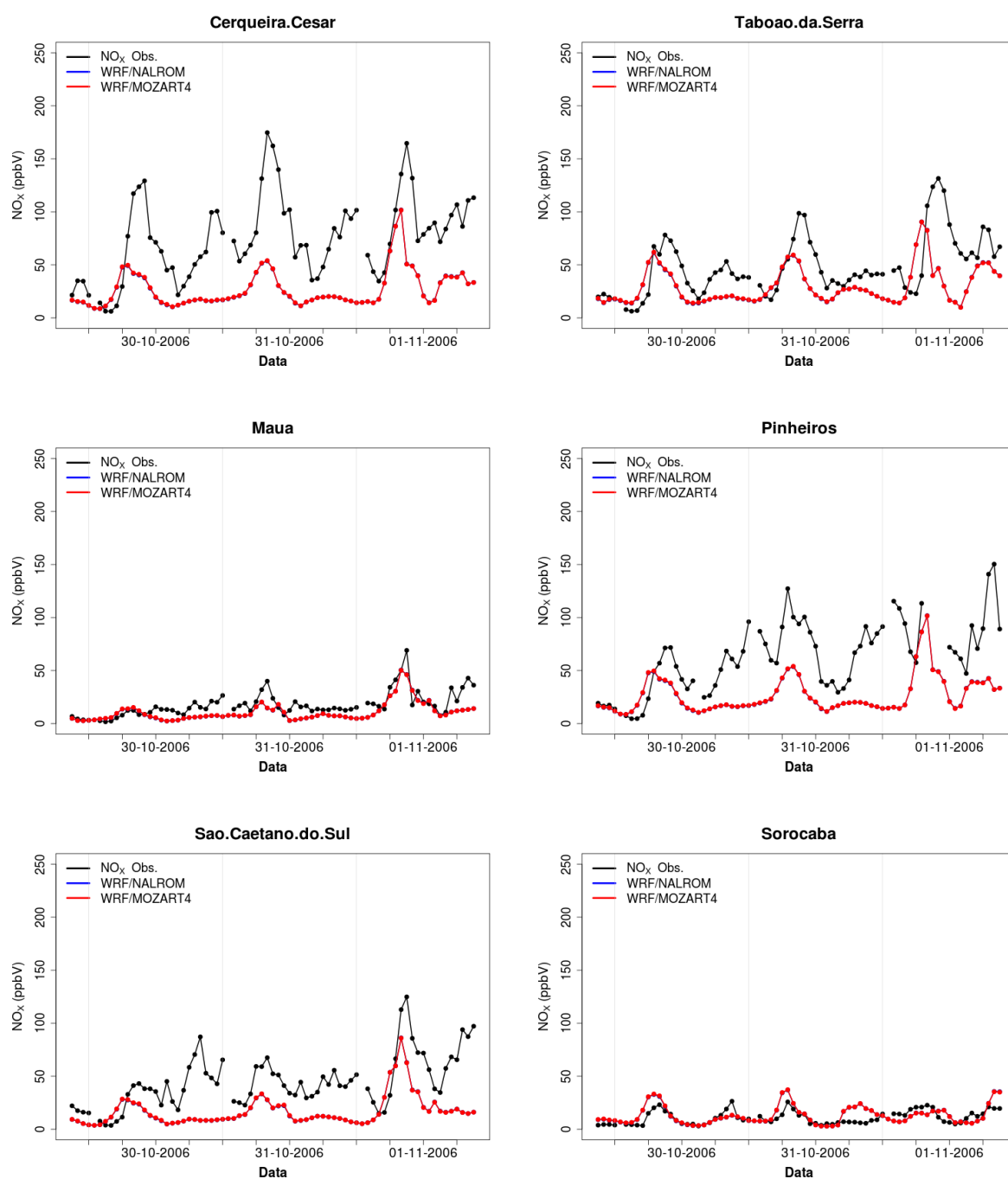


Figura 3.14 Séries temporais da concentração de NO_x (em ppbV) obtidas das simulações com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006

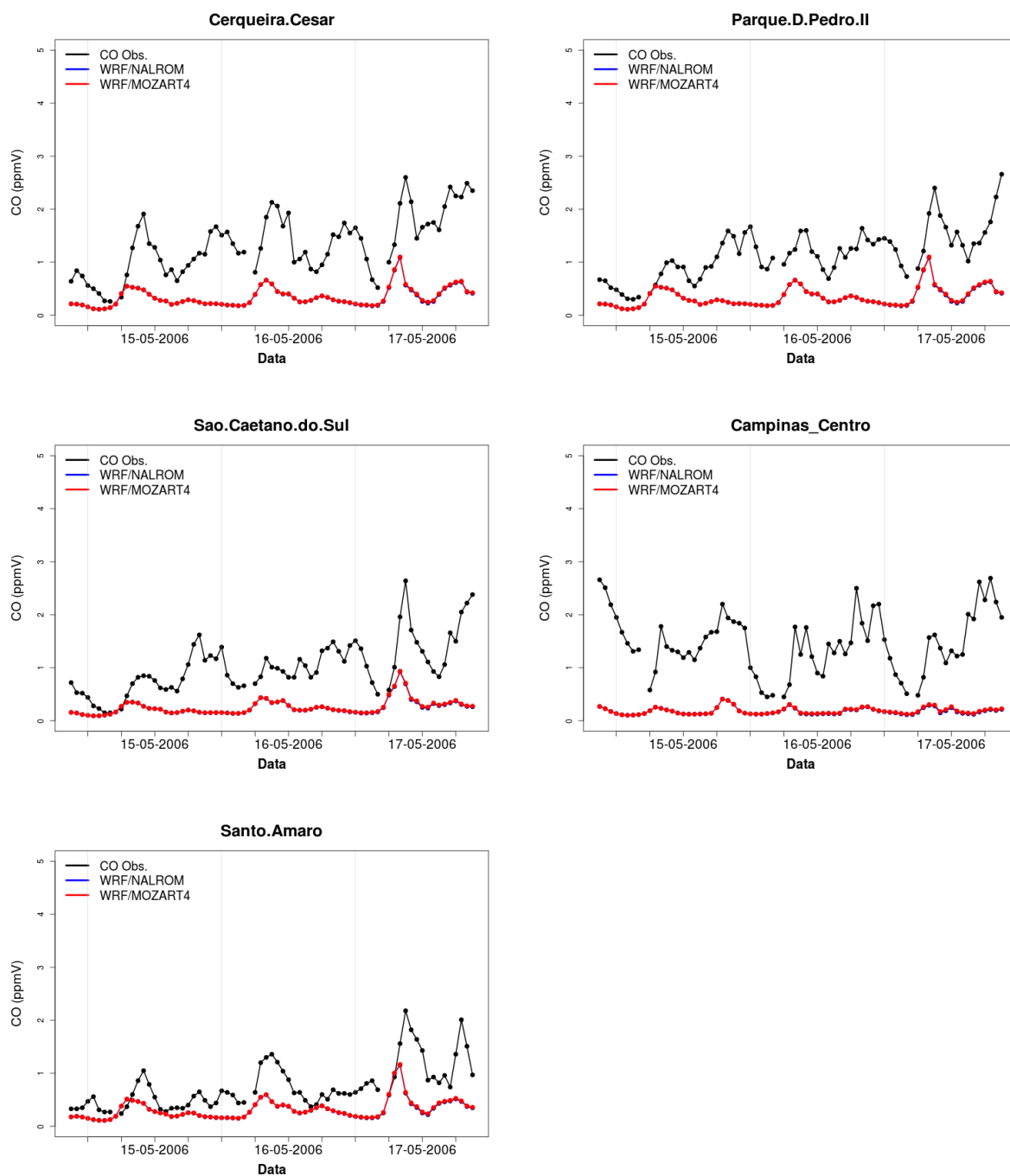


Figura 3.15 Séries temporais da concentração de Monóxido de Carbono (em ppmv) obtidas das simulações com WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 30 de outubro a 1º de novembro de 2006.

3.4.3. Análise para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013

As séries temporais dos valores de concentração de ozônio, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono medidos e os simulados com o WRF/NAL e WRF/MZ4 são mostradas nas Figuras 3.16, 3.17 e 3.18, respectivamente.

O modelo WRF/NAL consegue representar a variabilidade temporal das concentrações de ozônio na superfície, porém persiste uma superestimativa quando comparadas com as medidas experimentais. É possível observar que as concentrações obtidas das simulações com o WRF/MZ4 são levemente menores que as simulações com WRF/NAL, fato que é corroborado nos desvios médios mostrados na Tabela 3.3; além disso, o RMSE é menor usando as simulações WRF/MZ4 e o coeficiente de correlação de Pearson não é afetado significativamente, obtendo-se pouca melhora no IOA.

Na maioria das estações as concentrações de NO_x obtidas da simulação foram subestimadas, excetuando a estação USP-INPE. As simulações do CO também são subestimadas, e como aconteceu nos casos anteriores, não apresentam impacto significativo com a mudança de CCQ.

Tabela 3.3 Testes estatísticos entre as simulações de Ozônio obtidas do WRF/NAL e do WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.

Estação	Teste	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Americana	WRF/NALROM	138	6,10	10,19	0,24	12,39	0,80	0,66
	WRF/MOZART4	138	5,98	10,16	0,23	12,49	0,80	0,66
Capão.Redondo	WRF/NALROM	139	5,98	8,27	0,26	9,92	0,85	0,62
	WRF/MOZART4	139	4,64	7,44	0,20	9,20	0,85	0,66
Carapicuíba Carapicuíba	WRF/NALROM	139	5,15	8,69	0,23	11,35	0,75	0,60
	WRF/MOZART4	139	3,96	8,19	0,18	10,91	0,75	0,63
Cubatao_Centro	WRF/NALROM	139	17,75	18,89	1,46	19,98	0,84	0,06
	WRF/MOZART4	139	15,89	17,15	1,30	18,35	0,83	0,15
Diadema	WRF/NALROM	133	11,72	13,08	0,58	14,79	0,88	0,50
	WRF/MOZART4	133	10,48	12,13	0,51	13,84	0,88	0,53
Ibirapuera	WRF/NALROM	113	5,41	8,44	0,21	9,82	0,88	0,69
	WRF/MOZART4	113	4,19	7,90	0,16	9,33	0,87	0,71
Interlagos	WRF/NALROM	139	7,09	9,41	0,30	11,00	0,86	0,59
	WRF/MOZART4	139	5,80	8,63	0,25	10,26	0,86	0,63
Itaquera	WRF/NALROM	139	8,64	9,93	0,35	11,44	0,87	0,51
	WRF/MOZART4	139	7,61	9,18	0,31	10,71	0,87	0,55
Jacareí	WRF/NALROM	64	9,91	10,07	0,35	11,32	0,91	0,51
	WRF/MOZART4	64	9,07	9,32	0,32	10,76	0,90	0,55
Jundáí	WRF/NALROM	139	7,38	10,87	0,28	13,78	0,74	0,59
	WRF/MOZART4	139	6,82	10,57	0,26	13,65	0,73	0,60
Maua	WRF/NALROM	137	10,16	11,61	0,46	13,51	0,84	0,43
	WRF/MOZART4	137	8,94	10,62	0,40	12,61	0,83	0,48
Mooca	WRF/NALROM	139	14,59	15,48	0,83	16,77	0,86	0,35
	WRF/MOZART4	139	13,49	14,56	0,76	15,85	0,86	0,39
Nossa.Senhora.do.O	WRF/NALROM	139	12,23	13,17	0,64	14,99	0,84	0,45
	WRF/MOZART4	139	11,20	12,34	0,59	14,20	0,84	0,48
Parelheiros	WRF/NALROM	133	8,84	11,53	0,41	12,69	0,79	0,46
	WRF/MOZART4	133	7,26	10,49	0,34	11,75	0,78	0,51
Parque.D.Pedro.II	WRF/NALROM	132	10,21	12,49	0,50	14,30	0,85	0,55
	WRF/MOZART4	132	9,08	11,72	0,44	13,53	0,85	0,58
Paulínia	WRF/NALROM	139	1,56	6,61	0,04	9,78	0,83	0,76
	WRF/MOZART4	139	1,68	6,48	0,05	9,88	0,83	0,77
Pinheiros	WRF/NALROM	145	12,79	13,03	0,74	14,61	0,87	0,35
	WRF/MOZART4	145	11,62	12,06	0,67	13,67	0,86	0,40
Piracicaba	WRF/NALROM	139	1,36	7,30	0,04	9,34	0,90	0,80
	WRF/MOZART4	139	1,33	7,53	0,04	9,49	0,89	0,80
Ribeirão.Preto	WRF/NALROM	139	6,76	10,33	0,24	12,01	0,87	0,61
	WRF/MOZART4	139	7,85	10,12	0,28	11,83	0,90	0,62
Santana	WRF/NALROM	136	13,48	14,41	0,72	15,87	0,86	0,42
	WRF/MOZART4	136	12,52	13,59	0,67	15,10	0,86	0,45
Santo.Amaro	WRF/NALROM	139	10,35	11,86	0,51	13,28	0,86	0,50
	WRF/MOZART4	139	9,06	10,95	0,45	12,36	0,86	0,54
Sao.Caetano.do.Sul	WRF/NALROM	139	11,26	12,52	0,55	14,00	0,86	0,44
	WRF/MOZART4	139	10,00	11,58	0,49	13,06	0,86	0,49
Sao.Josedos.Campos	WRF/NALROM	139	14,45	14,62	0,80	15,88	0,83	0,11
	WRF/MOZART4	139	13,84	14,01	0,76	15,40	0,83	0,15
Sorocaba	WRF/NALROM	139	5,33	6,87	0,18	9,23	0,84	0,63
	WRF/MOZART4	139	4,62	6,55	0,15	8,69	0,84	0,64
Tatuí	WRF/NALROM	139	6,16	7,45	0,22	10,39	0,84	0,60
	WRF/MOZART4	139	5,75	7,13	0,21	10,05	0,85	0,62
USP-IPEN	WRF/NALROM	145	5,60	8,56	0,24	10,55	0,83	0,64
	WRF/MOZART4	145	4,38	8,06	0,19	10,00	0,83	0,66

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

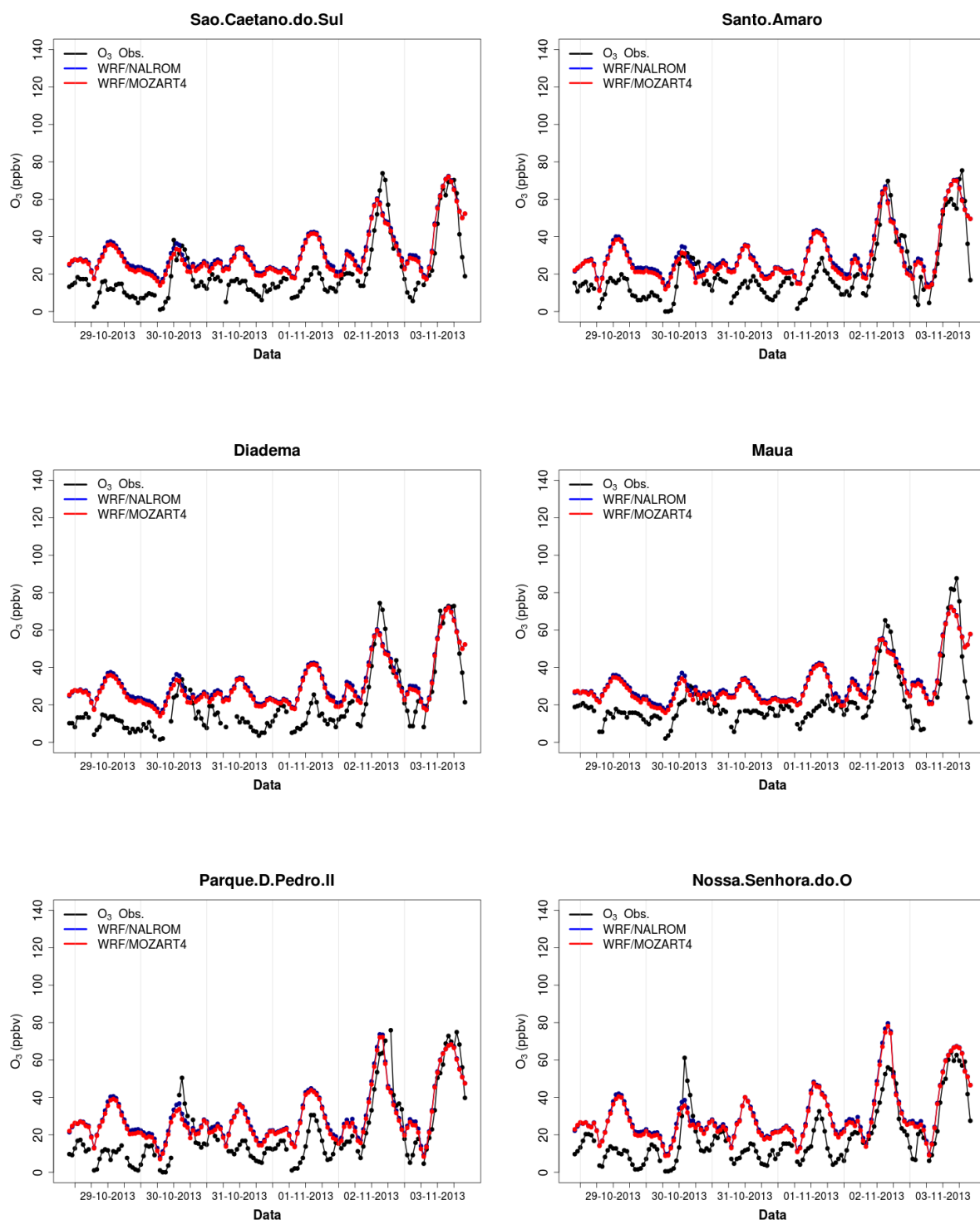


Figura 3.16 Séries temporais das concentrações de Ozônio (em ppbv) obtidas pelas simulações com o WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013 (ppbv).

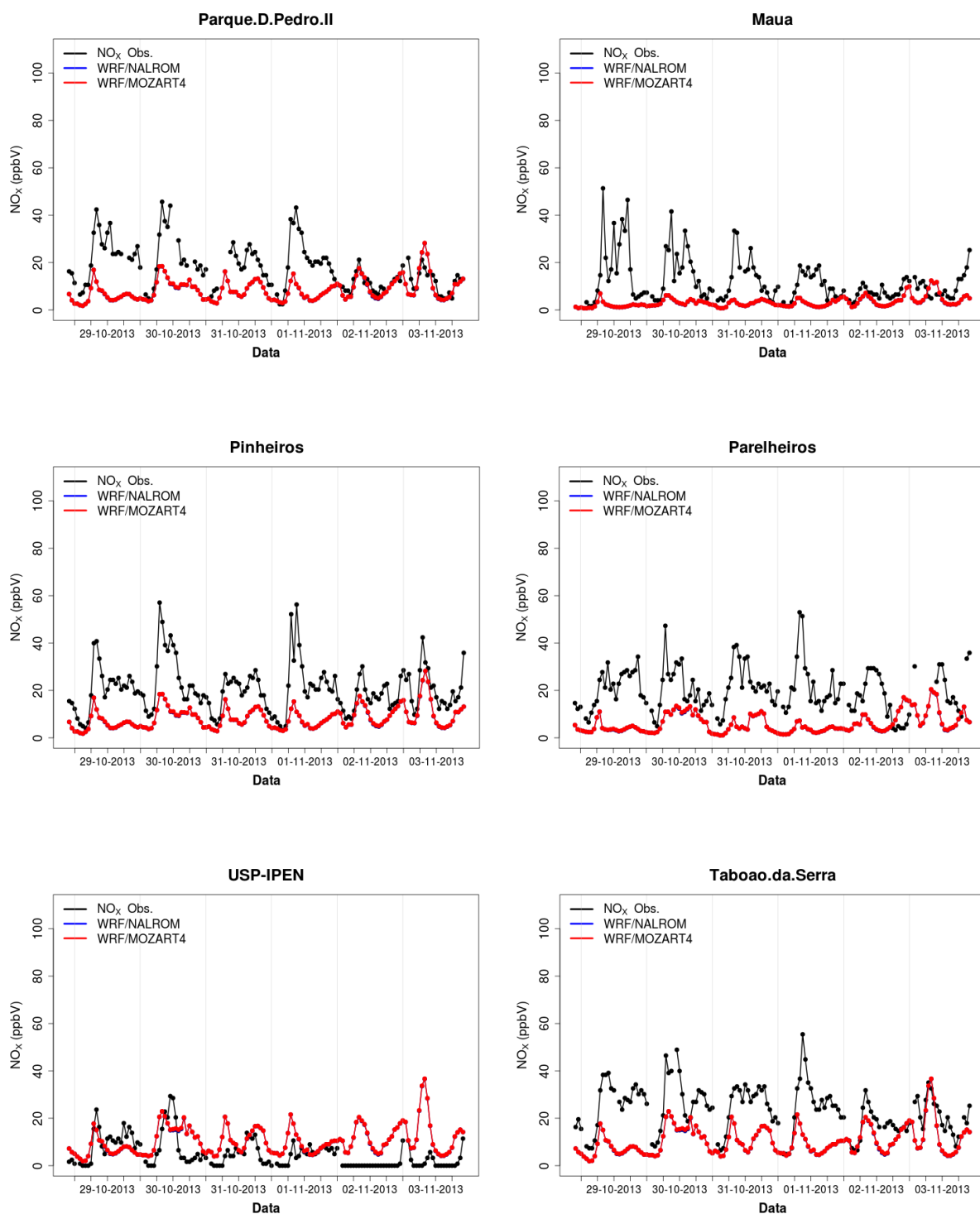


Figura 3.17 Séries temporais das concentrações de Óxidos de Nitrogênio (em ppbv) obtidas pelas simulações com o WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.

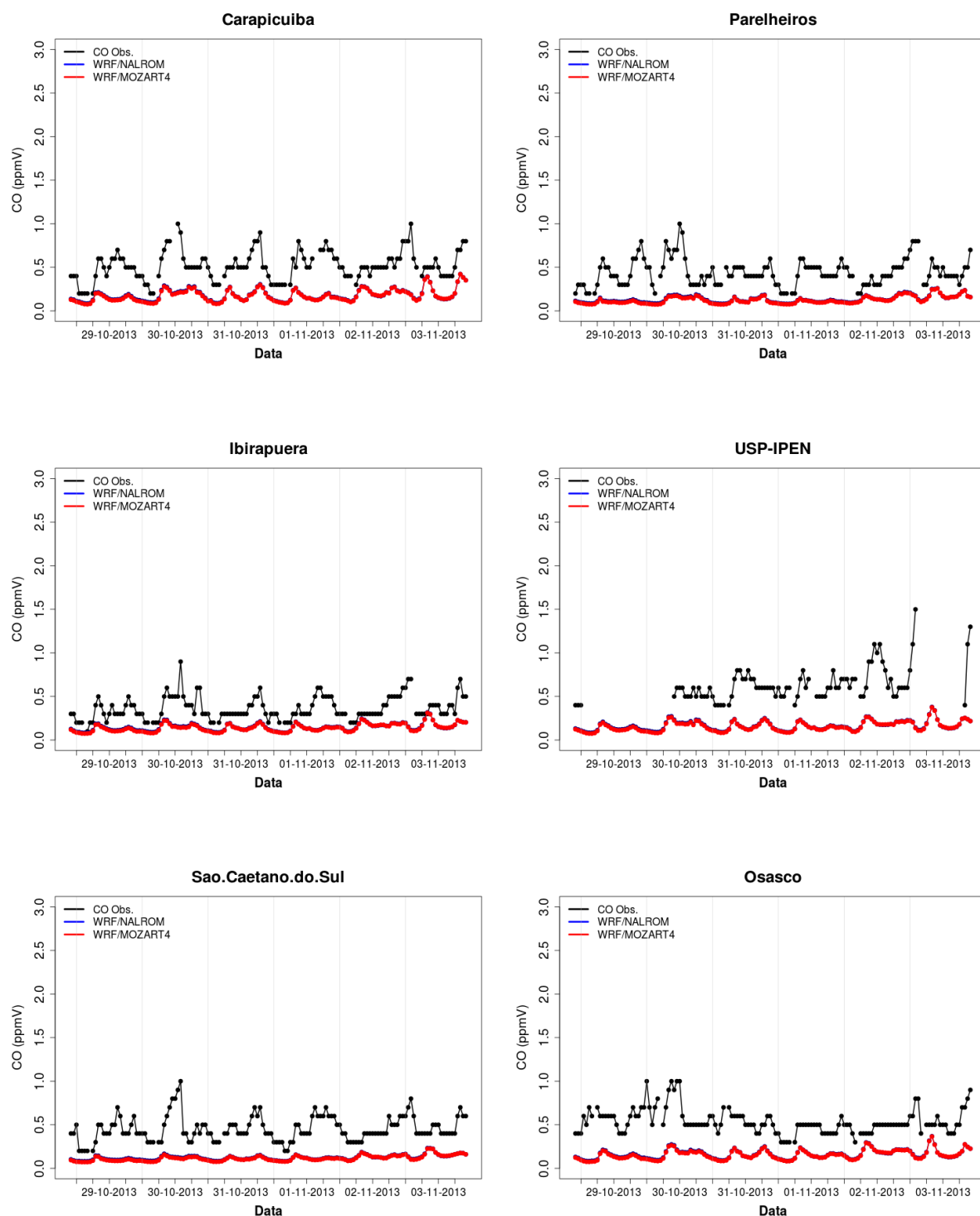


Figura 3.18 Séries temporais das concentrações de Monóxido de Carbono (em ppmv) obtidas pelas simulações com o WRF/NAL e WRF/MZ4 e as medidas de concentração das Estações da Rede de Monitoramento da CETESB para o período de 29 de outubro a 4 de novembro de 2013.

4. CONCLUSÕES

Muitos estudos têm sido realizados na Região Metropolitana de São Paulo com o objetivo de descrever a formação de poluentes secundários e seu transporte com a utilização de Modelos de Transporte Químico, em especial o WRF-Chem. Mas estes estudos não haviam, ainda, considerado a questão do impacto do uso de diferentes condições de contorno químicas (CCQ). Neste trabalho foram feitos dois experimentos de simulações com o modelo WRF-Chem usando diferentes CCQ para dias que abrangiam as campanhas de sondagens de ozônio sobre a RMSP. O primeiro conjunto de simulações considerou as CCQ estáticas padrão, que são perfis verticais de simulações do modelo NALROM, enquanto que o segundo conjunto de simulações considerou CCQ dinâmicas baseadas nas saídas do modelo de transporte químico global MOZART-4. Para atualizar as CCQ foi usado o programa *mozbc* que preenche os campos de entrada de compostos químicos do arquivo *wrfbdy*, após mapear as espécies químicas do MOZART-4 e adaptá-las ao mecanismo químico selecionado e fazer a interpolação espacial para cada borda do domínio. Destacam-se os seguintes resultados obtidos neste trabalho:

O *mozbc* é uma ferramenta de utilização simples na transformação das CCQ estáticas padrão a CCQ dinâmicas com informação do MOZART-4. Além disso, dispõe de vários *namelist* para diferentes mecanismos químicos do WRF-Chem que podem ser editados facilmente caso seja necessário e também fornece a opção para atualizar as CI.

O MOZART-4 e consequentemente as CCQ dinâmicas, conseguem capturar a variação mensal do ozônio, mostrando uma maior concentração nos meses de outubro e novembro do que no mês de maio. Estas CCQ são mais consistentes com os valores de fundo do O₃, CO e NO_x representadas pelas bordas Sul e Leste. Também se encontrou que, devido ao fluxo de vento predominante de sudeste no período de estudo, as bordas que mais impactam na simulação de ozônio na RMSP são as bordas Sul e Leste.

Para as simulações com diferentes CCQ, o modelo WRF-Chem conseguiu representar bem as concentrações de ozônio dentro da RMSP com a utilização do mecanismo químico CBMZ tanto na superfície como na sua distribuição vertical, embora o modelo superestime as concentrações. Mas esta superestimativa é reduzida usando as novas CCQ. Por outro lado, o

WRF-Chem subestima as concentrações de CO e NO_x, sendo que as diferenças estão associadas principalmente às incertezas no arquivo de emissões (i.e. inventário de emissões e sua distribuição espacial e temporal).

As CCQ influenciam a composição e distribuição do conteúdo de O₃ dentro da Camada Limite Planetária. O principal impacto na mudança das CCQ encontra-se na modificação da concentração de fundo do ozônio, à qual a produção in-situ é adicionada. Também os resultados sugerem que o impacto das CCQ depende da estação, sendo que em maio, a mudança de CCQ gerou uma diferença de -8 ppbv na simulação, e no período de outubro-novembro de 2013 a diferença atingiu -2 ppbv com relação às CCQ padrão. Desta forma, da comparação entre as simulações em diferentes períodos, tanto na superfície como em altura, pode-se concluir que os efeitos das CCQ na simulação de concentrações de O₃, são maiores durante o outono (maio) do que na primavera (setembro-novembro), onde a produção fotoquímica é um fator mais importante.

A análise estatística mostrou que nem sempre usar as CCQ dinâmicas melhoram as simulações de ozônio em superfície. No período de maio de 2006 as simulações apresentam menores desvios médios, valores de R acima do 0,7, sendo que o RMSE médio usando as novas CCQ (RMSE = 8,9 ppbv) é menor que usando as CCQ padrão (RMSE = 11,7 ppbv). No entanto, no período de outubro-novembro de 2006, as simulações com CCQ padrão apresentam R maiores que 0,7 e RMSE médio de 15,3, enquanto que as simulações com as CCQ WRF/MZ4 apresentam R maiores que 0,6 e RMSE médio de 15,6. No último período na maioria das estações registraram-se R maiores que 0,8 e as simulações com CCQ WRF/NAL apresentaram RMSE de 13,3 ppbv enquanto que as simulações com CCQ WRF/MZ4 tiveram um RMSE médio de 12,5 ppbv.

Por último, comprovou-se que as CCQ exercem um papel muito importante para as simulações das concentrações de ozônio nos níveis superiores, enquanto que as emissões locais são as que dominam o comportamento das concentrações nos primeiros 3 km. Portanto, é importante atualizar as CCQ com modelos globais para simulações de longa duração que consideram um *feedback* entre a composição química e as condições meteorológicas devido à melhor representação da coluna de ozônio que impacta no balanço radiativo.

5. SUGESTÕES E PERSPECTIVAS

Com a realização desta pesquisa surgiram muitas questões importantes a serem avaliadas. Sugere-se continuar este estudo considerando outras fontes para as Condições de Contorno Químicas, isto é, utilizar informação de outros modelos químicos globais como o CAM-Chem (que atualmente é considerado a nova versão do MOZART-4), GEOS-Chem, RAQMS ou também, como no caso das simulações meteorológicas, utilizar reanálises químicas, como a base de dados MACC¹¹, que considera informação dos satélites para aprimorar as simulações do modelo global químico MOZART-4. Porém, para usar estas informações é necessário o desenvolvimento de ferramentas para assimilá-las no arquivo das condições de contorno do WRF/Chem. Igualmente, pode-se construir um perfil de ozônio com a informação das sondagens de O₃ na RMSP.

Um desafio que está proposto é o de instalar o modelo global e utilizá-lo para gerar as CCQ, sendo assim possível, avaliar o impacto das CCQ variando a resolução temporal e espacial destas, podendo-se gerar, por exemplo, CCQ com um grau de resolução espacial e com uma resolução temporal diária ou horária.

Como foi visto, o impacto das CCQ depende também da espécie simulada. NO_x e CO na superfície não sofreram uma variação significativa com a mudança de CCQ, mas as simulações de O₃ apresentaram variações maiores em maio, deste modo, sugere-se avaliar o impacto das CCQ em outros poluentes, principalmente no MP₁₀, MP_{2,5} e outros aerossóis, uma vez que a literatura revisada mostra que estes podem sofrer uma grande influência de acordo com o tipo de CCQ.

Para o estudo do aerossol atmosférico e o impacto das condições de contorno podem ser considerados os períodos em que houve a medida dos perfis de aerossóis com o LIDAR. Ou também derivar informação vertical a partir da informação dos satélites ou outros modelos.

¹¹ No site: http://macc-raq-op.meteo.fr/?category=eva_access

Os resultados mostraram que as CCQ impactam com maior intensidade durante maio do que outubro-novembro, assim recomenda-se avaliar outros meses para estabelecer seu impacto durante diferentes estações do ano.

Dado que as CCQ tem maior impacto nos níveis superiores, sugere-se atualizar as CCQ com o modelo MOZART-4 para simulações com grandes períodos de tempo onde se considere o *feedback* químico. Por último, ainda é necessária maior pesquisa das CCQ para que estas sejam inseridas na previsão operacional de qualidade do ar.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Akritidis, D., Zanis, P., Katragkou, E., Schultz, M. G., Tegoulas, I., Poupkou, a., Markakis, K., Pytharoulis, I., & Karacostas, T. (2013). Evaluating the impact of chemical boundary conditions on near surface ozone in regional climate-air quality simulations over Europe. *Atmospheric Research*, 134, 116–130.
- Andrade, M. D. F., Ynoue, R. Y., Freitas, E. D., Todesco, E., Vara Vela, A., Ibarra, S., Martins, L. D., Martins, J. A., & Carvalho, V. S. B. (2015). Air quality forecasting system for Southeastern Brazil. *Frontiers in Environmental Science*, 3(February), 1–14.
- Andrade, M. de F., Fornaro, A., Freitas, E. D. de, Mazzoli, C. R., Martins, L. D., Boian, C., Lopes Oliveira, M. G., Peres, J., Carbone, S., Alvalá, P., & Leme, N. P. (2012). Ozone sounding in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil: Wet and dry season campaigns of 2006. *Atmospheric Environment*, 61, 627–640.
- Archer-Nicholls, S., Lowe, D., Utembe, S., Allan, J., Zaveri, R. a., Fast, J. D., Hodnebrog, Ø., Denier van der Gon, H., & McFiggans, G. (2014). Gaseous chemistry and aerosol mechanism developments for version 3.5.1 of the online regional model, WRF-Chem. *Geoscientific Model Development Discussions*, 7(1), 871–929.
- Baklanov, A. (2011) Introduction – Integrated Systems: On-line and Off-line Coupling of Meteorological and Air Quality Models, Advantages and Disadvantages, *Integrated Systems of Meso-Meteorological and Chemical Transport Models*, Baklanov, Alexander; Mahura, Alexander; Sokhi, R. (Eds.)
- Beljaars, A.C.M. (1994): The parameterization of surface fluxes in large-scale models under free convection. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 121, 255–270.
- Borge, R., López, J., Lumberras, J., Narros, A., & Rodríguez, E. (2010). Influence of boundary conditions on CMAQ simulations over the Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, 44(23), 2681–2695.
- Brasseur, G. P., Hauglustaine, D. a., Walters, S., Rasch, P. J., Mfiller, J., Granter, C., & Tie, X. X. (1998). MOZART , a global chemical transport model for ozone 1 . Model description. *Journal of Geophysical Research*, 103(D21), 28,265–28,289.
- Carslaw, D. C., & Ropkins, K. (2012). Openair - An r package for air quality data analysis. *Environmental Modelling and Software*, 27-28, 52–61.
- Carvalho, V. S. B., Freitas, E. D., Martins, L. D., Martins, J. A., Mazzoli, C. R., & Andrade, M. D. F. (2015). Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. *Environmental Science & Policy*, 47, 68–79.
- CETESB. (2007). Relatório de Qualidade do Ar No Estado de São Paulo - 2006. Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 167p. (ISSN 0103-4103).

- CETESB. (2012). Qualidade do Ar No Estado de São Paulo - 2011. Série Relatórios/ CETESB, São Paulo, 120p. (ISSN 0103-4103).
- CETESB. (2014). Qualidade do Ar No Estado de São Paulo - 2013. Série Relatórios/ CETESB, São Paulo, 110p. (ISSN 0103-4103).
- Chang, J. C., & Hanna, S. R. (2004). Air quality model performance evaluation. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 87(1-3), 167–196.
- Chang, Julius S.; Jin, Shengxin; Yonghong, Lin; Beauharnois, Mark; Lu, Cheng-Hsuan; Huang, H.-C. (1997). The SARMAP Air Quality Model: Final Report.
- Chou, M.-D., & Suarez, M. J. (1994). An Efficient Thermal Infrared Radiation Parameterization For Use In General Circulation Models. *NASA Tech. Memo*, 84 pp.
- Curci, G. (2012). On the Impact of Time-Resolved Boundary Conditions on the Simulation of Surface Ozone and PM10, In: Air Pollution - Monitoring, Modelling, Health and Control, Dr. Mukesh Khare (Ed.)
- Ek, M. B., Mitchell, K. E., Lin, Y., Rogers, E., Grunmann, P., Koren, V., Gayno, G., & Tarpley, J. D. (2003). Implementation of Noah land surface model advances in the National Centers for Environmental Prediction operational mesoscale Eta model. *Journal of Geophysical Research*, 108(D22), 1–16.
- Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Pfister, G. G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, a., Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J., Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughcum, S. L., & Kloster, S. (2009). Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4). *Geoscientific Model Development Discussions*, 2(2), 1157–1213.
- Fast, J. D., Aiken, a. C., Allan, J., Alexander, L., Campos, T., Canagaratna, M. R., Chapman, E., DeCarlo, P. F., de Foy, B., Gaffney, J., de Gouw, J., Doran, J. C., Emmons, L., Hodzic, a., Herndon, S. C., Huey, G., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Kleinman, L., Kuster, W., Marley, N., Russell, L., Ochoa, C., Onasch, T. B., Pekour, M., Song, C., Ulbrich, I. M., Warneke, C., Welsh-Bon, D., Wiedinmyer, C., Worsnop, D. R., Yu, X.-Y., & Zaveri, R. (2009). Evaluating simulated primary anthropogenic and biomass burning organic aerosols during MILAGRO: implications for assessing treatments of secondary organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9(1), 4805–4871.
- Fast, J. D., Gustafson, W. I., Easter, R. C., Zaveri, R. a., Barnard, J. C., Chapman, E. G., Grell, G. a., & Peckham, S. E. (2006). Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(21), 1–29.
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. J. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press.

- Freitas, E. D., Rozoff, C. M., Cotton, W. R., & Silva Dias, P. L. (2007). Interactions of an urban heat island and sea-breeze circulations during winter over the metropolitan area of São Paulo, Brazil. *Boundary-Layer Meteorology*, 122(1), 43–65.
- Freitas, S. R., Longo, K. M., Silva Dias, M. a F., Silva Dias, P. L., Chatfield, R., Prins, E., Artaxo, P., Grell, G. a., & Recuero, F. S. (2005). Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. *Environmental Fluid Mechanics*, 5(1-2), 135–167.
- Ginnebaugh, D. L., & Jacobson, M. Z. (2012). Examining the impacts of ethanol (E85) versus gasoline photochemical production of smog in a fog using near-explicit gas- and aqueous-chemistry mechanisms. *Environmental Research Letters*, 7(4), 045901.
- Gong, W., Dastoor, A. P., Bouchet, V. S., Gong, S., Makar, P. a., Moran, M. D., Pabla, B., Ménard, S., Crevier, L. P., Cousineau, S., & Venkatesh, S. (2006). Cloud processing of gases and aerosols in a regional air quality model (AURAMS). *Atmospheric Research*, 82(1-2), 248–275.
- Grell, G. A., & Dévényi, D. (2002). A generalized approach to parameterizing convection combining ensemble and data assimilation techniques. *Geophysical Research Letters*, 29(14), 10–13.
- Grell, G. A., Peckham, S. E., Schmitz, R., McKeen, S. a., Frost, G., Skamarock, W. C., & Eder, B. (2005). Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmospheric Environment*, 39(37), 6957–6975. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027>
- Homann, C. T. (2014). Avaliação dos efeitos urbanos sobre circulações de mesoescala em função da expansão territorial da Região Metropolitana de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo.
- Hong, S.-Y., Noh, Y., & Dudhia, J. (2006). A New Vertical Diffusion Package with an Explicit Treatment of Entrainment Processes. *Monthly Weather Review*, 134(9), 2318–2341.
- Horowitz, L. W. (2003). A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2. *Journal of Geophysical Research*, 108(D24).
- Hu, X.-M., Doughty, D. C., Sanchez, K. J., Joseph, E., & Fuentes, J. D. (2012). Ozone variability in the atmospheric boundary layer in Maryland and its implications for vertical transport model. *Atmospheric Environment*, 46, 354–364.
- Jacobson, M. Z. (2005). *Fundamentals of Atmospheric Modeling* (Second Edi). New York: Cambridge University Press
- Jenkin, M. E., & Clemitshaw, K. C. (2000). Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment*, 34(16), 2499–2527.

- Jimenez, P., Baldasano, J. M., & Dabdub, D. (2003). Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling. *Atmospheric Environment*, 37(30), 4179–4194.
- Kinnison, D. E., Brasseur, G. P., Walters, S., Garcia, R. R., Marsh, D. R., Sassi, F., Harvey, V. L., Randall, C. E., Emmons, L., Lamarque, J. F., Hess, P., Orlando, J. J., Tie, X. X., Randel, W., Pan, L. L., Gettelman, A., Granier, C., Diehl, T., Niemeier, U., & Simmons, a. J. (2007). Sensitivity of chemical tracers to meteorological parameters in the MOZART-3 chemical transport model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(20), 1–24.
- Kurokawa, J., Ohara, T., Morikawa, T., Hanayama, S., Janssens-Maenhout, G., Fukui, T., Kawashima, K., & Akimoto, H. (2013). Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000-2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(21), 11019–11058.
- Lam, Y. F., & Fu, J. S. (2009). A novel downscaling technique for the linkage of global and regional air quality modeling. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(23), 9169–9185.
- Lei, W., de Foy, B., Zavala, M., Volkamer, R., & Molina, L. T. (2007). Characterizing ozone production in the Mexico City Metropolitan Area: a case study using a chemical transport model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(5), 1347–1366.
- Lelieveld, J. (2002). Stability of tropospheric hydroxyl chemistry. *Journal of Geophysical Research*, 107(D23), 1–11.
- Lelieveld, J., & Dentener, F. J. (2000). What controls tropospheric ozone? *Journal of Geophysical Research*, 105(D3), 3531.
- Lin, M., Holloway, T., Carmichael, G. R., & Fiore, a. M. (2010). Quantifying pollution inflow and outflow over East Asia in spring with regional and global models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(9), 4221–4239.
- Lin, Y.-L. (2007). *Mesoscale Dynamics*. New York: Cambridge University Press
- Lin, Y.-L., Farley, R. D., & Orville, H. D. (1983). Bulk Parameterization of the Snow Field in a Cloud Model.. *J.Climate Appl. Met.*, 22, 1065–1092.
- Liu, T. H., Jeng, F. T., Huang, H. C., Berge, E., & Chang, J. S. (2001). Influences of initial conditions and boundary conditions on regional and urban scale Eulerian air quality transport model simulations. *Chemosphere - Global Change Science*, 3(2), 175–183.
- Martins, J. A.; Martins, L. D.; Freitas, E. D.; Mazzoli, C. R. R.; Hallak, R.; Andrade, M. F., 2008. Aplicação de imagens de satélite no desenvolvimento de inventários de emissão de alta resolução, In: XV Congresso Brasileiro de Meteorologia, São Paulo.
- Martins, L. D., Vasconcellos, P. D. E. C., Lilian, R., Carvalho, F. D. E., Andrade, M. F., Dois, D., & Dos, P. (2006a). Estimated Impact of Biogenic Hydrocarbon Emissions on Periods of the Winters of 1999-2000 . *Revista Brasileira de Meteorologia*, 21(2), 190–200.

- Martins, L. D., Andrade, M. F., Freitas, E. D., Pretto, A., Gatti, L. V., Albuquerque, É. L., Tomaz, E., Guardani, M. L., Martins, M. H. R. B., & Junior, O. M. a. (2006b). Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil. *Environmental Science and Technology*, 40(21), 6722–6729.
- Mlawer, E. J., Taubman, S. J., Brown, P. D., Iacono, M. J., & Clough, S. a. (1997). Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. *Journal of Geophysical Research*, 102(D14), 16663.
- Nogueira, T., Dominutti, P. A., de Carvalho, L. R. F., Fornaro, A., & Andrade, M. D. F. (2014). Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012–2013. *Fuel*, 134, 505–513.
- Nunes, L. H.; Vicente, A. K. & Candido, D. H.: Clima da Região Sudeste do Brasil. In: I. Cavalcanti; N.J. Ferreira, M.A.F.Silva Dias; M.G.A. Justi da Silva. (Org). Tempo e Clima no Brasil. 1ed São Paulo:Oficina de Textos, v.1, p.245-258, 2009.
- Olivier, J., Peters, J., Granier, C., Pétron, G., Muller, J.-F., & Wallens, S. (2003). *Present and future surface emissions of atmospheric compounds, POET Report #2*.
- Peckham, S. E., Grell, G. a., McKeen, S. a., Ahmadov, R., Barth, M., Pfister, G., Wiendinmyer, C., Fast, J., Gustafson, W. I., Ghan, S. J., Zaveri, R., Easter, R. C., James, B., Chapman, E., Schmitz, R., Salzmman, M., Beck, V., & Freitas, S. R. (2014). WRF/Chem V3.6 User's Guide, 75.
- Pérez-Martínez, P. J., Miranda, R. M., Nogueira, T., Guardani, M. L., Fornaro, a., Ynoue, R., & Andrade, M. F. (2014). Emission factors of air pollutants from vehicles measured inside road tunnels in São Paulo: case study comparison. *International Journal of Environmental Science and Technology*, (Cetesb 2013), 2155–2168. 7
- Pfister, G. G., Parrish, D. D., Worden, H., Emmons, L. K., Edwards, D. P., Wiedinmyer, C., Diskin, G. S., Huey, G., Oltmans, S. J., Thouret, V., Weinheimer, a., & Wisthaler, a. (2011). Characterizing summertime chemical boundary conditions for air masses entering the US West Coast. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4), 1769–1790.
- Pierce, R. B. (2003). Regional Air Quality Modeling System (RAQMS) predictions of the tropospheric ozone budget over east Asia. *Journal of Geophysical Research*, 108(D21).
- Rasch, P. J., Mahowald, N. M., & Eaton, B. E. (1997). Representations of transport, convection, and the hydrologic cycle in chemical transport models: Implications for the modeling of short-lived and soluble species. *Journal of Geophysical Research*, 102(D23), 28127.
- Rienecker, M., Suarez, M., & Todling, R. (2008). The GEOS-5 Data Assimilation System-Documentation of Versions 5.0. 1, 5.1. 0, and 5.2. 0. *NASA/TM-2008-104606, Vol. 27 Technical*, 27(December).
- Ritter, M., Müller, M. D., Jorba, O., Parlow, E., & Liu, L. J. S. (2013). Impact of chemical and meteorological boundary and initial conditions on air quality modeling: WRF-Chem

- sensitivity evaluation for a European domain. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 119(1-2), 59–70.
- Salvo, A., & Geiger, F. M. (2014). Due To a Shift From Ethanol To Gasoline Use. *Nature Geoscience*, 7(6), 450–458.
- Samaali, M., Moran, M. D., Bouchet, V. S., Pavlovic, R., Cousineau, S., & Sassi, M. (2009). On the influence of chemical initial and boundary conditions on annual regional air quality model simulations for North America. *Atmospheric Environment*, 43(32), 4873–4885.
- Sánchez-Ccoyllo, O. R., Ynoue, R. Y., Martins, L. D., Astolfo, R., Miranda, R. M., Freitas, E. D., Borges, A. S., Fornaro, A., Freitas, H., Moreira, A., & Andrade, M. F. (2009). Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 149(1-4), 241–249.
- Sánchez-Ccoyllo, O. R., Ynoue, R. Y., Martins, L. D., & Andrade, M. F. (2006). Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, 40(SUPPL. 2), 552–562.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (Second Edi). New Jersey: Jhon Wiley.
- Shim, C., Li, Q., Luo, M., Kulawik, S., Worden, H., Worden, J., Eldering, A., Diskin, G., Sachse, G., Weinheimer, A., Knapp, D., Montzca, D., & Campos, T. (2009). Satellite observations of Mexico City pollution outflow from the Tropospheric Emissions Spectrometer (TES). *Atmospheric Environment*, 43(8), 1540–1547.
- Silva Júnior, R. S. (2009). Sensibilidade na estimativa da concentração de poluentes fotoquímicos com a aplicação de diferentes parametrizações de Camada Limite Planetária utilizando o modelo de Qualidade do Ar WRF/Chem. Tese de Doutorado. Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo.
- Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhi, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Huang, X.-Y., Wang, W., & Powers, J. G. (2008). A Description of the Advanced Research WRF Version 3. *Technical Report*, (June), 113.
- Song, C.-K., Byun, D. W., Pierce, R. B., Alsaadi, J. a., Schaack, T. K., & Vukovich, F. (2008). Downscale linkage of global model output for regional chemical transport modeling: Method and general performance. *Journal of Geophysical Research*, 113(D8).
- Srivastava, S., & Sheel, V. (2013). Study of tropospheric CO and O3 enhancement episode over Indonesia during Autumn 2006 using the Model for Ozone and Related chemical Tracers (MOZART-4). *Atmospheric Environment*, 67, 53–62.
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, a. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. a., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. a, Krol, M. C.,

- Lamarque, J. F., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Müller, J. F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. a., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Shindell, D. T., Strahan, S. E., Sudo, K., & Szopa, S. (2006). Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(8).
- Stevenson, D. S., Young, P. J., Naik, V., Lamarque, J. F., Shindell, D. T., Voulgarakis, a., Skeie, R. B., Dalsoren, S. B., Myhre, G., Bernsten, T. K., Folberth, G. a., Rumbold, S. T., Collins, W. J., MacKenzie, I. a., Doherty, R. M., Zeng, G., Van Noije, T. P. C., Strunk, a., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Plummer, D. a., Strode, S. a., Horowitz, L., Lee, Y. H., Szopa, S., Sudo, K., Nagashima, T., Josse, B., Cionni, I., Righi, M., Eyring, V., Conley, a., Bowman, K. W., Wild, O., & Archibald, a. (2013). Tropospheric ozone changes, radiative forcing and attribution to emissions in the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(6), 3063–3085.
- Szopa, S., Foret, G., Menut, L., & Cozic, a. (2009). Impact of large scale circulation on European summer surface ozone and consequences for modelling forecast. *Atmospheric Environment*, 43(6), 1189–1195.
- Tang, Y., Carmichael, G. R., Thongboonchoo, N., Chai, T., Horowitz, L. W., Pierce, R. B., Al-Saadi, J. a., Pfister, G., Vukovich, J. M., Avery, M. a., Sachse, G. W., Ryerson, T. B., Holloway, J. S., Atlas, E. L., Flocke, F. M., Weber, R. J., Huey, L. G., Dibb, J. E., Streets, D. G., & Brune, W. H. (2007). Influence of lateral and top boundary conditions on regional air quality prediction: A multiscale study coupling regional and global chemical transport models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(10), 1–21.
- Tang, Y., Lee, P., Tsidulko, M., Huang, H. C., McQueen, J. T., DiMego, G. J., Emmons, L. K., Pierce, R. B., Thompson, A. M., Lin, H. M., Kang, D., Tong, D., Yu, S., Mathur, R., Pleim, J. E., Otte, T. L., Pouliot, G., Young, J. O., Schere, K. L., Davidson, P. M., & Stajner, I. (2009). The impact of chemical lateral boundary conditions on CMAQ predictions of tropospheric ozone over the continental United States. *Environmental Fluid Mechanics*, 9(1), 43–58
- Tie, X., Madronich, S., Li, G., Ying, Z., Zhang, R., Garcia, A. R., Lee-Taylor, J., & Liu, Y. (2007). Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study. *Atmospheric Environment*, 41(9), 1989–2008.
- Tuccella, P., Curci, G., Visconti, G., Bessagnet, B., Menut, L., & Park, R. J. (2012). Modeling of gas and aerosol with WRF/Chem over Europe: Evaluation and sensitivity study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(3), 1–15.
- United Nations (2014). *World Urbanization Prospects, the 2014 Revision*.
- Van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Kasibhatla, P. S., & Arellano, a. F. (2006). Interannual variability of global biomass burning emissions from 1997 to 2004. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 6(2), 3175–3226.

- Vela, A. L. V. (2013). Avaliação do impacto da mudança dos fatores de emissão veicular na formação de ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo.
- Wang, X., Wu, Z., & Liang, G. (2009). WRF/CHEM modeling of impacts of weather conditions modified by urban expansion on secondary organic aerosol formation over Pearl River Delta. *Particuology*, 7(5), 384–391.
- Warner, T. T., Peterson, R. a., & Treadon, R. E. (1997). A Tutorial on Lateral Boundary Conditions as a Basic and Potentially Serious Limitation to Regional Numerical Weather Prediction. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78(11), 2599–2617.
- Wiedinmyer, C., Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Emmons, L. K., Al-Saadi, J. a., Orlando, J. J., & Soja, a. J. (2010). The Fire INventory from NCAR (FINN) – a high resolution global model to estimate the emissions from open burning. *Geoscientific Model Development Discussions*, 3(4), 2439–2476.
- Wild, O., Zhu, X., & Prather, M. J. (2000). Fast-J: Accurate simulation of in- and below-cloud photolysis in tropospheric chemical models. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37(3), 245–282.
- Wilks, D. S. D. (2005). Statistical methods in the atmospheric sciences (Second Edi). *International Geophysics Series*, vol. 91. Academic Press.
- Willmott, C. J., Robeson, S. M., & Matsuura, K. (2012). A refined index of model performance. *International Journal of Climatology*, 32(13), 2088–2094.
- Yegorova, E. a., Allen, D. J., Loughner, C. P., Pickering, K. E., & Dickerson, R. R. (2011). Characterization of an eastern U.S. severe air pollution episode using WRF/Chem. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116(17), 1–21.
- Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J. F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Fiore, a. M., Horowitz, L. W., Lin, M., Prather, M. J., Bergmann, D., Cameron-Smith, P. J., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R., Eyring, V., Faluvegi, G., Folberth, G. a., Josse, B., Lee, Y. H., MacKenzie, I. a., Nagashima, T., Van Noije, T. P. C., Plummer, D. a., Righi, M., Rumbold, S. T., Skeie, R., Shindell, D. T., Strode, S., Sudo, K., Szopa, S., & Zeng, G. (2013). Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(10), 5277–5298.
- Žabkar, R., Koračin, D., & Rakovec, J. (2013). A WRF/Chem sensitivity study using ensemble modelling for a high ozone episode in Slovenia and the Northern Adriatic area. *Atmospheric Environment*, 77, 990–1004.
- Zaveri, R. a., & Peters, L. K. (1999). A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications. *Journal of Geophysical Research*, 104(D23), 30387.

Zhang, Y., Wen, X. Y., & Jang, C. J. (2010). Simulating chemistry-aerosol-cloud-radiation-climate feedbacks over the continental U.S. using the online-coupled Weather Research Forecasting Model with chemistry (WRF/Chem). *Atmospheric Environment*, 44(29), 3568–3582.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Perfil climatológico das saídas do modelo NALROM - CCQ WRF/NAL

Tabela A.1 Perfil climatológico das simulações do modelo NALROM (CCQ WRF/NAL), concentrações em ppbv

Altura (m)	Ox	NOx	CO	SO2	H2SO4	HNO3	H2O2
0-85	30	0,0216	80	0,1	0,05	0,07	1,38
85-212	30,6	0,022	80	0,1	0,05	0,07	1,4
212-385	30,8	0,0226	80	0,1	0,05	0,0707	1,43
385-603	31,5	0,0235	80	0,1	0,05	0,0727	1,45
603-960	33,5	0,025	80	0,1	0,05	0,0756	1,47
960-1430	35,6	0,0271	80	0,1	0,05	0,0796	1,47
1430-2010	38	0,0301	80	0,1	0,05	0,0752	1,47
2010-2850	41,6	0,0346	80	0,1	0,05	0,0703	1,47
2850-4010	45	0,0419	80	0,1	0,05	0,0733	1,35
4010-5340	48,3	0,0531	80	0,1	0,05	0,112	1,07
5340-6900	51,6	0,0695	80	0,1	0,05	0,206	0,865
6900-8510	52,6	0,0947	80	0,1	0,05	0,326	0,815
8510-10200	52,4	0,137	80	0,1	0,05	0,424	0,815
10200-12100	57,9	0,216	80	0,1	0,05	0,566	0,815
12100-16000	168	0,406	80	0,1	0,05	0,984	0,815
16000-21000	168	0,406	70	0,1	0,05	0,984	0,815

(Fonte: Tuccella et al. (2012))

APÊNDICE B: *namelist* para assimilar as espécies do MOZART-4 a WRF-Chem – Mecanismo CBMZ

Tabela B.1 Equivalência aproximada das espécies do MOZART-4 com as espécies do mecanismo CBMZ no WRF-Chem

Espécies WRF-Chem	Espécies MOZART
co	CO
o3	O3
so2	SO2
no	NO
no2	NO2
h2o2	H2O2
no3	NO3
n2o5	N2O5
hno3	HNO3
nh3	NH3
hcho	CH2O
pan	PAN
tol	0,75*TOLUENE
hno4	HO2NO2
eth	C2H6
par	C3H6+3*C3H8+2*BIGENE+5*BIGALK
ch3oh	CH3OH
ald	GLYALD+CH3CHO
ket	MEK+CH3COCH3+HYAC
mgly	CH3COCHO
ol2	C2H4
olt	0,5*BIGENE
oli	0,5*BIGENE
xyl	0,25*TOLUENE
csl	CRESOL
open	BIGALD
isopr	MVK+MACR+HYDRALD
onit	ONIT+ONITR
ora2	CH3COOH
op1	CH3OOH
ch3o2	CH3O2
c2h5oh	C2H5OH

Onde:

BIGALD:	Dicarbonilas não saturadas	MEK:	Metil etil cetona
BIGALK:	Alcanos	HYAC:	Hidroxiacetona
BIGENE:	Alcenos	MACR:	Meta-acroleína
TOLUENE:	Aromáticos	HYDRALD:	Hidroxicarbonilas agrupadas não saturadas
MVK:	Metil vinil cetona	ONITR:	Nitrato de isopreno agrupado
GLYALD:	Glicolaldeído	ONIT:	Nitratos orgânicos

APÊNDICE C: Validação da componente meteorológica do WRF-Chem para o período de 15 – 18 de maio de 2006.

Tabela C.1 Testes estatísticos entre a simulação de temperatura do ar com WRF/NAL e as observações das estações da Rede de Monitoramento da CETESB

Estação	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Campinas_Centro	97	-4,62	4,62	-0,21	4,69	0,97	0,19
Cubatão_Centro	97	0,51	1,46	0,02	1,75	0,86	0,70
Ibirapuera	96	-0,73	1,15	-0,04	1,57	0,86	0,73
Pinheiros	97	-0,31	1,29	-0,02	1,60	0,89	0,77
São.Caetano.do.Sul	97	-0,59	1,50	-0,04	1,99	0,90	0,76
São.Josedos.Campos	97	-3,13	3,36	-0,16	3,61	0,83	0,38
Sorocaba	97	0,14	1,46	0,01	1,73	0,96	0,80
Taboão.da.Serra	97	-1,16	1,30	-0,07	1,72	0,92	0,76

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

Tabela C.2 Testes estatísticos entre a simulação de umidade relativa com WRF/NAL e as observações das estações da Rede de Monitoramento da CETESB

Estação	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Campinas_Centro	97	-4,62	4,62	-0,21	4,69	0,97	0,19
Cubatão_Centro	97	0,51	1,46	0,02	1,75	0,86	0,70
Ibirapuera	96	-0,73	1,15	-0,04	1,57	0,86	0,73
Pinheiros	97	-0,31	1,29	-0,02	1,60	0,89	0,77
São.Caetano.do.Sul	97	-0,59	1,50	-0,04	1,99	0,90	0,76
São.Josedos.Campos	97	-3,13	3,36	-0,16	3,61	0,83	0,38
Sorocaba	97	0,14	1,46	0,01	1,73	0,96	0,80
Taboão.da.Serra	97	-1,16	1,30	-0,07	1,72	0,92	0,76

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

Tabela C.3 Testes estatísticos entre a simulação de velocidade do vento com WRF/NAL e as observações das estações da Rede de Monitoramento da CETESB

Estação	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Cubatão_Centro	97	1,68	1,71	2,01	2,09	0,32	-0,47
Cubatão_V.Parisi	97	1,27	1,41	0,99	2,07	0,20	-0,25
Ibirapuera	97	1,21	1,35	0,84	1,56	0,44	-0,16
Moóca	97	1,81	1,84	1,60	2,07	0,41	-0,46
Osasco	97	0,82	1,09	0,40	1,28	0,52	0,06
Paulínia	97	1,94	2,09	0,92	2,39	0,71	-0,25
Santana	97	1,22	1,34	0,73	1,57	0,02	-0,37
Santo.Amaro	97	1,11	1,30	0,64	1,49	0,56	-0,01
Santo.Andre_Capuava	97	1,22	1,52	0,48	1,88	0,48	-0,14
São.Bernardo.do.Campo	97	1,96	2,01	1,51	2,29	0,45	-0,45
São.Caetano.do.Sul	97	2,16	2,24	1,95	2,53	0,20	-0,58

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

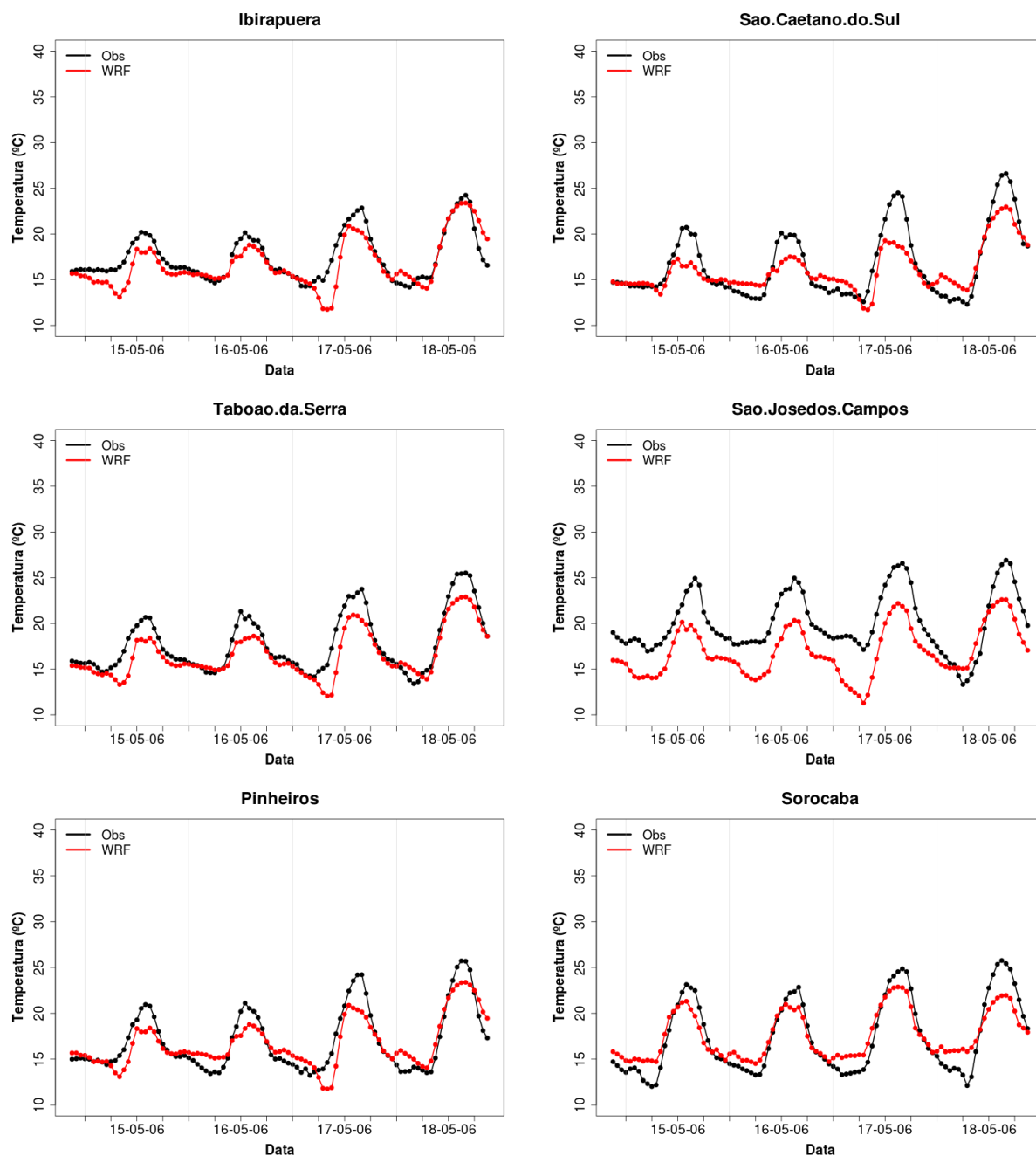


Figura C.1 Séries temporais da temperatura do ar obtidas das simulações com WRF/NAL e as observações de seis estações da Rede de Monitoramento da CETESB

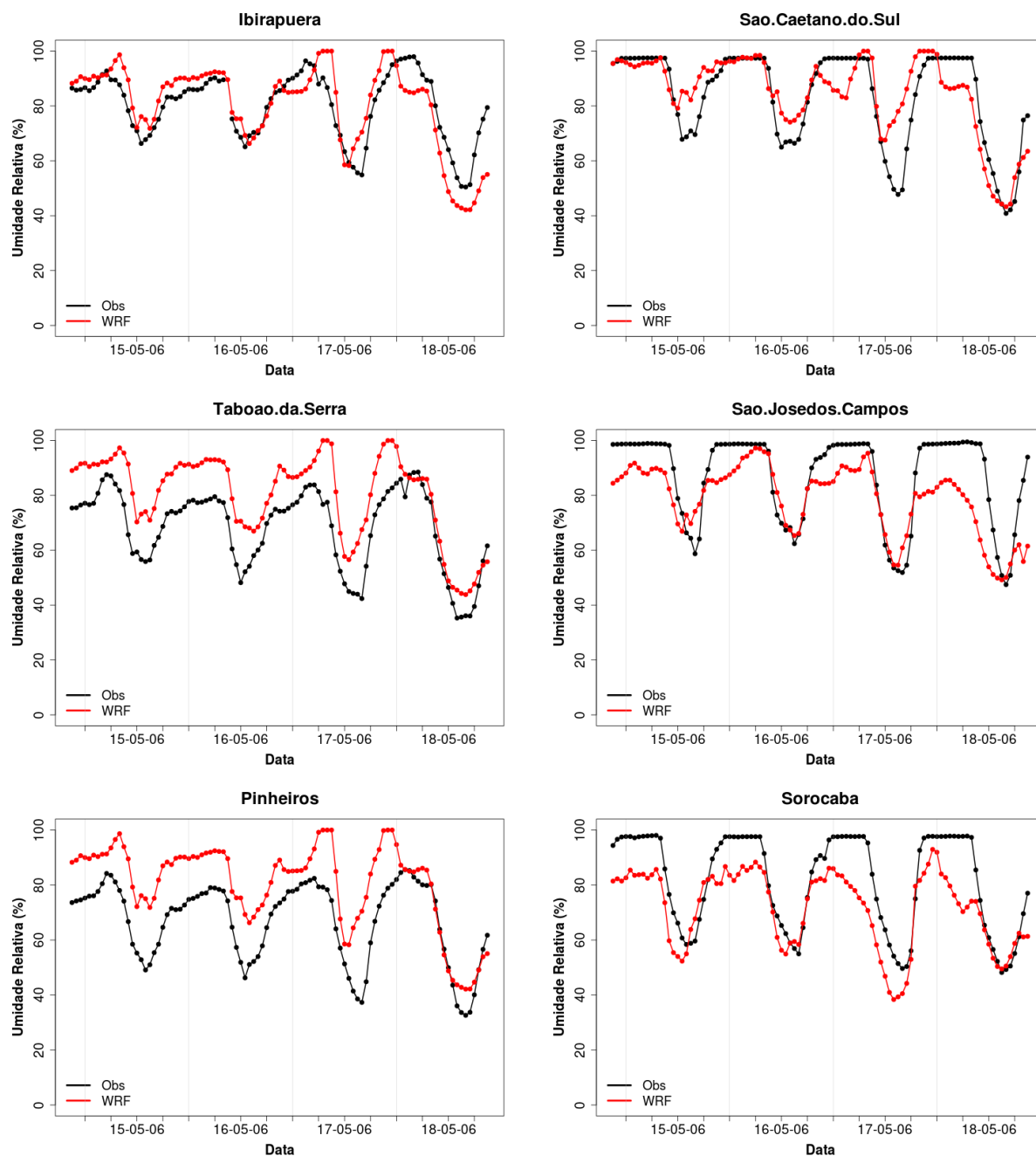


Figura C.2 Séries temporais da umidade relativa obtidas das simulações com WRF/NAL e as observações de seis estações da Rede de Monitoramento da CETESB

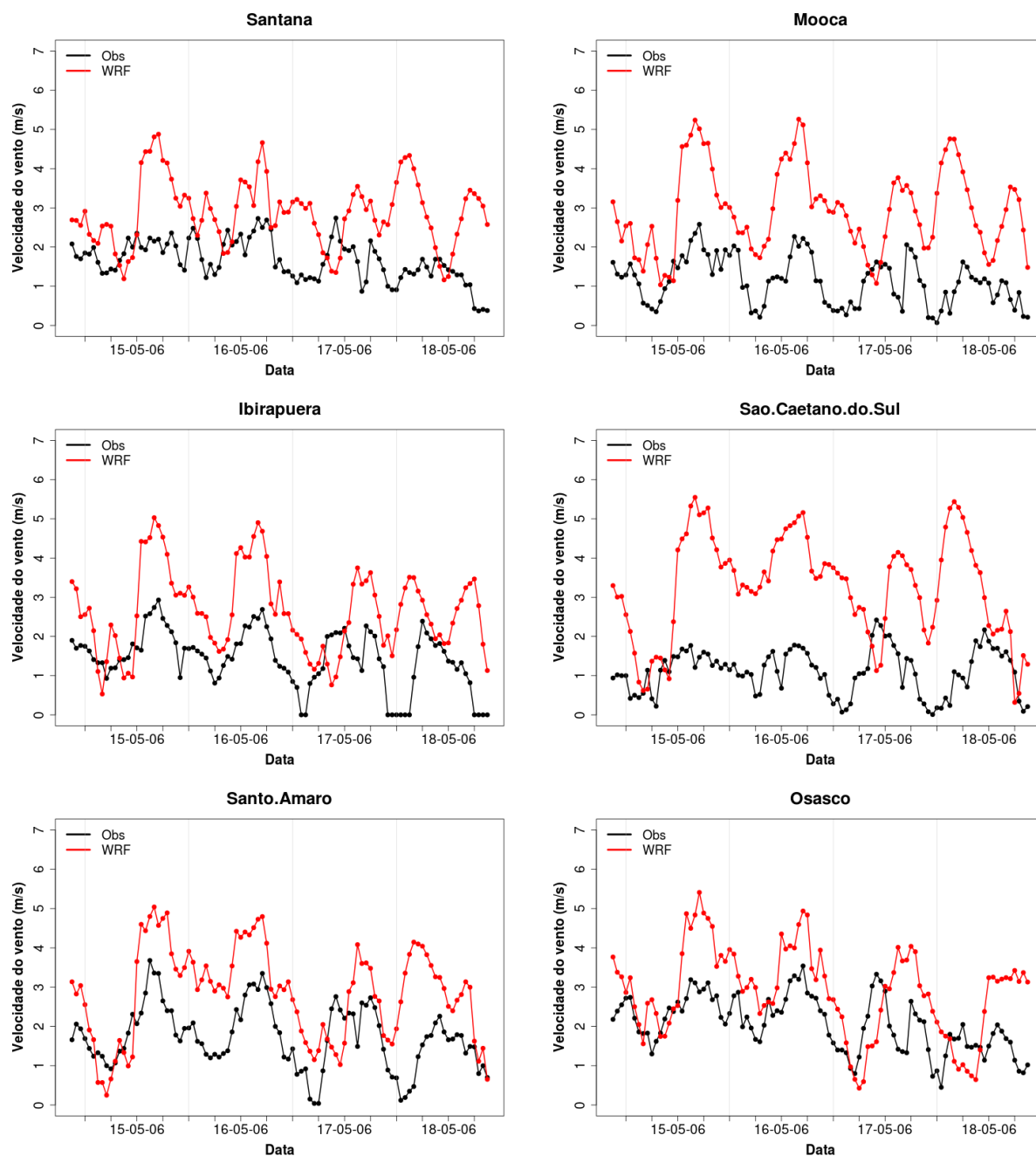
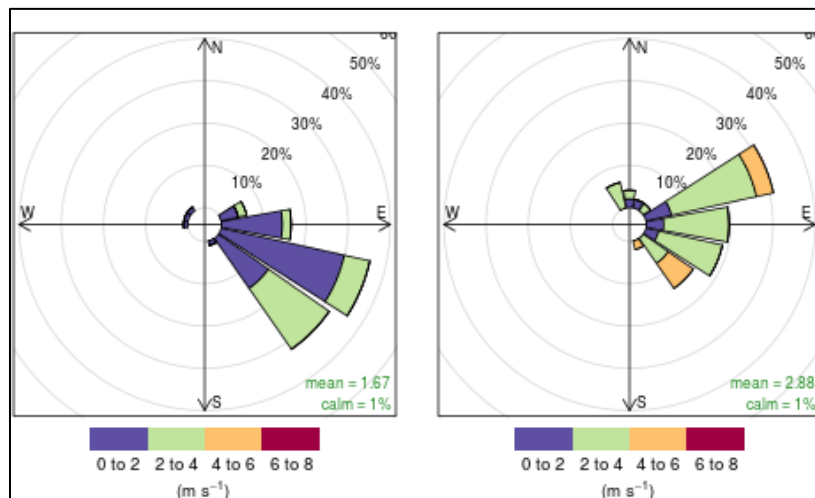
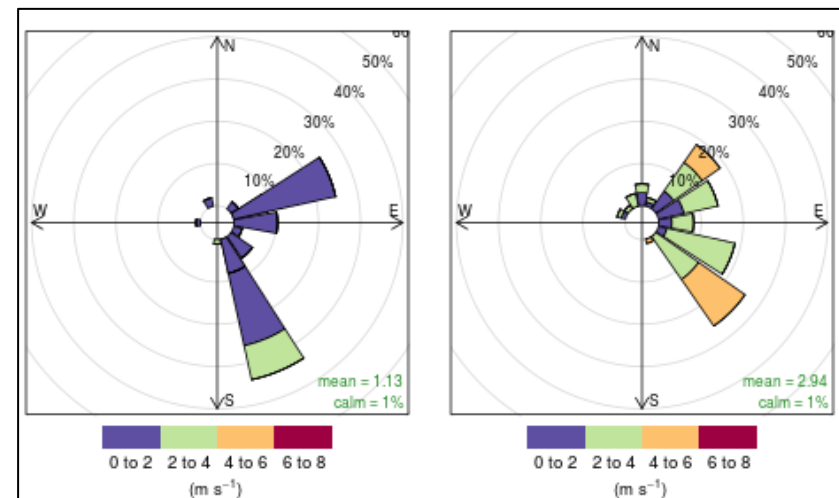


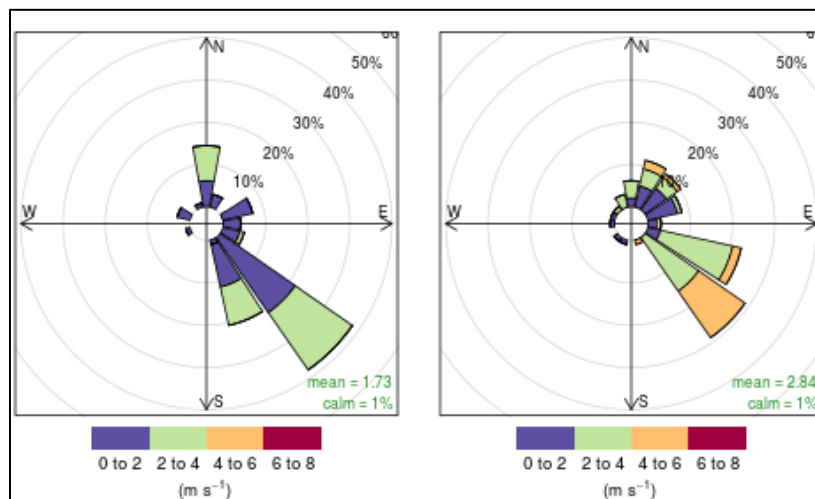
Figura C.3 Séries temporais da velocidade do vento obtidas das simulações com WRF/NAL e as observações de seis estações da Rede de Monitoramento da CETESB



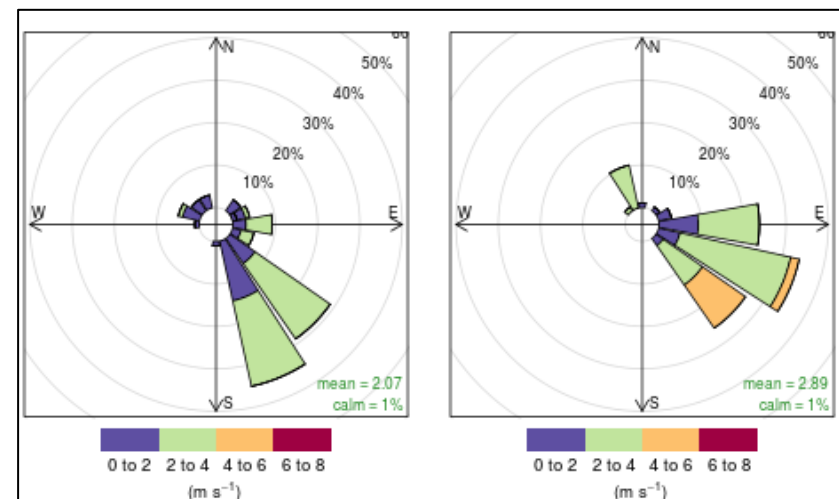
Santana



Moóca



Santo Amaro



Osasco

Figura C.4 Comparação de rosas de vento observadas (lado direito de cada quadro) e simulada (lado esquerdo) para quatro estações da Rede de Monitoramento da CETESB

APÊNDICE D: Validação da componente meteorológica do WRF-Chem para o período de 30 de outubro – 1º de novembro de 2006.

Tabela D.1 Testes estatísticos entre a simulação de temperatura do ar com WRF/NAL e as observações das estações da Rede de Monitoramento da CETESB

Estação	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Campinas_Centro	73	-4,25	4,56	-0,16	4,77	0,85	0,31
Cubatão_Centro	73	-2,48	2,54	-0,10	3,10	0,61	0,31
Ibirapuera	73	-1,95	2,66	-0,09	3,21	0,76	0,54
Pinheiros	70	-3,05	3,64	-0,13	4,57	0,74	0,56
São.Caetano.do.Sul	73	-3,44	3,85	-0,16	5,18	0,64	0,53
São.José.dos.Campos	73	-3,32	3,58	-0,13	4,30	0,81	0,53
Sorocaba	73	-1,70	2,88	-0,07	3,49	0,84	0,68
Taboão.da.Serra	73	-3,06	3,32	-0,13	3,92	0,83	0,53

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

Tabela D.2 Testes estatísticos entre a simulação de umidade relativa com WRF/NAL e as observações das estações da Rede de Monitoramento da CETESB

Estação	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Campinas_Centro	72	12,83	17,67	0,22	20,09	0,58	0,38
Cubatão_Centro	73	10,99	11,67	0,14	14,97	0,54	0,41
Ibirapuera	73	8,16	13,23	0,10	16,13	0,64	0,54
Pinheiros	70	24,11	25,17	0,39	28,32	0,61	0,13
São.Caetano.do.Sul	73	6,42	11,60	0,08	18,47	0,50	0,64
São.José.dos.Campos	73	-5,18	14,59	-0,06	18,32	0,66	0,63
Sorocaba	73	-1,09	17,52	-0,02	20,25	0,51	0,55
Taboão.da.Serra	73	20,01	20,44	0,30	22,87	0,79	0,28

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

Tabela D.3 Testes estatísticos entre a simulação de velocidade do vento com WRF/NAL e as observações das estações da Rede de Monitoramento da CETESB

Estação	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Cubatão_Centro	73	1,46	1,48	1,31	1,67	0,73	-0,07
Cubatão_V.Parisi	73	0,93	0,97	0,60	1,25	0,71	0,31
Guarulhos	73	1,62	1,70	1,52	1,97	0,37	-0,26
Ibirapuera	73	1,43	1,55	1,24	1,88	0,67	-0,21
Osasco	73	1,08	1,36	0,60	1,69	0,60	-0,19
Pinheiros	71	1,19	1,45	0,87	1,80	0,57	-0,13
Santana	73	1,16	1,30	0,80	1,66	0,41	-0,37
Santo.Amaro	73	1,06	1,20	0,64	1,60	0,68	0,06
Santo.Andre_Capuava	73	1,33	1,44	0,60	1,77	0,74	0,21
São.Bernardo.do.Campo	73	2,06	2,06	1,91	2,34	0,75	-0,39
São.Caetano.do.Sul	73	1,91	1,95	1,56	2,37	0,52	-0,55
São.José.dos.Campos	73	0,93	1,23	0,91	1,64	0,37	-0,21
Sorocaba	73	1,85	2,39	1,11	2,84	-0,17	-0,43

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

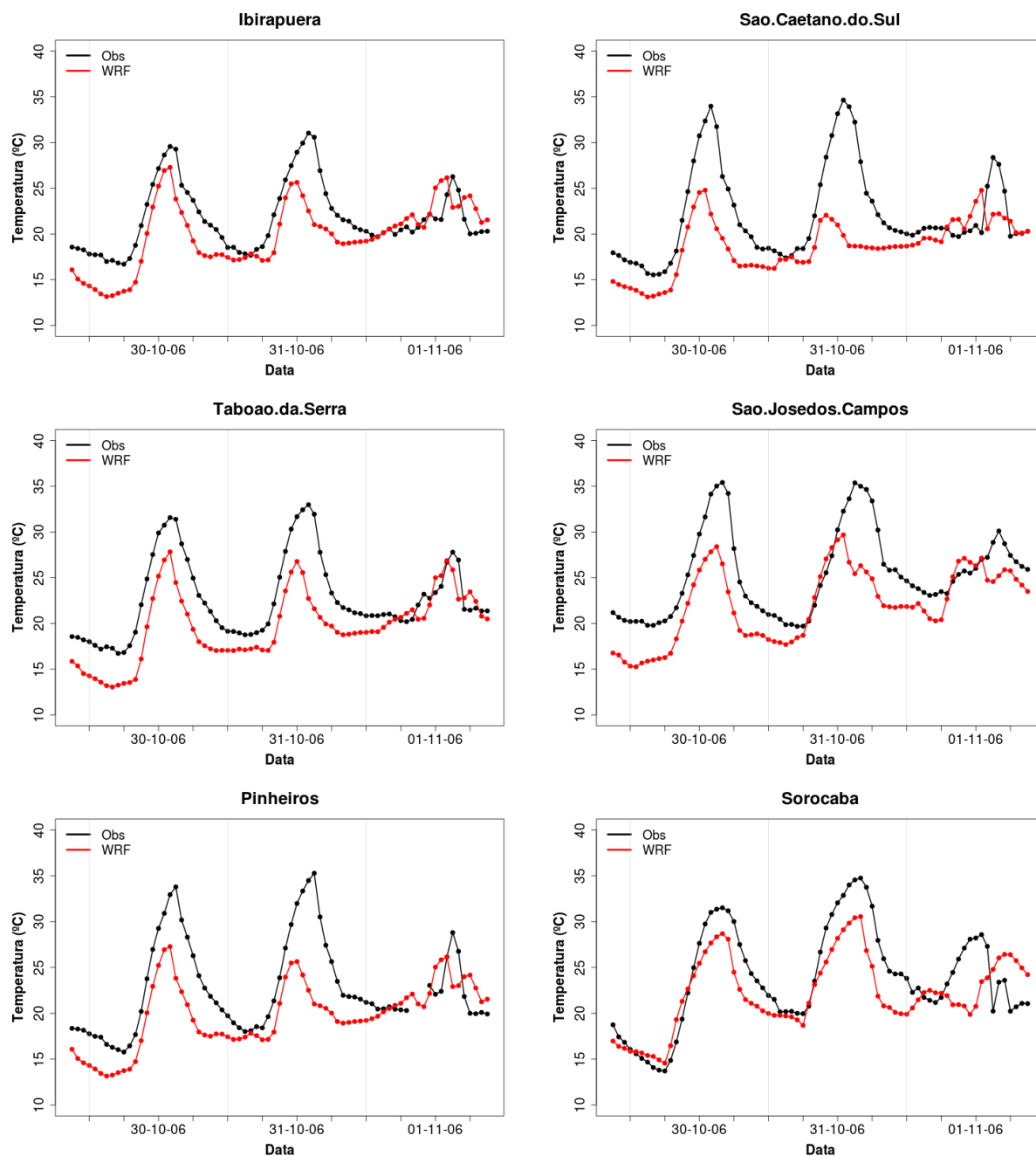


Figura D.1 Séries temporais da temperatura do ar obtidas das simulações com WRF/NAL e as observações de seis estações da Rede de Monitoramento da CETESB

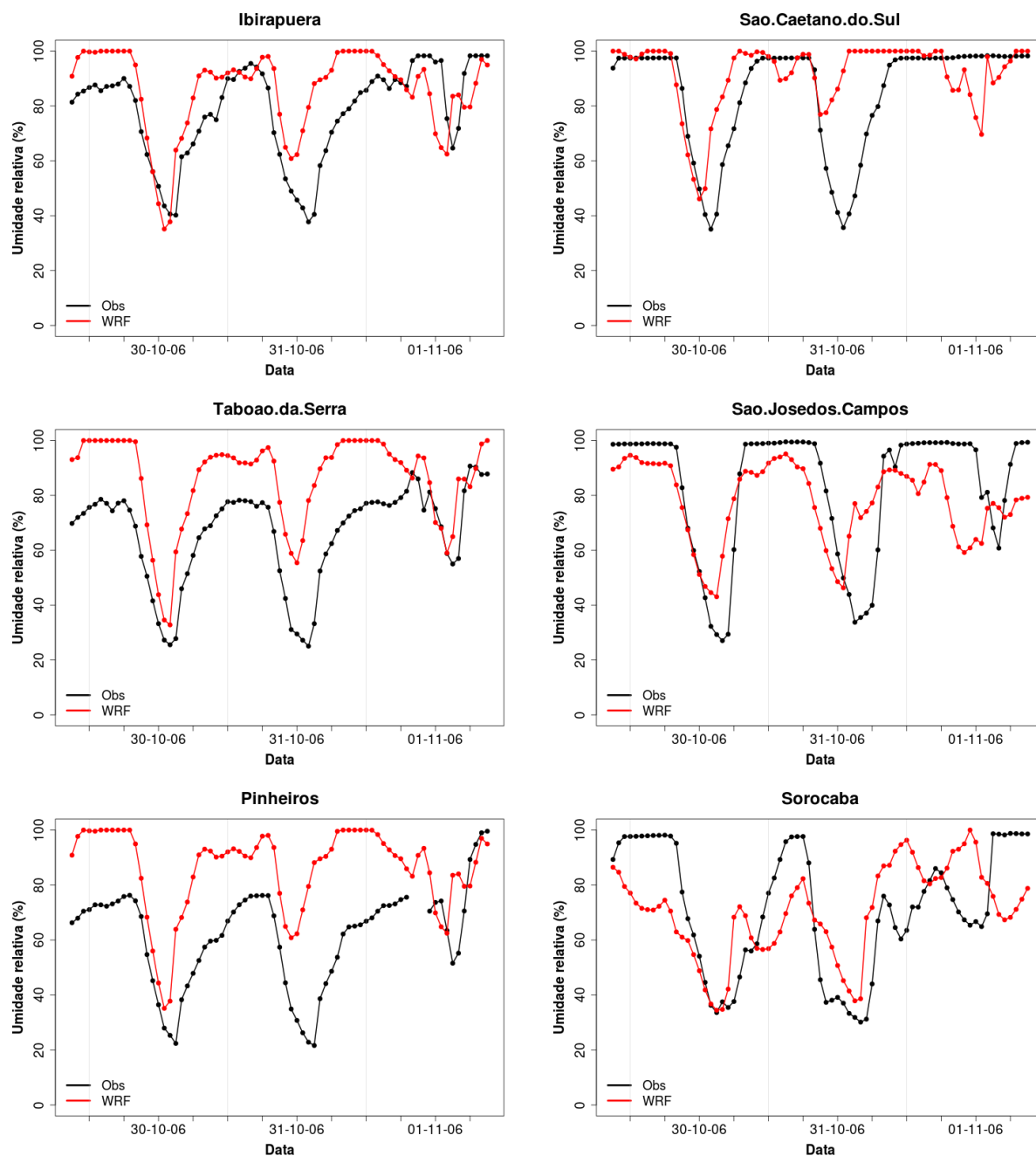


Figura D.2 Séries temporais da umidade relativa obtidas das simulações com WRF/NAL e as observações de seis estações da Rede de Monitoramento da CETESB

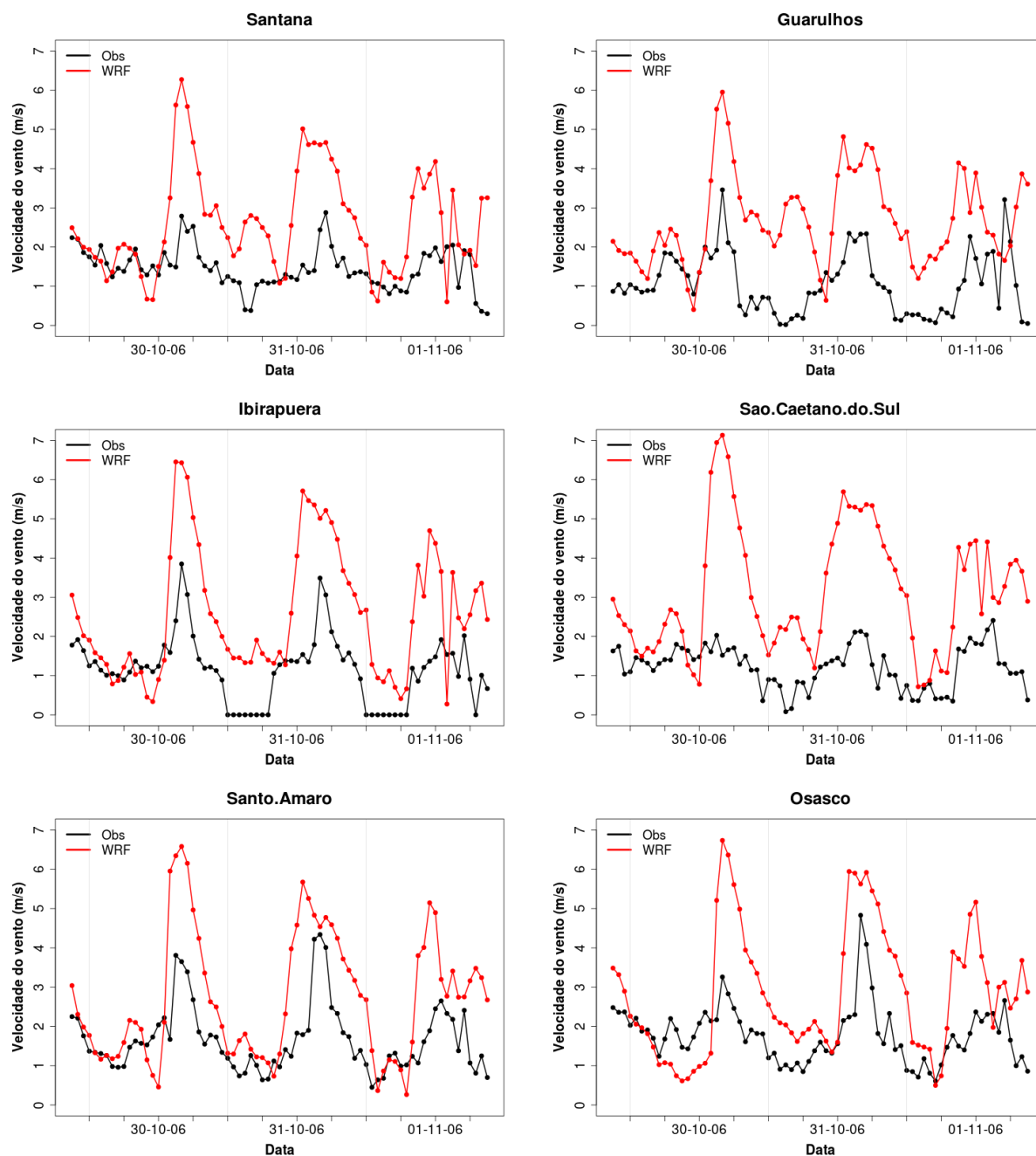
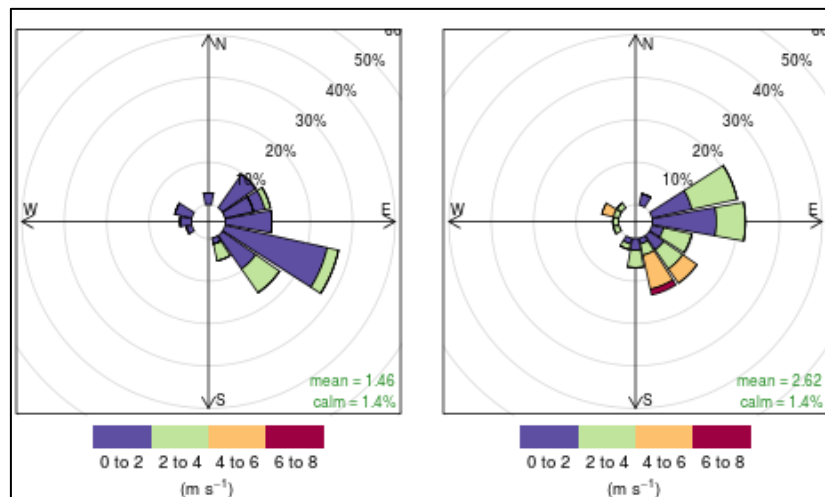
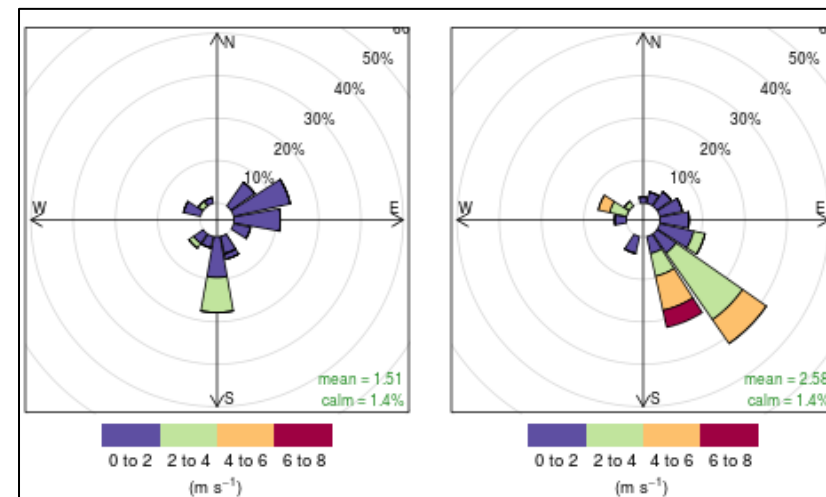


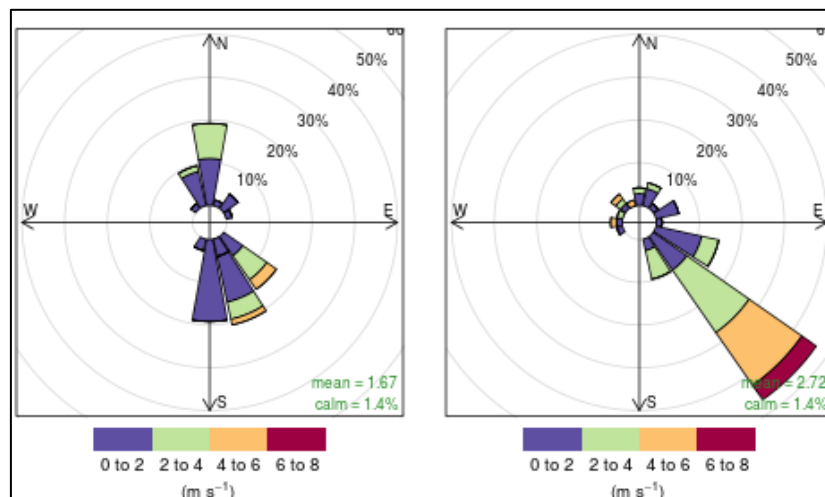
Figura D.3 Séries temporais da velocidade do vento obtidas das simulações com WRF/NAL e as observações de seis estações da Rede de Monitoramento da CETESB



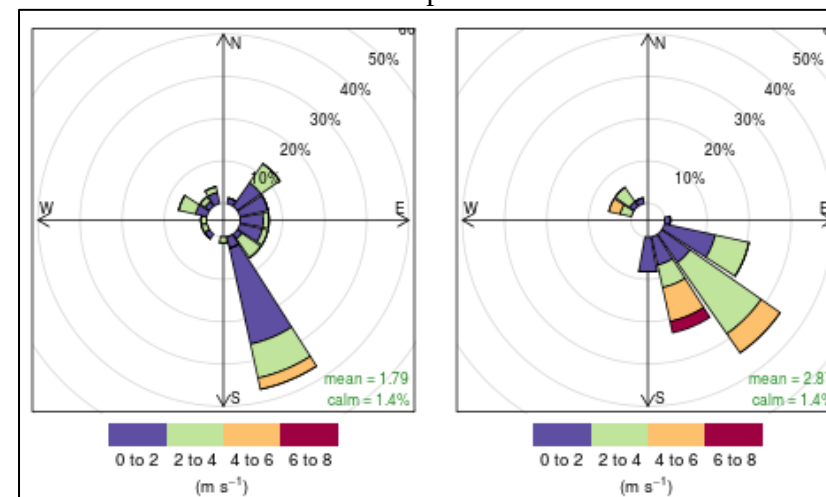
Santana



Ibirapuera



Santo Amaro



Osasco

Figura D.4 Comparação de rosas de vento observadas (lado direito de cada quadro) e simulada (lado esquerdo) para quatro estações da Rede de Monitoramento da CETESB

APÊNDICE E: Validação da componente meteorológica do WRF-Chem para o período de 29 de outubro – 4 de novembro de 2013.

Tabela E.1 Testes estatísticos entre a simulação de temperatura do ar com WRF/NAL e as observações das estações da Rede de Monitoramento da CETESB

Estações	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Americana	144	-1,94	2,11	-0,08	2,50	0,95	0,75
Capão.Redondo	145	-0,72	1,27	-0,04	1,78	0,92	0,80
Carapicuíba	145	-1,36	1,57	-0,07	2,02	0,93	0,75
Cubatão_Vale.do.Mogi	88	-1,11	1,28	-0,06	1,71	0,77	0,62
Guarulhos_Paço.Municipal	145	-0,12	1,11	-0,01	1,46	0,94	0,83
Interlagos	145	-0,15	1,08	-0,01	1,48	0,94	0,82
Jacareí	142	-1,62	1,82	-0,08	2,15	0,94	0,71
Jundáí	145	-3,74	3,81	-0,17	4,26	0,92	0,54
Marg.Tiete_Pte.dos.Remedios	144	-0,55	1,31	-0,03	1,77	0,92	0,80
Parelheiros	138	0,32	1,43	0,02	1,78	0,93	0,78
Pinheiros	140	-1,13	1,46	-0,06	2,02	0,92	0,77
Riberão.Preto	145	1,14	2,41	0,05	2,83	0,92	0,75
Santos	145	-1,25	1,82	-0,06	2,41	0,65	0,55
Santos_Ponta.Praia_EM	145	-1,50	1,85	-0,07	2,37	0,64	0,50
São.José.dos.Campos	145	-1,70	1,88	-0,08	2,34	0,93	0,73
Sorocaba	145	-2,00	2,24	-0,09	2,82	0,91	0,73
Taboão.da.Serra	144	-0,74	1,23	-0,04	1,69	0,93	0,80
Tatuí	145	-0,29	1,63	-0,01	1,94	0,94	0,83

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

Tabela E.2 Testes estatísticos entre a simulação de umidade relativa com WRF/NAL e as observações das estações da Rede de Monitoramento da CETESB

Estações	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Americana	144	8,12	9,63	0,15	11,52	0,84	0,63
Capão.Redondo	145	4,90	9,32	0,06	12,03	0,79	0,57
Carapicuíba	145	7,92	10,61	0,11	13,35	0,79	0,51
Guarulhos_Paço.Municipal	145	1,21	7,20	0,02	9,87	0,80	0,69
Interlagos	145	1,81	8,04	0,02	10,58	0,81	0,61
Jundáí	145	15,45	17,32	0,25	20,16	0,76	0,48
Marg.Tiete_Pte.dos.Remedios	144	4,07	9,11	0,06	12,14	0,74	0,57
Pinheiros	145	6,18	9,65	0,09	13,00	0,75	0,55
Riberão.Preto	145	1,75	7,96	0,03	9,94	0,80	0,71
Santos	145	2,99	8,25	0,04	10,49	0,40	0,53
Santos_Ponta.Praia_EM	145	5,42	8,60	0,08	10,70	0,42	0,48
São.José.dos.Campos	145	-2,25	6,36	-0,03	8,47	0,85	0,72
Sorocaba	145	1,59	12,54	0,02	16,02	0,72	0,69
Taboão.da.Serra	144	5,63	9,49	0,08	12,22	0,79	0,56
Tatuí	145	-5,43	9,61	-0,07	12,90	0,80	0,73

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

Tabela E.3 Testes estatísticos entre a simulação de velocidade do vento com WRF/NAL e as observações das estações da Rede de Monitoramento da CETESB

Estação	N	MB	MGE	NMB	RMSE	R	IOA
Americana	144	1.55	1.74	0.61	2.09	0.51	-0.15
Capão.Redondo	145	1.11	1.20	0.38	1.47	0.71	0.39
Carapicuíba	145	0.86	1.33	0.26	1.60	0.50	0.26
Cubatão_Vila.Parisi	144	2.24	2.33	1.42	2.80	0.55	-0.38
Guarulhos_Paço.Municipal	145	2.69	2.73	1.70	2.98	0.13	-0.74
Interlagos	145	0.81	1.03	0.23	1.30	0.69	0.41
Jacareí	145	1.55	1.71	0.68	2.03	0.59	-0.18
Marg.Tiete_Pte.dos.Remedios	144	1.47	1.63	0.54	1.86	0.55	-0.34
Osasco	144	1.17	1.34	0.39	1.54	0.70	-0.07
Paulínia	145	0.87	1.17	0.26	1.55	0.71	0.53
Paulínia_Sul	145	1.66	1.79	0.66	2.15	0.65	-0.17
Pinheiros	145	2.27	2.30	1.28	2.52	0.59	-0.69
Ribeirão.Preto	145	1.62	1.78	0.72	2.10	0.34	-0.33
Santana	145	1.66	1.68	0.65	1.93	0.58	-0.39
Santo.Amaro	145	2.27	2.31	1.13	2.53	0.62	-0.52
Santos	144	6.57	6.57	8.21	6.95	0.27	-0.84
Santos_Ponta.Praia_EM	145	5.83	5.84	3.74	6.20	0.47	-0.81
São.Bernardo.do.Campo	145	3.26	3.27	2.26	3.46	0.60	-0.69
São.José.dos.Campos	145	1.73	1.95	0.92	2.40	0.55	-0.17
Sorocaba	145	2.85	2.88	1.27	3.36	0.31	-0.57
Tatuí	145	0.53	1.01	0.15	1.34	0.57	0.45

N: Número de Dados, MB: Desvio Médio (ppbv), MGE: Erro Absoluto Médio (ppbv), NMB: Desvio Médio Normalizado, RMSE: Raiz do Erro Quadrático Médio (ppbv), R: Coeficiente de Correlação de Pearson, IOA: Índice de concordância.

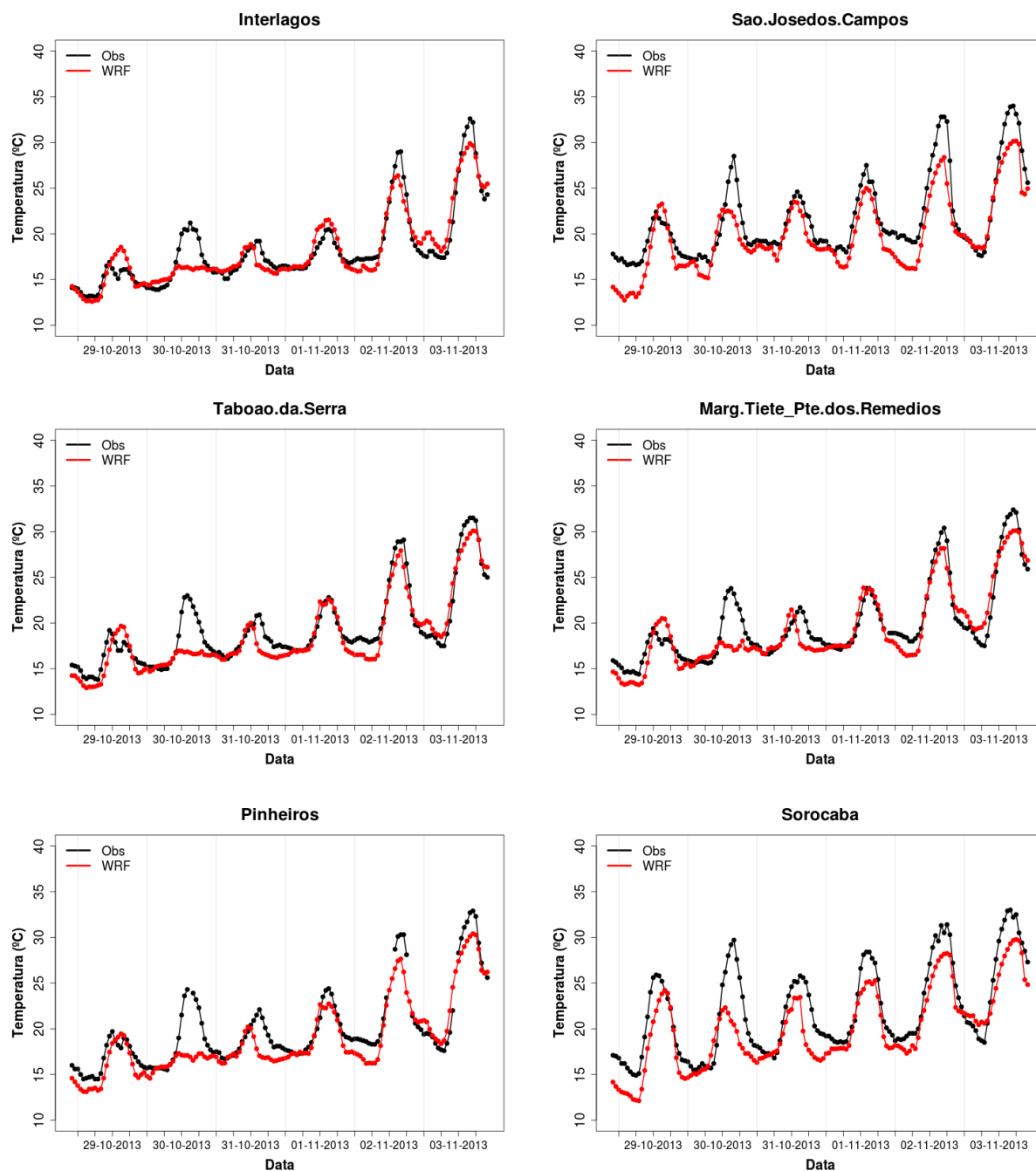


Figura E.1 Séries temporais da temperatura do mar obtidas das simulações com WRF/NAL e as observações de seis estações da Rede de Monitoramento da CETESB

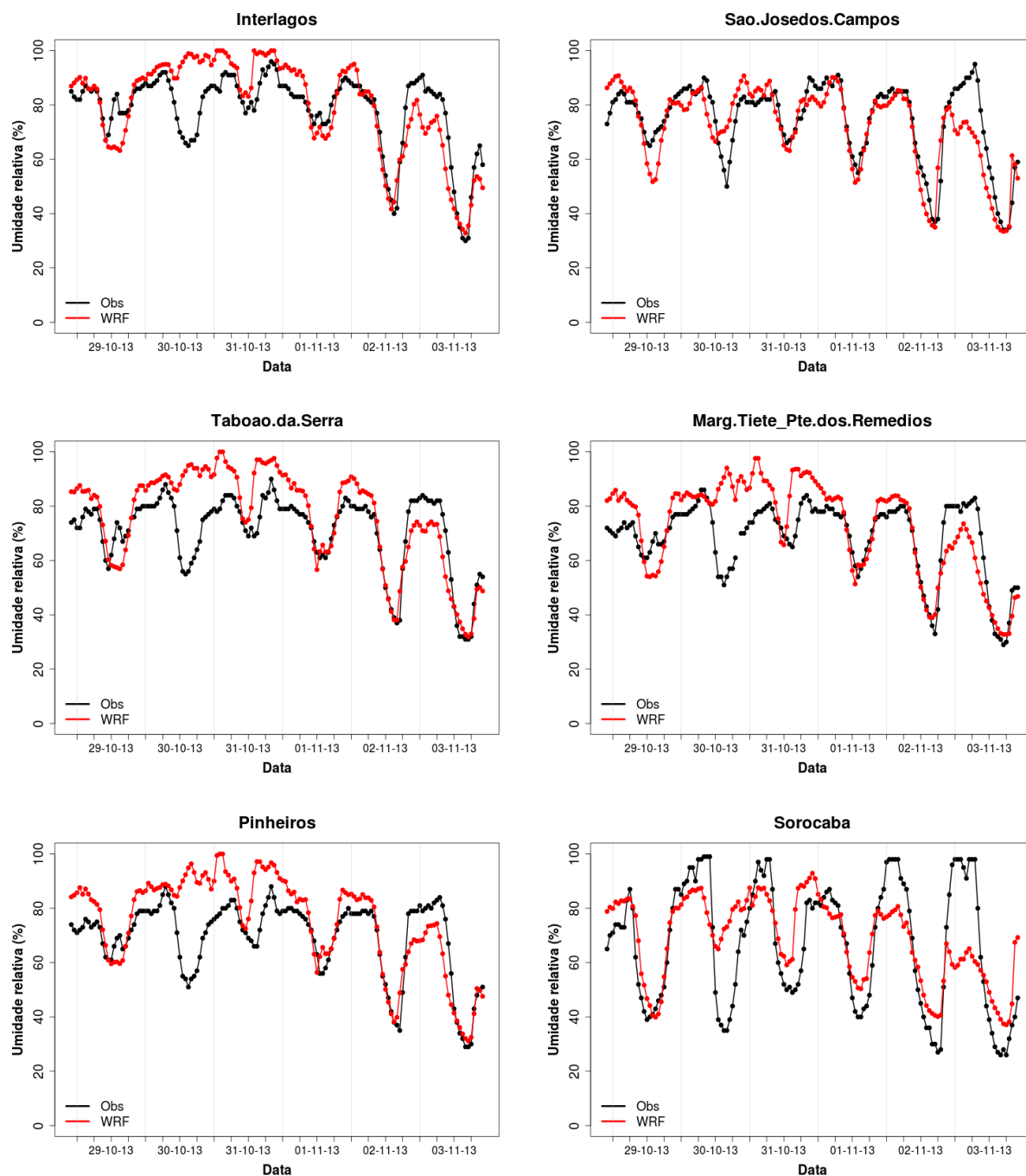


Figura E.2 Séries temporais da umidade relativa obtidas das simulações com WRF/NAL e as observações de seis estações da Rede de Monitoramento da CETESB

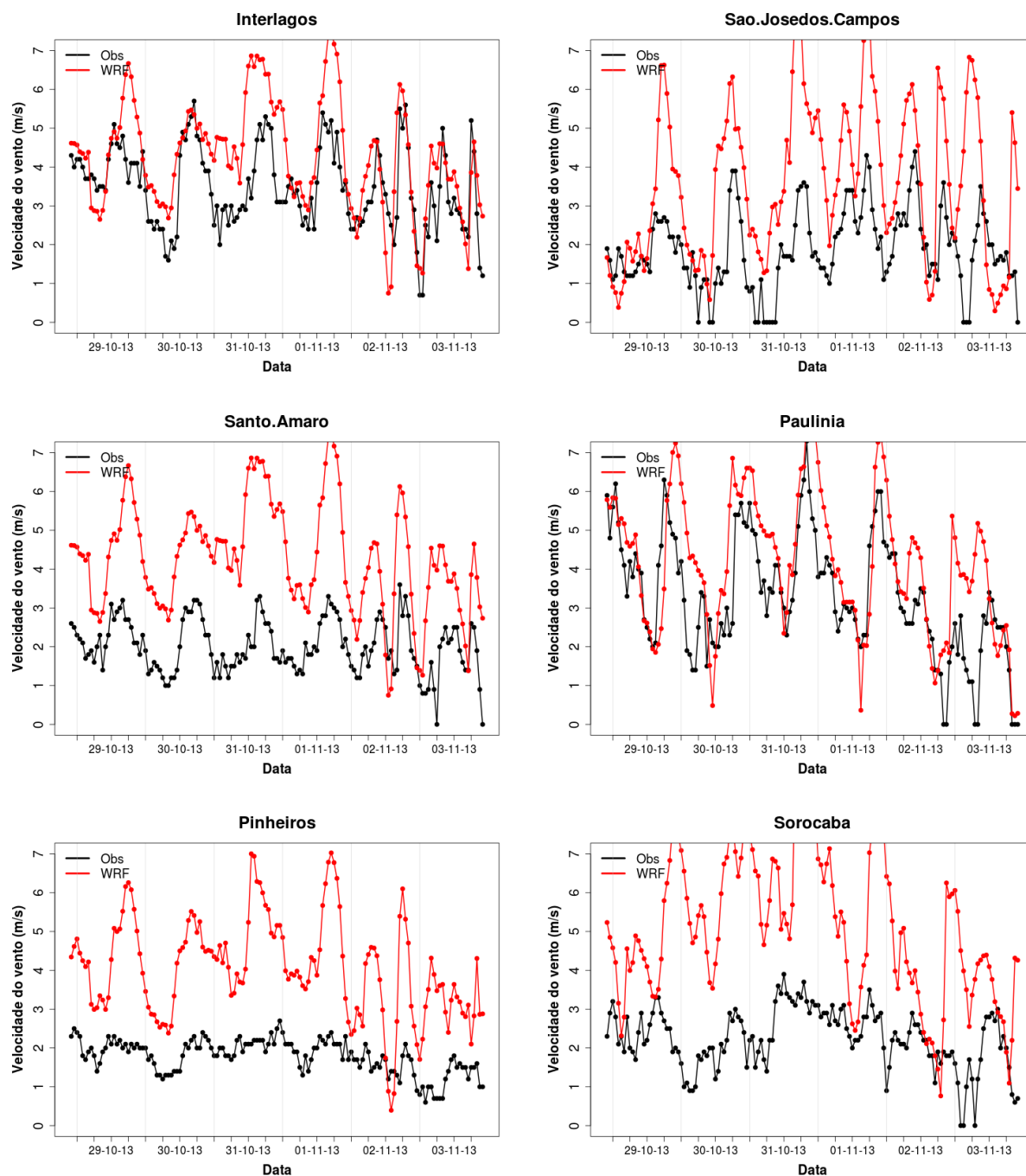
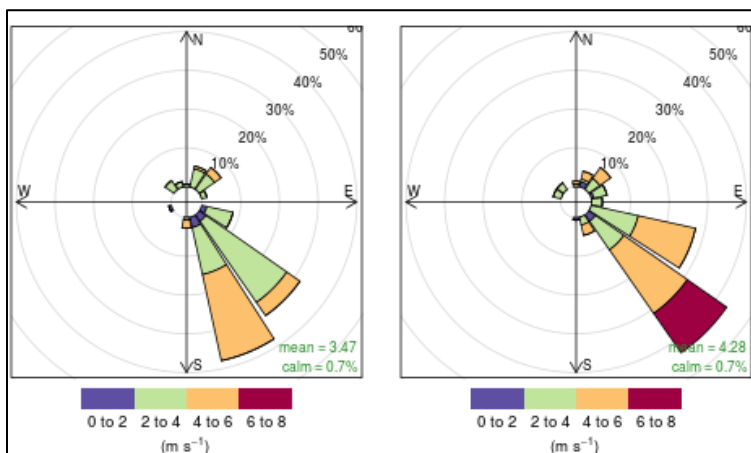
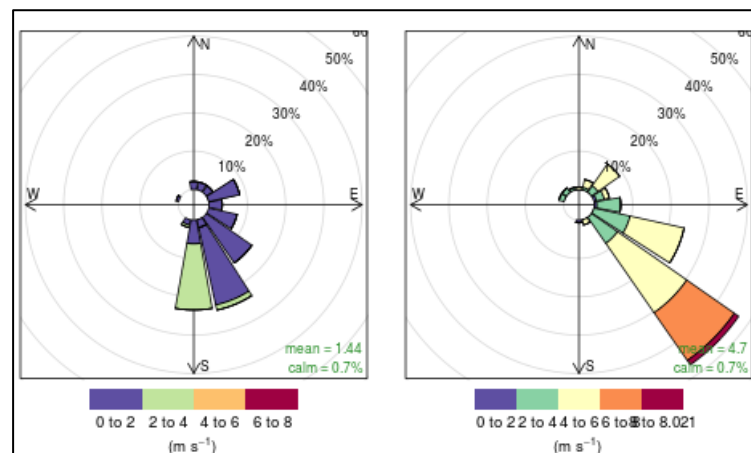


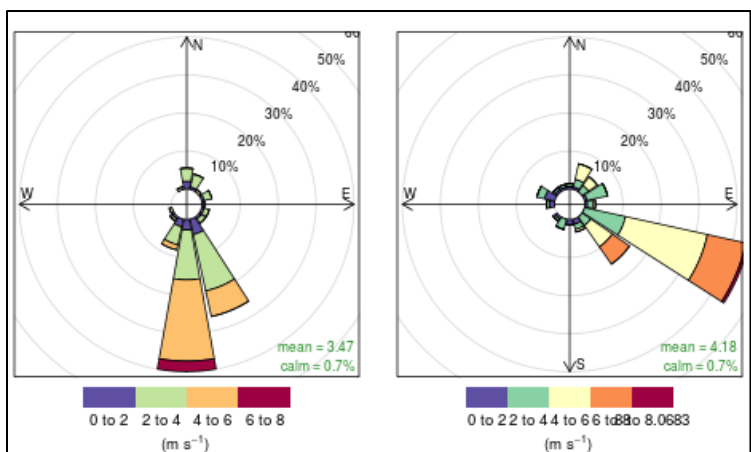
Figura E.3 Séries temporais da velocidade do vento obtidas das simulações com WRF/NAL e as observações de seis estações da Rede de Monitoramento da CETESB



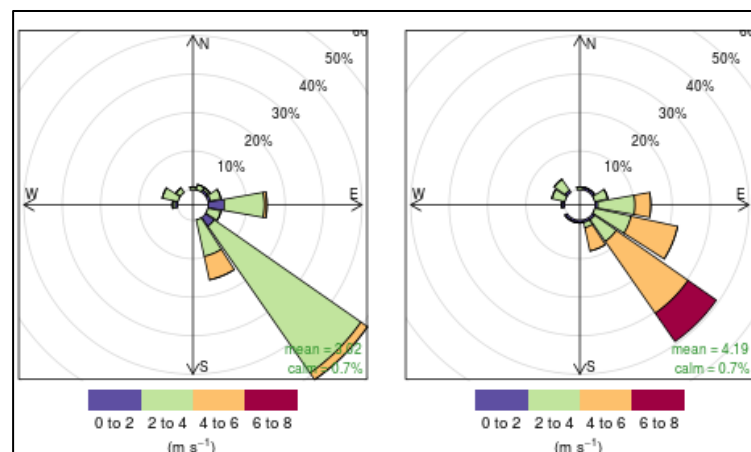
Interlagos



São Jose dos Campos



Paulínia



Osasco

Figura E.4 Comparação entre rosas de vento observadas (lado direito de cada quadro) e simulada (lado esquerdo) para quatro estações da Rede de Monitoramento da CETESB