



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m18/2011/02.14.20.32-TDI

ESTUDOS NUMÉRICOS DE QUÍMICA ATMOSFÉRICA PARA A REGIÃO DO CARIBE E AMÉRICA CENTRAL COM ÊNFASE EM CUBA

Madeleine Sánchez Gácita

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada
pela Dra. Karla Maria Longo de Freitas, aprovada em 28 de fevereiro de 2011

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/396SUF>

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR :

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

R6 São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant'Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m18/2011/02.14.20.32-TDI

ESTUDOS NUMÉRICOS DE QUÍMICA ATMOSFÉRICA PARA A REGIÃO DO CARIBE E AMÉRICA CENTRAL COM ÊNFASE EM CUBA

Madeleine Sánchez Gácita

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada
pela Dra. Karla Maria Longo de Freitas, aprovada em 28 de fevereiro de 2011

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/396SUF>

INPE
São José dos Campos
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sánchez Gácita, Madeleine.
Sa55e Estudos numéricos de química atmosférica para a região do Caribe e América Central com ênfase em Cuba / Madeleine Sánchez Gácita. – São José dos Campos : INPE, 2011.
xxiv+124 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m18/2011/02.14.20.32-TDI)

Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.
Orientadora : Dra. Karla Maria Longo de Freitas.

1. Qualidade do ar. 2. Mecanismo químico. 3. Modelagem.
4. Caribe. 5. Cuba. I. Título.

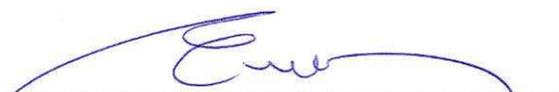
CDU 551.510.43

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
Meteorologia

Dr. Enio Bueno Pereira



Presidente / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Karla Maria Longo de Freitas



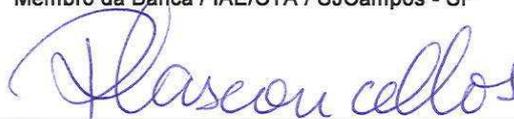
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Gilberto Fernando Fisch



Membro da Banca / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dra. Pérola de Castro Vasconcelos



Convidado(a) / USP / São Paulo - SP

Dr. Michel Pirre



Convidado(a) / LPCE/CNRS / França - FR

Aluno (a): Madeleine Sánchez Gácita

São José dos Campos, 28 de fevereiro de 2011

*If I have seen further,
it is by standing upon the shoulders of giants"*

Isaac Newton

A minha família

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, aos membros da banca, pela disposição para a participação na mesma e as valiosas sugestões finais. Muito especialmente, gostaria de agradecer à minha orientadora, a Dra. Karla Maria Longo. Ela tem sido uma excelente guia na pesquisa ao longo destes dois anos, não somente me orientando na solução dos problemas que foram surgindo, mas conseguindo também me transmitir uma visão de conjunto do trabalho a ser realizado, o que para mim resultou de grande importância na minha formação neste período. Além disso, ela tem sido não somente orientadora mas também uma grande amiga e tem me transmitido uma confiança que, várias vezes, me deu forças para continuar o trabalho quando o cansaço parecia excessivo. Gostaria de agradecer também ao Dr. Saulo Freitas, ao que sempre senti como um segundo orientador, mesmo sem esta orientação ser oficial, e que, adicionalmente, para mim representa um grande exemplo de pesquisador.

Também sou muito grata aos amigos e colegas do grupo GMAI. Em particular, gostaria de agradecer ao Marcelo, não somente pela sua valiosa ajuda na realização de diversas partes deste trabalho, mas também por ter contribuído na minha introdução na modelagem e na minha formação na pesquisa, além de ter sido um bom amigo durante este período. Igualmente, quero agradecer a Daniela, Ricardo, Guillermo e Megan pela revisão de diversas partes do texto e pelas valiosas sugestões. Gostaria também de agradecer ao Rafael Stockler e ao Rafael Mello, pela ajuda frequente nas questões técnicas de programação e de trabalho com supercomputadores.

Quero agradecer a minha família, em especial minha mãe e meu irmão, e à minha amiga Mirla, que têm me apoiado mesmo à distância, apesar dos contratemplos e das dificuldades, frequentemente pensando mais em mim e no meu bem-estar do que neles mesmos.

Um agradecimento especial às minhas amigas do GMAI: Daniela, Megan e Judith. Aos meus amigos e compatriotas Regla, Beatriz, Emilio, Jesús e Arián. Aos meus amigos e colegas da turma de mestrado de 2009, em especial a Thalita, Walid, Cristina, André,

Rômulo, Felipe e Bruna. Às minhas amigas Talita e Tatiane. Por terem sido, durante estes dois anos, a minha família aqui no Brasil.

Agradeço, ainda, aos amigos que residem comigo: Aline, Yuri e Luciana, pelo apoio e disposição em me ajudar.

Desejo agradecer também a duas grandes amigas, que são como a minha segunda família em Cuba: Leonor e Elieza. As minhas amigas Maité e Laura. A estas grandes mulheres, devo grande parte da pessoa que sou hoje, profissional e pessoalmente.

Finalmente, desejo agradecer ao projeto SAEMC e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro para a realização deste mestrado.

RESUMO

Neste trabalho, foi aplicado o modelo CCATT-BRAMS na região da América Central e do Caribe, com foco em Cuba, com o intuito de estudar os mecanismos físicos e químicos de controle da química, na baixa troposfera nesta região, e prover ferramentas que possibilitem a continuidade deste trabalho nas condições locais. Para tanto, foi implementado o mecanismo químico RELACS no CCATT-BRAMS, mais barato computacionalmente e cujo desempenho é avaliado neste trabalho mediante a sua aplicação para a região sudeste do Brasil, durante um mês da estação seca e outro da estação úmida, comparando-o com os resultados obtidos com os mecanismos químicos RACM e CB07 na escala regional, ao longo de uma trajetória, e para a cidade de São Paulo, avaliando também o desempenho na simulação do ciclo diurno e comparando com dados *in situ*. O RELACS, com tempos de execução similares aos do CB07 e até 50 % inferiores aos do RACM, apresentou um desempenho na avaliação da qualidade do ar, particularmente a formação de ozônio, mais próximo da performance do RACM em relação ao CB07, tanto durante a estação seca quanto durante a estação úmida. Por outro lado, foi proposta uma modificação ao inventário de emissões EDGAR (*Emission Database for Global Atmospheric Research*), denominada EDGAR-INGEE, com os dados reportados para Cuba no Inventário Nacional de Gases de Efeito Estufa de Cuba (INGEE) e emissões detalhadas disponíveis do setor de energia, particularmente para geração de eletricidade. O CCATT-BRAMS, com o RELACS, foi aplicado na região da América Central e do Caribe, para um mês na estação seca (julho de 2008) e outro na estação chuvosa (janeiro de 2009), utilizando os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE. As diferenças médias entre os resultados foram de até 50% para julho e 25 % para janeiro. Entretanto, os valores de razão de mistura de ozônio em janeiro foram maiores, tipicamente entre 10 e 15 ppbv, do que os obtidos em julho. Isto é devido a que os elevados valores obtidos na estação seca foram resultado da influência do transporte regional de massas de ar poluídas, enquanto que, na estação úmida, as condições locais tiveram maior importância. Os dados locais de qualidade do ar disponíveis para Cuba resultaram não ser representativos das condições regionais, devido à localização da estação de observação. A comparação com dados de satélite indicou uma melhoria do inventário EDGAR-INGEE em relação ao inventário EDGAR.

ATMOSPHERIC CHEMISTRY NUMERICAL STUDIES OF CENTRAL AMERICA AND THE CARIBBEAN REGION WITH EMPHASIS ON CUBA

ABSTRACT

In this work, the CCATT-BRAMS model was applied to the region of Central America and the Caribbean, with emphasis on Cuba, with the aim of studying the physical and chemical mechanisms that control chemistry in the lower troposphere in this region, and to provide tools that allow the continuity of this work under local conditions. Therefore, the RELACS chemical mechanism, with a lower computational resource requirement, was implemented in CCATT-BRAMS. The performance of the RELACS mechanism is assessed in this work through its application to the southeast region of Brazil in a study of two months corresponding to the dry and wet seasons, respectively. The results were compared with results obtained with the CB07 and RACM chemical mechanisms at the regional scale using a trajectory model, and also for the city of São Paulo, evaluating the performance of the simulation of the diurnal cycle through comparison with *in situ* data. RELACS, with execution times similar to those achieved with CB07 and up to 50 % lower execution times than those achieved with RACM, showed a performance closer to that of RACM than CB07 in the assessment of air quality, in particular, ozone formation, for both dry and wet seasons. In addition, a modification to the EDGAR (Emission Database for Global Atmospheric Research) emission inventory was proposed. This variant of the inventory, called EDGAR-INGEE, was built using the emission data reported in the Cuban National Inventory of Greenhouse Gases (*Inventário Nacional de Gases de Efeito Estufa de Cuba –INGEE*) and data available for the energy sector, in particular, electricity generation. CCATT-BRAMS with RELACS was applied to the region of Central America and the Caribbean for a month of the wet season (July 2008) and a month of the dry season (January 2009), using both variants of the emission inventory. The average differences between ozone mixing ratios obtained with both emission inventories were up to 50 % for July and up to 25% for January. Notwithstanding, ozone mixing ratios values were higher in both simulations for January than for July, typically between 10 and 15 ppbv. The main reason for this was that the higher values obtained for the dry season were a result of the influence of the regional transport of polluted air masses, while in the wet season the local conditions were more important. The local air quality data available for Cuba was shown to be unrepresentative of regional conditions due to the location of the air quality station. A comparison with satellite data showed that the EDGAR-INGEE inventory represented an improvement compared with unmodified EDGAR.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1.1 Região de estudo	1
Figura 1.2 Cuba, Divisão administrativa: 1. Pinar del Río; 2. La Habana (Havana); 3. Ciudad de la Habana (Cidade da Havana); 4. La Habana (Havana); 5. Matanzas; 6. Cienfuegos; 7. Villa Clara; 8. Sancti Spíritus; 9. Ciego de Ávila; 10. Camagüey; 11. Las Tunas; 12. Granma; 13. Holguín; 14. Santiago de Cuba; 15. Guantánamo; 16. Isla de la Juventud (Ilha da Juventude).	3
Figura 3.1 - COR, NO _x e formação fotoquímica de ozônio na troposfera.	10
Figura 3.2 Isopletas de ozônio.	12
Figura 4.1 Usinas térmicas cubanas de mais de 50 MW de capacidade.	28
Figura 4.2 Emissões de SO ₂ (Gg ano ⁻¹) para Cuba (a) Emissões de EDGAR para geração de eletricidade (b) Emissões de EDGAR para outras fontes (c) Emissões para geração de eletricidade, reportadas pelo INGEE.	28
Figura 4.3 Distribuição por setores das emissões de SO ₂ : valor (Gg ano ⁻¹) e percentual, reportadas pelo INGEE.	29
Figura 4.4 Emissões de NO _x (Gg ano ⁻¹) para Cuba (a) Emissões de EDGAR para geração de eletricidade (b) Emissões de EDGAR para outras fontes (c) Emissões para geração de eletricidade, reportadas pelo INGEE.	30
Figura 4.5 Distribuição por setores das emissões de NO _x : valor (Gg ano ⁻¹) e percentual, reportadas pelo INGEE.	30
Figura 4.6 Emissões desagregadas por setores (a) COR (b) CO. Total (Gg ano ⁻¹) e percentual, reportadas pelo INGEE.	31
Figura 6.1 Emissões de CO para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.	38
Figura 6.2 Emissões de CO para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR-INGEE. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.	38
Figura 6.3 Emissões de NO _x para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.	40
Figura 6.4 Emissões de NO _x para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR-INGEE. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.	40
Figura 6.5 Emissões de SO ₂ para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.	41
Figura 6.6 Emissões de SO ₂ para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR-INGEE. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.	41

Figura 6.7 Emissões de alcanos para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.	42
Figura 6.8 Emissões de alcanos para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR-INGEE. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.	42
Figura 6.9 Pressão média (hPa) no nível do mar, América e Atlântico Sul, julho de 2008.	44
Figura 6.10 Ventos ($m s^{-1}$) no nível de 850 hPa, América e Atlântico Sul, julho de 2008.	45
Figura 6.11 Precipitação acumulada (esquerda) e desvio de precipitação (direita) mensal, julho de 2008.	45
Figura 6.12 Pressão média (hPa) no nível do mar, América e Atlântico Sul, julho de 2008.	46
Figura 6.13 Ventos ($m s^{-1}$) no nível de 850 hPa, América e Atlântico Sul, janeiro de 2009.	47
Figura 6.14 Precipitação acumulada (esquerda) e desvio de precipitação (direita) mensal, janeiro de 2009.	47
Figura 6.15 Razão de mistura média mensal de ozônio (ppbv), julho de 2008. RACM (a), RELACS (b) e CB07 (c).	49
Figura 6.16 Razão de mistura média de ozônio (ppbv) às 15:00, julho de 2008. RACM (a), RELACS (b) e CB07 (c).	50
Figura 6.17 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio (ppbv), julho de 2008. RELACS (esquerda) e CB07 (direita), comparação com RACM. Acima, média mensal; embaixo, média às 15:00.	51
Figura 6.18 Razão de mistura média mensal (ppbv), janeiro de 2009. RACM (a), RELACS (b) e CB07 (c).	53
Figura 6.19 Razão de mistura média de ozônio às 15:00 (ppbv), janeiro de 2009. RACM (a), RELACS (b) e CB07 (c).	54
Figura 6.20 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio (ppbv), janeiro de 2009. RELACS (esquerda) e CB07 (direita), comparação com RACM. Acima, média mensal; embaixo, média às 15:00.	55
Figura 6.21 Estações CETESB. Rede Metropolitana de São Paulo.	56
Figura 6.22 Razão de mistura média de ozônio acima de São Paulo, julho de 2008. Valores observados e valores estimados pelo modelo, usando os mecanismos RACM, RELACS e CB07.	57
Figura 6.23 Razão de mistura média de ozônio acima de São Paulo, janeiro de 2009. Valores observados e valores estimados pelo modelo, usando os mecanismos RACM, RELACS e CB07.	58
Figura 6.24 Trajetória cinemática de uma parcela de ar, início em São Paulo às 09:00, hora local, do 5 de julho de 2008, acompanhada 72 horas. À direita: acima, mapa das estações de qualidade do ar da CETESB, embaixo, detalhe da trajetória e mapa das estações.	60
Figura 6.25 Altitude da parcela (m) sobre o nível do mar ao longo da trajetória seguida, julho de 2008.	60

Figura 6.26 Razão de mistura de gases precursores ao longo da trajetória seguida. Esquerda, NO _x ; direita: COR. Julho de 2008.	62
Figura 6.27 Razão de mistura de ozônio ao longo da trajetória seguida, julho de 2008. Em rosa, trajetória da parcela acima do estado de São Paulo.	62
Figura 6.28 Razão de mistura de ozônio, detalhe da Figura 6.27 para comparação com dados <i>in situ</i> ao longo da trajetória da parcela, julho de 2008.	63
Figura 6.29 Trajetória cinemática de uma parcela de ar, início em São Paulo às 09:00, hora local, do 5 de janeiro de 2009, acompanhada 72 horas. À direita, detalhe da trajetória.	63
Figura 6.30 Altitude da parcela (m) sobre o nível do mar ao longo da trajetória seguida, janeiro de 2009.	64
Figura 6.31 Razão de mistura de gases precursores ao longo da trajetória seguida. Esquerda, NO _x ; direita: COR. Janeiro de 2009.	65
Figura 6.32 Razão de mistura de ozônio ao longo da trajetória seguida, janeiro de 2009.	66
Figura 6.33 Pressão média ao nível do mar (hPa), América e Atlântico Norte, julho de 2008.	69
Figura 6.34 Ventos (m s ⁻¹) no nível de 850 hPa, América e Atlântico Norte, julho de 2008.	70
Figura 6.35 Precipitação no mês de julho de 2008. Acima: Acumulado mensal de precipitação (mm) (esquerda) e anomalia (mm) (direita). Abaixo, acumulado de precipitação para Cuba ¹ (mm).	71
Figura 6.36 Temperatura (°C) a 2 m da superfície, América e Atlântico Norte, julho de 2008.	71
Figura 6.37 Pressão média ao nível do mar (hPa), América e Atlântico Norte, janeiro de 2009.	72
Figura 6.38 Ventos (ms ⁻¹) no nível de 850 mb., América e Atlântico Norte, janeiro de 2009.	73
Figura 6.39 Precipitação no mês de janeiro de 2009. Acima: Acumulado mensal de precipitação (mm) (esquerda) e anomalia (mm) (direita). Abaixo, acumulado de precipitação para Cuba ¹ (mm).	73
Figura 6.40 Temperatura (°C) a 2m da superfície, América e Atlântico Norte, janeiro de 2009.	74
Figura 6.41 Razão de mistura média mensal de ozônio (ppbv), julho de 2008. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).	75
Figura 6.42 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio (ppbv) obtidas para julho de 2008 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE.	76
Figura 6.43 Razão de mistura média mensal de ozônio (ppbv), julho de 2008, grade 2. EDGAR (a), EDGAR-INGEE (b).	77
Figura 6.44 Razão de mistura média de ozônio às 15:00 (ppbv), julho de 2008. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).	78
Figura 6.45 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio às 15:00 (ppbv) obtidas para julho de 2008 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE.	78
Figura 6.46 Razão de mistura média de ozônio às 15:00 (ppbv), julho de 2008, grade 2. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).	79

Figura 6.47 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio às 15:00 (ppbv) obtidas para julho de 2008 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE, grade2.	80
Figura 6.48 Razão de mistura média mensal de ozônio (ppbv), janeiro de 2009. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).	81
Figura 6.49 Razão de mistura média de ozônio (ppbv) às 15:00 (ppbv), janeiro de 2009. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).	82
Figura 6.50 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio às 15:00 (ppbv) obtidas para janeiro de 2009 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE.	82
Figura 6.51 Razão de mistura média de ozônio (ppbv) às 15:00 (ppbv), janeiro de 2009, grade 2. EDGAR (a), EDGAR-INGEE (b).	83
Figura 6.52 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio às 15:00 (ppbv) obtidas para janeiro de 2009 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE, grade2.	83
Figura 6.53 Razão de mistura média diária de NO ₂ (ppbv), medida e modelada com os inventários de emissões EDGAR e EDGAR-INGEE, julho de 2008.	85
Figura 6.54 Razão de mistura média diária de NO ₂ (ppbv), medida e modelada com os inventários de emissões EDGAR e EDGAR-INGEE, janeiro de 2009.	85
Figura 6.55 Concentrações médias de NO ₂ troposférico integrado na coluna (10 ¹⁵ molec cm ⁻²), OMNO2, julho de 2008, obtidos a partir de dados de GIOVANNI.	88
Figura 6.56 Concentrações médias de NO ₂ troposférico integrado na coluna (10 ¹⁵ molec cm ⁻²), modelado com o inventário EDGAR, julho de 2008. Grade 1.	88
Figura 6.57 Concentrações médias de NO ₂ troposférico integrado na coluna (10 ¹⁵ molec cm ⁻²), modelado com o inventário EDGAR-INGEE, julho de 2008. Grade 1.	89
Figura 6.58 Concentrações médias de NO ₂ troposférico integrado na coluna (10 ¹⁵ molec cm ⁻²), OMNO2, julho de 2008. Detalhe acima de Cuba, obtidos a partir de dados de GIOVANNI.	89
Figura 6.59 Concentrações médias de NO ₂ troposférico integrado na coluna (10 ¹⁵ molec cm ⁻²), modelado com o inventário EDGAR, julho de 2008. Grade 2.	90
Figura 6.60 Concentrações médias de NO ₂ troposférico integrado na coluna (10 ¹⁵ molec cm ⁻²), modelado com o inventário EDGAR-INGEE, julho de 2008. Grade 2.	90

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AN	América do Norte
AS	América do Sul
CB	Carbon Bond
CCATT-BRAMS	Coupled Aerosol-Tracer Transport – Brazilian Regional Modeling System
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CLP	Camada Limite Planetária
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
ECMWF	European Center for Medium range Weather Forecasting
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research
EDGAR-INGEE	EDGAR modificado com os dados de Cuba reportados no INGEE
EPA	Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
INGEE	Inventário Nacional de Gases de Efeito Estufa de Cuba
INHEM	Instituto Nacional de Higiene, Epidemiologia e Microbiologia de Cuba
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia (do Brasil)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
INSMET	Instituto Nacional de Meteorología (de Cuba)
JBB	Jato de Baixos Níveis
GEOVANNI	GES-DISC (Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center) Interactive Online Visualization ANd aNalysis Infrastructure
GPCC	Global Precipitation Climatology Centre
MOCAGE	MOdélisation de la Chimie Atmosphérique Grande Echelle
ppbv	Partes por bilhão em volume
QUALAR	Sistema de Informações da Qualidade do Ar
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
RELACS	Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme
RETRO	the REanalysis of the TROpospheric chemical composition
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SAEMC	South American Emissions, Megacities and Climate
SPACK	Simplified Preprocessor for Atmospheric Chemical Kinetics
TUV	Tropospheric Ultraviolet-Visible Model

LISTA DE ABREVIATURAS DE ESPÉCIES QUÍMICAS

CO	Monóxido de carbono
COR	Compostos orgânicos reativos
HNO ₃	Ácido nítrico
HO ₂	Radicais livres hidroperoxi
HO _X	Radicais livres que contêm hidrogênio
NO _X	Óxidos de nitrogênio (= NO + NO ₂)
O ₂	Oxigênio molecular
O ₃	Ozônio
OH	Radical livre hidroxila
R-HO	Aldeído ou cetona
RO ₂	Radicais livres peroxi
ROOH	Hidroperóxidos orgânicos
SO ₂	Óxido de enxofre

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	7
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
3.1.Ozônio e outros poluentes secundários na troposfera	9
3.2.Mecanismos químicos	12
3.3.Modelos numéricos de previsão de tempo químico	15
4 METODOLOGIA E INVENTÁRIOS DE EMISSÕES	19
4.1.CCATT-BRAMS	19
4.1.1. Módulo de pré-processamento de emissões: PREP-CHEM-SRC	21
4.1.2. Módulo de pré-processamento de mecanismo químico: M-SPACK	23
4.1.3. Módulo de pré-processamento de condições iniciais e de contorno: DPREP	24
4.1.4. Módulo de pós-processamento das análises do CCATT-BRAMS para visualização: RAMSPPOST	25
4.1.5. Modelo para cálculo de trajetórias de parcelas de ar	25
4.2.Inventários de emissões.....	26
4.2.1. Banco de dados globais de emissões	26
4.2.2. Dados locais de emissões.....	27
4.2.3. Comparação dos inventários de emissões para a região	28
5 DESENVOLVIMENTOS	33
5.1.Implementação do mecanismo químico RELACS no CCATT-BRAMS	33
5.2.Inclusão dos dados locais de emissões no pré-processador de emissões	35
5.3.Especiação química dos COR no pré-processador de emissões	35
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1.Inventário local de emissões.	37
6.2.Avaliação do desempenho da implementação do RELACS	43

6.2.1. Breve caracterização meteorológica dos períodos escolhidos	43
6.2.2. Resultados para a estação seca.....	48
6.2.3. Resultados para estação úmida	52
6.2.4. Comparação dos resultados do modelo com dados <i>in situ</i> para São Paulo	56
6.2.5. Avaliação da resposta dos diferentes mecanismos ao longo de uma trajetória ...	59
6.2.6. Conclusões da seção	66
6.3. Resultados com CCATT-BRAMS para o Caribe	68
6.3.1. Caracterização meteorológica dos períodos escolhidos.....	69
6.3.2. Resultados para estação úmida	74
6.3.3. Resultados para estação seca	80
6.3.4. Comparação dos resultados do modelo com dados locais	84
6.3.5. Comparação dos resultados do modelo com dados de satélite	86
6.3.6. Conclusões da seção	90
7 CONCLUSÕES.....	93
8 PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÊNDICE A. Arquivo de entrada para SPACK com as espécies de RELACS	107
APÊNDICE B. Arquivo de entrada para SPACK com as reações de RELACS.....	109

1 INTRODUÇÃO

A região de América Central e do Caribe (Figura 1.1), constituída por países com economias subdesenvolvidas, inclui alguns dos países mais pobres do mundo. Os mecanismos que determinam a composição química da atmosfera na região ainda são pouco estudados. A insuficiência de recursos financeiros para pesquisa e a extensa área marítima fazem com que a região possua poucos dados de qualidade do ar e, além disso, são escassas as estações meteorológicas que realizam sondagens de ar superior, em comparação com outras regiões do globo e, sobretudo, com o resto das Américas. Os estudos realizados na área com intuito de avaliar a qualidade do ar são quase todos limitados à dispersão local (até 50 km da fonte) como, por exemplo, Turtós et al. (2004, 2007b). Destaca-se o trabalho de Turtós et al. (2006), onde os autores usaram um modelo de trajetórias para avaliar a formação regional de espécies ácidas. Mesmo sem incluir a formação de espécies orgânicas nem reações de fotólise, foi ainda assim uma das primeiras tentativas de avaliar o efeito regional de fontes de emissão da região.



Figura 1.1 Região de estudo

Fonte: Guia Geográfico das Américas <http://www.guiageo-americas.com/mapas/central-politico.htm>

Localizada entre o Equador e o Trópico de Câncer, a área abrange regiões tropicais e subtropicais. Apresenta um clima quente e úmido, com marcada influência marítima, fundamentalmente do mar do Caribe. No período de abril a novembro há pouca variabilidade climática, sendo que as variações mais importantes no tempo estão associadas à presença de distúrbios na circulação tropical (ondas de leste e ciclones tropicais), enquanto no resto do ano destacam-se as passagens de sistemas frontais, a influência anticiclônica de origem continental e aos centros de baixas pressões extratropicais. Os valores de radiação solar incidente são elevados durante todo o ano.

Em Cuba, a maior das ilhas do Caribe e foco deste trabalho, o clima predominante é do tipo tropical-savana, de acordo com a classificação de Köppen Geiger, com estação chuvosa durante o verão (JJA) e temperatura média do mês mais frio superior a 18 °C [PEEL et al., 2007]. O clima de Cuba é tropical, sazonalmente úmido, com influência marítima e traços semi-continentais. Cuba encontra-se na fronteira entre as zonas de circulação tropical e extratropical, recebendo sazonalmente influência de uma ou de outra.

Na região da América Central e Caribe, o setor energético tipicamente constitui a fonte prioritária de emissões de poluentes para a atmosfera. Em Cuba o setor de energia é responsável por 99% das emissões de óxidos de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x = NO + NO₂) e por 94% das emissões de monóxido de carbono (CO), com emissões anuais de 588,50 Gg, 149,57 Gg e 536,42 Gg, respectivamente. Por outro lado, o setor de processos industriais é responsável por 87% das emissões de compostos orgânicos reativos (COR), com emissão anual de 246,61 Gg, de acordo com o Inventário Nacional de Gases de Efeito Estufa de Cuba (INGEE) (LÓPEZ et al., 2005). Isto se deve, principalmente, à queima extensiva de combustíveis fósseis de elevado conteúdo de enxofre e ao uso de tecnologias quase obsoletas. Cuba está subdividida em 14 províncias, mais a cidade de Havana e o município especial Ilha da Juventude (Figura 1.2). A maior área urbana é a cidade de Havana, com uma população aproximada de três milhões de habitantes.



Figura 1.2 Cuba, Divisão administrativa: 1.Pinar del Río; 2.La Habana (Havana); 3.Ciudad de la Habana (Cidade da Havana); 4.La Habana (Havana); 5.Matanzas; 6.Cienfuegos; 7.Villa Clara; 8.Sancti Spiritus; 9.Ciego de Ávila; 10.Camagüey; 11.Las Tunas; 12.Granma; 13. Holguín; 14.Santiago de Cuba; 15.Guantánamo; 16.Isla de la Juventud (Ilha da Juventude).

Fonte: Wikipédia: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cuba>

Cuba possui experiência no tratamento dos temas de impacto ambiental e cálculo dos custos externos resultantes das emissões do setor energético (custos ambientais e outros, não incluídos no preço de mercado), usando para tanto a Metodologia das Vias de Impacto [TURTÓS et al., 2006]. Entretanto, ainda não foram realizadas na região campanhas intensivas de medição da qualidade do ar e, portanto, não existem informações disponíveis para uma avaliação realista deste impacto. Uma rede nacional de monitoramento de qualidade do ar, pertencente ao Departamento de Química Atmosférica do Instituto Nacional de Meteorologia (INSMET), funcionou de forma regular até 1991. Nesta ocasião, com o início do chamado “Período Especial”, conseqüência do colapso financeiro do regime soviético, a falta de recursos para a manutenção de equipamentos e falta de reagentes químicos necessários para as medições ocasionou o desuso da rede. Porém, outra estação de monitoramento da qualidade do ar, localizada na Cidade de Havana, pertencente ao Instituto Nacional de Higiene, Epidemiologia e Microbiologia (INHEM), conta com um registro de dez anos de dados diários de medições dos principais poluentes, desde primeiro de janeiro de 2001 até o presente.

Na atualidade, existe vontade política de melhorar este panorama por parte do Ministério de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente de Cuba. A normativa existente de qualidade de ar, que estava vigente desde 1976, foi atualizada no ano 2006 de acordo com o estado da arte da temática [NC39: *Calidad del aire. Requisitos higiénico-sanitarios*. [2006-04-06]] e esforços tem sido feitos para a implementação de modelos numéricos de previsão de qualidade do ar nas escalas local e regional [TURTÓS et al., 2004, 2006, 2007a e 2007b] que supram a falta de dados de medições. Na escala local foram implementados os modelos ISCST3 (*Industrial Source Complex Short Term 3 Dispersion Model*), modelo regulatório da Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, *Environmental Protection Agency*) até novembro de 2005 (EPA, 1995; ATKINSON et al., 1997) e AERMOD (AMS/EPA Regulatory Model) (EPA, 2004). Na escala regional foi implementado, com resolução de 55 km, o modelo WTM (*Windrose trajectory model*) (TRUKENMÜLLER e FRIEDRICH, 1995). Este último é, entretanto, 2D, climatológico (não permite estudos em tempo real) e não permite a avaliação de formação de ozônio e de aerossóis orgânicos secundários.

A aplicação de um modelo mais atual e adequado para estudos de química atmosférica nos trópicos possibilitará uma melhor compreensão dos processos físicos e químicos que controlam o transporte de poluentes na região e contribuirá para a estimativa dos custos externos da geração de eletricidade em Cuba, aumentando significativamente a qualidade e a confiabilidade destes resultados. Isto é vital para o país, sobretudo no marco da revolução energética, que tem implicado numa mudança da sua matriz de geração, com a qual a avaliação das tecnologias introduzidas adquire relevância do ponto de vista ambiental.

O modelo CCATT-BRAMS [FREITAS et al., 2007, LONGO et al. 2007, FREITAS et al., 2009a, FREITAS et al., 2009b, LONGO et al. 2011] possui o estado da arte na previsão de tempo químico e apresenta várias correções e ajustes para o estudo de regiões tropicais. Trata-se de um modelo de transporte químico atmosférico 3D acoplado (ou do inglês, *on-line*), capaz de simular as emissões, transporte, processos de remoção de gases traços e aerossóis e a reatividade química na atmosfera.

Neste trabalho aplicou-se o modelo CCATT-BRAMS (*Coupled Chemistry Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System*) para a região da América Central e Caribe, e foram realizados estudos visando a sua utilização em alta resolução para a ilha de Cuba. Com esta abordagem tornou-se possível constituir um domínio para fornecer condições de contorno para o estudo local, permitindo a avaliação dos efeitos na qualidade do ar de fontes externas ao país. A implementação de um modelo como o CCATT-BRAMS em Cuba, devidamente adequado para as condições tropicais, considerando a escala regional e a formação de espécies secundárias com potencial risco à saúde humana, permitirá um monitoramento mais efetivo da qualidade do ar no país.

Entretanto, existem limitações nos recursos computacionais no país que poderiam limitar o uso do modelo e a continuidade deste trabalho. Visando a diminuição deste obstáculo, houve um esforço neste trabalho na implementação no CCATT-BRAMS de um mecanismo químico mais barato computacionalmente, porém com resultados comparáveis aos obtidos com outros mecanismos mais detalhados.

Este trabalho se insere no contexto do projeto SAEMC (South American Emissions, Megacities and Climate, <http://saemc.cmm.uchile.cl/>), um esforço internacional entre Argentina, Brasil, Chile e Colômbia; financiado pelo Inter-American Institute for Global Change Research (IAI), com o intuito de prover inventários de emissões atuais e gerar cenários regionais de mudanças climáticas para o continente sul-americano, com ênfase no impacto das megacidades, além de estabelecer bases sólidas para a previsão do tempo químico em escalas regional e local na América do Sul.

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma: após este Capítulo de introdução há o Capítulo 2 com uma descrição sucinta dos objetivos do trabalho. O Capítulo 3 inclui os elementos teóricos que fundamentam o trabalho realizado e cujo conhecimento a autora acredita necessários para sua compreensão. No Capítulo 4 foi feita uma descrição do sistema de modelagem e seus diversos componentes, com ênfase nas ferramentas que constituíram a base para este trabalho. Ainda nesse capítulo, são descritos os dados de inventários de emissões utilizados, incluindo aqueles que foram usados ineditamente.

No Capítulo 5, apresentam-se ainda ferramentas de modelagem, porém com ênfase na exposição dos desenvolvimentos feitos pela autora ao longo deste trabalho. No Capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados obtidos, inclusive uma avaliação dos desenvolvimentos descritos no Capítulo 5. Finalmente no Capítulo 7 são expostas as principais conclusões e perspectivas do trabalho realizado. Os Apêndices A e B correspondem a uma parte dos desenvolvimentos feitos pela autora, incluídos para referência. Considerou-se necessária uma lista de abreviaturas de espécies químicas separada da lista de abreviaturas padrão, com intuito de facilitar a procura destas e a leitura do texto.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar os principais mecanismos de controle da qualidade do ar na região da América Central e Caribe através da aplicação de um modelo de transporte químico atmosférico.

Para tanto, espera-se o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

1. Realizar uma compilação do banco de dados de emissões de Cuba e arredores e avaliar a qualidade e consistência dos mesmos com intuito de compor um inventário de emissões de gases traço para a região de estudo, o qual deverá conter emissões detalhadas disponíveis do setor energia, particularmente geração de eletricidade.
2. Incorporar o inventário de emissões de Cuba às bases de dados de emissões globais.
3. Realizar uma compilação do banco de dados de medidas de química atmosférica em Cuba e arredores e avaliar a qualidade e consistência dos mesmos visando a comparação com os resultados do modelo.
4. Contribuir para o desenvolvimento do modelo CCATT-BRAMS através da implementação de um novo mecanismo químico. Avaliar o desempenho do mecanismo químico implementado mediante comparação com os mecanismos existentes no CCATT-BRAMS e com dados *in situ*.
5. Realizar simulações numéricas para a região de interesse usando o modelo CCATT_BRAMS e o novo mecanismo químico.
6. Estabelecer as bases para o aprimoramento do modelo CCATT-BRAMS na região de estudo proposta, não somente em relação à melhoria dos dados de emissões incluídos atualmente no modelo, mas também em relação ao estudo das particularidades dos processos químicos e físicos atuantes na região.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Ozônio e outros poluentes secundários na troposfera

O estudo do tempo químico é uma sub-disciplina da química atmosférica cujo foco é a variabilidade à curto prazo da composição química da atmosfera que resulta da influência das condições meteorológicas, de complexos processos químicos e da variabilidade espacial e temporal das emissões. De acordo com Lawrence (2005), o tempo químico pode ser definido como:

Distribuição de importantes gases traço e aerossóis nas escalas local, regional e global, assim como a sua variabilidade na escala de tempo de minutos a horas a dias, particularmente à luz dos seus vários impactos, tais como na saúde humana, nos ecossistemas, no tempo meteorológico e no clima.

No contexto da variabilidade da composição química da atmosfera, foco de estudo dos modelos de tempo químico, destaca-se a poluição atmosférica chamada de fotoquímica, identificada inicialmente na Califórnia nos anos quarenta, e agora um fenômeno extensamente observado em diversas cidades (RAPPEGLÜCK et al., 2000; DERWENT et al., 2003; WEST et al., 2004; WANG et al., 2009). O “smog” fotoquímico é resultado da emissão de óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) e compostos orgânicos reativos (COR), que reagem na presença de radiação solar, e consiste numa mistura de gases traços e aerossóis, destacando-se a presença do ozônio (O_3) (JACOBSON, 1999), poluente de reconhecidos efeitos adversos na saúde humana (KNOWLTON et al., 2004; SCHLINK et al., 2006).

O ciclo de degradação dos COR, que pode ser observado esquematicamente na Figura 3.1, é iniciado pela reação (marcada em vermelho) com o radical livre hidroxila (OH) com um COR representado como RH (um radical orgânico R mais um hidrogênio), produzindo radicais livres peroxi (RO_2) (reações [R 3.1] e [R 3.2]). Segundo Lawrence (2001), o OH, pela sua importância na remoção de um grande número de gases traços,

pode ser usado como indicador da eficiência de oxidação da atmosfera e a variabilidade da mesma no tempo.

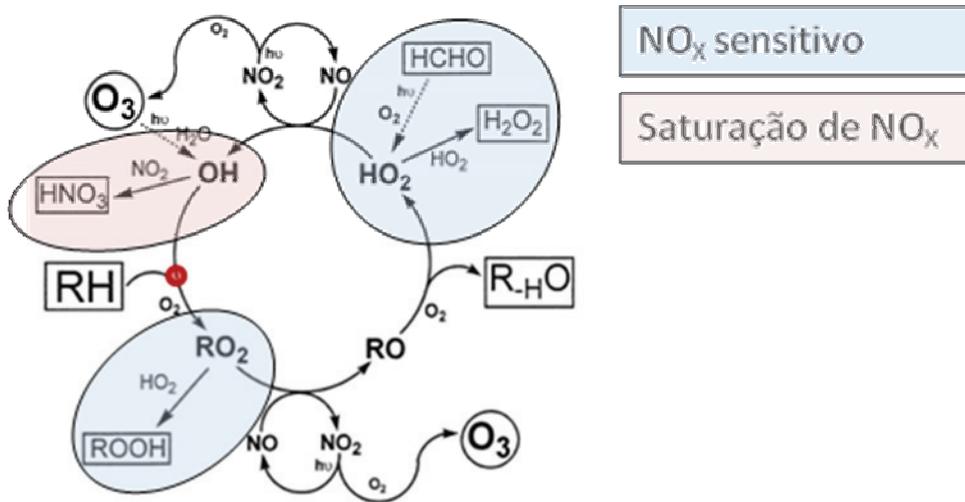


Figura 3.1 - COR, NO_x e formação fotoquímica de ozônio na troposfera.

Fonte: Adaptado de Jenkin & Clemitshaw (2000).

Os radicais livres peroxi (RO₂) e hidroperoxil (HO₂) reagem predominantemente com o NO, seguindo:



onde a forma de R_HO depende do RO₂, mas, em geral, é um aldeído ou uma cetona (JENKIN & CLEMITSHAW, 2000). De maneira geral, este ciclo se repete até a produção, eventualmente, de CO₂.

O NO₂ é convertido rapidamente em NO mediante fotólise, seguindo:

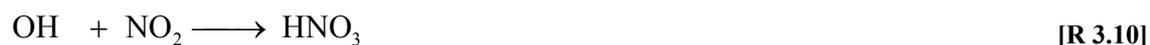


Desta maneira, neste ciclo são formadas duas moléculas de ozônio.

Por sua vez, os radicais livres que contem hidrogênio HO₂ e os RO₂ podem também ser removidos por reações que produzem peróxidos:



E o OH também pode reagir com NO₂ produzindo ácido nítrico:



Para razões de mistura de NO_X relativamente baixas em relação as de COR, o mecanismo fundamental de remoção dos HO₂ é a partir das reações [R 3.8] e [R 3.9], sendo este relativamente insensível à mudanças nas razões de mistura de COR. De maneira que a taxa de formação de O₃, que depende fundamentalmente das reações [R 3.3] e [R 3.5], é incrementada com o aumento dos níveis de NO_X. Este é o chamado regime *NO_X sensitivo* (indicado em azul na Figura 3.1), que geralmente pode ser observado em ambientes rurais. Se a razão entre o NO_X e os COR é elevada (ou seja, quando há predominância de NO_X), a reação [R 3.10] é o mecanismo predominante de remoção tanto de OH quanto de NO_X. Neste caso, os níveis de OH diminuem com o aumento do NO_X e não dependem significativamente dos níveis de COR. Nestas

condições, os níveis de ozônio caem devido à diminuição de OH disponível para as reações [R 3.1] e [R 3.2] e à remoção do NO₂ na reação [R 3.10]. Estas são as chamadas condições de *saturação de NO_x* (indicado em rosa na Figura 3.1), e são características de ambientes urbanos ou poluídos.

Estes conceitos podem ser também abordados graficamente através das isopletas de formação de ozônio para diferentes níveis de NO_x e COR (Figura 3.2). No regime *NO_x sensitivo* (baixa razão de mistura de NO_x) a redução do NO_x resulta em uma redução da razão de mistura de ozônio, enquanto no regime de *saturação de NO_x* precisam-se reduzir os níveis tanto de NO_x quanto de COR (JENKIN & CLEMITSHAW, 2000). Estes conceitos têm um papel fundamental no esboço de estratégias de controle do O₃ (SILLMAN, 1999).

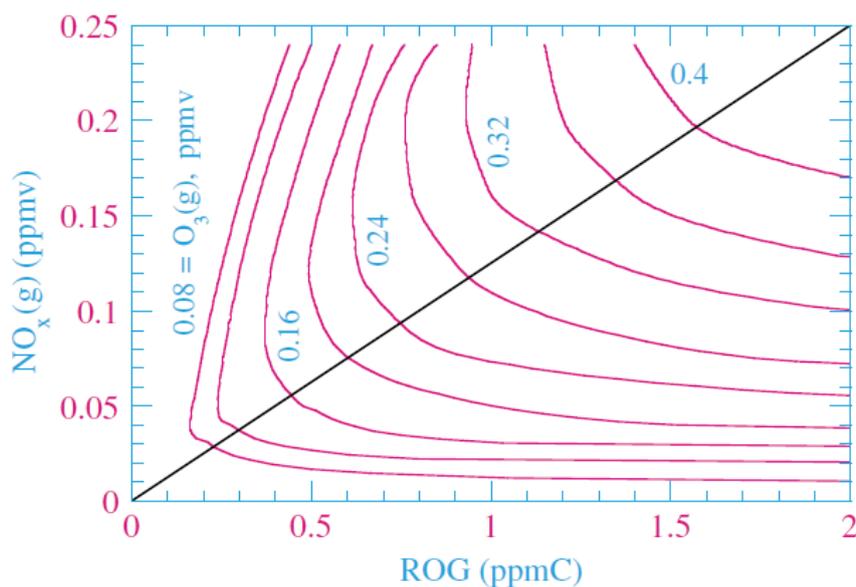


Figura 3.2 Isopletas de ozônio.

Fonte: Extraído de Jacobson (2002).

3.2. Mecanismos químicos

Na primeira epígrafe deste capítulo descreveu-se de maneira esquemática e simplificada o processo de degradação dos COR na atmosfera. Porém existem outros caminhos de reação cuja importância depende das condições de reação e do COR específico, e as

velocidades de reação são também muito variáveis (ATKINSON & AREY, 2003). Um estudo detalhado da formação de oxidantes na troposfera inclui considerar centenas de espécies envolvidas em milhares de reações químicas. Entretanto, é evidente que o elevado número de espécies e reações incluídos em um, assim chamado, mecanismo explícito, limita a sua utilização em modelos operacionais de previsão de tempo químico.

Assim, existem várias abordagens para a inclusão dos processos químicos que ocorrem na baixa troposfera nos mecanismos químicos, de uma forma mais simplificada, porém ainda acurada. Frequentemente é utilizado algum processo de condensação para limitar o número de espécies orgânicas e reações contidas no mecanismo a um número razoável de acordo com alguns critérios. Os mais comumente utilizados são expostos a seguir.

Uma técnica intermediária consiste em ignorar reações menores e parametrizar o tratamento das outras reações, resultando em uma redução a pouco mais da metade do número de reações, numa representação ainda quase-implícita. Este é o caso do MCM (*Master Chemical Mechanism*) (DERWENT et al., 1997). Este mecanismo semi-implícito é utilizado com frequência como ponto de partida para mecanismos mais condensados.

Mecanismos mais condensados e, portanto, mais apropriados para estudos nas escalas regional e global, são obtidos criando espécies agrupadas (ou do inglês, *lumping*) de espécies orgânicas. São usuais para isto fundamentalmente duas abordagens: o agrupamento das espécies de acordo às características de sua estrutura e reatividade química (agrupação por estrutura, ou do inglês, *lumped structure*), e o agrupamento em classes segundo sua natureza química (agrupação por natureza molecular, daqui a adiante agrupação molecular, ou do inglês, *lumped molecule*).

Um exemplo da abordagem de agrupação por estrutura são os mecanismos Carbon Bond (WHITTEN et al., 1980; GERY et al., 1989). Nos quais os compostos orgânicos são agrupados de acordo com o tipo de radicais químicos presentes na molécula, independentemente das moléculas que os contem. O que resulta, em geral, em um menor número de espécies químicas dentro dos mecanismos em comparação com a

abordagem de agrupação molecular. Esta é uma das razões pelas quais são amplamente usados em operacionais modelos de predição de tempo químico, existindo varias versões amplamente usadas, entre elas CB-04 e CB-05. Inclusive, o mecanismo usado até então na operação da previsão de qualidade do ar do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/CPTEC) (LONGO et al., 2010) é a versão CB-07 do mecanismo, adaptada de Yarwood et al. (2005) e Sanders et al. (2006).

Na abordagem de agrupação molecular, Carter (2000) diferencia três abordagens:

- Condensação por agrupação molecular: no qual um grupo de COR's é representado "molécula por molécula" por uma espécie do mecanismo. Este enfoque é menos acurado e considerado apropriado para grupos de compostos que reagem de maneira muito similar ou não são suficientemente importantes nas emissões para justificar abordagens mais complexas.
- Condensação por agrupação molecular variável: no qual um grupo de COR's, que reagem com taxas de reação similares, é representado por uma espécie do mecanismo cujos parâmetros são as médias do grupo a representar, ponderadas por reatividade (em geral é usada a reatividade com OH) ou por massa molar, com base num cenário de emissões. A desvantagem desta abordagem é que os parâmetros das espécies do modelo dependem das emissões, e, conseqüentemente, a utilização em outros cenários de emissão é fonte de incertezas.
- Condensação por agrupação molecular fixa: é uma variante da condensação por agrupação molecular variável na qual os parâmetros são derivados usando misturas ambientes ou perfis de emissões típicos ou representativos.

Dentre os mecanismos mais conhecidos e usados nos modelos de predição de tempo químico, obtidos com a abordagem agrupação molecular, podem se mencionar os mecanismos do SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*): SAPRC-99 (CARTER, 2000) e SAPRC-07 (CARTER, 2009); o RADM (*Regional Acid Deposition Model*) (STOCKWELL et al., 1990), o RACM (*Regional Atmospheric Chemistry*

Mechanism) (STOCKWELL et al., 1997) e o RELACS (*Regional Lumped Atmospheric Chemical Scheme*) (CRASSIER et al., 2000).

O mecanismo RACM é uma atualização e expansão do RADM, obtida com a abordagem de agrupação molecular variável e ponderação por reatividade. O processo de formação das espécies agrupadas é realizado de acordo com as magnitudes das taxas de emissão típicas dos Estados Unidos, semelhanças nos grupos funcionais e reatividade dos compostos em relação ao OH. Abrange 77 espécies e 237 reações. Foi desenvolvido para simular a química da troposfera em condições desde urbanas até remotas.

O RELACS surgiu a partir do RACM, da aplicação de um novo procedimento matemático de redução seguindo a mesma abordagem de agrupação molecular variável e uma ponderação por reatividade. Entretanto, modificada, de maneira que as espécies orgânicas do RACM são agrupadas em novas espécies do RELACS de acordo com o seu caráter químico e reatividade primariamente em relação ao OH, mas também em relação a outros oxidantes. O resultado é uma redução a 37 espécies e 128 equações, sendo assim comparável ao CB-04 em relação ao número de espécies e de reações. Considera-se que posteriores reduções resultariam em espécies agrupadas incluindo compostos com reatividade muito diferente. As espécies e reações químicas do RELACS podem ser encontradas no APÊNDICE A e no APÊNDICE B, respectivamente.

Uma variante do RELACS descrito em Crassier et al. (2000), com adaptações para a modelagem da estratosfera é usada no modelo 3D químico e de transporte global *MOdélisation de la Chimie Atmosphérique Grande Echelle* (MOCAGE) (TEYSSÈDRE et al., 2007), cujos resultados podem ser usados para fornecer condições de contorno para modelos regionais.

3.3. Modelos numéricos de previsão de tempo químico

Historicamente modelos numéricos meteorológicos tem sido usados para a simulação e previsão de tempo, clima e mudanças climáticas. Também têm sido utilizados modelos fotoquímicos para o estudo dos processos de emissão à atmosfera, química e transporte

de poluentes nas escalas urbana, regional e global, em outras palavras, a previsão do tempo químico. Recentemente, estes problemas têm sido abordados simultaneamente, através de uma combinação de modelos meteorológicos com modelos químicos, com ambos compartilhando um único sistema de coordenadas horizontais e verticais e uma mesma dinâmica nas escalas de grade e sub-grade. Desta forma, o transporte de gases traços e aerossóis é consistente com o modelo atmosférico, minimizando erros numéricos provenientes das interpolações e que levam a uma não conservação da massa, além de permitir a retroalimentação do modelo atmosférico com as perturbações resultantes da variação na composição química em cada passo temporal do modelo (mais detalhes em FREITAS et al., 2009b). Este tipo de acoplamento é conhecido como acoplamento completo (ou do inglês, *on-line*), versus o acoplamento parcial (ou do inglês, *off-line*) onde os modelos meteorológico e químico usualmente não compartilham o mesmo conjunto de parametrizações, nem sistemas de coordenadas e não é possível levar em conta efeitos de retroalimentação.

Podem ser citados vários exemplos de modelos numéricos usados para estudos de tempo químico na escala regional.

O sistema de modelos CMAQ (*Models-3/Community Multiscale Air Quality*) (BYUN e SCHERE, 2004), recomendado pela EPA para estimação de níveis de ozônio com fins regulatórios, permite a modelagem climatológica e a curto prazo desde a escala urbana até a regional de ozônio troposférico, material particulado fino, tóxicos, deposição úmida (chuva ácida), e degradação da visibilidade, entre outros parâmetros de qualidade do ar. O sistema consiste em uma interface que faz o acoplamento *off-line* entre o modelo meteorológico e o CMAQ, um processador de emissões e o modelo químico propriamente dito. A opção recomendada para o arquivo de entrada meteorológico do CMAQ é a saída do modelo WRF (*Weather Research and Forecasting*) (SKAMAROCK et al.; 2007, 2008), projetado tanto para previsão operacional do tempo quanto para pesquisas relacionadas com a atmosfera.

O WRF-chem (GRELL et al., 2005) é uma versão do WRF que permite a simulação *on-line* da emissão, transporte, transformações químicas e deposição de gases traço e

aerossóis. Trata-se de um modelo no estado da arte e que é amplamente usado, mesmo para realizar estudos fora dos Estados Unidos (ver, por exemplo, TIE et al., 2007). Chapman et al. (2008) aproveitaram a abordagem *on-line* do modelo para avaliar a influência local e regional de fontes pontuais de aerossóis, levando em conta os efeitos diretos e indiretos dos aerossóis, em particular, a retroalimentação do modelo atmosférico com os efeitos indiretos dos aerossóis nas nuvens e na radiação incidente foi considerada nos resultados, o qual demonstra a importância desta abordagem para realizar uma descrição mais realista da atmosfera.

O CFORS (*Chemical weather FORecast System*) é um modelo operacional de previsão de tempo químico, acoplado *on-line* com o modelo Regional de Mesoescala RAMS [PIELKE et al., 1992; COTTON et al., 2001]. Uno et al. [2003a,b] mostraram que o modelo consegue reproduzir adequadamente as distribuições espaciais e outros detalhes relevantes das observações obtidas durante o experimento ACE-Asia (*Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment*). Atualmente o sistema RIAM-CFORS (*Research Institute for Applied Mechanics, Universidade de Kyushu e Universidade de Iowa – Chemical Weather FORecast System*) roda operacionalmente no *National Institute for Environmental Studies* no Japão, <http://www-cfors.nies.go.jp/~cfors/index.html>, fazendo previsão de CO, poeira, entre outros aerossóis, usando uma grade que cobre toda a Ásia.

O modelo CCATT-BRAMS (*Coupled Chemistry Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System*) (FREITAS et al., 2007; LONGO et al., 2010; FREITAS et al., 2009a; FREITAS et al., 2009b; LONGO et al., 2011), desenvolvido e mantido pelo INPE, é um modelo de transporte químico atmosférico 3D, *on-line*, capaz de simular as emissões, transporte, processos de remoção de gases traços e aerossóis e a reatividade química na atmosfera. O modelo atmosférico BRAMS é baseado no RAMS, com várias melhorias associadas com a representação de cúmulos de convecção, inicialização de umidade do solo, esquema de superfície ajustada para os trópicos, entre outros. Além do transporte na escala da grade, estão incluídos os efeitos da turbulência na escala sub-grade, o transporte convectivo guiado pela convecção rasa e profunda, a ascensão da pluma

associada com focos de queimada de vegetação, entre outros. Assim, trata-se de um modelo no estado da arte em previsão de tempo químico, com várias correções e ajustes para o estudo de regiões tropicais, o que faz o seu uso ideal neste trabalho.

4 METODOLOGIA E INVENTÁRIOS DE EMISSÕES

No presente trabalho de dissertação foi usado o modelo CCATT-BRAMS, já apresentado na seção sobre modelos de previsão de tempo químico do Capítulo 3. Neste capítulo o modelo é descrito mais em detalhe, abordando também detalhes da estrutura do mesmo tanto do ponto de vista da modelagem, assim como do conjunto de módulos e ferramentas que compõem o sistema. Esta descrição serve de base à exposição dos desenvolvimentos feitos no modelo, no capítulo seguinte. Também são descritos neste capítulo os dados de emissões usados no modelo.

4.1. CCATT-BRAMS

No CCATT-BRAMS, a equação de continuidade de massa é resolvida para cada gás traço e aerossol. Esta equação pode ser expressa na forma de equação de tendência como:

$$\frac{\partial \bar{s}}{\partial t} = \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial t} \right)_{adv} + \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial t} \right)_{PBL_{turb}} + \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial t} \right)_{deep_{conv}} + \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial t} \right)_{shallow_{conv}} + W + R + Q_{plume_{rise}} + \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial t} \right)_{chem_{react}} \quad [Eq 4.1]$$

(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9)

Onde \bar{s} é a razão média de mistura média da espécie no ponto de grade. (1) representa o termo de tendência local, que é expresso como a soma dos termos advecção pelo vento na escala da grade (2), transporte turbulento sub-grade dentro da Camada Limite Planetária (CLP) (3), convecção profunda (4) e rasa (5), deposição úmida de partículas (6), deposição seca de partículas e aerossóis (7), emissões (8) (incluindo neste último termo os efeitos de levantamento da pluma para o caso de emissões de queimadas), e por último, as transformações químicas (9), que podem ser tanto fonte quanto sumidouro da espécie considerada.

A advecção na escala de grade e o transporte turbulento na escala sub-grade dentro da CLP seguem a formulação já existente no RAMS (FREITAS et al., 2009a). Já as parametrizações incluídas no modelo para convecção profunda e rasa foram incorporadas no BRAMS para uma melhor adequação às condições tropicais, e são

levadas em conta também no transporte a escala sub-grade, como explicado por Freitas et al. (2005, 2009b).

O termo de transformações químicas, pela sua importância neste trabalho, será considerado mais detalhadamente. Trata-se de um dos mais complexos de resolver na modelagem da qualidade do ar, e também o de maior custo computacional. Este termo pode ser expresso mediante o seguinte sistema de equações diferenciais (SED) não lineares acopladas (FREITAS et al., 2009b):

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial t} \right)_{chem} &\equiv \frac{d \rho_k}{d t} = P_k(\vec{\rho}) - L_k(\vec{\rho}) \\ &_{react} \\ k &= 1, N \\ \vec{\rho} &= \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k\} \\ \text{com condição inicial :} \\ \vec{\rho}(t_0) &= \{\rho_1(t_0), \rho_2(t_0), \dots, \rho_k(t_0)\} \end{aligned} \right\} \quad [\text{Eq 4.2}]$$

Onde ρ_k representa a concentração da espécie k (molec cm^{-3}), N é o número de espécies químicas reagentes e P_k e L_k correspondem aos termos de produção e perda líquida da espécie k , respectivamente. Por exemplo, o mecanismo RACM possui 77 espécies químicas, conseqüentemente o SED anterior tem para RACM 77 equações, considerando em cada caso as diferentes reações que resultam na formação ou sumidouro de cada espécie. As taxas de reação, em geral, são função da temperatura, a pressão e a concentração de gases fixos.

As taxas de reações químicas na atmosfera variam entre sim varias ordens de grandeza, o que faz com que o sistema anterior seja instável numericamente ao ser resolvido com determinados métodos numéricos comuns para a solução de SED's, ou seja, é um sistema de tipo *stiff* (rígido), e requerem-se métodos implícitos para a sua solução numérica. Um dos mais conhecidos é o método implícito de múltiplos estágios de Rosenbrock, que permite a troca da solução de um SED não linear, do tipo do representado na [Eq 4.2], por um sistema linear algébrico dado por:

$$\rho_i(t_0 + \tau) = \rho_i(t_0) + \sum_{i=1}^s b_i K_i \quad [\text{Eq 4.3}]$$

Aonde s é o número de estágios, b_i são constantes numéricas dependentes de s , K_i são os incrementos e τ é passo de integração no tempo. O vetor $\vec{K} = \{K_1, K_2, \dots, K_k\}$ pode ser obtido resolvendo:

$$\begin{cases} \vec{K} = \tau \vec{F}(\vec{\rho}_{\text{int}}) + \tau \mathbf{J}(\vec{\rho}_{\text{int}}(t_0)) \sum_{j=1}^i \gamma_{ij} K_j \\ \rho_{\text{int}} = \rho_{\text{int}}(t_0) + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} K_j \\ \vec{F}(\vec{\rho}_{\text{int}}) = \vec{P}(\vec{\rho}_{\text{int}}) - \vec{L}(\vec{\rho}_{\text{int}}) \end{cases} \quad [\text{Eq 4.4}]$$

Onde α_{ij} e γ_{ij} são constantes dependentes do número de estágios s , ρ_{int} é uma solução intermediária para o estágio i e \mathbf{J} é a matriz Jacobiano da produção líquida no tempo t_0 . Os métodos para solucionar o sistema linear descrito pela primeira equação de [Eq 4.4] fazem uso do fato da matriz \mathbf{J} ser esparsa, ou seja, que tem poucos elementos não nulos.

Um arquivo de entrada do CCATT-BRAMS (chem-ramsin.inp) permite ao usuário definir a configuração das grades, escolher as parametrizações e esquemas numéricos a serem utilizados, entre outras opções. Os dados de entrada e o pós-processamento são realizados por outros programas que conformam o sistema CCATT-BRAMS. Estes são descritos à continuação.

4.1.1. Módulo de pré-processamento de emissões: PREP-CHEM-SRC

As emissões são introduzidas no modelo CCATT-BRAMS com o pré-processador de emissões PREP-CHEM-SRC (FREITAS et al., 2010). Esta ferramenta permite a preparação das emissões de gases traço e aerossóis em formato de grade, visando o uso

em modelos de previsão do tempo químico. O uso de esta ferramenta foi estendido e, atualmente, é usada também por outros modelos, como o WRF-chem (GRELL et al., 2005).

A resolução espacial das grades é flexível, podendo ser de alcance regional ou global, e existem diversas projeções geográficas disponíveis. São consideradas as emissões urbano-industriais, biogênicas, de queimadas e de origem vulcânica. Inclui também um modelo de elevação da pluma para estimar a altura das emissões de fumaça provenientes da queima de biomassa. Um arquivo (prep-chem-src.inp) permite ao usuário escolher as configurações, tais como, as bases de dados a serem utilizadas, o mecanismo químico para o qual serão preparadas as emissões e detalhes das grades, entre outras.

Como dados de entrada para as emissões industriais e urbanas no PREP-CHEM-SRC podem ser usados os inventários globais RETRO (*the REanalysis of the TROpospheric chemical composition*, SCHULTZ et al., 2007) e EDGAR (*Emission Database for Global Atmospheric Research*, (OLIVIER et al., 2001a, 2001b, 2005; AARDENNE et al., 2005), que serão descritos mais em detalhe neste mesmo capítulo. As emissões provenientes destes inventários são interpoladas às grades do modelo usando o esquema do vizinho mais próximo.

Adicionalmente, o PREP-CHEM-SRC contém um banco de dados regional de emissões antrópicas sobre a América do Sul, especificamente, emissões veiculares urbanas. Este inventário foi gerado no âmbito do projeto SAEMC incorporando informações sócio-econômicas, extrapolação de dados de inventários locais de emissões disponíveis para cidades da América do Sul e informações geográficas (ALONSO et al., 2010; FREITAS et al., 2010). Este inventário é interpolado às grades do modelo usando um esquema de interpolação chamado “delimitado por área”. Diferentemente ao EDGAR e RETRO, permite uma distribuição mais acurada das emissões urbanas, usando como dado de entrada dados de cobertura do solo obtidos por satélite, identificando especificamente áreas urbanas. Esta metodologia, descrita em Alonso et al. (2010), foi implementada no PREP-CHEM-SRC mediante sub-rotinas que também permitem a distribuição de

emissões em áreas definidas por outros processos de geo-referenciamento, aplicáveis em várias resoluções espaciais.

As diversas fontes de dados de emissões reportam espécies químicas que, no geral, não coincidem com as espécies do mecanismo. Assim, existem arquivos de compatibilização para cada combinação de inventário de emissões e de mecanismo químico que indicam, para cada espécie do inventário, a espécie do mecanismo à qual pertence e o coeficiente de agregação com o qual as emissões do inventário entram no valor de emissão da espécie do mecanismo químico.

4.1.2. Módulo de pré-processamento de mecanismo químico: M-SPACK

A inclusão de mecanismos químicos no código de CCATT_BRAMS é realizada fundamentalmente a partir de uma versão modificada do aplicativo para pré-processamento químico SPACK (*Simplified Preprocessor for Atmospheric Chemical Kinetics*) (DJOUAD et al., 2002), daqui adiante *Modified-SPACK* ou, simplesmente M-SPACK (LONGO et al., 2011). A partir dos arquivos de entrada, que definem o mecanismo químico escolhido, o M-SPACK gera como saída o conjunto de sub-rotinas correspondente para CCATT-BRAMS, com o qual deve ser compilado o modelo para usar o dito mecanismo.

O M-SPACK apresenta um conjunto de diferenças com relação à versão original de Djouad et al. (2002). Atualmente, inclui três variantes de solucionadores numéricos (ou do inglês, *solvers*) para a solução do termo químico. Além disso, o código foi preparado para o acoplamento direto com o CCATT-BRAMS, permitindo a introdução, a princípio, de qualquer mecanismo químico no modelo.

O SPACK originalmente usa valores de referência para as taxas de fotólise (tabelas de referência), obtidos em condições padrão para vários ângulos zenitais, que dependem do ângulo zenital, a localização, o albedo superficial, a altura da coluna de ozônio, entre outros. Porém, o CCATT-BRAMS também é acoplado com o esquema de radiação TUV (TIE et al., 2003) para a estimativa *on-line* das taxas de fotólise, como uma

alternativa melhor ao uso de tabelas de referência, porém, mais caro computacionalmente.

Os arquivos de descrição do mecanismo químico que são a entrada para o M-SPACK incluem as reações químicas, as taxas de velocidade de reação (em geral, equações diferenciais ordinárias onde intervêm fatores como a temperatura, a pressão, as concentrações de alguns gases fixos da atmosfera como oxigênio e nitrogênio, e a concentração de vapor de água, entre outros) e as taxas de fotólise, que podem vir de tabelas de referência ou ser calculadas *on-line*. Alguns dados associados às espécies químicas que são necessários para a modelagem da deposição seca e úmida são também introduzidos no modelo desta forma.

Até o presente foram incluídos no CCATT-BRAMS, através do uso do M-SPACK, mecanismos como CB-07 (versão do CB-04), RACM e RADM, entre outros.

4.1.3. Módulo de pré-processamento de condições iniciais e de contorno: DPREP

O CCATT-BRAMS requer como dado de entrada condições iniciais e de contorno, meteorológicas e químicas, que usualmente são obtidas a partir da saída de modelos globais e posteriormente processadas para ser usadas pelo modelo, usando uma ferramenta chamada DPREP.

Como parte do processamento para as condições de contorno químicas é realizada no DPREP uma compatibilização entre as espécies obtidas como saída de um modelo global e as espécies do mecanismo químico.

Na configuração padrão, o modelo usa, para a preparação das condições iniciais e de contorno meteorológicas, a saída do modelo Global do INPE com resolução T126L28 (http://assimila.cptec.inpe.br/mod_glb.shtml). Para a condição de contorno química, pode ser usada a saída global do modelo MOCAGE (TEYSSÈDRE et al., 2007), e também dados climatológicos derivados dos resultados do mesmo modelo. Para a condição inicial química, usualmente, é colocada uma composição média da atmosfera.

4.1.4. Módulo de pós-processamento das análises do CCATT-BRAMS para visualização: RAMSPOST

O RAMSPOST é uma ferramenta que processa a saída binária do CCATT-BRAMS e produz arquivos para visualização em formato GRADS (<http://www.iges.org/grads/>) ou outros. Permite a extração de variáveis incluídas nos arquivos de saída do CCATT-BRAMS (análises), tanto meteorológicas quanto correspondentes à concentração, razão de mistura e cargas de deposição seca e úmida de espécies químicas. São incluídas também conversões de unidades.

4.1.5. Modelo para cálculo de trajetórias de parcelas de ar

As trajetórias cinemáticas tridimensionais de parcelas de ar que chegam a um ponto, ou que saem deste, podem ser calculadas, mediante uma metodologia desenvolvida por Freitas et al. (1996, 2000), a partir das análises de saída do CCATT-BRAMS (originalmente, do RAMS).

Para tanto é usado um método iterativo que leva em conta a velocidade na posição anterior e a velocidade no ponto ao qual chega à parcela nesse instante de tempo, e calcula uma velocidade nova como função de ambas. O procedimento se repete com cada novo valor de velocidade e o valor calculado no passo anterior, até obter convergência de segunda ordem. A integração no tempo pode ser feita para frente ou para trás, gerando trajetórias avançadas (ou do inglês, *forward*) ou retrógadas (ou do inglês, *backward*).

A última versão do modelo disponível permite, além do cálculo cinemático das trajetórias (evolução da posição tridimensional no tempo), o das variáveis meteorológicas e concentração ou razão de mistura de gases traço e partículas ao longo da trajetória da parcela de ar.

Esta metodologia foi aplicada, por exemplo, à estimativa qualitativa do impacto de fontes remotas na qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) mediante o cálculo de trajetórias retrógadas de parcelas à partir da região com os

resultados do RAMS, e realizando uma análise de estatística multivariada com dados de qualidade do ar *in situ* (SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2006).

4.2. Inventários de emissões

No âmbito do projeto SAEMC foi gerado um banco de dados regional de emissões antrópicas sobre a América do Sul que incorpora as informações provenientes dos inventários locais disponíveis para cidades da América do Sul (ALONSO, 2010; FREITAS, 2010). Nesta dissertação, este esforço continuou com a inclusão das informações disponíveis para Cuba no banco de dados de emissões citado acima.

A região de estudo é composta majoritariamente por países em vias de desenvolvimento, com baixa disponibilidade de dados de emissões e de qualidade do ar. Assim, o trabalho proposto requer uma compilação e avaliação das informações existentes de fontes emissoras de gases traço e aerossóis, os quais são um dado de entrada necessário para o modelo.

4.2.1. Banco de dados globais de emissões

Foram considerados os dados dos inventários globais RETRO, com 0,5° de resolução espacial, e EDGAR (versão 3.0, *fast track* 2000), com 1° de resolução espacial. Ambos os inventários estão incluídos na ferramenta PRE-CHEM-SOURCE.

O inventário RETRO é mais completo em relação ao EDGAR, com emissões de CO, NOX e um conjunto de COR desagregados. Porém, no caso de Cuba, o inventário RETRO reportou dados não nulos somente acima de cidade de Havana, e poucos dados na região do Caribe, mostrando-se, mesmo numa primeira análise qualitativa, inadequado para a região.

O inventário EDGAR, na versão 3.0, correspondente às emissões do ano 2000, reporta emissões para os gases de efeito estufa CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs e SF₆, e as espécies precursoras de ozônio e acidificantes CO, NO_x, COR total e SO₂.

Deve ser mencionado que os desenvolvedores de EDGAR seguem uma política de iguais premissas e suposições no cálculo das emissões para os países com dados insuficientes, categoria que agrupa quase todos os países que não eram membros da OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*, Organização para a Cooperação Econômica e o Desenvolvimento) em 1990 (AARDENNE et al., 2005).

4.2.2. Dados locais de emissões

Como dados locais foram considerados os dados do INGEE, reportados para Cuba. Não foram encontradas outras fontes de dados de emissões disponíveis para região de América Central e o Caribe. O INGEE reporta a emissão total nacional para os gases de efeito estufa CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs e SF₆, e as espécies precursoras de ozônio e acidificantes CO, NO_x, COR totais e SO₂. São considerados os seguintes setores: energia (incluindo geração de eletricidade, transporte, entre outras), processos industriais, utilização de solventes e similares, agricultura, mudanças no uso da terra e gestão de resíduos. Os valores reportados são totais nacionais exceto para o setor de geração de eletricidade.

Outros dados considerados foram as emissões das usinas térmicas de mais de 50 MW de capacidade correspondentes ao ano 2003 (Tabela 4.1, Figura 4.1), caracterizadas por serem fontes pontuais de emissão de SO₂ relativamente elevadas, e, em menor grau, de NO_x.

Tabela 4.1 Emissões (Gg ano⁻¹) provenientes de usinas térmicas Cubanas de mais de 50 MW de capacidade, referentes ao ano de 2003.

Usina térmica	LONGITUDE	LATITUDE	CO	NO_x	SO₂
Maximo Gomez (Mariel)	-82,75	23,02	0,4486	3,7764	98,0596
Antonio Guiteras	-81,55	23,06	0,3607	3,0360	79,9098
Carlos Manuel de Cespedes	-80,45	22,16	0,2663	2,2417	37,7991
10 de Octubre (Nuevitas)	-77,27	21,57	0,3626	3,0528	73,1044
Rente	-75,87	19,99	0,2773	2,3346	56,4852
Felton	-75,60	20,73	0,4427	3,7262	85,2741
Santa Cruz del Norte	-81,96	23,16	0,3078	2,5907	71,5846
Otto Parellada (Tallapiedra)	-82,36	23,13	0,0637	0,5362	6,2108

Fonte: Turtós et al. (2004b)

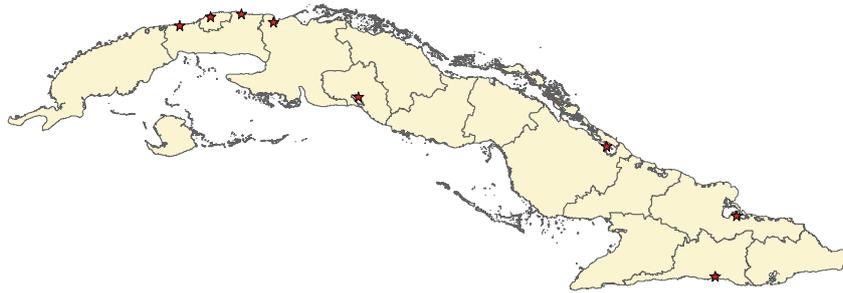


Figura 4.1 Usinas térmicas cubanas de mais de 50 MW de capacidade.

4.2.3. Comparação dos inventários de emissões para a região

As comparações a seguir estão realizadas sob a premissa de que o inventário nacional está mais adequado à realidade de Cuba, devido a uma maior disponibilidade de informação local e à política seguida em EDGAR de iguais premissas e suposições no cálculo das emissões para os países com dados insuficientes.

Na Figura 4.2 são mostradas as emissões de SO₂ de acordo com o INGEE e com o inventário global EDGAR. A distribuição espacial das emissões de EDGAR não é adequada uma vez não são reportadas emissões na região acima da cidade de Havana.

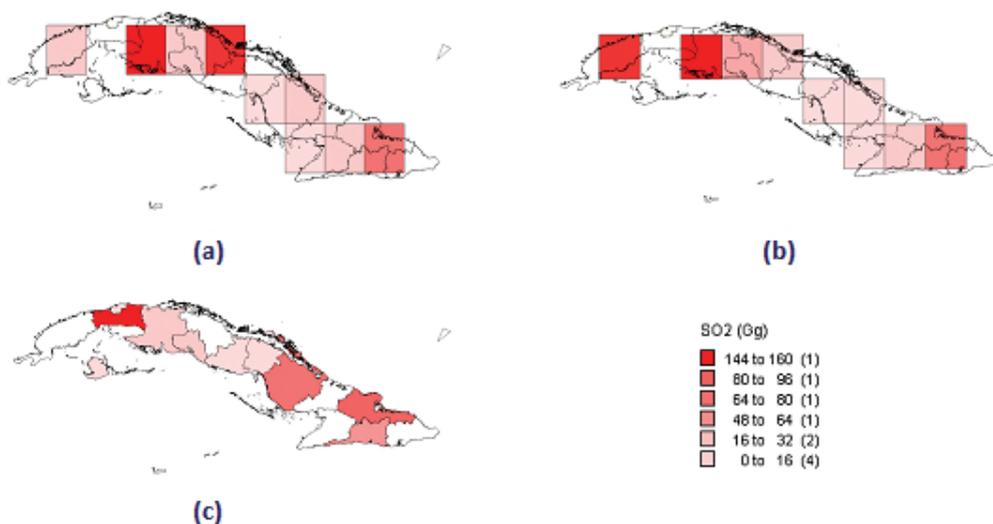


Figura 4.2 Emissões de SO₂ (Gg ano⁻¹) para Cuba (a) Emissões de EDGAR para geração de eletricidade (b) Emissões de EDGAR para outras fontes (c) Emissões para geração de eletricidade, reportadas pelo INGEE.

O EDGAR faz uma distribuição entre geração de eletricidade e outras fontes quase equitativa, enquanto o reportado pelo INGEE (Figura 4.3) ilustra o setor energético como responsável por 99 % da emissão deste poluente (586,50 Gg), sendo que 433,23 Gg corresponde à geração de eletricidade. Além disso, o valor total de emissão de 307,70 Gg estimado pelo EDGAR provavelmente está subestimado para este poluente.

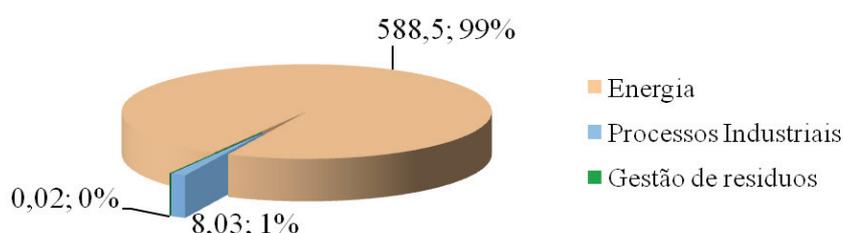


Figura 4.3 Distribuição por setores das emissões de SO₂: valor (Gg ano⁻¹) e percentual, reportadas pelo INGEE.

A Figura 4.4 e a Figura 4.5 apresentam uma informação similar a das Figura 4.2 e Figura 4.3, respectivamente, porém referem-se ao NO_x. Neste caso, a distribuição entre as fontes do inventário EDGAR (Figura 4.4. a-b) mostra-se mais realista, considerando que, segundo o INGEE, o transporte de veículos automotores é uma fonte mais importante deste poluente do que a geração de eletricidade (58 % e 41 % do setor de energia, respectivamente).

A Figura 4.6 apresenta as emissões por setores para COR e CO, de acordo com o INGEE. Os compostos orgânicos reativos do EDGAR (250,90 Gg) também estão subestimados em relação ao INGEE. Nota-se a relevância do setor energético nas emissões de CO, enquanto para COR o setor industrial é mais importante, mas a contribuição do setor energético (devida fundamentalmente ao sub-setor de transporte de veículos automotores) não é desprezível.

Em suma, segundo o INGEE, o setor de energia é responsável por 99% das emissões de SO₂ e NO_x, por 94% das de CO, com emissões anuais de 588,50 Gg, 149,57 Gg e 536,42 Gg respectivamente. Por outro lado, o setor de processos industriais é

responsável por 87% das emissões de COR, com emissões anuais de 246,61 Gg. No setor energético, o sub-setor de transporte automotor apresenta as contribuições mais significativas às emissões de NO_x e COR.

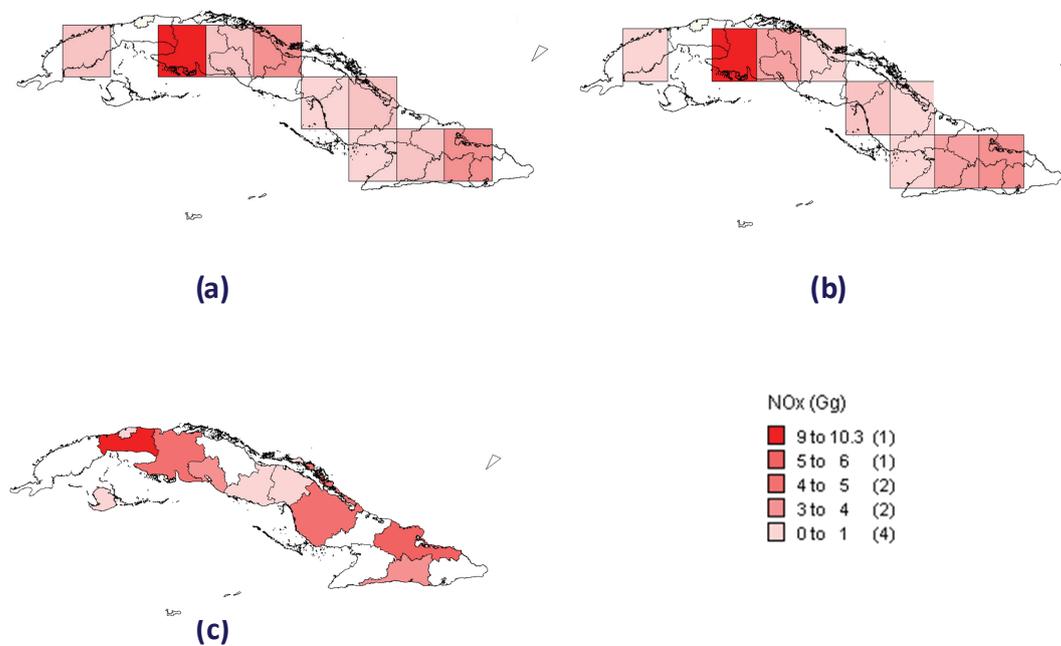


Figura 4.4 Emissões de NO_x (Gg ano⁻¹) para Cuba (a) Emissões de EDGAR para geração de eletricidade (b) Emissões de EDGAR para outras fontes (c) Emissões para geração de eletricidade, reportadas pelo INGEE.

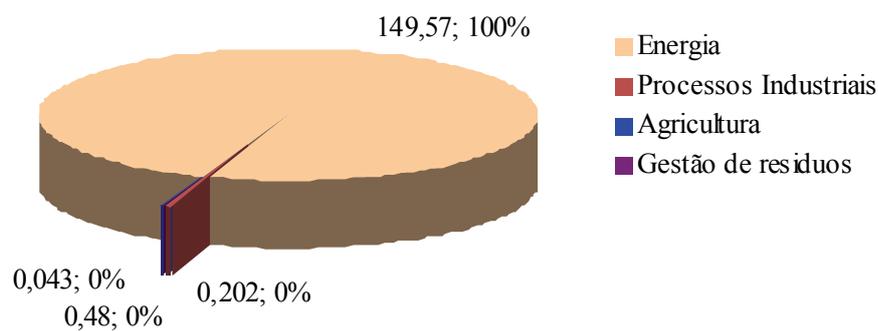


Figura 4.5 Distribuição por setores das emissões de NO_x: valor (Gg ano⁻¹) e percentual, reportadas pelo INGEE.

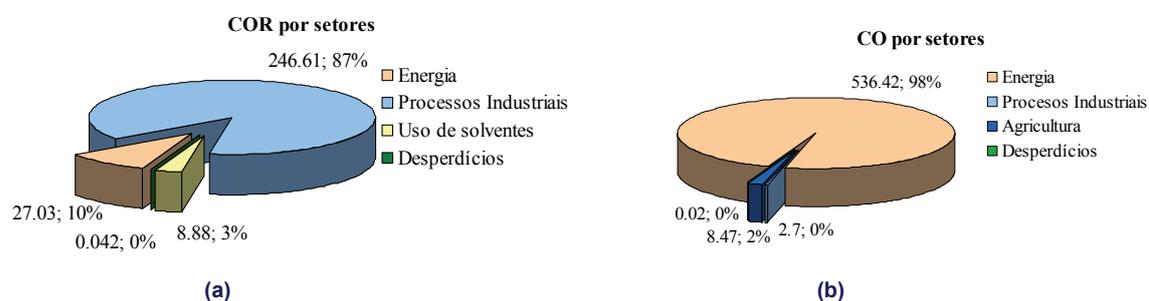


Figura 4.6 Emissões desagregadas por setores (a) COR (b) CO. Total (Gg ano⁻¹) e percentual, reportadas pelo INGEE.

Destaca-se que foram encontradas diferenças significativas entre os dados reportados para todos os poluentes. O que era esperado, uma vez que os dois inventários estão baseados em considerações não consistentes entre si e o nível de detalhe das informações usadas para a geração é baixo. Neste trabalho assumiremos a hipótese que os dados do INGEE descrevem adequadamente as emissões de Cuba. Porém, é importante enfatizar que existem grandes incertezas também em relação ao INGEE.

5 DESENVOLVIMENTOS

5.1. Implementação do mecanismo químico RELACS no CCATT-BRAMS

O RELACS (CRASSIER et al., 2000), abordado na seção sobre mecanismos químicos do capítulo 3, surgiu da aplicação de um procedimento de redução aplicado ao mecanismo químico RACM, seguindo uma abordagem de condensação por agrupação molecular variável e uma ponderação por reatividade modificada. Esta ponderação é feita de maneira que as espécies orgânicas do RACM são agrupadas em novas espécies do RELACS, de acordo com o seu caráter químico e reatividade em relação ao OH, no entanto, a reatividade em relação a outros oxidantes também é levada em conta. Como consequência deste processo, as reações químicas do RACM também são agrupadas, resultando em um mecanismo com 37 espécies e 128 equações.

À continuação, são descritos os desenvolvimentos que foram feitos no sistema CCATT-BRAMS para a inclusão do RELACS.

Primeiramente, foram construídos os arquivos de descrição do mecanismo no formato específico do M-SPACK. Estes arquivos contem informações sobre a lista das espécies incluídas no mecanismo (APÊNDICE A), assim como as reações incluídas no mecanismo e a maneira como são calculadas suas velocidades (APÊNDICE B). As constantes e parâmetros de modelagem das espécies do mecanismo foram determinados mediante médias ponderadas por reatividade dos dados das espécies incluídas no agrupamento. No caso das reações agrupadas do RELACS, o formato de cálculo das velocidades de reação não correspondia a nenhum formato pré-existente no M-SPACK, assim, foram feitas modificações no código para incluir o cálculo para este novo tipo (denominado ARRC9).

Para usar o código de transferência radiativa Fast-TUV, acoplado ao CCATT-BRAMS para cálculo *on-line* das taxas de fotólise, foi incluído um arquivo de referência cruzada entre as reações do RELACS e as do Fast-TUV, assim como modificações no código para as reações agrupadas, cujas taxas são calculadas como combinação de taxas de outras reações de Fast-TUV. De outra forma, para permitir o uso das tabelas de

referência, ao invés do Fast-TUV *on-line*, as taxas de fotólise foram calculadas usando Quick-TUV¹ para condições padrão, e posteriormente incluídas nos arquivos de entrada do M-SPACK.

Foram criados arquivos de compatibilização entre o RELACS e cada inventário de emissões disponível no pré-processador de emissões, que indicam, para cada espécie do inventário, a espécie do RELACS à qual pertence, e o coeficiente de agregação à mesma. Inclui-se ainda a opção de agregar as espécies ponderando por reatividade (recomendada) ou por massa molar. Esta opção foi estendida igualmente ao RACM, com intuito de proporcionar uma flexibilidade do pré-processador de emissões que se estenda a todos os mecanismos de abordagem molecular.

Foi feita uma compatibilização entre as espécies do modelo MOCAGE e as espécies do RELACS, e incluída no código do DPREP para o processamento das condições químicas de contorno. Apesar do MOCAGE usar uma variante do RELACS, o grupo de MOCAGE agrupou os resultados de algumas espécies visando à compactação dos arquivos de saída. Por último, foram colocadas as espécies químicas do RELACS no código do RAMPOST e do modelo de trajetórias. Neste último foram colocadas também as espécies químicas dos mecanismos RACM e CB07.

¹ Quick-TUV é uma versão do TUV disponível livremente para ser executada desde internet, http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/

5.2. Inclusão dos dados locais de emissões no pré-processador de emissões

Para a criação do inventário para Cuba foi usado o banco de dados do INGEE e dados detalhados disponíveis para a geração de eletricidade. Os dados do INGEE, que não correspondem à geração de eletricidade, foram distribuídos com uma resolução de 10 km. Como critério de ponderação para emissões industriais, na ausência de melhores dados, foi usado a população. Entretanto, para Cuba esta é uma consideração razoável considerando que as pessoas normalmente moram perto do trabalho devido às dificuldades que enfrenta o país na área de transporte.

O pré-processador de emissões PREP-CHEM-SOURCE foi modificado para permitir que os dados locais, colocados em arquivos de texto, sejam lidos e incorporados opcionalmente como entrada ao CCATT-BRAMS, como opção aos dados do EDGAR no domínio correspondente à Cuba.

5.3. Especificação química dos COR no pré-processador de emissões

As emissões de COR são reportadas nos inventários EDGAR e INGEE como valores totais por categoria de fontes de emissão. Porém, para serem usadas na modelagem do tempo químico elas devem ser desagregadas em valores de emissão para o conjunto de COR considerado no mecanismo químico que vai ser utilizado pelo modelo.

Usualmente para esta tarefa são usados perfis típicos de emissão, que desagregam a emissão total em emissões de COR específicos. Neste trabalho foi utilizado para tanto o perfil sugerido no Terceiro Relatório de Avaliação do IPCC (TAR, *Third Assessment Report*) (HOUGHTON et al., 2001). Os COR desagregados resultantes são, posteriormente, reagrupados nas espécies agrupadas do mecanismo mediante arquivos de compatibilização. Isto foi feito para os dados do INGEE, não somente para o RELACS (Tabela 5.1), mas também para o RACM e para o CB07.

Tabela 5.1 Especificação de COR, RELACS.

Espécies	% em massa	RELACS
Alcoóis	3,2	ALKA
Etano	4,7	
Propano	5,5	
Butanos	10,9	
Pentanos	9,4	
Alcanos Superiores	18,2	ALKA
Eteno	5,2	ALKE
Propeno	2,4	
Etino	2,2	
Outros alcenos, alcinos, dienos	3,8	
Benzeno	3,0	ARO
Tolueno	4,9	
Xileno	3,6	
Trimetilbenzeno	0,7	
Outros aromáticos	3,1	
Formaldeído	0,5	HCHO
Outros aldeídos	1,6	ALD
Cetonas	1,9	KET
Ácidos	3,6	ORA
Outros	8,1	-

Fonte: Adaptado de Houghton et al. (2001)

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos como parte desta dissertação a partir da metodologia e dados descritos no capítulo 4. Primeiramente são apresentados os resultados da inclusão das emissões para Cuba usando o inventário local no pré-processador de emissões e é feita uma comparação com o inventário EDGAR original. Posteriormente, faz-se uma avaliação do desempenho do mecanismo RELACS implementado no CCATT-BRAMS. Para tanto neste estudo, devido à escassez de dados em Cuba, foi feita uma aplicação para o Sudeste de Brasil durante um mês da estação seca e outro da estação úmida com o CCATT-BRAMS usando os mecanismos químicos RELACS, CB07 e RACM. Os resultados obtidos são também comparados com dados de observação *in situ*. Finalmente, são apresentadas as simulações para o Caribe, com foco em Cuba. As simulações foram feitas para um mês da estação úmida e outro da estação seca, com o mecanismo RELACS e considerando o inventário EDGAR original e o inventário modificado com os dados locais para Cuba. Foram feitas comparações dos resultados com os dados locais disponíveis e com dados de satélite.

6.1. Inventário local de emissões.

A Figura 6.1 mostra as emissões de CO obtidas para uma grade de 20 km de resolução como resultado da execução do pré-processador de emissões usando o inventário EDGAR original, enquanto que a Figura 6.2 apresenta o resultado obtido usando o inventário EDGAR com as modificações feitas a partir dos dados do INGEE (a partir daqui chamado simplesmente EDGAR-INGEE). Pode se observar que, enquanto as emissões originais apresentam dados não nulos na cidade de Havana (destacada em cor de rosa), este erro é corrigido no inventário modificado. O novo inventário também indica melhor a localização de outras cidades menores e regiões industriais do país, detalhe que não perceptível no inventário EDGAR original, devido à baixa resolução do mesmo.

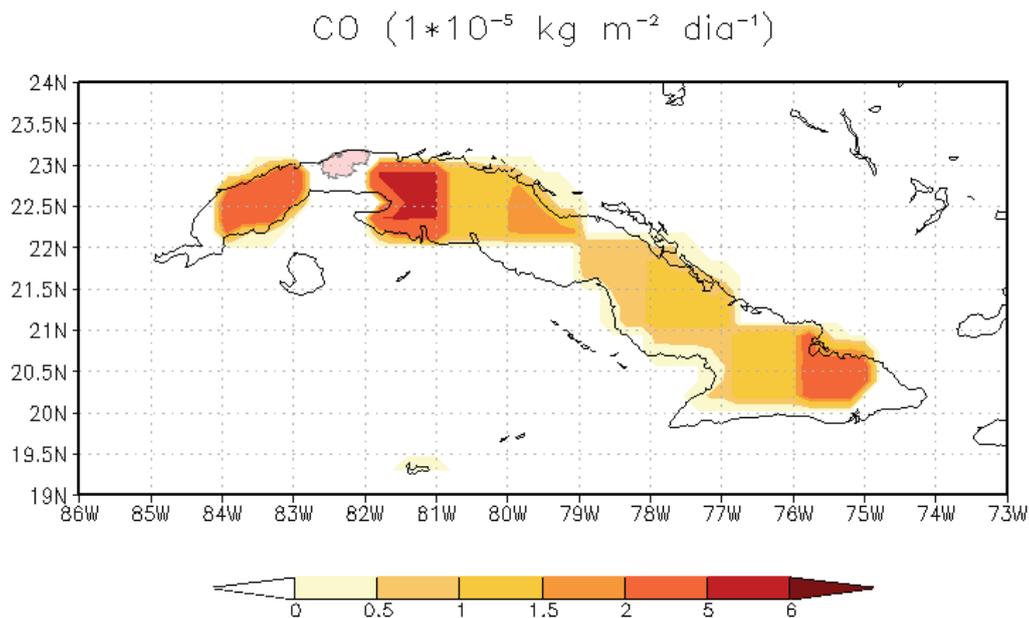


Figura 6.1 Emissões de CO para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.

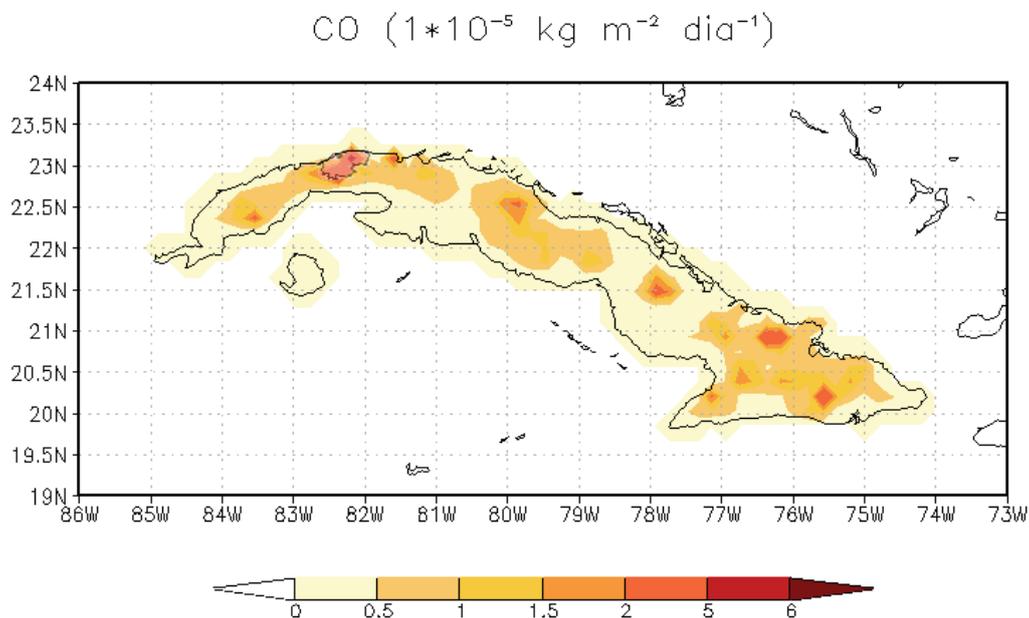


Figura 6.2 Emissões de CO para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR-INGEE. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.

Similarmente, a Figura 6.3 e a Figura 6.4 apresentam os resultados obtidos para as emissões de NO_x com o inventário EDGAR original e com o EDGAR-INGEE, respectivamente. No resultado obtido com o EDGAR-INGEE aparecem claramente as emissões de usinas térmicas, além das emissões de cidades menores.

Como era de se esperar, os resultados de emissões obtidos para SO_2 (Figura 6.5 e Figura 6.6) mostram que as emissões deste poluente no novo inventário são muito maiores do que as obtidas usando o inventário EDGAR original, com emissões pontuais de mais de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ acima de um valor entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ e $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ observado uniformemente para todo o país. Esta diferença deve-se, fundamentalmente, a influência das usinas térmicas.

Finalmente, para os alcanos (Figura 6.7 e Figura 6.8), o EDGAR original e o EDGAR-INGEE apresentam um padrão de comparação similar à observada para o CO, com as emissões localizadas fundamentalmente nos centros urbanos e industriais.

O inventário EDGAR-INGEE, por construção, é consistente com os perfis de distribuição por fontes do INGEE. Obteve-se, adicionalmente, uma melhoria da distribuição geográfica, em relação ao inventário EDGAR original. Porém, destaca-se a diferença entre ambos os inventários, em relação ao valor absoluto dos valores reportados, que pode ser uma fonte importante de incertezas em estudos que usem um ou outro inventário, como será avaliado neste trabalho posteriormente.

É importante mencionar que os desenvolvimentos feitos permitem introduzir, de maneira semelhante e praticamente direta, outros inventários de emissões antrópicas que sejam disponibilizados, sem afetar o inventário original e permitindo a utilização do inventário local de forma opcional.

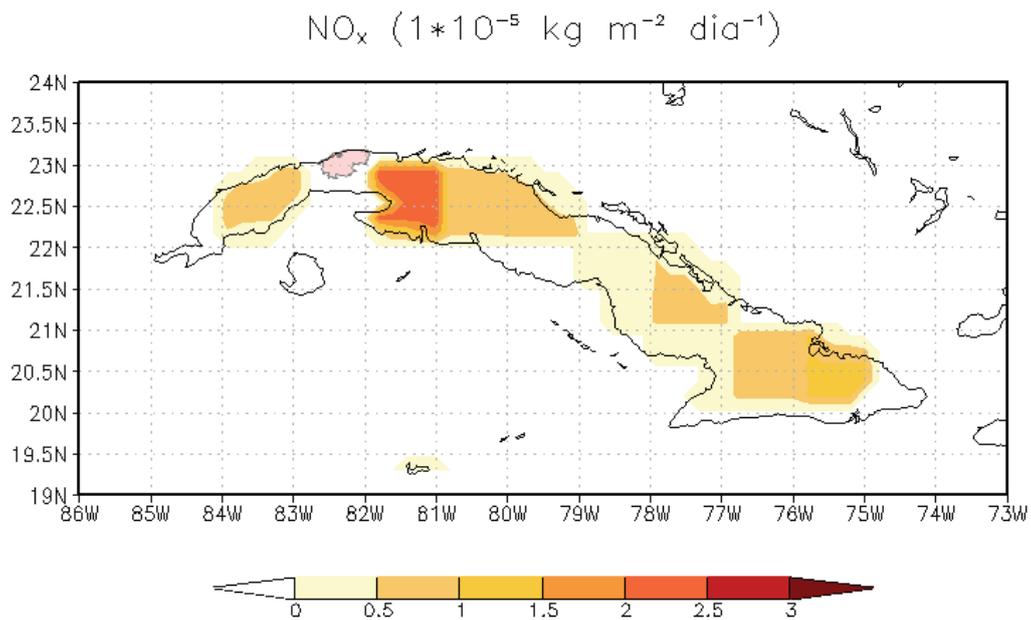


Figura 6.3 Emissões de NO_x para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.

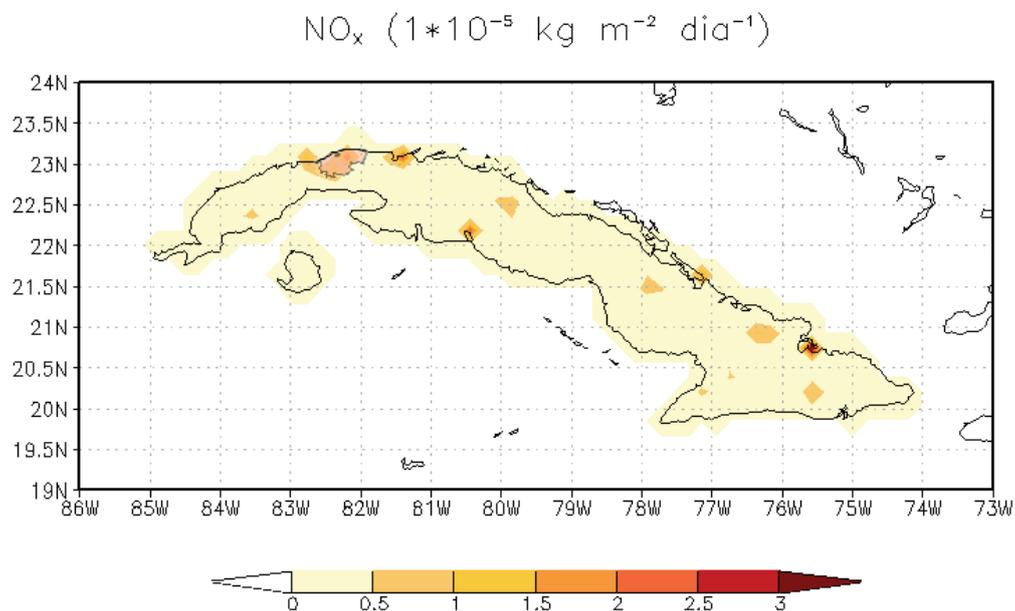


Figura 6.4 Emissões de NO_x para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR-INGEE. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.

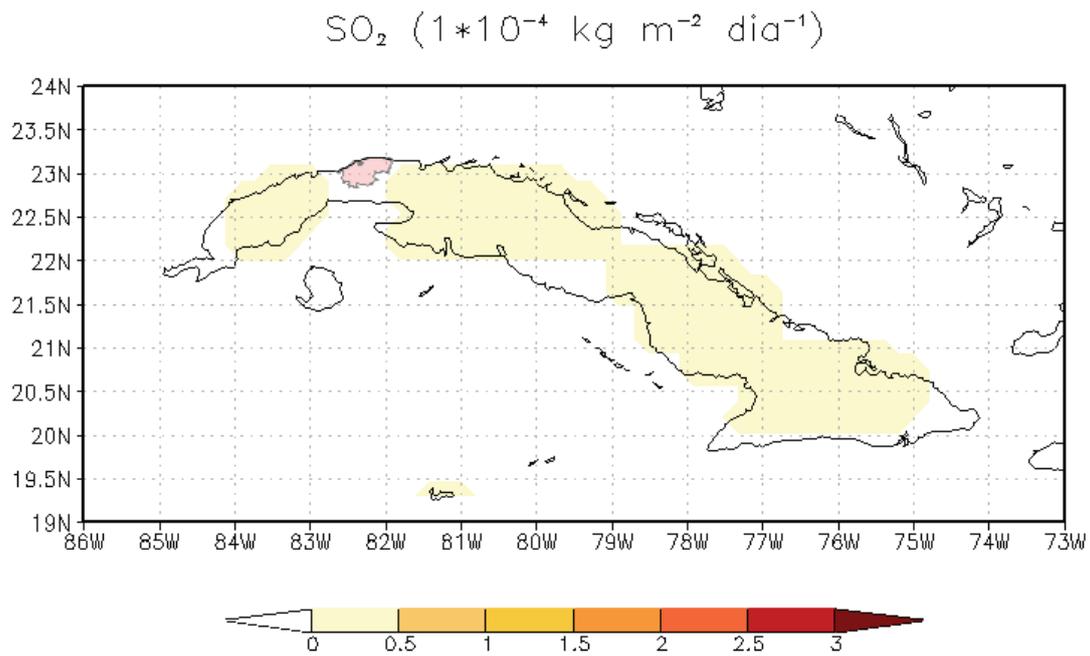


Figura 6.5 Emissões de SO₂ para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.

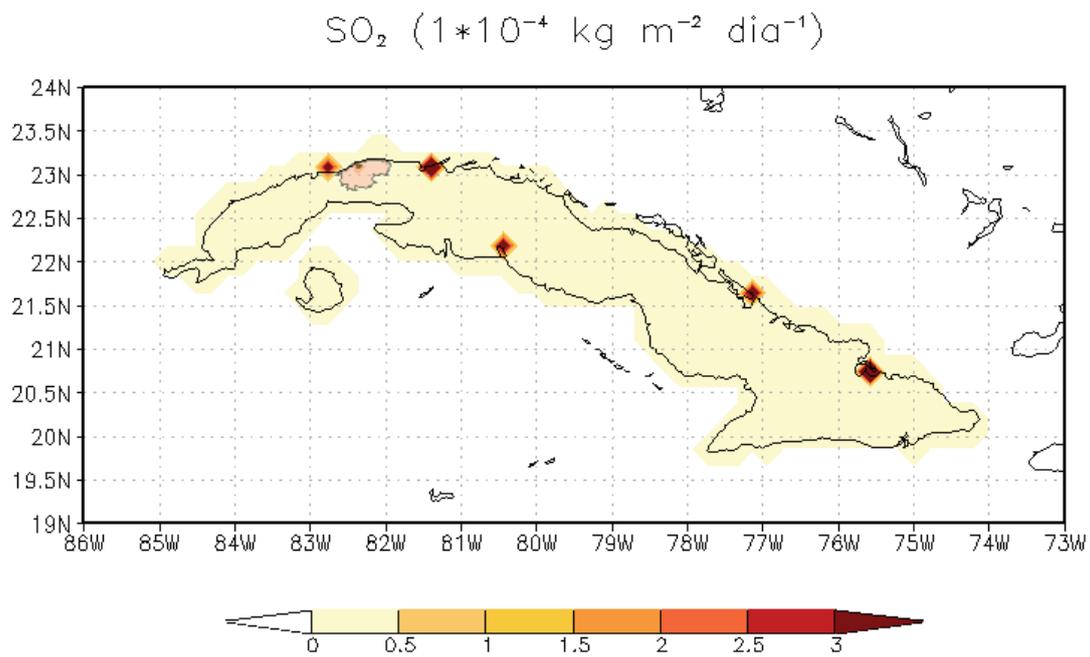


Figura 6.6 Emissões de SO₂ para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR-INGEE. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.

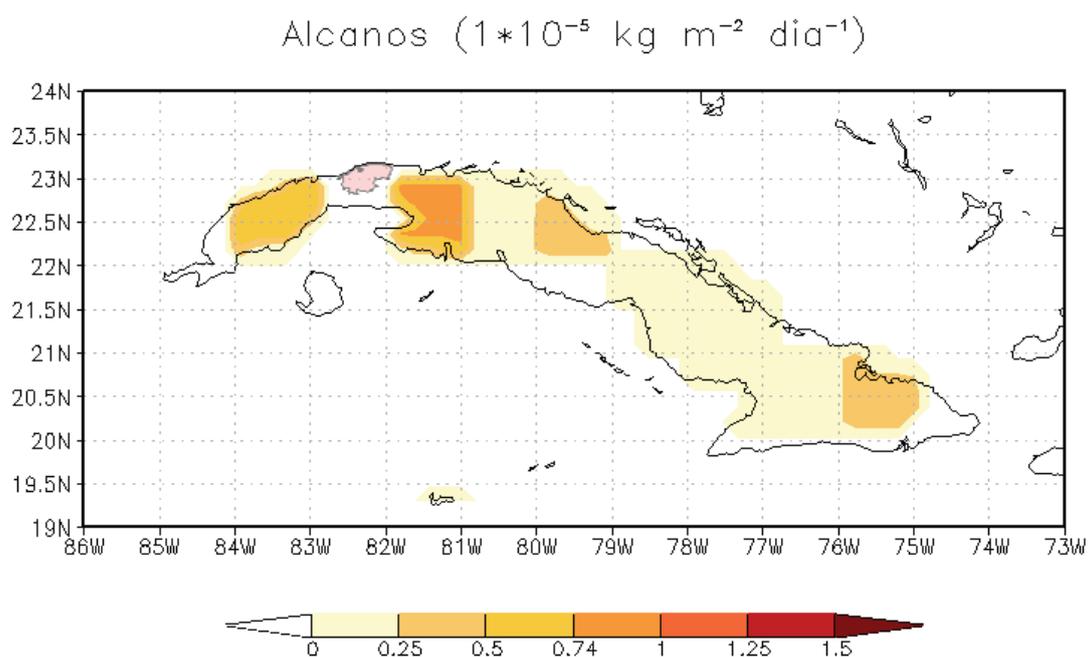


Figura 6.7 Emissões de alcanos para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.

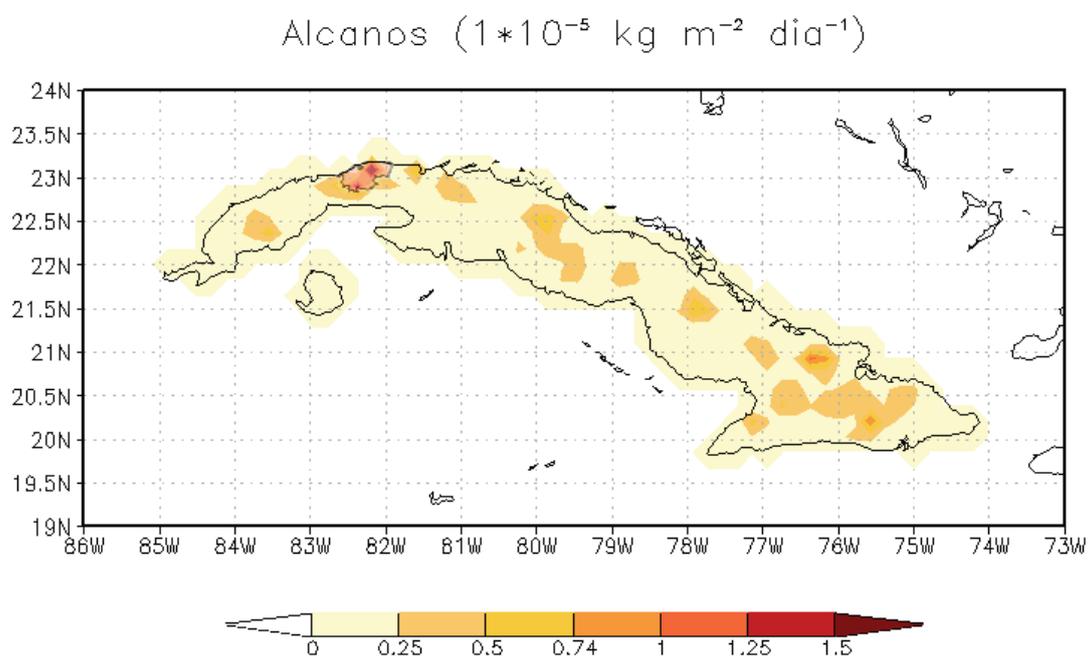


Figura 6.8 Emissões de alcanos para uma grade de 20 km acima de Cuba obtidas a partir do inventário EDGAR-INGEE. A cidade de Havana está indicada em rosa claro no mapa.

6.2. Avaliação do desempenho da implementação do RELACS

Para a avaliação do desempenho do mecanismo químico RELACS no CCATT-BRAMS foi considerada a região Sudeste do Brasil. Esta região tem sido bem estudada do ponto de vista de qualidade do ar e apresenta boa disponibilidade de dados observados.

Foram considerados dois períodos, julho de 2008 e janeiro de 2009, característicos das estações seca e úmida, respectivamente. Além das diferenças nas condições meteorológicas, as emissões também possuem um caráter sazonal, principalmente devido às queimadas que acontecem na estação seca, predominantemente nas regiões Central e Norte do Brasil, mas também no Sudeste.

Foram realizados experimentos com os mecanismos químicos RACM, RELACS e CB07, usando ponderação por reatividade para a agregação das emissões. Definiu-se um domínio um pouco mais extenso que a região Sudeste (veja Figura 6.15) com 40 km de resolução espacial. As condições iniciais e de contorno meteorológicas foram processadas a partir da saída do modelo global do CPTEC-INPE, com resolução T126L28, enquanto que as condições de contorno químicas foram processadas a partir da saída com resolução global do modelo MOCAGE, para uma grade gaussiana de resolução horizontal T42. Para todas as rodadas foi usado um período de estabilização do modelo a partir das condições iniciais (ou do inglês, *spin-up*) de 15 dias.

6.2.1. Breve caracterização meteorológica dos períodos escolhidos

O mês de julho corresponde a um dos meses de inverno no Hemisfério Sul. Durante este mês no ano de 2008, nove frentes frias atingiram o continente, porém raramente passando da região sul do país (CPTEC/INPE, 2008).

No campo de pressão ao nível do mar (Figura 6.9) obtido a partir dos dados de Reanálises (produto Era Interim) do ECMWF (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*) (1.5 x 1.5 °), http://data-portal.ecmwf.int/data/d/interim_moda/ (de aqui em diante, ECMWF) pode-se observar a Alta Subtropical do Atlântico Sul, com

centro de aproximadamente 1022 hPa localizado em 25 graus de latitude Sul e 10 graus de longitude Oeste. A borda oeste do sistema adentra-se no continente.

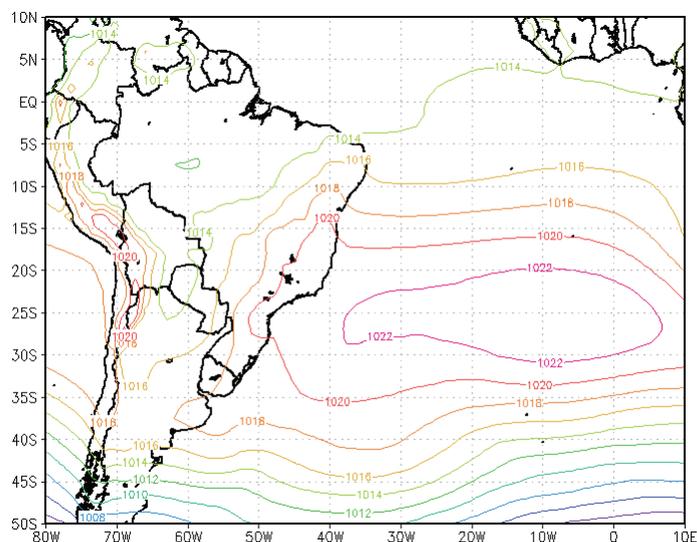


Figura 6.9 Pressão média (hPa) no nível do mar, América e Atlântico Sul, julho de 2008.

A média mensal do campo de vento ao nível de 850 hPa, também obtida a partir das reanálises do ECMWF (Figura 6.10) mostra uma circulação anticiclônica associada a este sistema de alta pressão. Durante este mês predominou a ocorrência de eventos de Jatos de Baixos Níveis (JBN) (INPE/CPTEC, 2008), com anomalias positivas na circulação do norte ao longo da cordilheira dos Andes. Observa-se no campo de ventos médios (Figura 6.10), obtido a partir das reanálises do ECMWF, que os ventos médios na região centro e sudeste do Brasil superam os $5,0 \text{ m s}^{-1}$ em quase toda a região, sendo superiores a $8,0 \text{ m s}^{-1}$ na região do Paraguai.

A imagem de precipitação total para a região foi obtida do INPE/CPTEC (2008) http://www7.cptec.inpe.br/~rupload/arquivo/Sintese_0708.pdf. O mês foi de pouca precipitação (Figura 6.11), em correspondência com o esperado para a estação. O campo de anomalia da precipitação, obtido do INMET em http://www.inmet.gov.br/html/climatologia.php?lnk=../webcdp/climatologia/chuva_des_v_men/ mostra que esta foi abaixo da média para quase todo o país, em particular para a região centro e sul o valor de anomalia foi entre -10 e -50 mm.

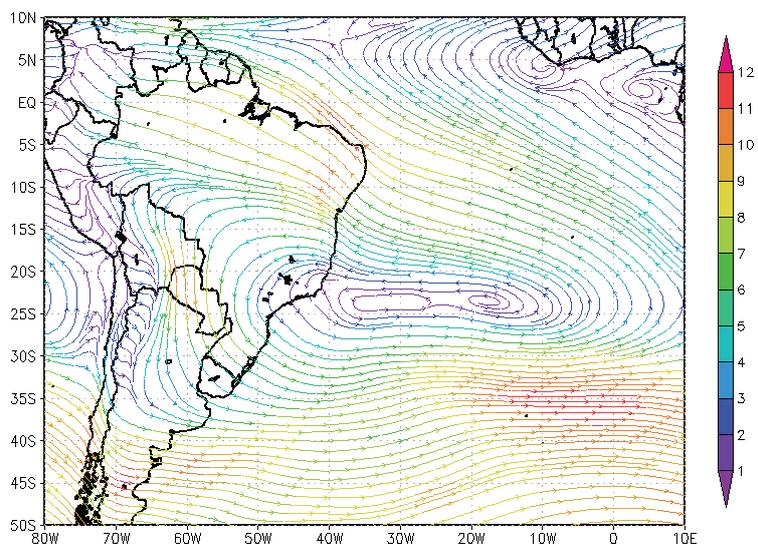


Figura 6.10 Ventos ($m s^{-1}$) no nível de 850 hPa, América e Atlântico Sul, julho de 2008.

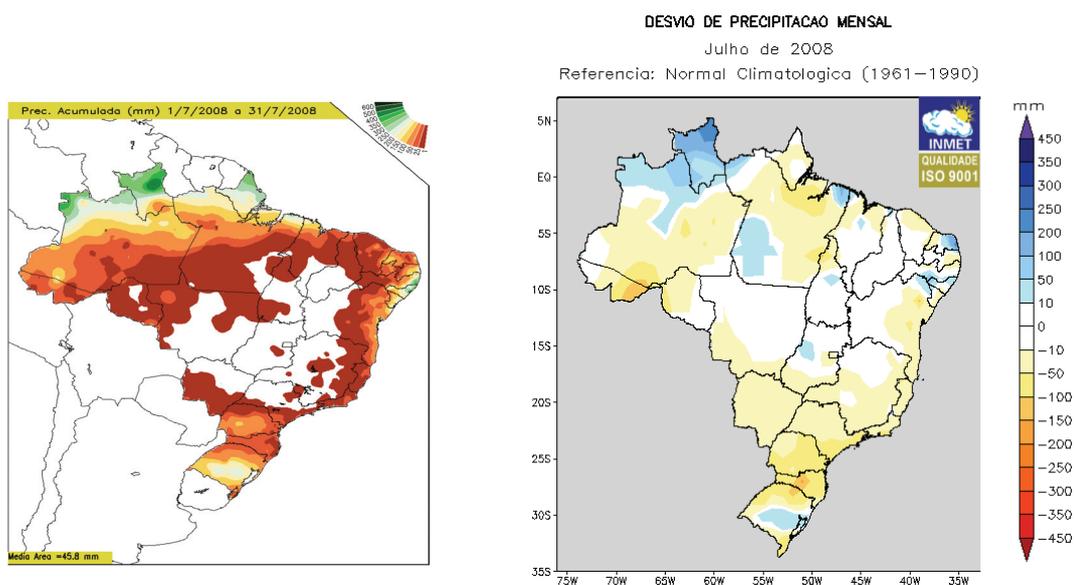


Figura 6.11 Precipitação acumulada (esquerda) e desvio de precipitação (direita) mensal, julho de 2008.

Fontes: INPE/CPTEC (2008); INMET.

Durante o mês de janeiro observou-se a presença de eventos de ZCAS (Zona de Convergência do Atlântico Sul) que ocasionaram precipitação elevada, particularmente no sudeste e sul do país (INPE/CPTEC, 2009).

A posição da Alta Subtropical do Atlântico Sul, com um centro de 1020 hPa, foi observada mais ao sul em relação ao mês de julho, aproximadamente em 33 graus de latitude Sul e 10 graus de longitude Oeste, como pode se observar a partir do campo de ventos no nível do mar obtido a partir das reanálises do ECMWF (Figura 6.12). No Atlântico, observou-se um cavado que se estende desde a região sudeste relacionado à posição média da zona de convergência de umidade que predominou na região ao longo do mês.

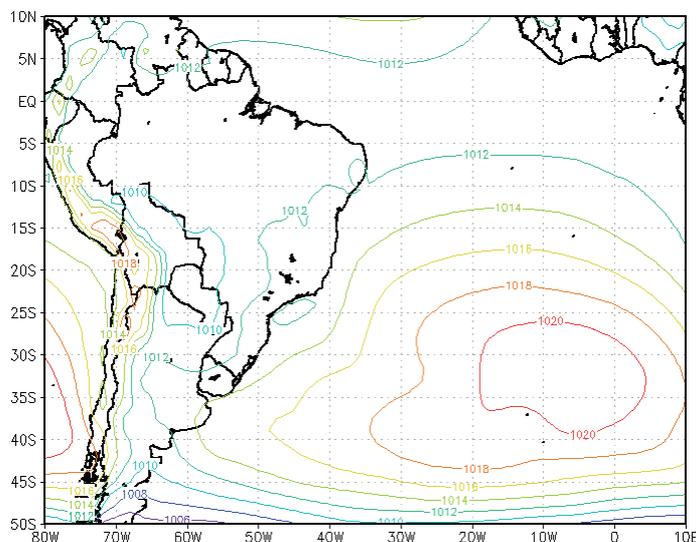


Figura 6.12 Pressão média (hPa) no nível do mar, América e Atlântico Sul, julho de 2008.

Durante este período, as anomalias do vento na região de borda dos Andes foram negativas, indicando a ausência do JBN (INPE/CPTEC, 2009). Observa-se no campo de ventos médios, obtido a partir das reanálises do ECMWF, (Figura 6.13) que a circulação foi predominantemente de norte para toda a região centro e sudeste do país, com ventos médios inferiores a $2,6 \text{ m s}^{-1}$ em quase toda a região.

A imagem de precipitação total para a região foi obtida do CPTEC/INPE (2009) http://www7.cptec.inpe.br/~rupload/arquivo/Sintese_0109.pdf. As anomalias de precipitação foram obtidas do INMET (2009) http://www.inmet.gov.br/html/climatologia.php?lnk=../webcdp/climatologia/chuva_desv_men/. A precipitação durante o período foi elevada, com anomalias superiores aos

100 mm em varias regiões no sul, no sudeste e no norte do Brasil. Particularmente na região oeste do estado de São Paulo observou-se uma anomalia de precipitação superior aos 300 mm.

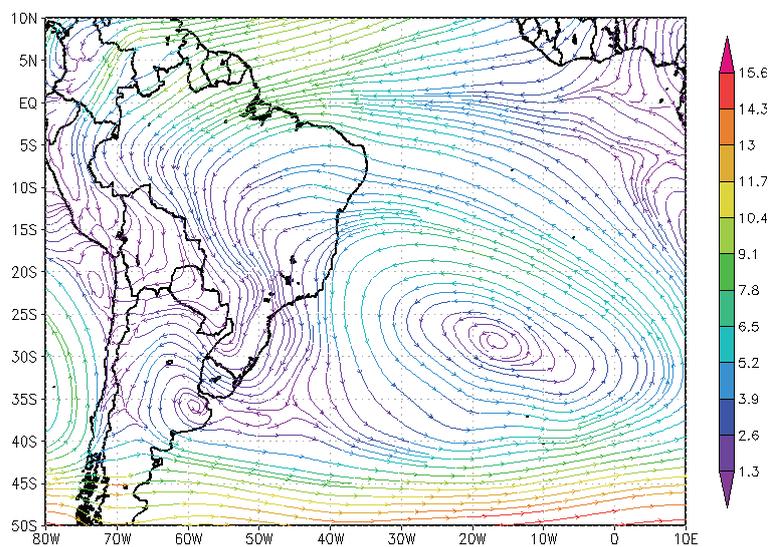


Figura 6.13 Ventos ($m s^{-1}$) no nível de 850 hPa, América e Atlântico Sul, janeiro de 2009.

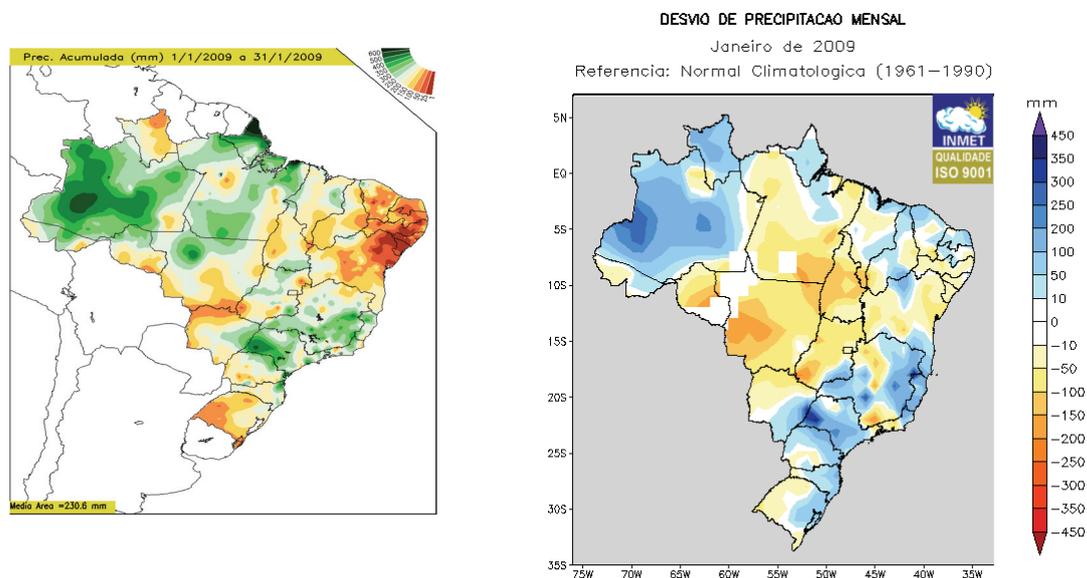


Figura 6.14 Precipitação acumulada (esquerda) e desvio de precipitação (direita) mensal, janeiro de 2009.

Fontes: INPE/CPTEC (2009); INMET.

O CCATT-BRAMS conseguiu reproduzir com boa aproximação as características meteorológicas fundamentais em ambos os períodos, tanto referente à precipitação quanto ao padrão de circulação. Os resultados não foram colocados neste trabalho por não ser o foco principal do mesmo, considerando que o desempenho meteorológico do modelo, com configuração similar, já foi avaliado em outros trabalhos (ver, por exemplo, ALONSO et al., 2010). Entretanto, os resultados para a química, apresentados a seguir, incluem a circulação dos ventos em 850 hPa obtida com o modelo.

6.2.2. Resultados para a estação seca

A Figura 6.15 apresenta o valor médio da razão de mistura de ozônio, em partes por bilhão em volume (ppbv), obtidos durante o mês de julho de 2008 (estação seca). Nos resultados obtidos com RACM (Figura 6.15, a) observam-se valores entre 39 e 45 ppbv, no Sul de Minas e nos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina, alcançando um máximo entre 45 e 48 ppbv, próximo à fronteira de Santa Catarina com o Rio Grande do Sul. As razões de mistura de ozônio também foram altas no sul do estado de Goiás e no leste do estado de Mato Grosso do Sul, com valores entre 36 e 39 ppbv. A circulação média dos ventos (considerada no nível de 850 hPa) favorece o transporte de poluentes das queimadas ocorridas no centro e norte do país até a região. Por outro lado, os poluentes emitidos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) são também transportados, inicialmente na direção do centro do estado e, em seguida, na direção dos estados ao Sul. No entanto, na região circunvizinha à RMSP, a razão de mistura média mensal de ozônio é relativamente baixa. A formação de ozônio e dos outros poluentes secundários ocorre com mais intensidade na direção de propagação da pluma, que se afasta das fontes de poluentes primários (NO_x e alguns COR).

Para o RELACS (Figura 6.15, b) observa-se uma distribuição espacial similar à obtida com RACM, porém as razões de mistura são ligeiramente maiores, com as diferenças entre 0 e 3 ppbv, em particular na direção predominante de propagação da pluma: sul de São Paulo e estados de Paraná e Santa Catarina. Já nos resultados obtidos usando CB07 (Figura 6.15, c), observam-se valores inferiores, diferenças entre 6 e 10 ppbv, em relação

aos obtidos com RACM e RELACS. Os valores de razão de mistura de ozônio perto da RMSP, porem, são mais elevados.

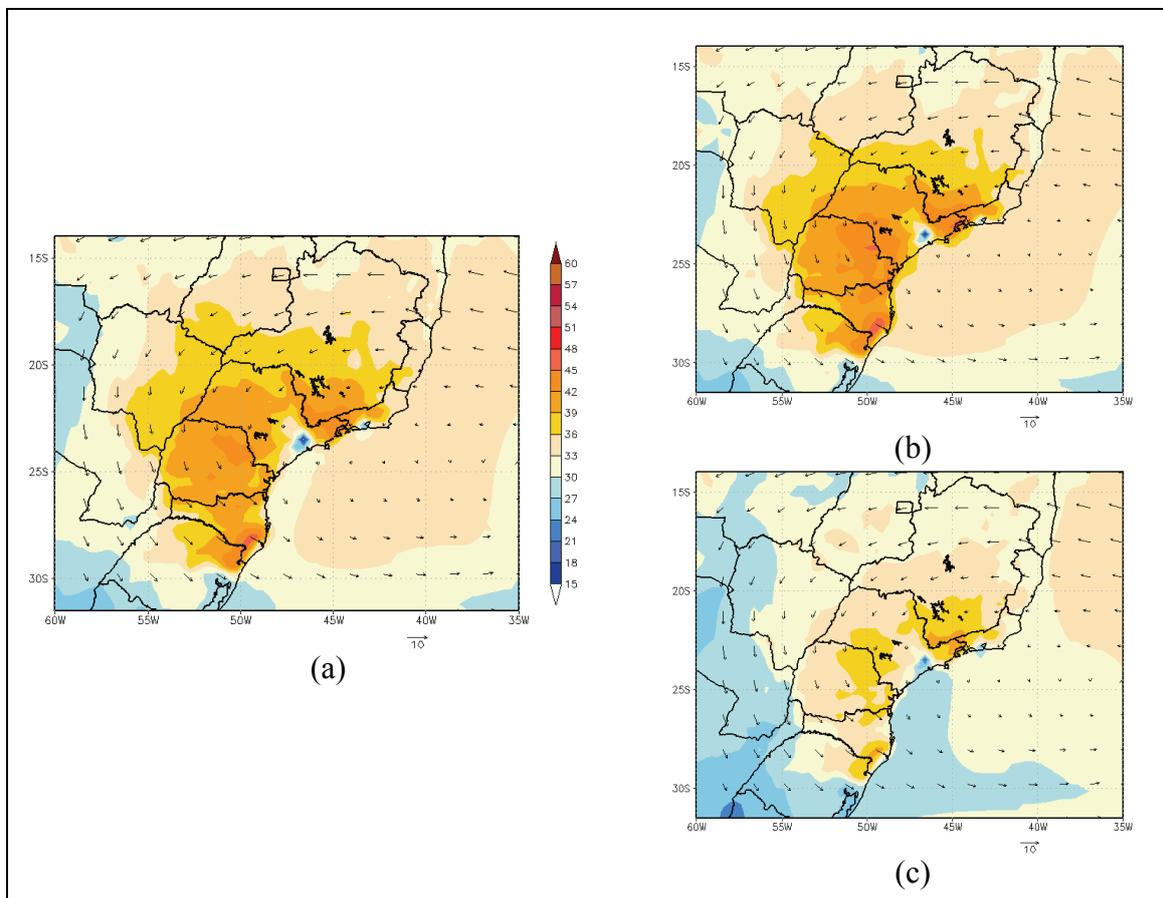


Figura 6.15 Razão de mistura média mensal de ozônio (ppbv), julho de 2008. RACM (a), RELACS (b) e CB07 (c).

O ciclo diurno das razões de mistura de ozônio depende, entre outros fatores, do ciclo diurno de emissões de poluentes primários e da radiação solar disponível para as reações de fotólise. Tipicamente, o pico de formação de ozônio acontece em meados da tarde. Nos experimentos realizados, a razão de mistura máxima foi em média da ordem de 50 ppbv à oeste da cidade de São Paulo. Durante a estação úmida, esta mancha de máximos é menos extensa e está mais próxima da cidade de São Paulo. Por outro lado, durante a estação seca, abrange uma área maior, com o núcleo mais afastado da cidade de São Paulo.

A Figura 6.16 apresenta a razão de mistura média mensal de ozônio para as 15:00 horas, usando RACM, RELACS e CB07. Observa-se que, de maneira similar ao obtido para as médias para todos os horários, os valores de razão de mistura obtidos com RACM e RELACS são superiores aos obtidas com CB07, com diferenças positivas entre 9 e 12 ppbv. O padrão espacial obtido é similar para os três mecanismos, porém com uma similaridade maior entre RACM e RELACS. Espacialmente, os valores de razão de mistura mais altos obtidos com os três mecanismos são alcançados neste horário no sudoeste do estado de São Paulo, próximo à fronteira com o estado de Paraná. Os valores calculados com RELACS são também maiores do que os calculados com RACM, diferenças entre 0 e 3 ppbv, para o estado de São Paulo e na região leste dos estados de Paraná e Santa Catarina.

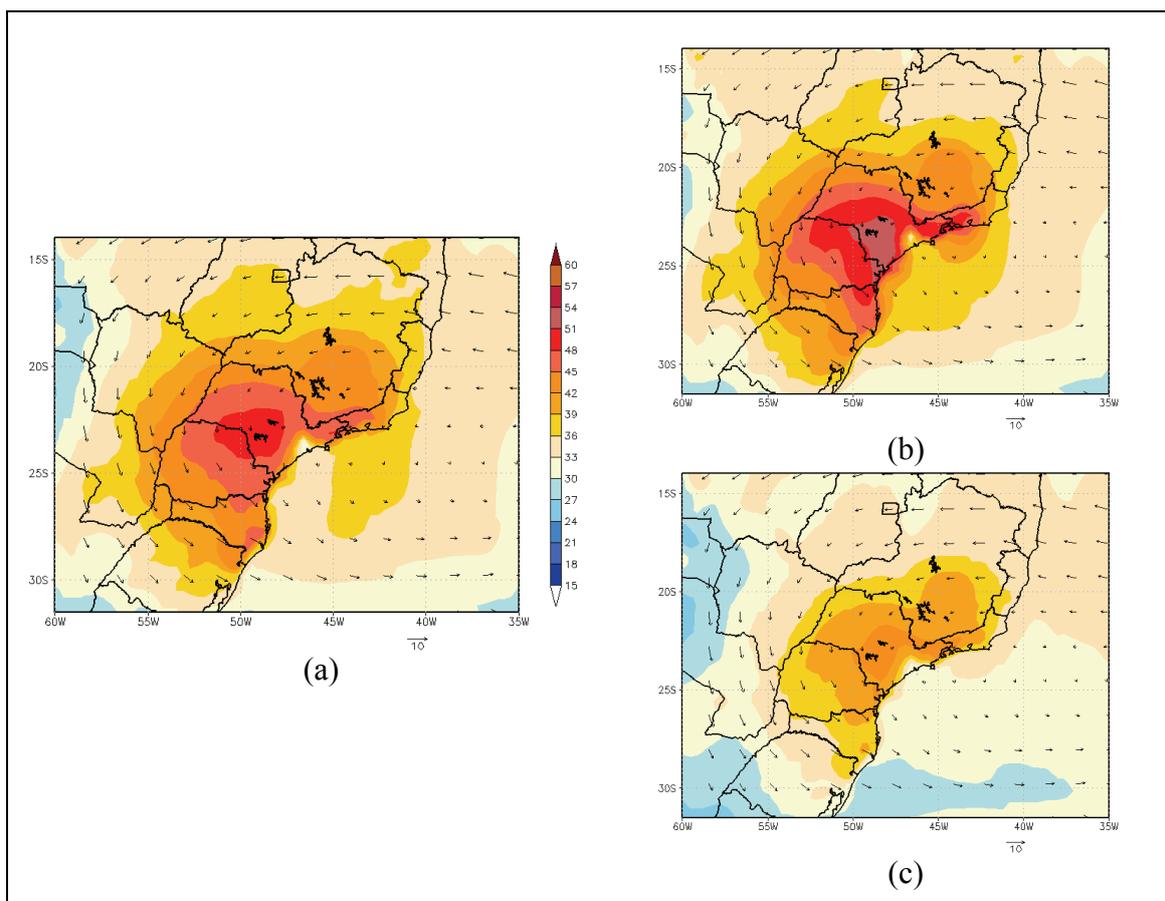


Figura 6.16 Razão de mistura média de ozônio (ppbv) às 15:00, julho de 2008. RACM (a), RELACS (b) e CB07 (c).

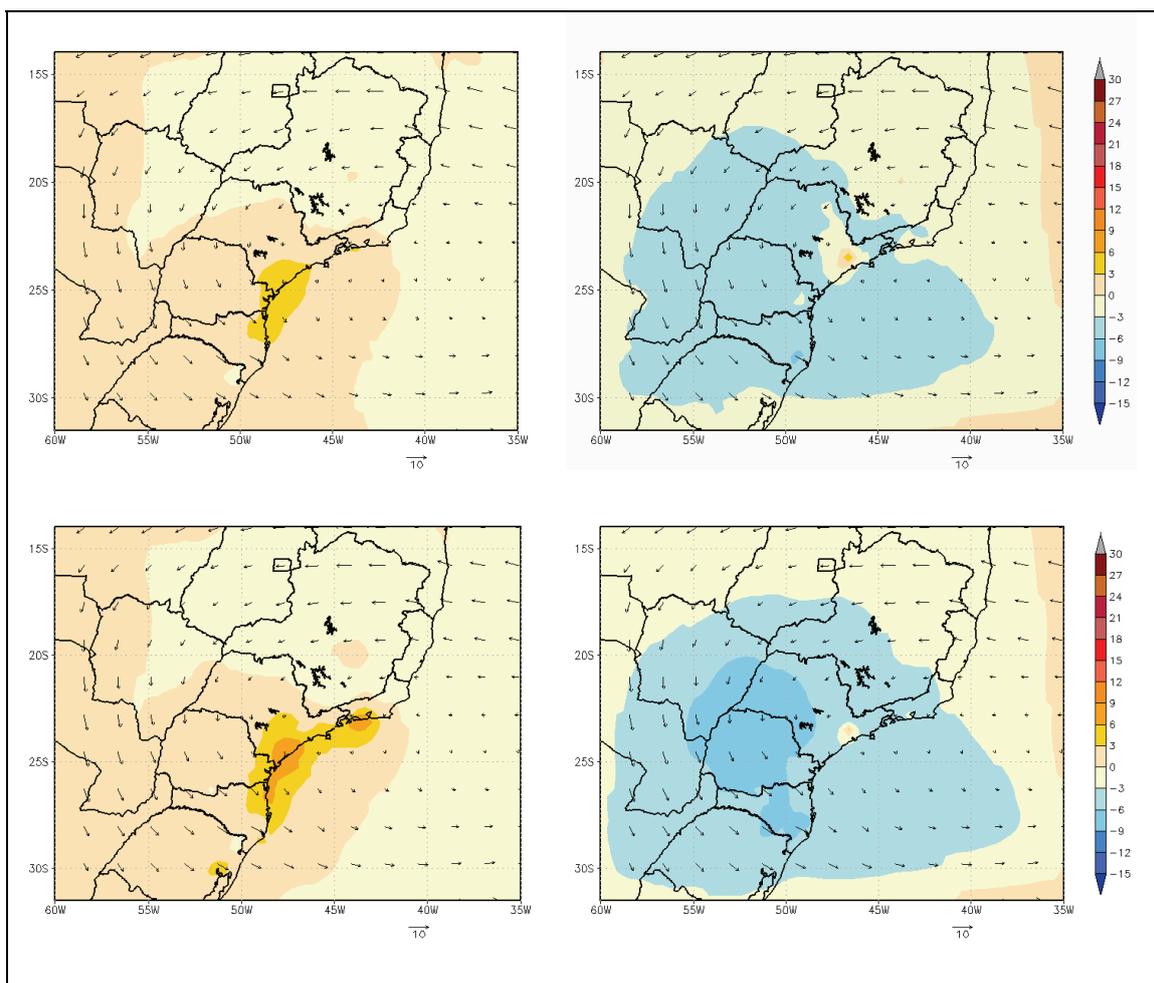


Figura 6.17 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio (ppbv), julho de 2008. RELACS (esquerda) e CB07 (direita), comparação com RACM. Acima, média mensal; embaixo, média às 15:00.

Os valores médios da diferença entre as razões de mistura de ozônio obtidas entre os três mecanismos são apresentados na Figura 6.17. A razão de mistura obtida com RELACS é tipicamente maior do que a obtida a partir do RACM para todo o domínio estudado, sendo o máximo da média da diferença entre as razões de mistura, na faixa de 3-6 ppbv, obtido na região oeste dos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina. Já os valores de razão de mistura obtidos com CB07 são tipicamente maiores do que os obtidos com RACM na região da cidade de São Paulo, e menor em grande parte do domínio (com valores médios da diferença entre 3-6 ppbv, em relação ao RACM). Os valores médios da diferença entre as razões de mistura na hora do pico de formação de

ozônio são superiores, chegando a 9 ppbv, positivos entre RELACS e RACM, na região norte e sul do estado de São Paulo, e negativos entre CB07 e RACM, porém numa área maior para este último do que a observada para o RELACS, abrangendo a região oeste do estado de São Paulo, leste do estado de Mato Grosso do Sul e grande parte dos estados de Paraná e Santa Catarina.

6.2.3. Resultados para estação úmida

Os valores de razão de mistura média mensal de ozônio para o mês de janeiro de 2009, obtidos usando os mecanismos RACM, RELACS e CB07, são apresentados na Figura 6.18. Observa-se que os valores de razão de mistura média obtidos com RACM (Figura 6.18, a) são significativamente menores do que os obtidos em julho (Figura 6.15, a), com valores entre 3 e 6 ppbv inferiores para a região de São Paulo, e entre 9 e 15 ppbv para o leste de Mato Grosso do Sul, o sul de Minas Gerais e o estado de Santa Catarina. Os valores máximos encontram-se na região nordeste e sudeste do estado de São Paulo e na região leste do estado do Paraná, com valores entre 36 e 39 ppbv. A RMSP também apresenta valores baixos de razão de mistura de ozônio, inferiores a 21 ppbv, de maneira similar ao observado no mês de julho de 2008. Para este período, os valores de razão de mistura obtidos com RELACS (Figura 6.18, b) são maiores do que os obtidos com RACM, entre 1 e 3 ppbv perto da RMSP. Porém, vão diminuindo mais rapidamente na direção da pluma, com valores entre 1 e 3 ppbv menores do que os obtidos com RACM nos estados de Paraná e Santa Catarina. Os resultados obtidos com o CB07 (Figura 6.18, c) são menores, entre 6 e 9 ppbv, do que os obtidos tanto com RACM quanto com RELACS.

Os valores de razão de mistura média de ozônio às 15:00 horas, obtidos com os três mecanismos são apresentados na Figura 6.19. Para RACM (Figura 6.19, a), observam-se no estado de São Paulo, e particularmente próximo a RMSP, valores entre 6 e 12 ppbv maiores do que os obtidos em julho (Figura 6.16, a), que diminuem mais rapidamente com a distância resultando em uma menor dispersão e valores mais baixos (com diferenças entre 6 e 9 ppbv) para os estados do Paraná e Santa Catarina, a região sul de Minas Gerais e a região leste do Mato Grosso do Sul. Os valores médios de razão

de mistura obtidos com RELACS (Figura 6.19, b) são ligeiramente maiores (1-3 ppbv) do que os obtidos com RACM perto da RMSM e na direção da pluma, porém diminuem rapidamente, com uma menor dispersão espacial total e valores de razão de mistura de ozônio entre 3 e 6 ppbv menores do que os obtidos com RACM em grande parte do domínio. Entretanto os valores de razão de mistura obtidos com CB07 (Figura 6.19, c) para o mesmo horário são também entre 6 e 12 ppbv menores do que os obtidos com RACM e RELACS.

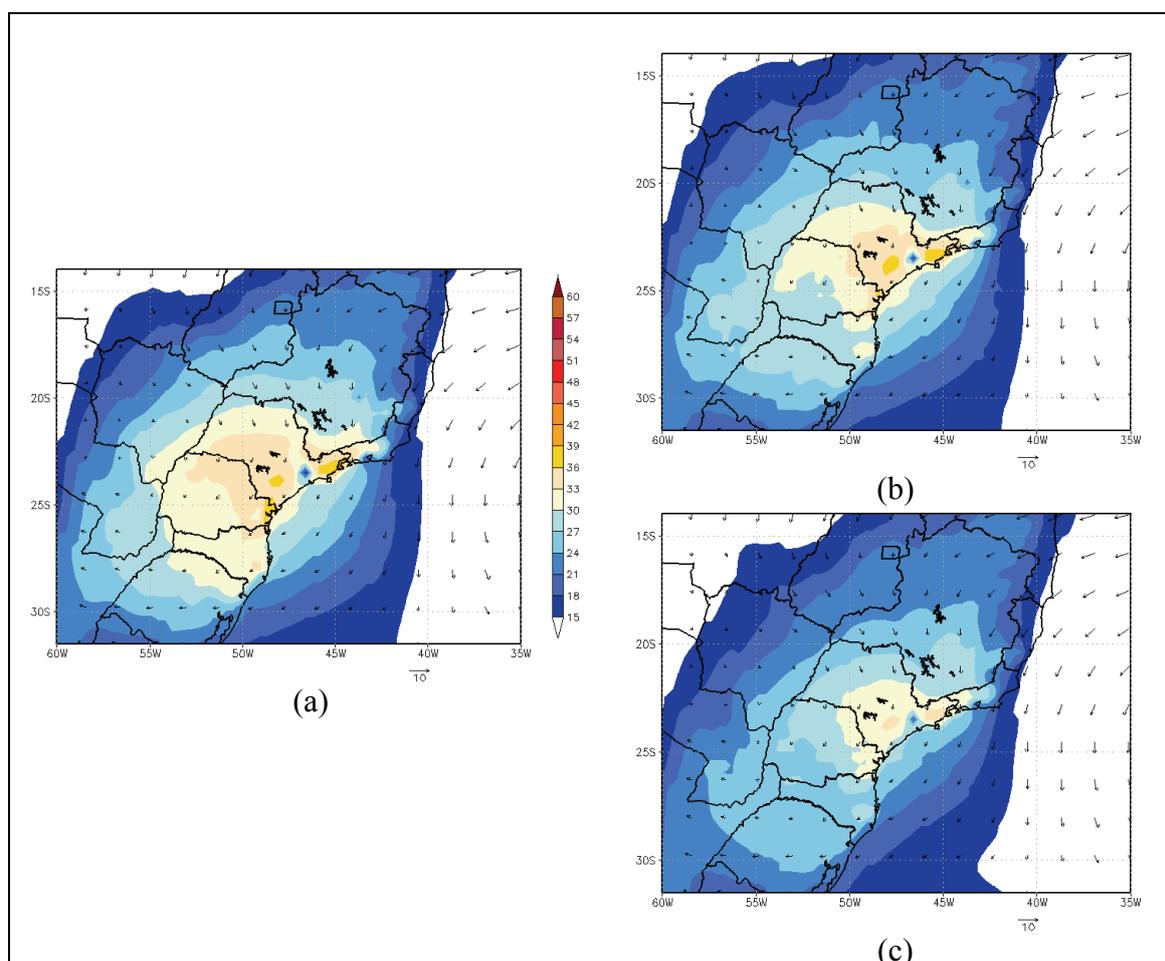


Figura 6.18 Razão de mistura média mensal (ppbv), janeiro de 2009. RACM (a), RELACS (b) e CB07 (c).

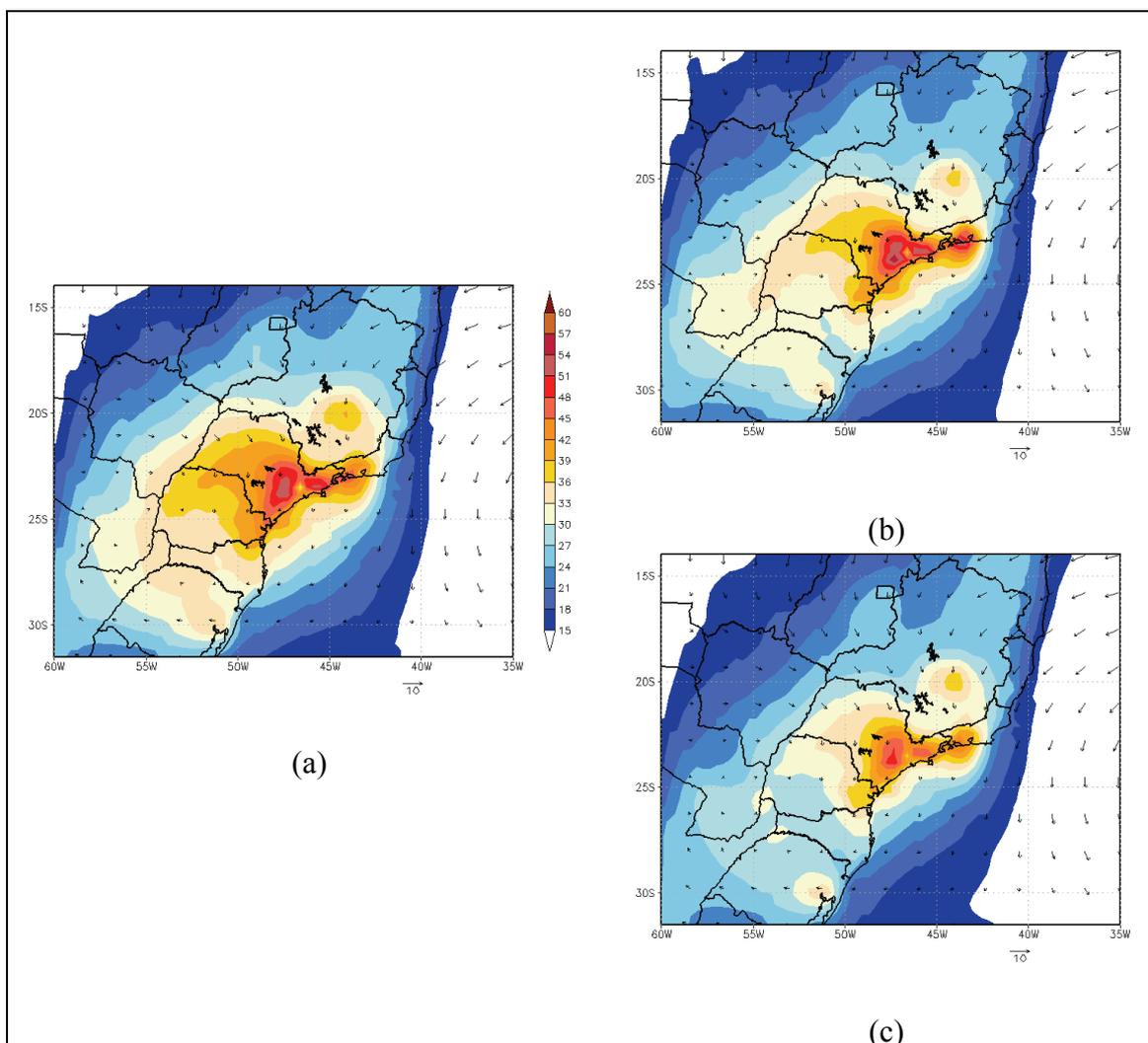


Figura 6.19 Razão de mistura média de ozônio às 15:00 (ppbv), janeiro de 2009. RACM (a), RELACS (b) e CB07 (c).

Os valores médios da diferença entre as razões de mistura de ozônio obtidas entre os mecanismos para o período são apresentados na Figura 6.20. Observa-se que, exceto para uma pequena região no oeste do estado de Rio de Janeiro, a média das diferenças entre os resultados obtidos com RELACS e RACM (Figura 6.20, esquerda, acima) é inferior a 3 ppbv para todo o domínio. Entretanto, a média das diferenças entre as razões de mistura de ozônio obtidas com CB07 e as obtidas com RACM (Figura 6.20, direita, acima) encontram-se na faixa de 3-6 ppbv para uma grande parte do domínio, que abrange os estados de Mato Grosso do Sul, Paraná e Santa Catarina, o sul do estado de São Paulo e o leste de Paraguai, o que é mais significativo considerando que as razões

de mistura médias obtidas na região são, aproximadamente, entre 20 e 35 ppbv. Entretanto, a diferença média mensal das razões de mistura de ozônio às 15 horas local obtidas com RELACS e com RACM (Figura 6.20, esquerda, embaixo) mostra valores positivos maiores (3-6 ppbv) perto a RMSP e na região oeste do estado de Rio de Janeiro, e negativos (3-6 ppbv) no sul de Minas Gerais e nos estados de Paraná e Santa Catarina. As diferenças obtidas entre CB07 e RACM (Figura 6.20, direita, embaixo) chegam a 9 ppbv para o centro-oeste do estado do Paraná e o sul do estado de Mato Grosso do Sul.

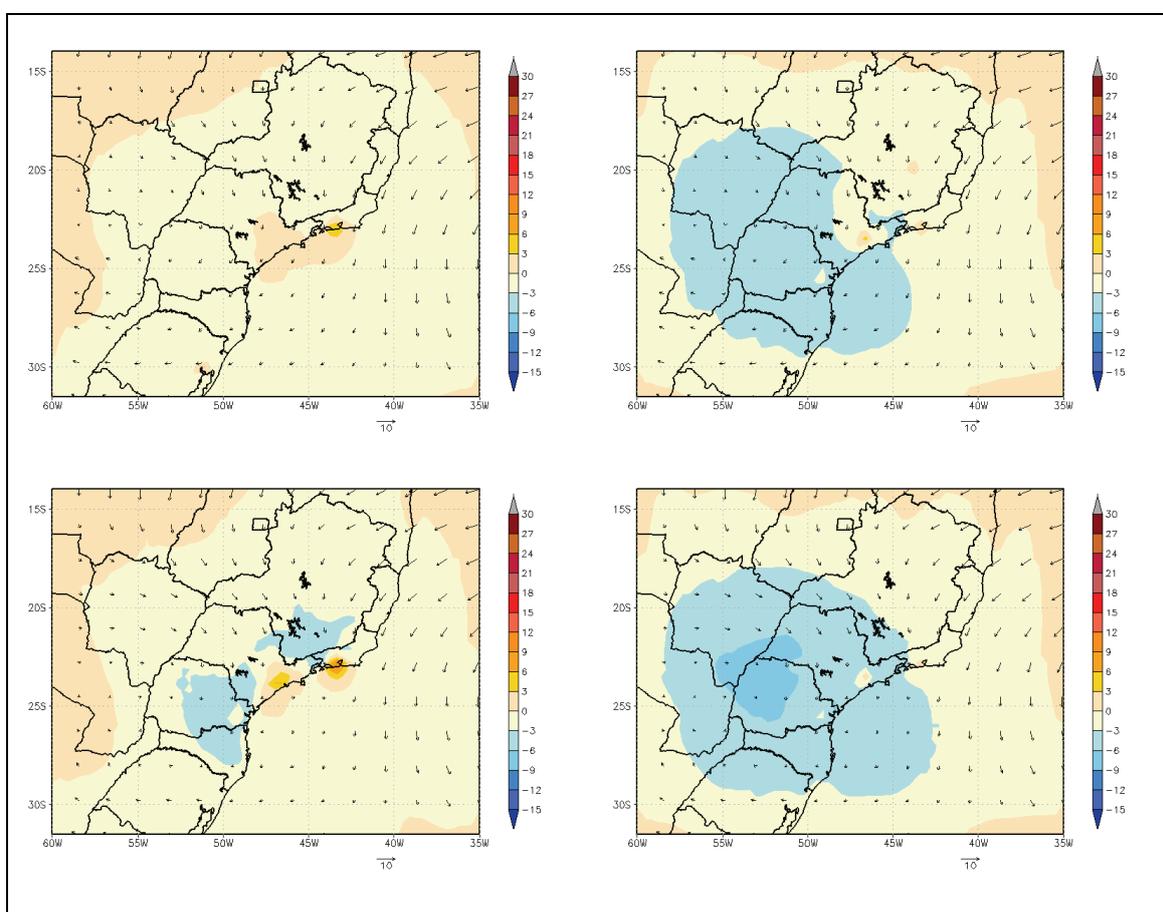


Figura 6.20 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio (ppbv), janeiro de 2009. RELACS (esquerda) e CB07 (direita), comparação com RACM. Acima, média mensal; embaixo, média às 15:00.

6.2.4. Comparação dos resultados do modelo com dados *in situ* para São Paulo

Para a comparação e avaliação do desempenho dos mecanismos na estimativa do ciclo diurno de razões de mistura de ozônio e a comparação com dados *in situ*, os resultados obtidos com os três mecanismos foram comparados para a cidade de São Paulo. Foram calculadas as médias dos valores de razão de mistura obtidos no período para cada hora do dia na RMSP (dada a resolução do domínio, trata-se de um ponto de grade). Também, usando os dados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), foram calculadas médias horárias usando os dados de todas as estações de qualidade do ar na RMSP (Figura 6.21) que reportaram dados para esses períodos. Os dados foram obtidos no site no Sistema de Informações da Qualidade do Ar (QUALAR) da CETESB, <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/32-qualar>. Para cada uma destas séries, estimou-se o erro como o desvio padrão da média em cada hora.



Figura 6.21 Estações CETESB. Rede Metropolitana de São Paulo.

Fonte: CETESB: <http://www.cetesb.sp.gov.br/>

A Figura 6.22 apresenta o ciclo diurno do ozônio, estimado acima de São Paulo usando os três mecanismos químicos considerados, e a série correspondente aos dados da CETESB no período de julho de 2008. Pode-se notar nos resultados que os três mecanismos subestimam o pico de razão de mistura de ozônio que se observa aproximadamente às 14:00 horas local; porém, os resultados encontram-se dentro do intervalo de erro estimado para os dados da CETESB. Durante todo o ciclo diurno os resultados obtidos com RACM e RELACS são muito próximos. Já os resultados obtidos com CB07 são próximos aos do RACM nas observações entre as 12:00 e as 24:00 horas. Observa-se a noite que os três mecanismos produzem um pico de ozônio que não aparece registrado nas observações. No caso dos resultados obtidos com o CB07, este

pico é mais pronunciado e permanece durante um tempo maior superestimando consideravelmente a razão de mistura de ozônio entre às 7:00 e às 12:00, enquanto os resultados obtidos com RACM e RELACS comparam-se melhor com os dados observados durante este horário.

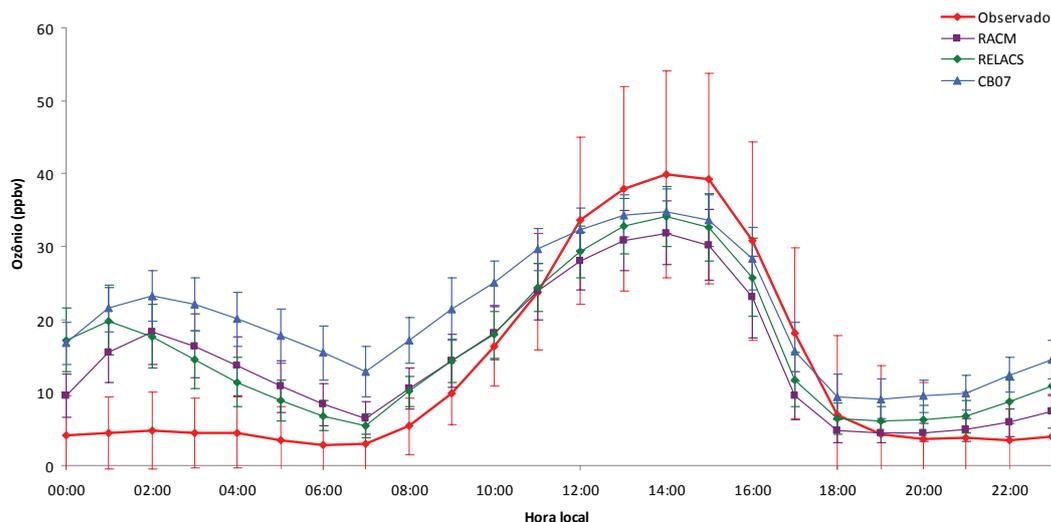


Figura 6.22 Razão de mistura média de ozônio acima de São Paulo, julho de 2008. Valores observados e valores estimados pelo modelo, usando os mecanismos RACM, RELACS e CB07.

A Figura 6.23 apresenta uma informação semelhante para o período de janeiro de 2009. Pode-se notar que os resultados dos três mecanismos superestimam o pico de razão de mistura de ozônio que se observa aproximadamente na mesma hora durante julho (de acordo com os dados observados); adicionalmente, nos resultados do modelo, o pico encontra-se deslocado para as 16:00 horas. Desde as 21:00 e até as 14:00 horas, os três mecanismos apresentaram resultados muito próximos aos dados observados. Para este mês, o pico noturno apresentado pelos dados da CETESB foi adequadamente representado nos resultados obtidos com os três mecanismos. O CB07 superestima ligeiramente os resultados durante todo o ciclo diurno, enquanto o RELACS superestima mais o ozônio durante o pico de razões de mistura.

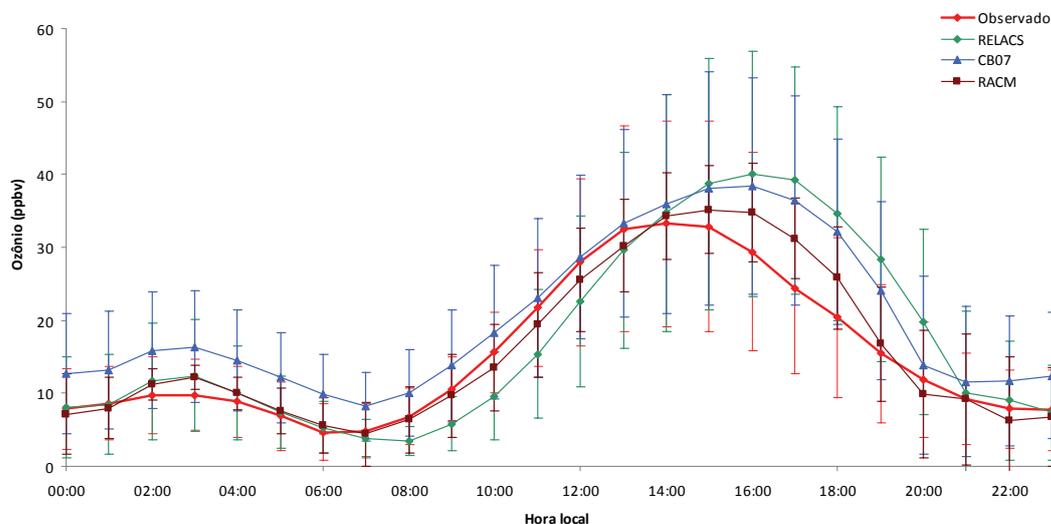


Figura 6.23 Razão de mistura média de ozônio acima de São Paulo, janeiro de 2009. Valores observados e valores estimados pelo modelo, usando os mecanismos RACM, RELACS e CB07.

Em ambos os períodos, os resultados obtidos com RACM apresentaram a melhor comparação com os dados observacionais, como era de se esperar para um mecanismo mais detalhado, enquanto que os resultados do CB07 foram sobreestimados para São Paulo. O RELACS apresentou um desempenho comparável ao do RACM para ambos os períodos, porém superestimando um pouco mais do que os outros dois mecanismos os valores de razão de mistura durante o período da tarde para o mês de janeiro.

As causas para as diferenças encontradas entre o comportamento do modelo e dos dados observados podem ser diversas. No sistema de modelos do CCATT-BRAMS, as emissões urbanas são distribuídas ao longo do ano sem levar em conta as diferenças sazonais, e nestes experimentos, tratando-se de períodos de férias, espera-se uma subestimação das emissões em São Paulo. Igualmente, a simulação do ciclo diurno das emissões não leva em consideração as diferenças no padrão sazonal das emissões urbanas, nem as diferenças entre os diferentes dias da semana. Adicionalmente, o padrão de qualidade do ar na região durante o inverno é influenciado pelo transporte de poluentes emitidos durante as queimadas que acontecem no centro e norte do país neste período, enquanto que durante o verão, as emissões locais são mais importantes. Todos

estes fatores modificam as relações COR/NO_x e por conseqüência o padrão de formação de ozônio. As condições meteorológicas também influenciam: durante o inverno, as baixas temperaturas podem diminuir a profundidade da CPL e o tempo seco não favorece a eliminação de poluentes através do processo de remoção úmida, entre outros processos. Entretanto, estas condições podem não ser captadas em toda sua influência numa grade com 40 km de resolução.

No entanto, destaca-se que Tie e colaboradores (2010) encontraram que o modelo WRF-Chem não conseguiu reproduzir o ciclo diurno de ozônio na cidade do México para resoluções abaixo de 24 km, encontrando uma pouca variabilidade diurna para resoluções baixas. O CCATT-BRAMS, nestes experimentos, conseguiu reproduzir o ciclo diurno médio mensal em São Paulo com boa aproximação usando uma resolução de 40 km com os três mecanismos.

6.2.5. Avaliação da resposta dos diferentes mecanismos ao longo de uma trajetória

Para comparar o desempenho dos mecanismos ao longo de uma trajetória, utilizou-se a metodologia de cálculo das trajetórias cinemáticas desenvolvida para o CCATT-BRAMS, e modificada como parte deste trabalho de dissertação para possibilitar a extração dos valores de razão de mistura das espécies químicas dos mecanismos ao longo da trajetória que segue a parcela de ar. Esta avaliação é importante, sobretudo, considerando que a formação de ozônio ocorre com mais intensidade na direção de propagação da pluma, afastado das fontes de precursores.

Consideraram-se trajetórias de parcelas de ar saindo de São Paulo (760 m de altitude sobre o nível do mar), com intuito de se comparar os resultados com os dados da CETESB para o interior do estado de São Paulo. As trajetórias iniciam-se às 9:00, hora local, horário que corresponde a um pico de emissões diurnas. Considerou-se que a parcela de ar sai do primeiro nível do modelo (0-100 m).

A Figura 6.24 apresenta a trajetória saindo da RMSP às 9:00, no dia 5 de julho de 2008, e que foi acompanhada durante 72 horas. À direita e acima, observa-se o mapa das estações de qualidade do ar da CETESB para o interior do estado de São Paulo; abaixo,

o detalhe da trajetória e o mapa das estações. A trajetória da parcela descreve um giro anticiclônico, saindo da cidade de São Paulo, posteriormente atravessando a região central do estado de São Paulo, e a região sul do Mato grosso do Sul, a região leste do Paraguai e o norte de Chile. Observa-se que a altitude sobre o nível do mar da parcela durante a trajetória (Figura 6.25) diminui depois das primeiras 15 horas até chegar a 230 m aproximadamente, a partir da qual começa a ascender novamente.

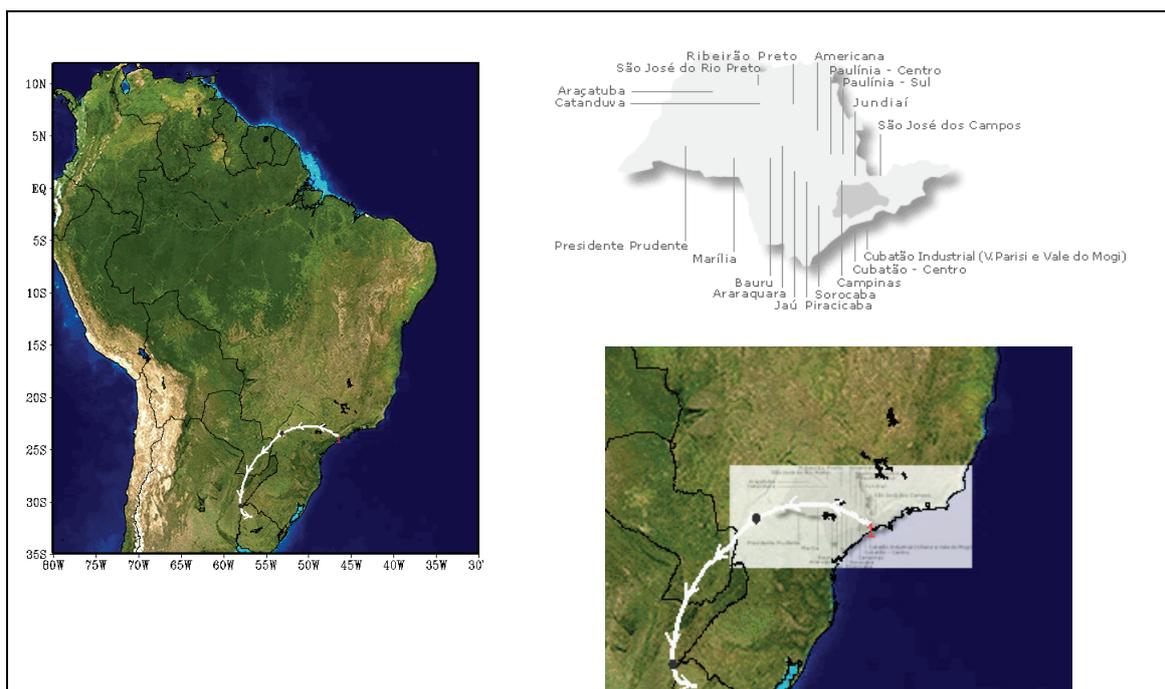


Figura 6.24 Trajetória cinemática de uma parcela de ar, início em São Paulo às 09:00, hora local, do 5 de julho de 2008, acompanhada 72 horas. À direita: acima, mapa das estações de qualidade do ar da CETESB, embaixo, detalhe da trajetória e mapa das estações.

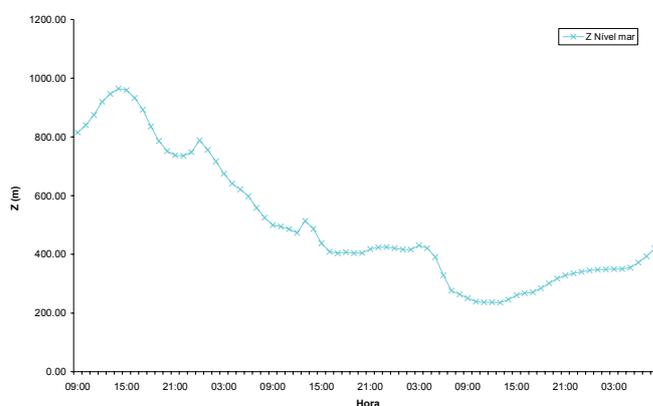


Figura 6.25 Altitude da parcela (m) sobre o nível do mar ao longo da trajetória seguida, julho de 2008.

Os valores de razão de mistura para gases precursores são apresentados na Figura 6.26. Observa-se que enquanto para NO_x os resultados dos três mecanismos apresentaram resultados comparáveis, no caso dos COR os valores totais obtidos usando o mecanismo CB07 foram superiores entre 10 e 15 ppbv ao longo de toda a trajetória. Os resultados obtidos para os gases precursores estão refletidos nos resultados obtidos para a razão de mistura de O_3 em cada ponto da trajetória (Figura 6.27). Observa-se que os resultados obtidos com RACM e com RELACS são muito próximos; os valores obtidos com RELACS são ligeiramente (entre 1 e 3 ppbv) maiores entre as 15:00 horas do dia 5 e as 21:00 horas do dia 6 de Julho. Entretanto, os valores de razão de mistura de ozônio obtidos com CB07 são inferiores aos obtidos com RACM em valores que oscilaram entre 5 e 12 ppbv durante quase toda a trajetória.

Foi realizada uma comparação com os dados observados nas estações de qualidade do ar da CETESB no interior de São Paulo. As estações de Jaú e Araraquara não apresentaram dados para esta data e a estação de Campinas não reporta dados de ozônio. Os valores observados pelas estações de Bauru, Marília e Presidente Prudente foram comparados com os valores modelados com cada mecanismo no momento em que a trajetória da parcela passou mais próximo da cidade (Figura 6.28). Considerou-se para a comparação a média em três horários para levar em consideração o erro na estimação do horário de comparação (maior proximidade entre a cidade e a parcela). Esta comparação tem adicionalmente a limitação de que a medição *in situ* é referente ao dado em superfície e pode, ou não, ser representativa da qualidade do ar à escala regional em dependência da localização da estação, e da influência das emissões locais. Os dados da trajetória da parcela, entretanto, são tipicamente em altitude. Observa-se que em Bauru, localizada a 300 m de altitude abaixo da posição da parcela, a razão de mistura de ozônio medida foi entre 20 e 30 ppbv mais baixa do que a razão de mistura modelada para a parcela. Porém a diferença na altitude pode indicar neste caso a pouca influência da pluma de São Paulo. A razão de mistura de ozônio medida em Marília foi superior à modelada para a parcela entre 8 e 15 ppbv, em decorrência do mecanismo usado. Na passagem perto de Marília, a parcela de ar apresentou uma altitude 75 m acima da altitude média da cidade. Em Presidente Prudente, com uma altitude média 125 metros

abaixo da posição da parcela de ar, observou-se uma razão de mistura comparável com a modelada (diferenças entre 1 e 8 ppbv).

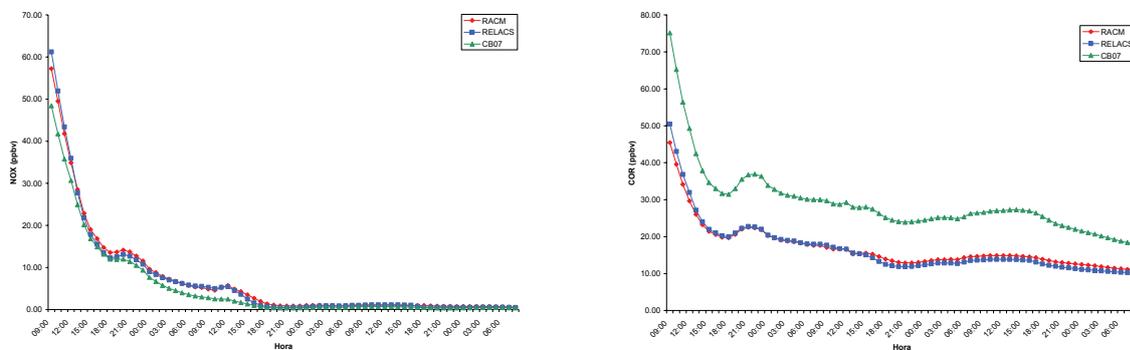


Figura 6.26 Razão de mistura de gases precursores ao longo da trajetória seguida. Esquerda, NO_x; direita: COR. Julho de 2008.

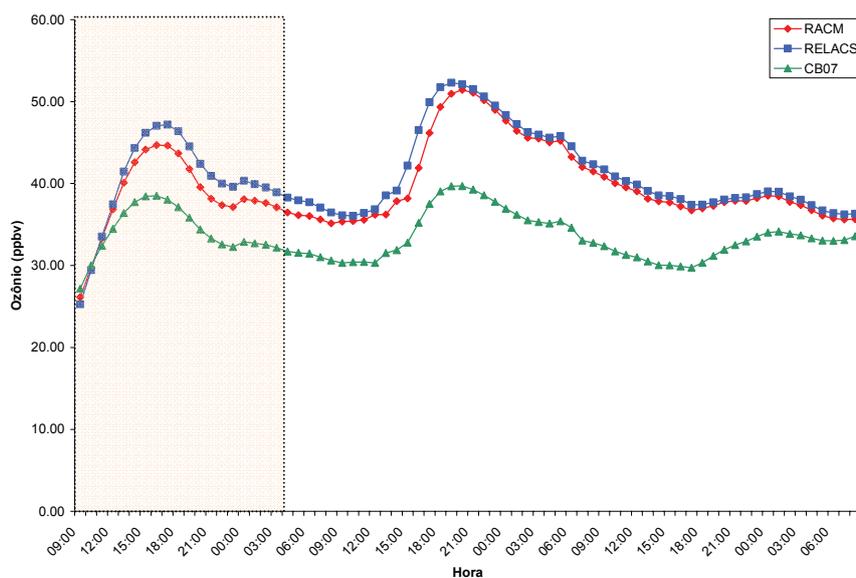


Figura 6.27 Razão de mistura de ozônio ao longo da trajetória seguida, julho de 2008. Em rosa, trajetória da parcela acima do estado de São Paulo.

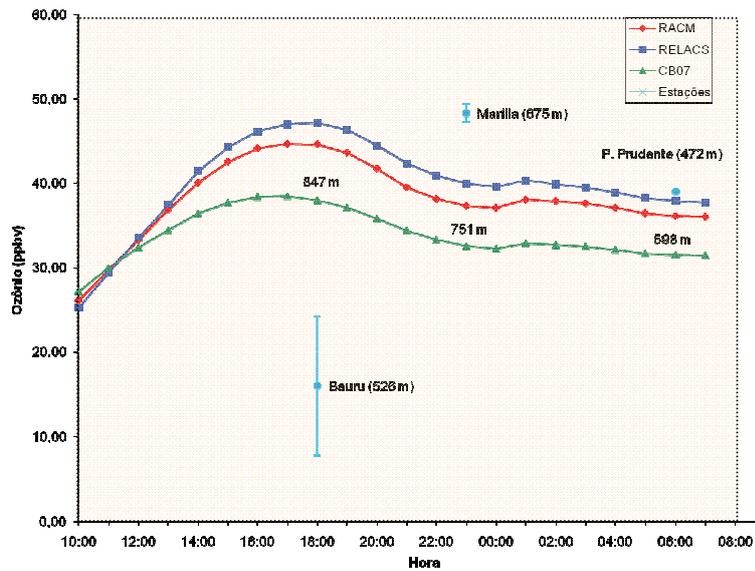


Figura 6.28 Razão de mistura de ozônio, detalhe da Figura 6.27 para comparação com dados *in situ* ao longo da trajetória da parcela, julho de 2008.

A Figura 6.29 apresenta a trajetória saindo da RMSP às 9:00, hora local, do dia 5 de janeiro de 2009, também acompanhada durante 72 horas. À direita, o detalhe da trajetória na região sudeste e centro de Brasil.

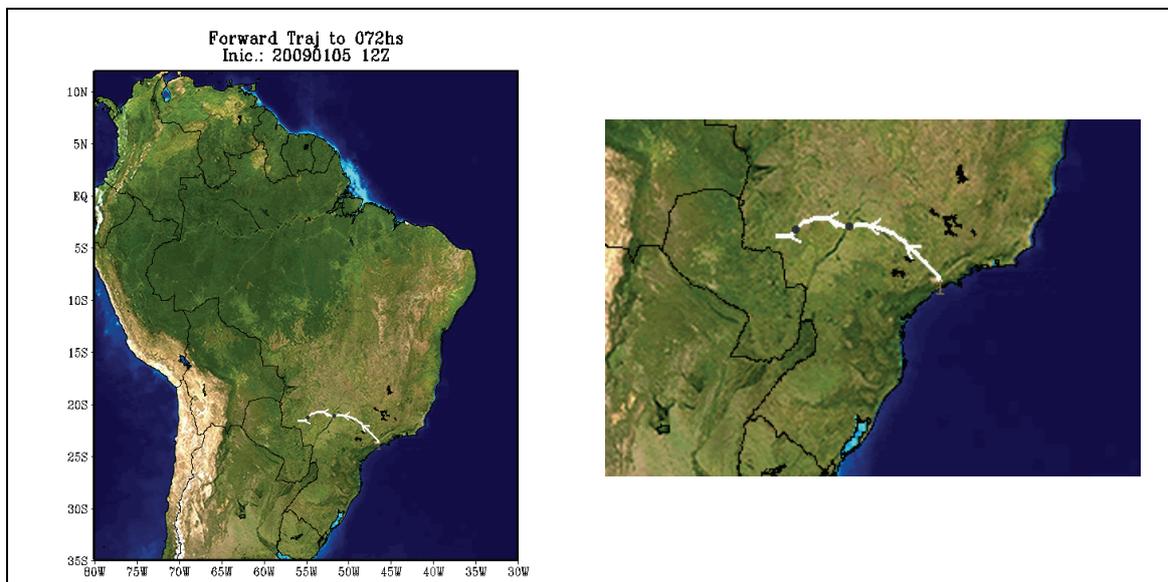


Figura 6.29 Trajetória cinemática de uma parcela de ar, início em São Paulo às 09:00, hora local, do 5 de janeiro de 2009, acompanhada 72 horas. À direita, detalhe da trajetória.

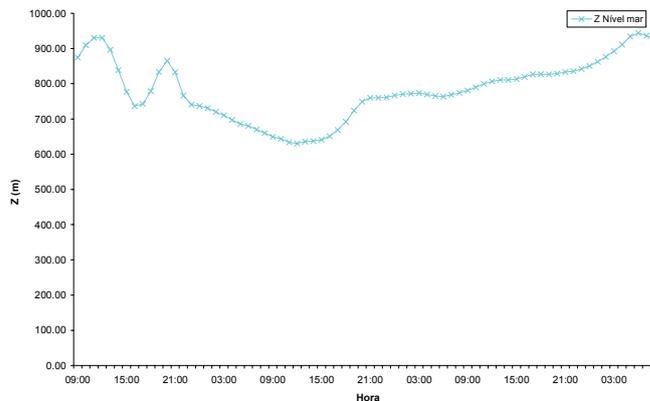


Figura 6.30 Altitude da parcela (m) sobre o nível do mar ao longo da trajetória seguida, janeiro de 2009.

A trajetória da parcela vai de sudeste a noroeste fazendo um giro anticiclônico menos pronunciado, em relação à trajetória estudada para julho. Percebe-se também que os ventos foram mais fracos para esta trajetória do que para a trajetória estudada em julho. A altitude sobre o nível do mar da parcela de ar (Figura 6.30) foi superior aos 600 m para quase toda a trajetória.

As razões de mistura de gases precursores para esta trajetória são apresentadas na Figura 6.31. Para este caso são observados resultados parecidos entre os valores de razão de mistura de NO_x estimado pelos diversos mecanismos, com valores que diminuem rapidamente na medida em que a parcela se afasta da cidade de São Paulo. As razões de mistura para COR total modelados com RACM e RELACS também são similares para este caso, com diferenças entre 2 e 3 ppbv ao longo da trajetória. Para o CB07, entretanto, calcularam-se valores mais elevados do que os obtidos com RACM e RELACS em aproximadamente 20 ppbv ao longo da trajetória.

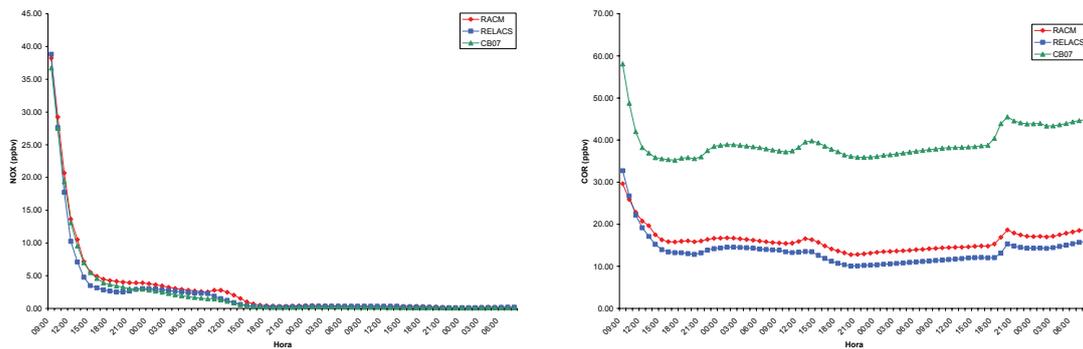


Figura 6.31 Razão de mistura de gases precursores ao longo da trajetória seguida. Esquerda, NO_x ; direita: COR. Janeiro de 2009.

As razões de mistura de ozônio para esta trajetória são apresentadas na Figura 6.32. Observa-se que os valores obtidos para o RELACS são até 6 ppbv mais elevados do que os obtidos com RACM, para as horas de sol do primeiro dia. Deste momento até a hora de pico de formação de ozônio as 15:00 horas do dia seguinte, os resultados com ambos os mecanismos foram praticamente iguais. Após as 15:00 horas nota-se que a razão de mistura de ozônio modelada com RELACS é inferior à modelada com RACM, mantendo esta diferença (5 ppbv) praticamente constante durante todo o restante da trajetória. Os valores de razão de mistura obtidos com CB07 são inferiores aos obtidos com os outros mecanismos ao longo de toda a trajetória, aumentando esta diferença também a partir das 15:00 horas do segundo dia. Observa-se que este momento coincide com o ponto em que a razão de mistura de NO_x é inferior a 1 ppbv, sendo que a razão de mistura de COR não diminui sensivelmente. Nestas condições de NO_x limitado, a formação de ozônio é sensível às pequenas mudanças na razão de mistura de NO_x e também da maneira como os diferentes mecanismos tratam as reações secundárias que acontecem preferencialmente neste regime (ver 3.1 Ozônio e outros poluentes secundários na troposfera). Isto não é observado na outra trajetória devido a estas condições serem alcançadas durante a noite, aproximadamente às 21:00 horas do segundo dia.

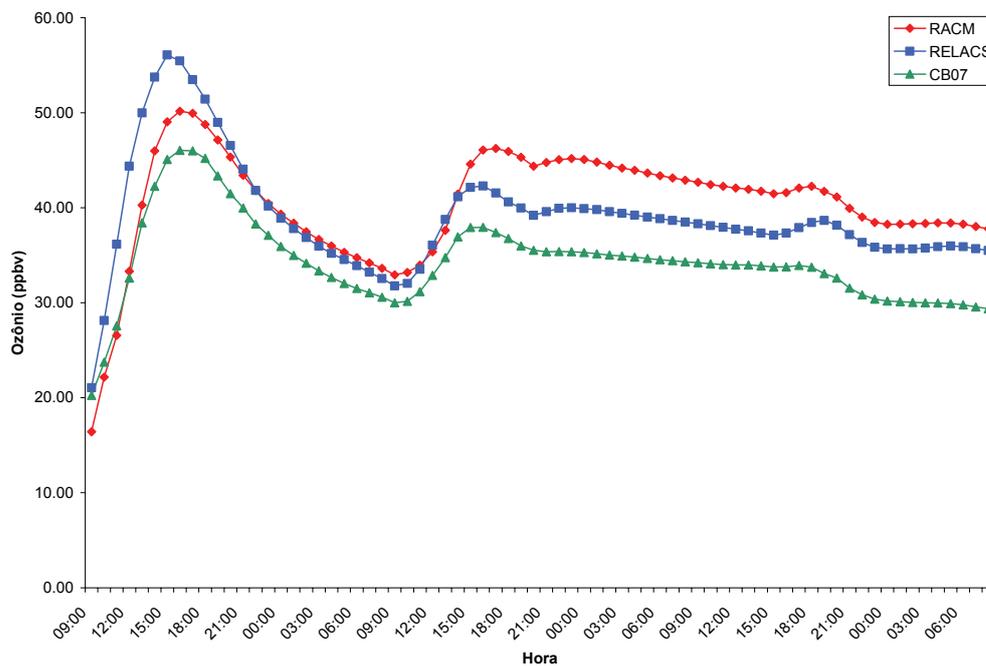


Figura 6.32 Razão de mistura de ozônio ao longo da trajetória seguida, janeiro de 2009.

6.2.6. Conclusões da seção

Dos resultados obtidos concluí-se que o desempenho do RELACS na avaliação da qualidade do ar na escala regional, particularmente na formação de ozônio, foi mais próximo da performance do RACM do que o CB07, tanto durante a estação seca quanto durante a estação úmida. Entretanto, o custo computacional do RELACS é semelhante ao do CB07 e significativamente menor do que o do RACM, com tempos de execução até 50 % inferiores dependendo da configuração do modelo e o tempo de simulação.

Observaram-se valores maiores de razão de mistura de ozônio na estação seca, em comparação aos obtidos na estação úmida. Para RACM, estas diferenças foram na faixa de 3 a 6 ppbv para a região de São Paulo, e entre 9 e 15 ppbv para o leste de Mato Grosso do Sul, o sul de Minas Gerais e o estado de Santa Catarina. Isto se deve a diferentes causas. Primeiramente, durante a estação seca existe elevada ocorrência de queimadas no centro e norte do país, e o transporte dos poluentes resultantes destes eventos até a região sul e sudeste foi favorecido pela circulação atmosférica durante o

período analisado, com ocorrência a de eventos de JBB. Além da supressão das emissões de queimadas durante a estação úmida, a remoção dos poluentes via deposição úmida é outra das causas da diminuição da razão de mistura média de ozônio na maior parte do domínio, em comparação com os resultados da estação seca (julho). A maior nebulosidade observada para a estação úmida também diminui a radiação solar disponível para as reações de fotólise. Adicionalmente, os ventos mais fracos em média contribuem para uma menor dispersão da pluma de poluentes da RMSP.

Na comparação com os dados *in situ* para a RMSP, os resultados obtidos com RACM apresentaram a melhor comparação com os dados observacionais, como era de se esperar, dado que este é o mecanismo mais detalhado dos três. O RELACS apresentou um desempenho comparável ao do RACM para ambos os períodos, porém superestimando um pouco mais do que o RACM e o CB07 as razões de mistura no período da tarde para o mês de janeiro. Entretanto, os resultados do CB07 resultaram superestimados para São Paulo.

Ao longo das duas trajetórias analisadas, o RELACS obteve resultados mais próximos do RACM do que o CB07. As diferenças obtidas entre o RELACS e o RACM foram superiores para a trajetória analisada em janeiro (diferença de até 5 ppbv a partir das 15:00 horas do segundo dia) do que para a trajetória analisada em julho (entre 1 e 3 ppbv durante a primeira noite).

Para a trajetória analisada em janeiro, as diferenças começam no ponto em que os valores de razão de mistura de NO_x na parcela são inferiores a 1 ppbv, sendo que as razões de mistura de COR não diminuem sensivelmente (15:00 horas do segundo dia) (Figura 6.31 e Figura 6.32). Estas são condições de *NO_x limitado*, na quais a formação de ozônio é sensível a pequenas mudanças na razão de mistura de NO_x e também depende, do ponto de vista da modelagem, da maneira que os diferentes mecanismos tratam as reações secundárias que acontecem preferentemente neste regime (ver 3.1 Ozônio e outros poluentes secundários na troposfera). A maior agregação das espécies no mecanismo RELACS em relação ao RACM, afeta particularmente os regimes nos quais as reações que usualmente são secundárias acontecem com preferência (à noite,

em condições NO_x sensitivas, entre outras), para os quais a simplificação dada pela agregação das espécies e reações pode resultar numa maior perda da acurácia na modelagem. Já o CB07, construído com a abordagem de agrupamento por estrutura, é um mecanismo que considera poucas espécies químicas (alta agregação de compostos) e consequentemente consegue também reproduzir de maneira menos acurada a qualidade do ar.

Assim, pode-se concluir que o mecanismo RELACS implementado no CCATT-BRAMS apresenta um desempenho satisfatório com um baixo custo computacional, indicando-se o seu uso para rodadas operacionais ou para regiões com baixos recursos computacionais com preferência ao CB07.

6.3. Resultados com CCATT-BRAMS para o Caribe

Para a região do Caribe, definiram-se os seguintes experimentos com o CCATT-BRAMS com a utilização do mecanismo químico RELACS, usando ponderação por reatividade para a agregação das emissões. As condições iniciais e de contorno meteorológicas foram processadas a partir da saída do modelo global do INPE, com resolução T126L28, enquanto que as condições de contorno químicas foram processadas a partir da saída com resolução global do modelo MOCAGE.

Foram escolhidas duas grades aninhadas, de 60 km e 20 km de resolução. A maior inclui toda a região do Caribe e América Central, e a menor apenas Cuba. Para todas as rodadas foi usado um período de *spin-up* de 15 dias. Foram definidos dois períodos, julho de 2008 e janeiro de 2009, característicos das estações úmida e seca, respectivamente. O primeiro período, adicionalmente, é também época de desenvolvimento de tormentas tropicais e furacões, enquanto no segundo é característico o avanço de frentes frias na região. A determinação dos períodos esteve influenciada também pela disponibilidade de dados MOCAGE (2007 até 2009, sendo que para alguns períodos faltam dados). Para ambos os períodos, realizaram-se simulações usando o inventário EDGAR original (a partir daqui chamado simplesmente EDGAR) e o inventário EDGAR modificado com os dados de Cuba reportados no INGEE (EDGAR-INGEE).

6.3.1. Caracterização meteorológica dos períodos escolhidos

A temporada de furacões do ano de 2008 foi particularmente intensa, com formação de 16 tormentas tropicais, cinco das quais alcançaram a categoria 3 de furacões da escala de Saffir-Simpson, comparado com uma média histórica de 11,6 e 2,0, respectivamente (BEVEN e BROWN, 2010). Entretanto, no mês de Julho foram desenvolvidas somente uma tormenta tropical (Cristobal, 19 - 23 Julho) e dois furacões (Bertha, 3 – 20 Julho, categoria 3, e Dolly, 20-24 Julho, categoria 2), o primeiro dos quais não atingiu nenhum país (BEVEN e BROWN, 2010).

No campo de pressão média ao nível do mar obtido a partir das reanálises do ECMWF (Figura 6.33) observa-se a Alta Subtropical do Atlântico Norte, com um centro de 1024 hPa, perto dos Açores, cuja influência estende-se até o sul da Florida. Observa-se um predomínio das baixas pressões na região do Caribe e Golfo do México.

A circulação média dos ventos em 850 hPa, obtida a partir das reanálises do ECMWF, (Figura 6.34), permite observar uma circulação anticiclônica, associada ao centro de alta pressão, com ventos entre a costa leste da África e a região do Caribe que posteriormente bordejam a costa leste dos Estados Unidos.

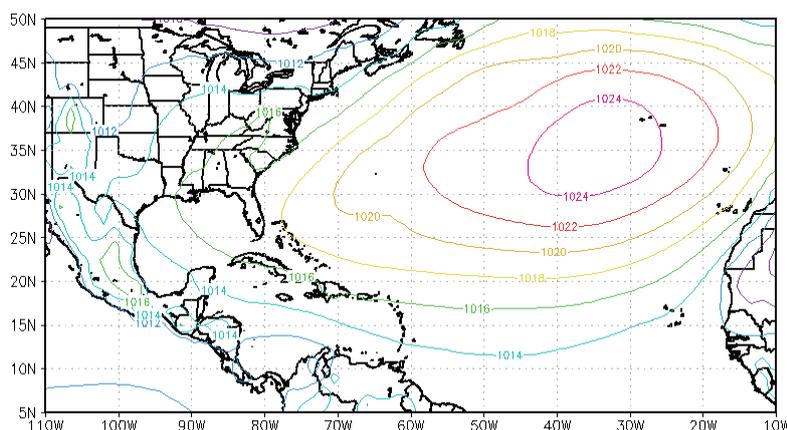


Figura 6.33 Pressão média ao nível do mar (hPa), América e Atlântico Norte, julho de 2008.

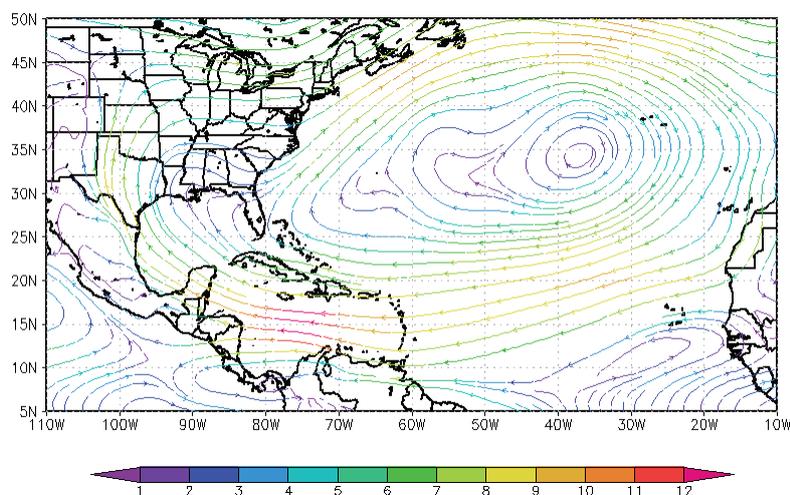


Figura 6.34 Ventos (m s^{-1}) no nível de 850 hPa, América e Atlântico Norte, julho de 2008.

A precipitação no mês de julho (Figura 6.35) na região foi próxima à média histórica para este mês, sendo superior (entre 50 e 100 mm) na região sul do mar do Caribe, e ligeiramente inferior (25-50 mm) no leste do Oceano Atlântico. A precipitação total (Figura 6.35, acima à esquerda) foi obtida a partir dos dados de reanálises do ECMWF. As anomalias (Figura 6.35, acima à direita) foram calculadas com base nos dados GPCP (*Global Precipitation Climatology Centre*) 2.1 ($2.5 \times 2.5^\circ$), distribuídos por NOAA/OAR/ESRL PSD, Boulder, Colorado, USA, e obtidos de <http://www.esrl.noaa.gov/psd/> (de aqui em diante, GPCP). A imagem de precipitação total para Cuba foi obtida do INSMET (Instituto Nacional de Meteorologia de Cuba) <http://www.insmet.cu>, (PEREZ e ORTEGA, 2008), e foi calculada com base nos dados das estações meteorológicas cubanas excluindo os dados de estações localizadas em regiões montanhosas.

Em Cuba, o valor médio da precipitação representou o 93 % da média histórica para julho, devido ao mês ter sido relativamente seco para as províncias orientais do país (64% abaixo da média histórica). Entretanto, nas províncias do ocidente do país inclusive foram reportados eventos extremos de chuva, granizo e ventos fortes. As médias de temperaturas mínimas e máximas para o país superaram os valores médios históricos em $0,5^\circ\text{C}$ e $0,4^\circ\text{C}$, respectivamente (PEREZ e ORTEGA, 2008). As temperaturas a 2 m da superfície obtidas a partir das reanálises do ECMWF (Figura

6.36) foram elevadas em toda a região, com média mensal entre 26,0 e 29,0 °C e pouca variabilidade espacial na região.

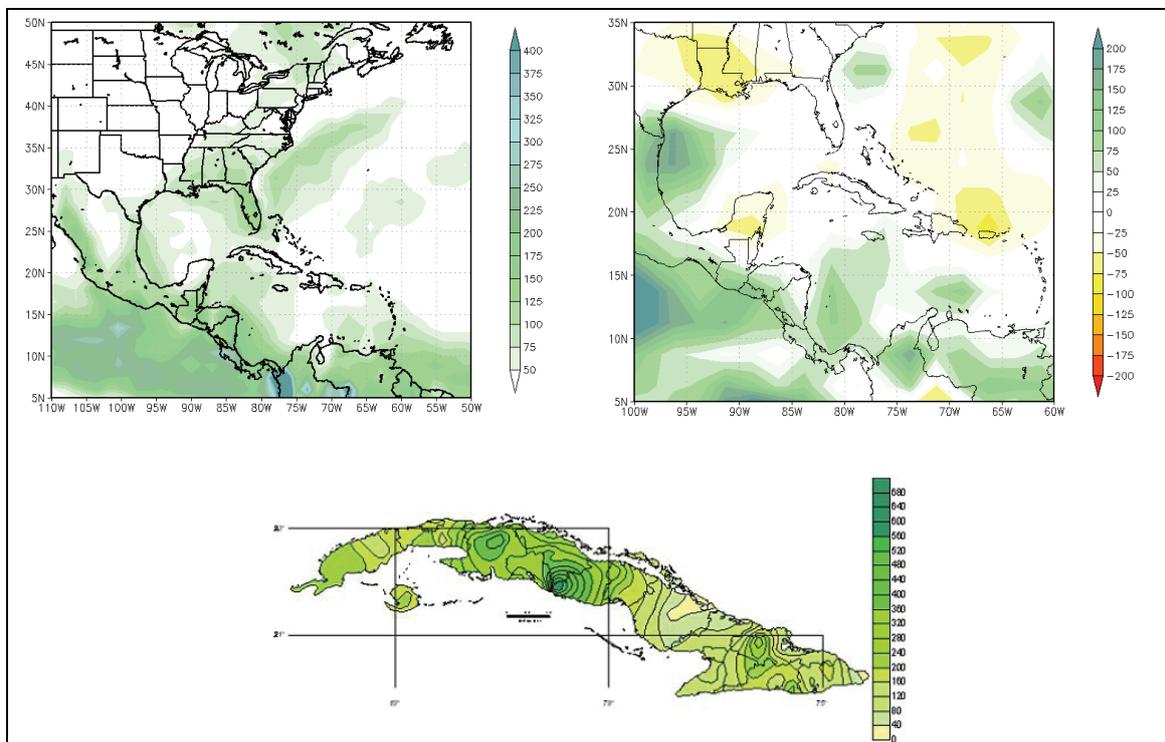


Figura 6.35 Precipitação no mês de julho de 2008. Acima: Acumulado mensal de precipitação (mm) (esquerda) e anomalia (mm) (direita). Abaixo, acumulado de precipitação para Cuba¹ (mm).

Fontes: (1) Perez e Ortega (2008).

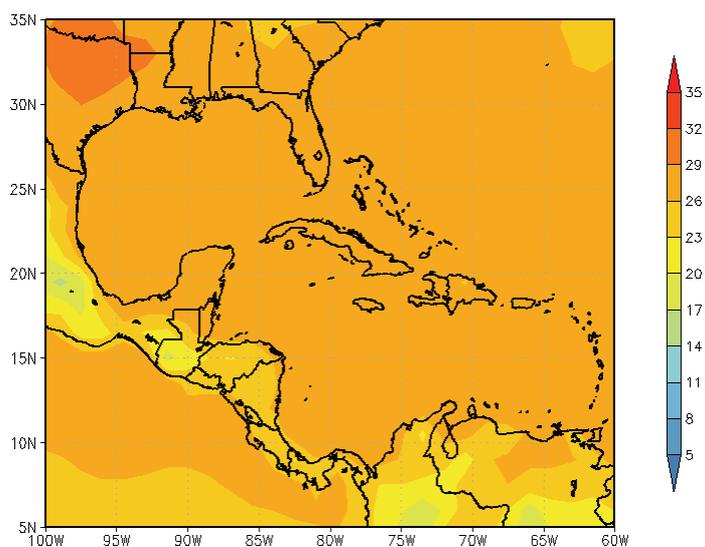


Figura 6.36 Temperatura (°C) a 2 m da superfície, América e Atlântico Norte, julho de 2008.

Entretanto, para janeiro de 2009, observou-se uma elevada frequência de entrada de frentes frias na região, sendo que Cuba foi atingida por seis frentes frias, enquanto a média para o mês de janeiro é de três. Três destas frentes foram classificadas de intensidade moderada. A temperatura máxima mensal foi 0,3 °C abaixo da média para Janeiro (GONZÁLEZ e ORTEGA, 2009).

O campo de pressão no nível do mar obtido a partir das reanálises do ECMWF (Figura 6.37) apresenta a Alta Subtropical do Atlântico Norte, com centro de 1026 hPa e mais ao sul do que em julho de 2008. Na costa leste dos Estados Unidos observa-se a posição média da superfície frontal associada aos diferentes sistemas frontais desenvolvidos durante o período. Observa-se também a presença de uma crista que se estende de leste a oeste entre 25 e 30 graus norte.

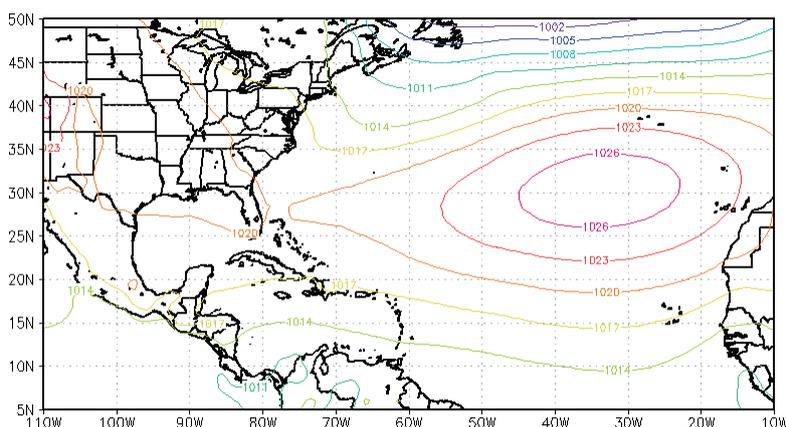


Figura 6.37 Pressão média ao nível do mar (hPa), América e Atlântico Norte, janeiro de 2009.

O campo de ventos médios em 850 hPa obtido a partir das reanálises do ECMWF (Figura 6.38) permite observar uma circulação noroeste-sudeste nos Estados Unidos, associada a um cavado paralelo à costa leste do país entre 85 e 95 graus de longitude oeste. Na região do Golfo do México, Florida e na costa Leste dos Estados Unidos observa-se uma circulação zonal enquanto que a circulação na região sul do mar do Caribe é de leste a oeste.

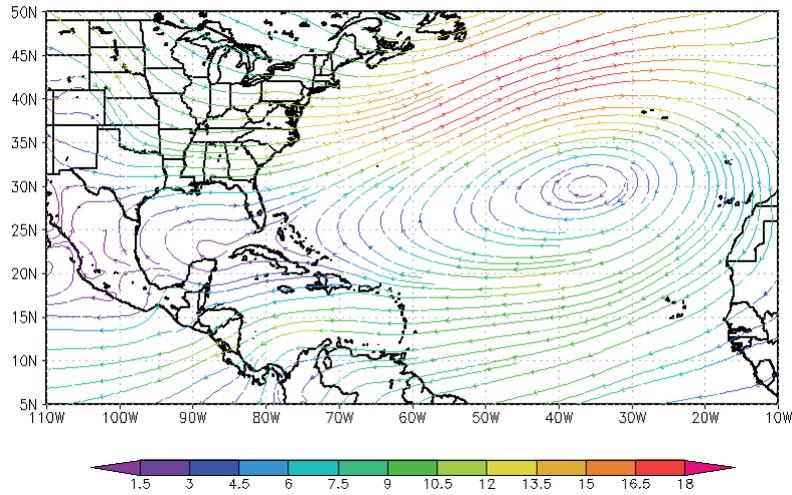


Figura 6.38 Ventos (ms^{-1}) no nível de 850 mb., América e Atlântico Norte, janeiro de 2009.

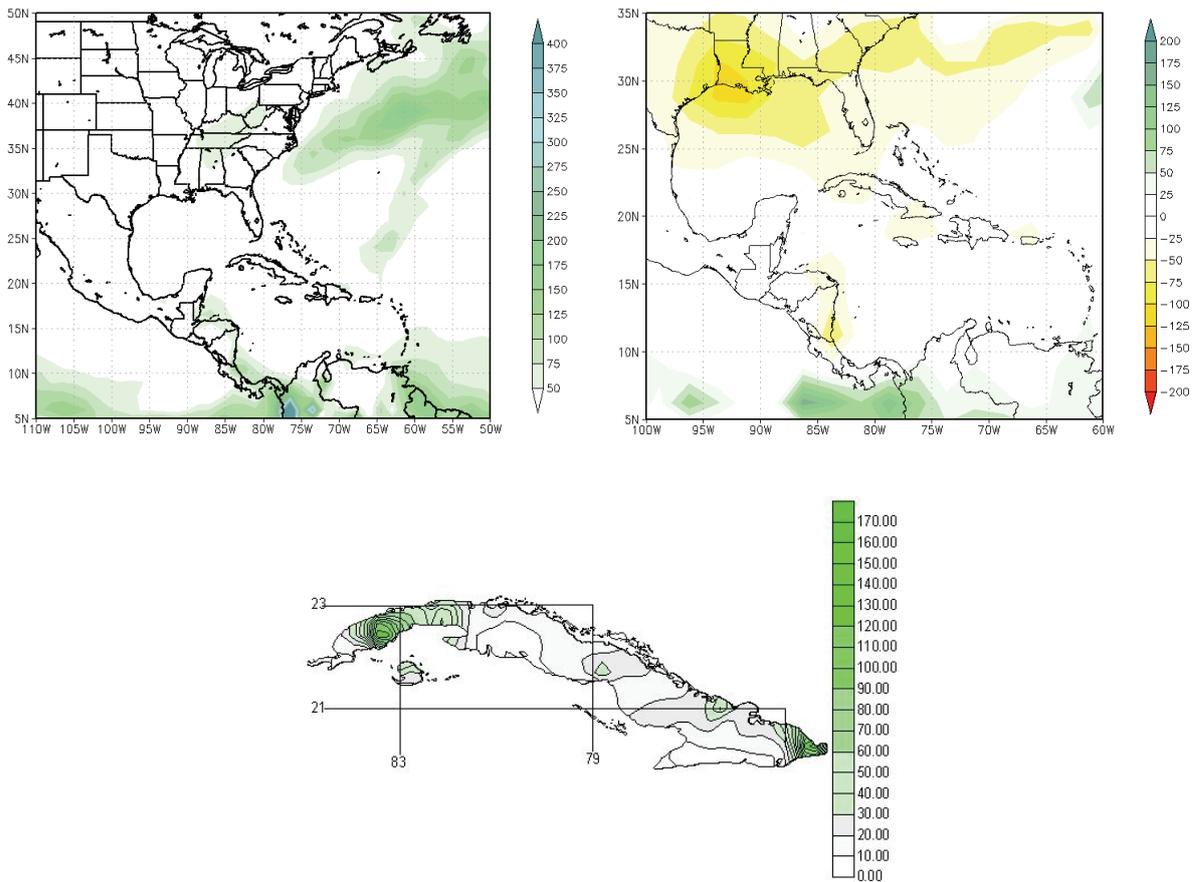


Figura 6.39 Precipitação no mês de janeiro de 2009. Acima: Acumulado mensal de precipitação (mm) (esquerda) e anomalia (mm) (direita). Abaixo, acumulado de precipitação para Cuba¹ (mm).

Fontes: (1) González e Ortega (2009).

A precipitação total ((Figura 6.39), acima à esquerda) foi obtida a partir dos dados de reanálises do ECMWF. As anomalias ((Figura 6.39), acima à direita) foram calculadas com base nos dados GPCP. A imagem de precipitação total para Cuba (Figura 6.39, abaixo) foi obtida do INSMET (Instituto Nacional de Meteorologia de Cuba) <http://www.insmet.cu>, (GONZALEZ e ORTEGA, 2009). Neste período, observa-se pouca ocorrência de precipitação, estando dentro do padrão médio esperado, com valores baixos de anomalias em quase toda a região. Em Cuba, ocorreram chuvas na região ocidental, associadas a passagens de sistemas frontais.

As temperaturas próximo à superfície (2 m) obtidas a partir das reanálises do ECMWF neste período são, em média, entre 20,0 e 23,0 °C na região do Golfo do México e na parte mais ocidental de Cuba, enquanto que ao sul de 20° de latitude as temperaturas pouco variam em comparação com o mês de julho (Figura 6.40).

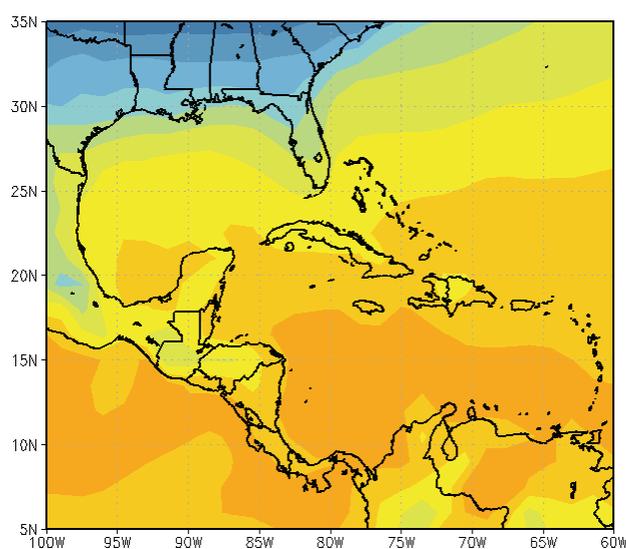


Figura 6.40 Temperatura (°C) a 2m da superfície, América e Atlântico Norte, janeiro de 2009.

6.3.2. Resultados para estação úmida

A Figura 6.41 apresenta a razão de mistura média mensal de ozônio para julho de 2008, obtida usando os inventários EDGAR (a) e a versão EDGAR-INGEE (b) para as emissões antrópicas. Os maiores valores de razão de mistura média de ozônio (acima de

30 ppbv) são observados na região central e norte do México e nos Estados Unidos. Estas áreas não estão incluídas dentro do foco deste trabalho, mas são incluídas no domínio por sua possível importância na qualidade do ar da região de estudo como áreas de elevadas emissões. Observa-se que nos resultados obtidos com o inventário EDGAR as razões de mistura de ozônio são maiores do que as obtidas com o inventário EDGAR-INGEE, devido à diferença das emissões na região mais próxima de Cuba e particularmente na região ocidental, com valores entre 30-35 ppbv na região ocidental do país. Na região do Caribe, observam-se valores na faixa de 20-30 ppbv, sendo entre 25-30 ppbv no quadrante superior direito do domínio. Esta região apresentou uma menor taxa de precipitação durante este mês, inclusive mais baixa do que a média para este mês (Figura 6.35). Seguindo a circulação média no período (Figura 6.34), tipicamente não há chegada de massas de ar provenientes de regiões poluídas na região e os valores de razão de mistura de ozônio obtidos são atribuídos majoritariamente às fontes de emissão locais.

A Figura 6.42 apresenta a média das diferenças entre os valores de razão de mistura de ozônio obtidos com ambos os inventários para este período. A diferença média é baixa exceto na região próxima a Cuba, aonde tem lugar as diferenças no inventário, com valores entre 0-3 ppbv. Ainda, na região ocidental do país, a diferença média entre os valores obtidos é mais significativa, com valores entre 6-12 ppbv, o que representa até 30% do valor de razão de mistura de ozônio obtido com EDGAR nessa região.

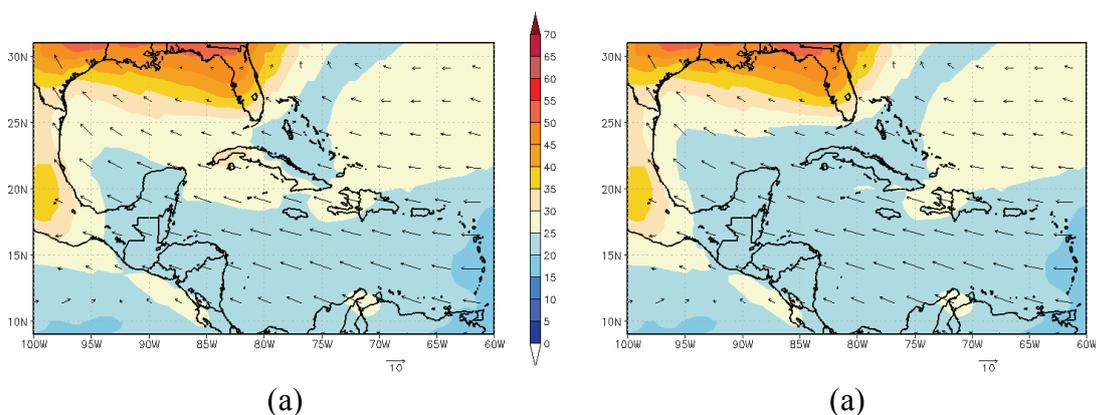


Figura 6.41 Razão de mistura média mensal de ozônio (ppbv), julho de 2008. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).

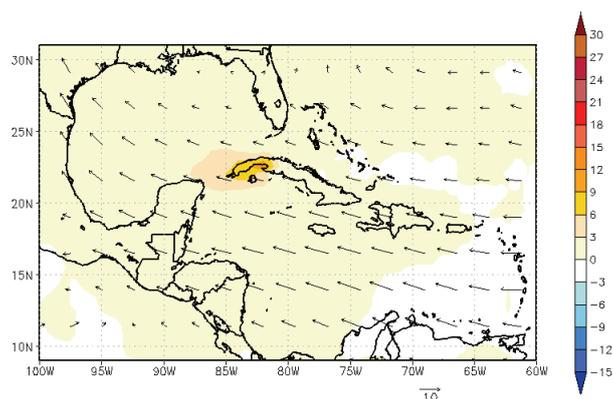


Figura 6.42 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio (ppbv) obtidas para julho de 2008 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE.

Na grade 2 sobre Cuba, com resolução de 20 km, os resultados com EDGAR (Figura 6.43, a) mostram adicionalmente uma região com valores de razão de mistura de ozônio entre 35-40 ppbv na Bahia de Matanzas. Observando a Figura 6.3 e a Figura 6.7, nota-se que a localização desta área de máximos é consequência da localização geográfica pouco precisa das emissões de EDGAR, em particular para COR e NO_x. Entretanto, com a versão EDGAR-INGEE (Figura 6.43, b) os valores são em média menores em todo o país, com valores entre 20-25 ppbv. Porém, as regiões com maiores valores de razão de mistura estão localizadas na direção dos ventos depois da cidade de Havana e de Santiago de Cuba e Granma, o que é uma localização mais consistente com o esperado.

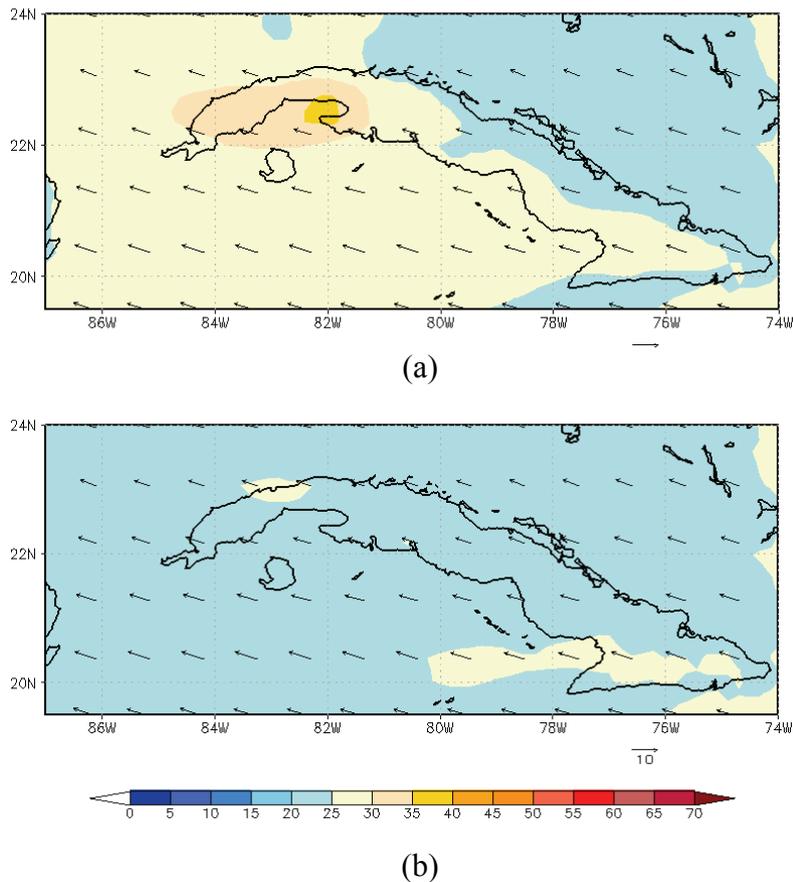


Figura 6.43 Razão de mistura média mensal de ozônio (ppbv), julho de 2008, grade 2. EDGAR (a), EDGAR-INGEE (b).

Os valores de razão de mistura média às 15:00, hora local, obtidos com o inventário de emissões, versão EDGAR (Figura 6.44, a) apresentam, sobre Cuba, regiões com valores entre 40-45 ppbv perto da capital do país (Cidade de Havana) e entre 35-40 ppbv para toda a região ocidental e perto de Granma, na região oriental. Os valores de razão de mistura média de ozônio neste horário são superiores a 30 ppbv para quase todo o país. Estes máximos não são observados quando é usado o inventário EDGAR-INGEE (Figura 6.44, b), apresentando neste caso somente um máximo entre 30-35 ppbv perto de Granma, e com valores entre 25-30 ppbv para quase todo o país. Adicionalmente, com o EDGAR-INGEE, os valores médios na região ao oeste de Cuba, incluindo o Golfo do México e a península de Yucatán, também são menores.

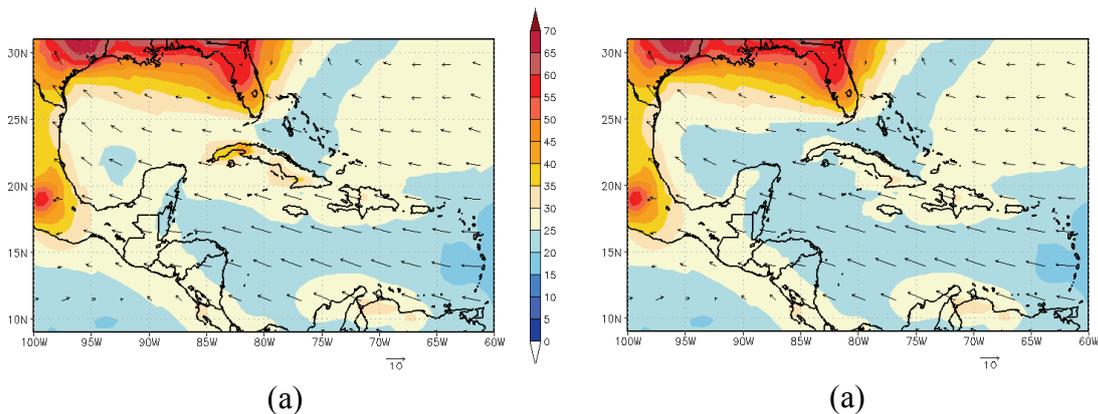


Figura 6.44 Razão de mistura média de ozônio às 15:00 (ppbv), julho de 2008. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).

A média da diferença entre os valores de razão de mistura de ozônio às 15:00, hora local, obtidas com ambos os inventários, são apresentadas na Figura 6.45. Observam-se diferenças entre 3-6 ppbv sobre quase toda Cuba e uma região com diferenças entre 15-18 ppbv sobre a província de Havana.

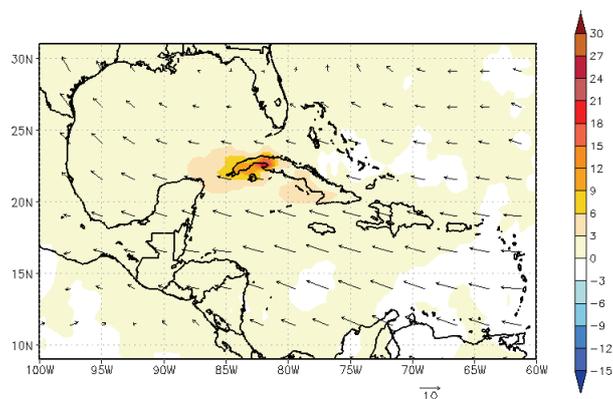


Figura 6.45 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio às 15:00 (ppbv) obtidas para julho de 2008 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE.

Os valores de razão de mistura média de ozônio às 15:00 horas na grade 2, obtidos com EDGAR, mostram uma distribuição espacial semelhante à media obtida para todos os horários (Figura 6.46, a), porém com valores mais elevados, como é de se esperar. Observa-se uma área com valores elevados, entre 40-55 ppbv, na região das províncias Havana e Matanzas, assim como valores acima de 35 ppbv para todo o ocidente do país. A região oriental apresenta valores para este horário de 30-35 ppbv, com valores entre

35-40 ppbv acima de Granma. Entretanto, a versão EDGAR-INGEE (Figura 6.46, b) resulta em razões médias de ozônio às 15:00 horas para a grade 2, com valores entre 25-30 ppbv, e regiões com valores entre 30-35 ppbv localizadas na direção dos ventos depois da cidade de Havana, da região das usinas de Santa Cruz Del Norte e Antonio Guiteras, e na região oriental incluindo principalmente Granma.

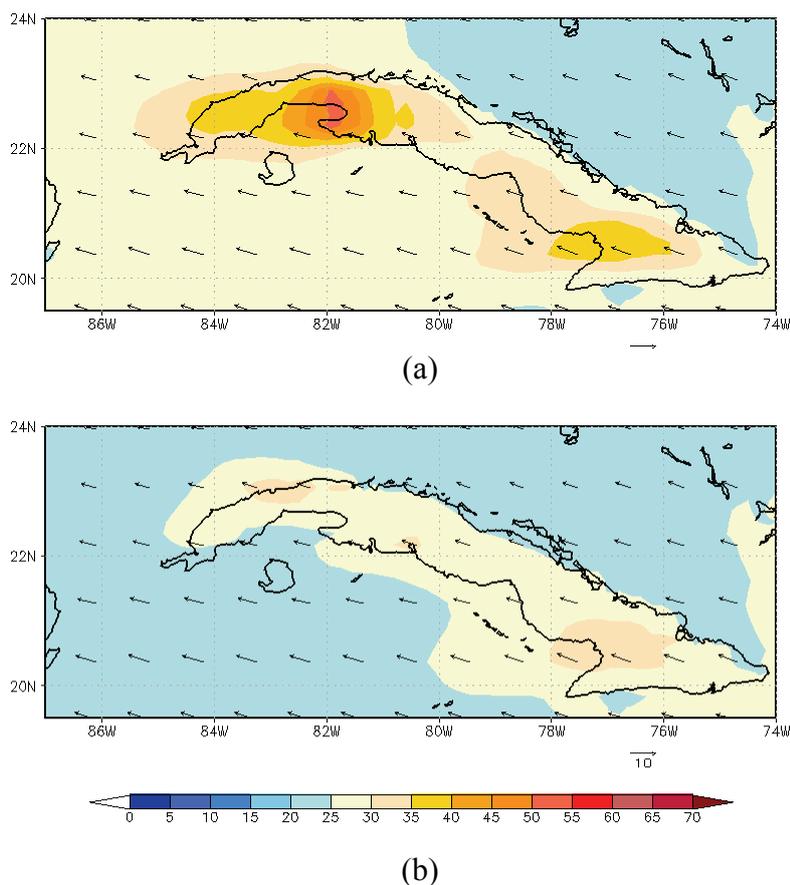


Figura 6.46 Razão de mistura média de ozônio às 15:00 (ppbv), julho de 2008, grade 2. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).

Na Figura 6.47, observam-se a média das diferenças de razão de mistura de ozônio para este horário com ambos os inventários, com valores de até 24-27 ppbv nas regiões à sudeste da província de Havana e oeste da província de Matanzas. Esta diferença representa quase 50% do valor da razão de mistura de ozônio nesta mesma região obtido com EDGAR.

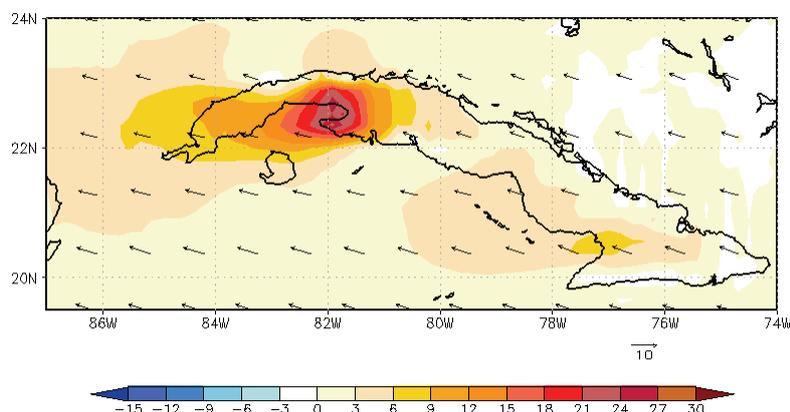


Figura 6.47 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio às 15:00 (ppbv) obtidas para julho de 2008 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE, grade2.

6.3.3. Resultados para estação seca

A Figura 6.48 apresenta os valores de razão de mistura média mensal de ozônio, obtidos para o mês de janeiro usando as emissões das versões EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b) do inventário. Observam-se valores entre 35 e 45 ppbv para toda a região de estudo, sendo entre 40 e 45 ppbv em boa parte desta incluindo a área próxima a Cuba, superando os valores obtidos para julho (Figura 6.41) em valores entre 10 e 15 ppbv. Na circulação média no período (Figura 6.38), observa-se a chegada de massas de ar provenientes do noroeste dos Estados Unidos e Canadá, chegando na região leste e sudeste dos Estados Unidos, influenciando na região. Esta influência é maior durante os períodos nos quais há chegada de frentes frias na região. O período foi de escassa precipitação, como é característico do mês. Consequentemente, as taxas de remoção úmida foram baixas e a radiação solar disponível para as reações de fotólise foi maior também. As temperaturas mais baixas também resultam em camadas de mistura menos profundas, com aumento do valor de razão de mistura. Chamam atenção os baixos valores de razão de mistura de ozônio (inferiores a 25 ppbv e chegando até 10-15 ppbv) na região centro-sul dos Estados, no Golfo do México. Isto é consequência de que esta é uma região com fontes de elevadas emissões, entre outros poluentes, de NO_x . As baixas temperaturas médias na região durante este período resultam em uma menor camada de mistura e aumento das razões de mistura. Isto resulta num regime de *saturação de NO_x* ,

que não é alcançado na estação chuvosa devido às altas temperaturas que se observam na região (a diferença de temperatura média entre ambos os períodos é de 30 a 35 °C).

Os resultados obtidos para a razão de mistura média de ozônio usando o inventário EDGAR-INGEE são semelhantes para este período, observando-se uma região com valores ligeiramente menores à oeste da região oriental de Cuba. Na grade 2 (figura não apresentada) os resultados obtidos com EDGAR e com EDGAR-INGEE não apresentam diferenças significativas.

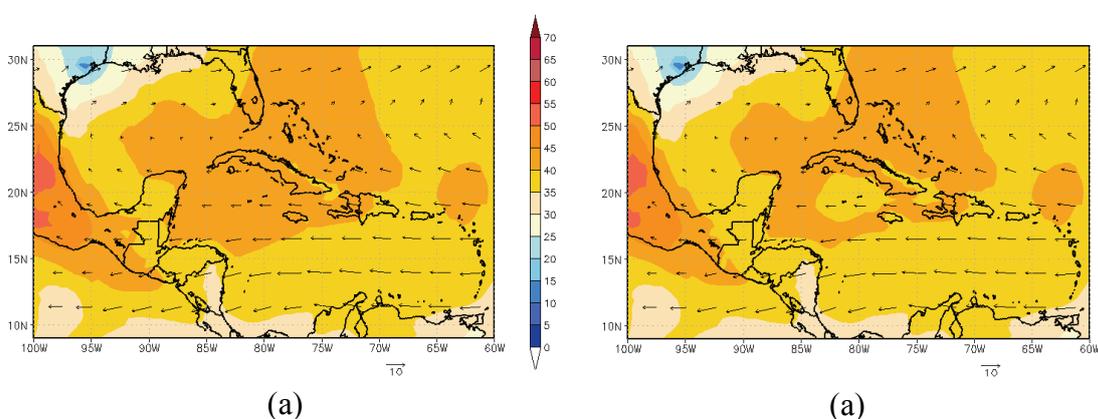


Figura 6.48 Razão de mistura média mensal de ozônio (ppbv), janeiro de 2009. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).

A razão de mistura média de ozônio às três da tarde obtidas com EDGAR para Janeiro (Figura 6.49, a) apresenta valores elevados para a região ocidental de Cuba e na província de Granma, chegando a 60 ppbv na região da Bahia de Matanzas. Os valores são acima de 45 ppbv para toda Cuba. Entretanto, os resultados obtidos usando EDGAR-INGEE (Figura 6.49, b) mostram razões de mistura de ozônio acima de 45 ppbv para quase todo o país, mas não aparecem os valores mais altos na região ocidental e em Granma, observados nos resultados com EDGAR. A média das diferenças entre as razões de mistura modeladas usando ambos os inventários é apresentada na Figura 6.50, onde se observam valores baixos, entre 6 e 15 ppbv, apenas para uma pequena área na região sul ocidental de Cuba.

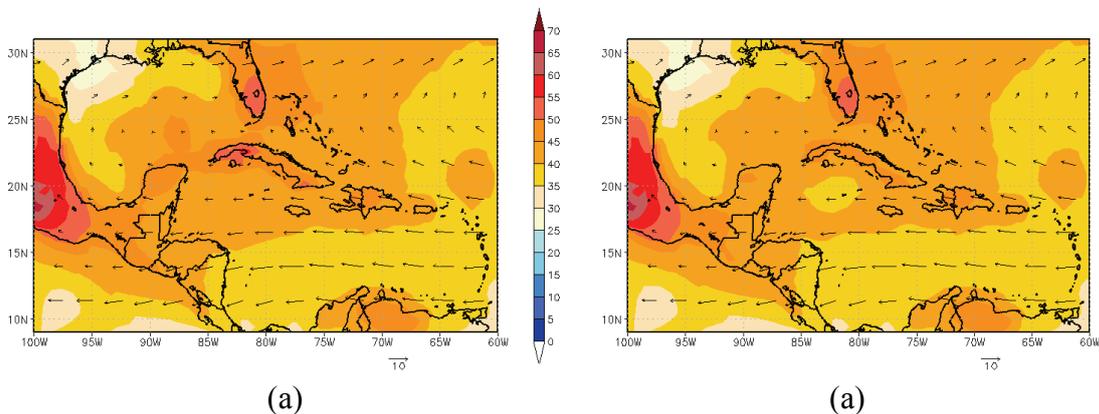


Figura 6.49 Razão de mistura média de ozônio (ppbv) às 15:00 (ppbv), janeiro de 2009. EDGAR (a) e EDGAR-INGEE (b).

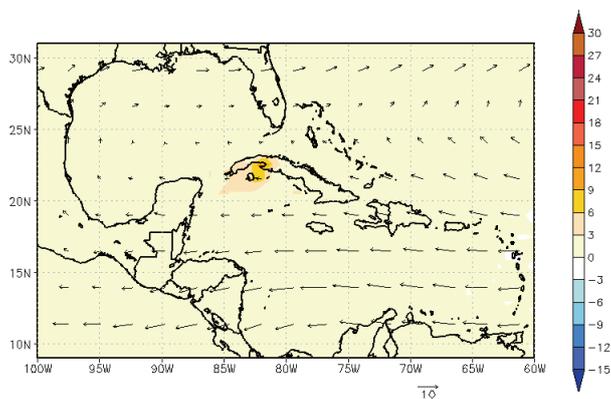
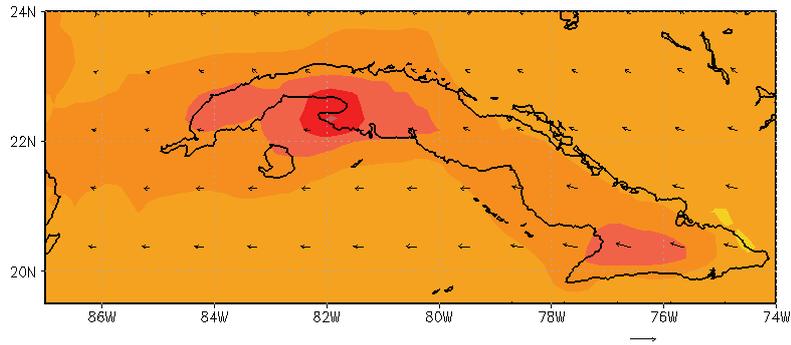
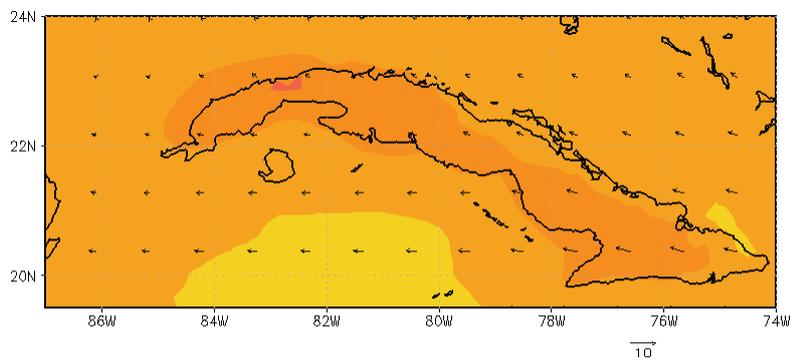


Figura 6.50 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio às 15:00 (ppbv) obtidas para janeiro de 2009 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE.

Os resultados para a grade 2 são apresentados na Figura 6.51. A razão de mistura média de ozônio obtida com EDGAR (Figura 6.51, a) apresenta os valores mais elevados (55-65 ppbv) acima da península de Matanzas e no sul da província de Havana. Entretanto, os resultados obtidos com EDGAR-INGEE (Figura 6.51, b) apresentam um máximo de 50-55 km à oeste da cidade de Havana. A média da diferença entre os dois resultados (Figura 6.52) é mais pronunciada na região ocidental, com um valor máximo de até 15 ppbv. Novamente, esta diferença é significativamente inferior à obtida para o mês de julho (Figura 6.47).



(a)



(b)

Figura 6.51 Razão de mistura média de ozônio (ppbv) às 15:00 (ppbv), janeiro de 2009, grade 2. EDGAR (a), EDGAR-INGEE (b).

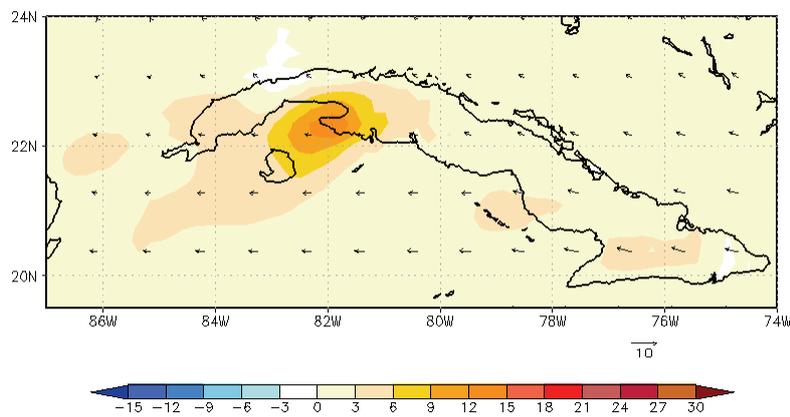


Figura 6.52 Média da diferença entre as razões de mistura de ozônio às 15:00 (ppbv) obtidas para janeiro de 2009 com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE, grade2.

6.3.4. Comparação dos resultados do modelo com dados locais

A estação de qualidade do ar do Instituto Nacional de Higiene, Epidemiologia e Microbiologia (INHEM), conta com um registro de dez anos de dados diários de medições dos principais poluentes, desde janeiro de 2001 até o presente. Foram disponibilizados para este trabalho os dados até 28 de dezembro de 2009. Os poluentes medidos são SO₂, NO₂, PST, NH₃ e H₂S. Os equipamentos de coleta estão instalados no telhado da instituição (três andares), localizada na Avenida Infanta, uma das principais vias de trânsito dentro da cidade de Havana. Os dados são reportados como médias diárias de concentração.

A comparação com a média diária dos resultados modelados com CCATT-BRAMS foi realizada para o NO₂, que é o único poluente medido na estação do INHEM que intervêm no mecanismo químico. Os dados de emissões do EDGAR são referentes ao ano 2000, e os dados do INGEE referem-se às emissões no ano 2002, sendo que os dados de emissões das usinas térmicas são referentes ao ano 2003. Entretanto, os experimentos correspondem a 2008 e 2009. Para considerar possíveis diferenças obtidas devido a mudanças nas emissões entre estas datas, foram incluídas na comparação as medições de NO₂ para os anos 2002 e 2003, devido à base de dados do INHEM começar no ano 2001. Destaca-se que para vários dias nos meses considerados não foram realizadas medições.

Os valores de razão de mistura média diária durante o mês de julho (Figura 6.53) foram obtidos a partir das razões de mistura deste poluente modeladas acima da cidade de Havana usando a grade 2, de 20 km de resolução. Tanto com EDGAR quanto com EDGAR-INGEE, os valores obtidos foram inferiores a 5 ppbv durante todo o mês. Entretanto, as concentrações medidas durante julho de 2002 (convertidos a razão de mistura para a comparação) apresentam uma grande variação, com valores entre 7 e 41 ppbv; os valores no mesmo mês do ano 2003 oscilaram entre 6 e 19 ppbv e finalmente as obtidos durante o 2008 oscilaram entre 4 e 30 ppbv.

Durante o mês de janeiro de 2009, os valores de razão de mistura resultantes das medições apresentaram valores entre 5 e 27 ppbv; os valores no mesmo mês do ano

2003 oscilaram entre 14 e 35 ppbv e, finalmente, os valores obtidos durante o 2008 oscilaram entre 10 e 28 ppbv. Os valores de razão de mistura modelados são ligeiramente superiores (aproximadamente 1 ppbv) aos obtidos durante a estação úmida, mais os valores foram igualmente inferiores a 5 ppbv.

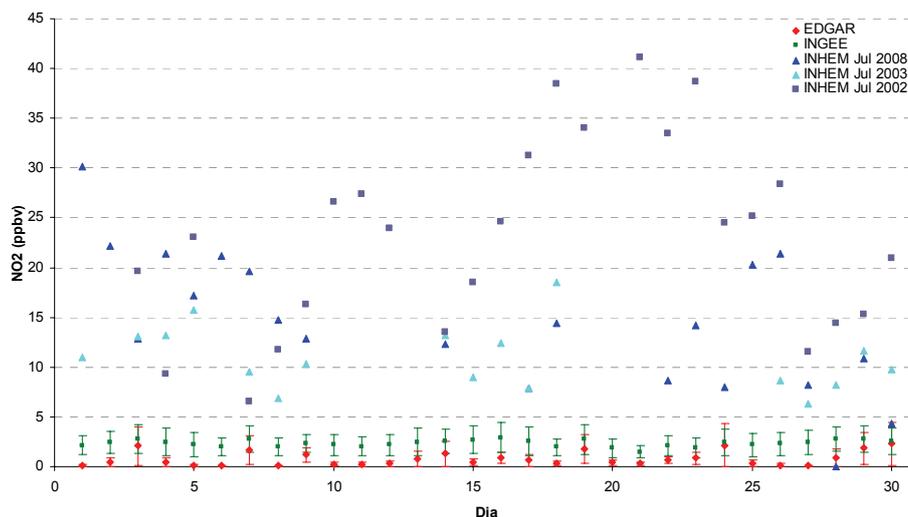


Figura 6.53 Razão de mistura média diária de NO₂ (ppbv), medida e modelada com os inventários de emissões EDGAR e EDGAR-INGEE, julho de 2008.

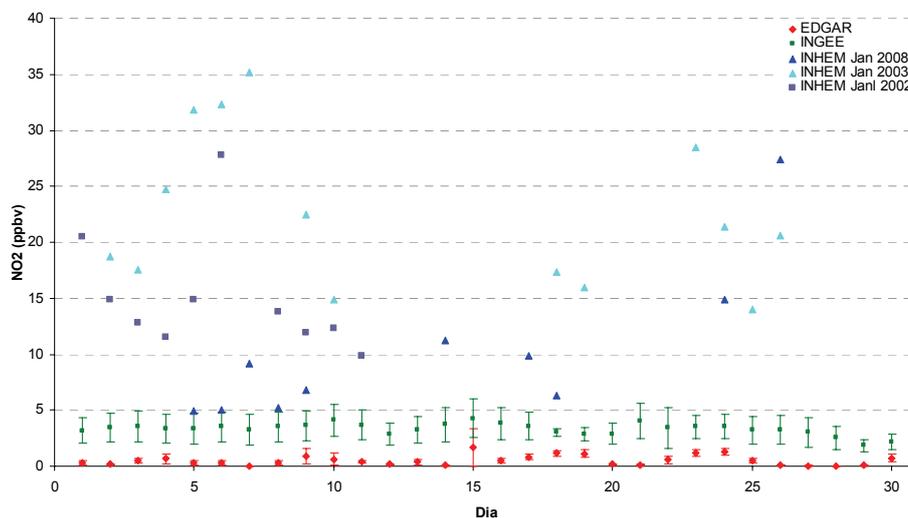


Figura 6.54 Razão de mistura média diária de NO₂ (ppbv), medida e modelada com os inventários de emissões EDGAR e EDGAR-INGEE, janeiro de 2009.

Como principal justificativa para esta discordância entre os valores aponta-se a localização da estação de qualidade do ar, adjacente a uma das avenidas mais importantes da cidade, que faz com que as medições sejam representativas destas condições. Sendo assim, os elevados valores de razão de mistura de NO_x e COR resultado das medições não são representativos de uma escala regional.

6.3.5. Comparação dos resultados do modelo com dados de satélite

Considerando a insuficiência de dados locais de qualidade do ar, procuraram-se dados de satélite para uma avaliação dos resultados do modelo. Para tanto, consideraram-se os dados incluídos no sistema GIOVANNI (GES-DISC (Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center) Interactive Online Visualization AND aNalysis Infrastructure), desenvolvido e mantido pela NASA (J. G. Acker e G. Leptoukh, 2007). Não foram encontrados dados de ozônio correspondentes somente à troposfera, e separar a contribuição estratosférica é um procedimento complicado que foge ao contexto desta dissertação. Foi realizada uma comparação com os dados de NO_2 troposférico integrado na coluna. O NO_2 , sendo um poluente que reage rapidamente na atmosfera, pode ser considerado, fundamentalmente, como uma *proxi* para a localização de fontes de emissões. Assim, a comparação foi realizada somente para julho, pois, em média, espera-se uma correspondência com as emissões, as quais estão distribuídas uniformemente ao longo do ano.

Os dados globais diários de concentração de NO_2 troposférico integrado na coluna foram obtidos usando o instrumento OMI (Ozone Monitoring Instrument) a bordo do satélite Aura e estão disponíveis em http://gdata1.sci.gsfc.nasa.gov/daac-bin/G3/gui.cgi?instance_id=omi&gsid=omi_150.163.47.32_1300715001&selectedWSID=&app=&selectedMap=. O campo de média mensal de NO_2 troposférico integrado na coluna é apresentado na Figura 6.55. A concentração média mensal de NO_2 troposférico integrado na coluna, modelada com o CCATT-BRAMS para o cenário de emissões EDGAR (grade 1), é apresentada na Figura 6.56. Observam-se concentrações comparáveis para a região do México e a região dos Estados Unidos na costa do Golfo, considerando as diferenças em resolução (a resolução do OMI é aproximadamente 24

km, enquanto que a grade 1 dos experimentos tem uma resolução de 20 km). Os valores acima da península da Florida são maiores entre 0,5 e $3 \cdot 10^{15}$ molec cm^{-2} , enquanto que sobre Cuba a diferença é entre 0,5 e $4 \cdot 10^{15}$ molec cm^{-2} , em particular na região ocidental. Entretanto, para o cenário EDGAR-INGEE, na resolução da grade 1, as emissões acima de Cuba aparecem como menores entre 0,5 e $1 \cdot 10^{15}$ molec cm^{-2} .

O detalhe dos dados do OMI acima de Cuba (Figura 6.58) permite identificar as emissões correspondentes à cidade de Havana. Olhando mais detalhadamente na região de Cuba, que corresponde à grade 2 dos experimentos, observa-se que os resultados com EDGAR (Figura 6.59) superestimam a razão de mistura de NO_2 em mais de $4 \cdot 10^{15}$ molec cm^{-2} em algumas regiões do ocidente de Cuba, errando também na localização das emissões da Cidade de Havana. Já as concentrações obtidas com o cenário EDGAR-INGEE (Figura 6.60) são mais próximas às observadas com o OMI, em particular na região ocidental, do que as obtidas usando o EDGAR. Porém, o dado de satélite reporta concentrações mais altas (em $0,5 \cdot 10^{15}$ molec cm^{-2}) para algumas regiões no ocidente e centro do país, enquanto as concentrações que aparecem perto das usinas térmicas nos resultados de EDGAR-INGEE não aparecem destacadas. Deve ser lembrado que, enquanto o dado de satélite corresponde à situação para julho de 2008, os dados de EDGAR e EDGAR-INGEE são referentes às emissões do ano 2000 e 2002/2003, respectivamente.

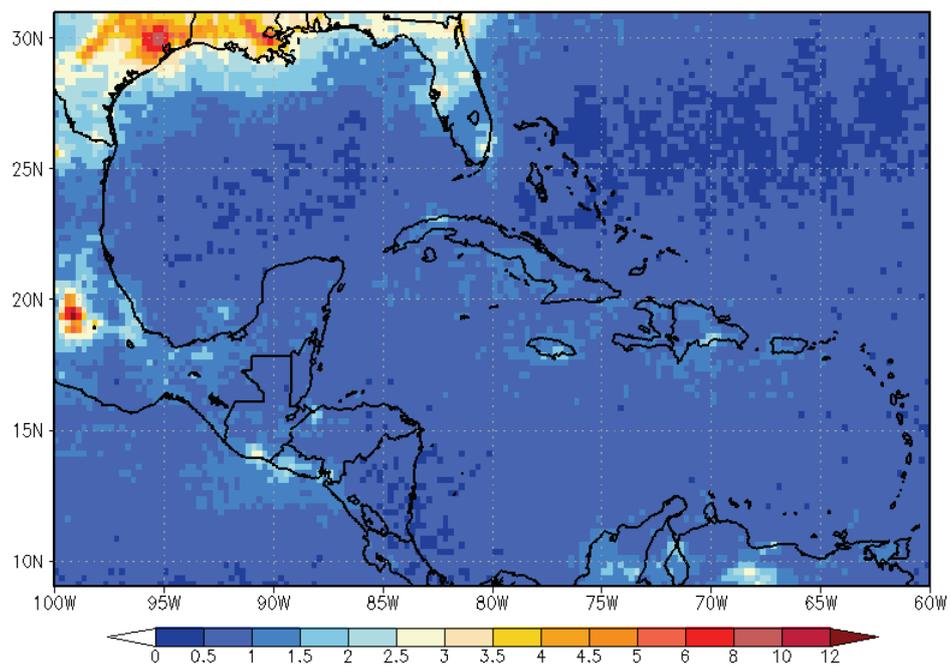


Figura 6.55 Concentrações médias de NO_2 troposférico integrado na coluna (10^{15} molec cm^{-2}), OMNO2, julho de 2008, obtidos a partir de dados de GIOVANNI.

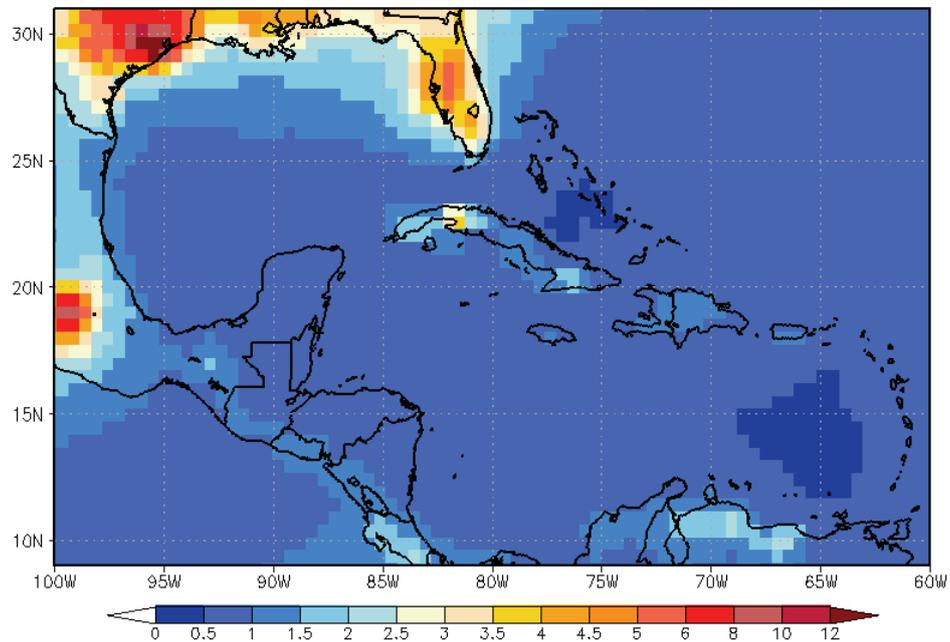


Figura 6.56 Concentrações médias de NO_2 troposférico integrado na coluna (10^{15} molec cm^{-2}), modelado com o inventário EDGAR, julho de 2008. Grade 1.

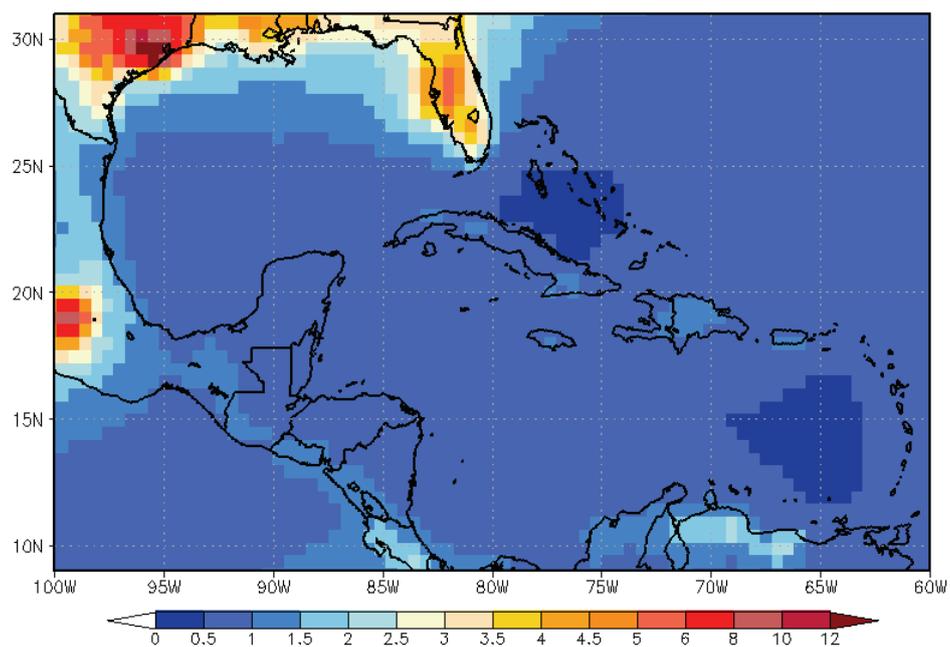


Figura 6.57 Concentrações médias de NO₂ troposférico integrado na coluna (10^{15} molec cm⁻²), modelado com o inventário EDGAR-INGEE, julho de 2008. Grade 1.

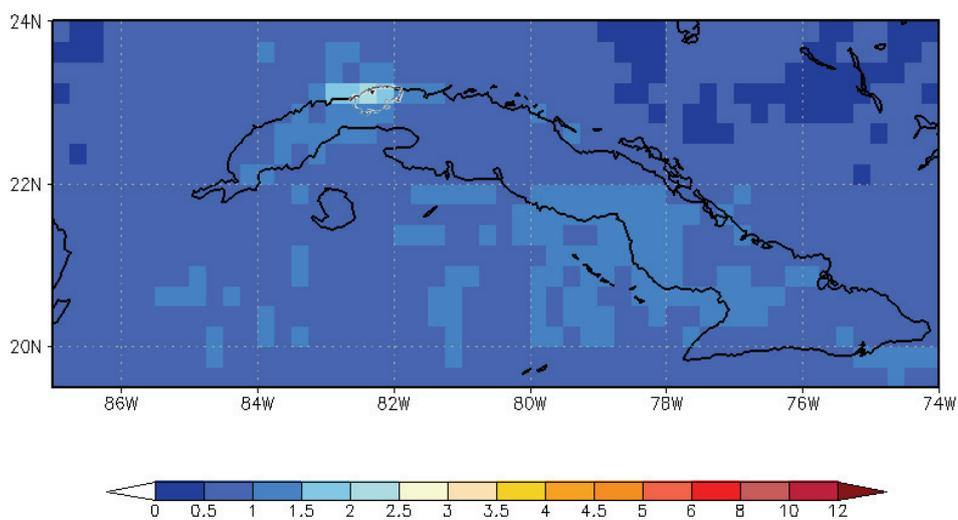


Figura 6.58 Concentrações médias de NO₂ troposférico integrado na coluna (10^{15} molec cm⁻²), OMNO2, julho de 2008. Detalhe acima de Cuba, obtidos a partir de dados de GIOVANNI.

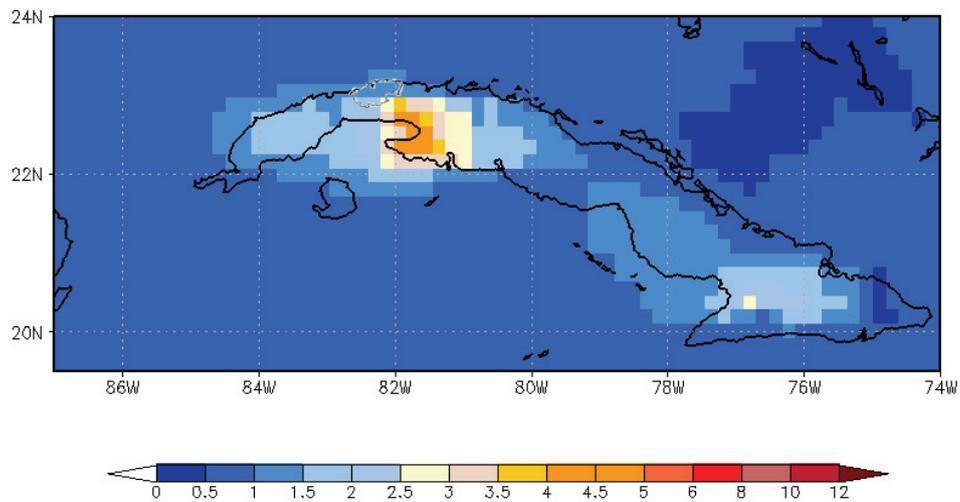


Figura 6.59 Concentrações médias de NO₂ troposférico integrado na coluna (10^{15} molec cm⁻²), modelado com o inventário EDGAR, julho de 2008. Grade 2.

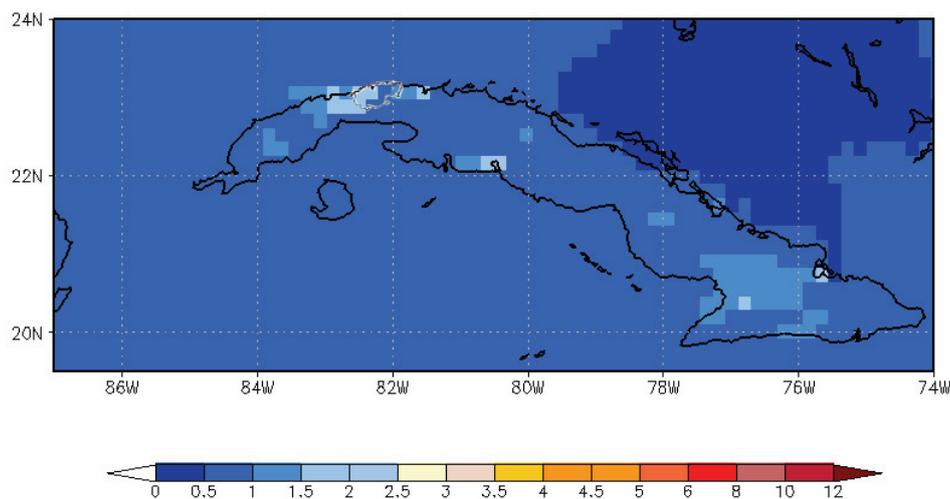


Figura 6.60 Concentrações médias de NO₂ troposférico integrado na coluna (10^{15} molec cm⁻²), modelado com o inventário EDGAR-INGEE, julho de 2008. Grade 2.

6.3.6. Conclusões da seção

Nos experimentos descritos na seção encontraram-se diferenças médias entre os resultados obtidos para a razão de mistura de ozônio com ambos os inventários que, no horário de pico, alcançaram 50% do valor de razão de mistura obtido com um dos

experimentos para o mês de julho. Assim, ressalta-se a importância de ter inventários de emissões precisos na modelagem da qualidade do ar.

Os valores de razão de mistura obtidos para a estação seca (janeiro) são maiores, tipicamente entre 10 e 15 ppbv, do que os valores obtidos para a estação úmida. Na circulação média durante a estação seca se observa a chegada de massa de ar desde o noroeste dos Estados Unidos à região sudeste dos Estados Unidos, o que influencia a qualidade do ar na região e ao redor. A isto se somam as condições meteorológicas favoráveis ao aumento do valor de razão de mistura de poluentes: elevada radiação disponível para as reações de fotólise devido à baixa nebulosidade, baixa taxa de precipitação e temperaturas mais baixas com a conseguinte diminuição da profundidade da camada de mistura. Entretanto, a diferença entre os resultados com ambos os inventários para janeiro é menor. Isto se deve ao fato de que os elevados valores obtidos no inverno sofrem mais influência do transporte regional de massas de ar poluídas, enquanto que, no verão, as condições locais exercem a maior influência.

Os dados locais mostraram não ser representativos das condições regionais, devido à localização da estação de observação. A comparação com dados de satélite indicou uma melhoria do inventário EDGAR-INGEE em relação ao inventário EDGAR.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho de dissertação procurou-se avaliar os principais mecanismos de controle da qualidade do ar na região da América Central e Caribe, com foco em Cuba, através da aplicação do modelo de transporte químico atmosférico CCATT-BRAMS na região.

Primeiramente, foi proposto um inventário de emissões de gases traço adequado para Cuba usando emissões do Inventário Nacional de Gases de Efeito Estufa de Cuba (INGEE) e emissões detalhadas disponíveis do setor de energia, particularmente geração de eletricidade. Estas informações foram incorporadas ao inventário EDGAR, compondo uma variante chamada EDGAR-INGEE, que representou uma melhoria da distribuição geográfica, em relação ao inventário EDGAR original. As emissões processadas para a entrada do CCATT-BRAMS com os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE foram comparadas. Destaca-se a diferença entre ambos os inventários em relação ao valor absoluto dos valores reportados, que pode ser uma fonte importante de incertezas em estudos que usem um ou outro inventário.

A comparação dos resultados de uma simulação para a região da América Central e do Caribe realizada com o CCATT-BRAMS, com dados obtidos pelo satélite OMI-Aura para dióxido de nitrogênio integrado na coluna (poluente local que se encontra perto das fontes emissoras), indicou uma melhoria do inventário EDGAR-INGEE em relação ao inventário EDGAR. É importante mencionar que os desenvolvimentos feitos para a introdução dos dados de emissões para Cuba permitem introduzir, de maneira semelhante e praticamente direta, outros inventários de emissões antrópicas que sejam disponibilizados, sem afetar o inventário original e permitindo a utilização do inventário local de forma opcional.

Considerando as limitações nos recursos computacionais em Cuba, as quais poderiam limitar o uso do modelo e a continuidade deste trabalho, houve um esforço neste trabalho na implementação do mecanismo químico RELACS no CCATT-BRAMS, mais barato computacionalmente.

Devido à escassez de dados em Cuba, foi feita uma aplicação para o Sudeste do Brasil durante um mês da estação seca e outro para a estação úmida com o CCATT-BRAMS usando os mecanismos químicos de similar custo computacional RELACS e CB07, assim como utilizando o mecanismo químico RACM, mais detalhado e preciso, porém mais caro computacionalmente. O desempenho dos resultados foi comparado na escala regional e os resultados foram comparados também com dados locais *in situ* para a cidade de São Paulo, avaliando também o desempenho na simulação do ciclo diurno de razão de mistura de ozônio. Finalmente, foram comparadas as razões de mistura de ozônio ao longo das trajetórias de duas parcelas de ar.

Dos resultados obtidos concluiu-se que o desempenho do RELACS na avaliação da qualidade do ar na escala regional, particularmente a formação de ozônio, foi mais próximo da performance do RACM em relação ao CB07, tanto durante a estação seca quanto durante a estação úmida. Entretanto, o custo computacional do RELACS é semelhante ao do CB07 e significativamente menor do que o do RACM, com tempos de execução até 50 % inferiores, dependendo da configuração do modelo e o tempo de simulação.

Assim, concluiu-se que o mecanismo RELACS implementado no CCATT-BRAMS apresenta um desempenho satisfatório com um baixo custo computacional, indicando-se o seu uso para rodadas operacionais ou para regiões com baixos recursos computacionais com preferência ao CB07. Considerando estes resultados, está sendo realizada a substituição do mecanismo CB07 pelo mecanismo RELACS na operação de qualidade do ar do CPTEC/INPE.

A aplicação do CCATT-BRAMS, utilizando o mecanismo químico RELACS na região da América Central e do Caribe, foi realizada para um mês da estação úmida e outro da estação seca. As simulações utilizaram os inventários EDGAR e EDGAR-INGEE. Encontraram-se diferenças médias entre os resultados obtidos com ambos os inventários para a razão de mistura de ozônio durante o mês de julho, que, no horário de pico, alcançaram 50% do valor de razão de mistura obtido com um dos experimentos. As razões de mistura de ozônio obtidas para a estação seca (janeiro) são maiores,

típicamente entre 10 e 15 ppbv, do que as razões de mistura obtidas para a estação úmida. Na circulação média durante o mês da estação seca se observou a chegada de massa de ar desde o noroeste dos Estados Unidos à região sudeste dos Estados Unidos, o que influenciou a qualidade do ar na região e ao redor. A isto se somaram as condições meteorológicas favoráveis ao aumento da razão de mistura de poluentes: elevada radiação disponível para as reações de fotólise, baixa taxa de precipitação e temperaturas mais baixas, com a conseguinte diminuição da profundidade da camada de mistura. Entretanto, a diferença entre os resultados com ambos os inventários para janeiro é menor. Isto se deve ao fato que os elevados valores obtidos no inverno sofrem mais influência do transporte regional de massas de ar poluídas, enquanto que, no verão, as condições locais exercem a maior influência.

Existe na região uma grande insuficiência de dados, tanto de emissões quanto de qualidade do ar. Os resultados obtidos indicam que os níveis de poluição fotoquímica podem ser consideráveis e chamam atenção para a importância da realização de mais estudos.

8 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Entre as melhoras que podem ser realizadas a este trabalho se deve mencionar a necessidade da aplicação do CCATT-BRAMS para períodos mais longos, o que permitiria avaliar melhor os mecanismos que influenciam a qualidade do ar. Igualmente, deve ser incluída a análise da qualidade dos dados na região da nova base de dados EDGAR, versão 4.1 (<http://edgar.jrc.ec.europa.eu>), com 0,1 ° de resolução e referente ao ano 2005, liberada em 19 de Agosto de 2010.

Espera-se uma continuidade deste trabalho, com a disponibilização das ferramentas desenvolvidas e dos conhecimentos adquiridos para Cuba. Os resultados obtidos chamam atenção sobre a pouca disponibilidade de dados em Cuba e na região, tanto para emissões quanto para qualidade do ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

van AARDENNE, J.A. et al. **The EDGAR 3.2 Fast Track 2000 dataset (32FT2000)**. 2005. Disponível em

[http://themasites.pbl.nl/images/Description_of_EDGAR_32FT2000\(v8\)_tcm61-46462.pdf](http://themasites.pbl.nl/images/Description_of_EDGAR_32FT2000(v8)_tcm61-46462.pdf), Acesso em: jan 2011.

ACKER, G.; LEPTOUKH, G. Online analysis enhances use of NASA earth science data, *Eos*, **Trans. AGU**, v. 88, n. 2, p. 14-17, 2007.

ALONSO, M.F. et al. An urban emissions inventory for South America and its application in numerical modeling of atmospheric chemical composition at local and regional scales. **Atmos. Environ.** v. 44, p. 5072-5083, 2010.

ALBUQUERQUE, L. M. M. et al. Sensitivity studies on the photolysis rates calculation in Amazonian atmospheric chemistry – Part I: the impact of the direct radiative effect of biomass burning aerosol particles. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.**, v. 5, p. 9325–9353, 2005. Disponível em: www.atmos-chem-phys.org/acpd/5/9325/, Acesso em: 10 maio 2010.

ARBILLA, G.; DE OLIVEIRA, K. M. P. G. Otimização de um mecanismo fotoquímico para a simulação da atmosfera urbana brasileira. **Quim. Nova**, v. 22, p. 790-800, 1999.

ATKINSON, D. G.; BAILEY, D. T.; IRWIN, J. S.; TOUMA J. S. Improvements to the EPA Industrial Source Complex Dispersion Model. **Journal of Applied Meteorology**; v. 36, p. 1088-1095, 1997.

ATKINSON R.; AREY J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. **Chem. Rev.**, v. 103, p. 4605-4638, 2003.

BALLESTER PÉREZ, M.; ORTEGA GONZÁLEZ, A. **Resumen meteorológico mensual para agosto de 2008**. INSMET. 2008. Disponível em <http://www.insmet.cu/asp/genesis.asp?TB0=PLANTILLAS&TB1=MES&TB2=/Mes/AGOSTO2008>. Acesso em: jan 2011.

BEVEN, J. L.; BROWN, D. P. Atlantic Hurricane Season of 2008. **Mon. Wea. Rev.**, n. 138, p. 1975–2001. 2010. doi: 10.1175/2009MWR3174.1

BYUN, D.; SCHERE K.L. Review of the Governing Equations, Computational Algorithms, and Other Components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System. **Applied Mechanics Reviews**, v. 59, p. 51-77, 2004.

CARTER, W.P.L. **Documentation of the saprc-99 chemical mechanism for COV reactivity assessment**. Final Report to the California Air Resources Board. Riverside, California: University of California, 2000. Disponível em: <http://www.cert.ucr.edu/~carter/pubs/s99doc.pdf>, Acesso em: jan 2011.

CARTER, W.P.L. **Development of a condensed Saprc-07 chemical mechanism.** Report to the California Air Resources Board, Contract No. 05-750, July 13, 2009. Disponível em: <http://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/csaprc07.pdf>, Acesso em: jan 2011.

CHAPMAN, E. G. et al. Coupling aerosol-cloud-radiative processes in the WRF-Chem model: investigating the radiative impact of elevated point sources. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.**, v. 8, p. 14765–14817, 2008. Disponível em: <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/8/14765/2008/acpd-8-14765-2008.pdf>, Acesso em: maio 2010.

COTTON, W.R. et al. RAMS 2001: Current status and future directions. **Meteor. Atmos. Phys.**, v. 82, p. 5-29, 2003.

CRASSIER, V.; SUHRE, K.; TULET, P.; ROSSET, R. Development of a reduced chemical scheme for use in mesoscale meteorological models. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 2633-2644, 2000.

DERWENT, R. G.; JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M.; PILLING, M. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a Master Chemical Mechanism. **Atmos. Environ.**, v. 32, p. 2429-2441, 1997.

DERWENT, R. G. et al. Photochemical ozone formation in north west Europe and its control. **Atmos. Environ.**, v. 37, p.1983-1991, 2003, doi:10.1016/S1352-2310(03)00031-1.

DJOUAD, R.; SPORTISSE, B.; AUDIFFREN, N. Numerical simulation of aqueous-phase atmospheric models: use of a non-autonomous Rosenbrock method. **Atmos. Environ.**, v. 36, n. 5, p. 873-879(7), 2002.

Environmental Protection Agency (EPA). **User's guide for the industrial source complex (ISC3) dispersion models, vol. I-user instructions.** US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, 1995. EPA-454/B-95-003a. Disponível em: <http://www.epa.gov/scram001/userg/regmod/isc3v1.pdf>, Acesso em: jan 2011.

Environmental Protection Agency (EPA). **User's guide for the AMS/EPA regulatory model-AERMOD.** Office of Air Quality Planning and Standards Emissions, Monitoring, and Analysis Division Research Triangle Park, North Carolina 27711, 2004. EPA-454/B-03-001. Disponível em: http://www.energy.ca.gov/sitingcases/orangegrovepeaker/documents/applicant/afc/Volume_2/Section%206.2-%20-%20Air%20Quality/Appendix%206.2-E_Modeling%20Files/05_aermod/AERMOD_07026/AERMOD_USERGUIDE.pdf, Acesso em: jan 2011.

FREITAS, S. R.; FREITAS, K. M. L.; SILVA DIAS, M. A. F.; ARTAXO, P. **Numerical modeling of air mass trajectories from the biomass burning areas of the Amazon basin.** São José dos Campos: INPE, 2005-12-17. (INPE ePrint sid.inpe.br/iris@1915/2005/12.16.16.54).

FREITAS, S. R.; et al. A convective kinematic trajectory calculation for low-resolution atmospheric models. **J Geophys Res** v. 105, p. 375–386. 2000.

FREITAS, S. R.; et al. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. **Environmental Fluid Mechanics**, v. 5, n. 1-2, p. 135 - 167, 2005. doi: 10.1007/s10652-005-0243-7

FREITAS, S. R.; et al. The Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments of the Regional Atmospheric Modeling System (CATT-BRAMS). Part 1: Model description and evaluation. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 9, p. 2843-2861, 2009a.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; RODRIGUES, L. F. Modelagem numérica da composição química da atmosfera e seus impactos no tempo, clima e qualidade do ar. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 24, n. 2, p. 188-207, 2009b.

FREITAS, S. R.; et al. A pre-processor of trace gases and aerosols emission fields for regional and global atmospheric chemistry models. **Geosci. Model Dev. Discuss.**, v. 3, p. 855-888, 2010. doi:10.5194/gmdd-3-855-2010

GERY, M.W.; WHITTEN, G.Z.; KILLUS, J.P.; DODGE, M.C. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. **J. of Geophys. Res.**, v. 94, n. D10, p. 12925–12956, 1989.

GRELL, G. A. et al. Fully coupled online chemistry within the WRF model. **Atmos. Environ.**, v. 39, p. 6957-6975, 2005.

GONZÁLEZ PEDROSO, C.; ORTEGA GONZÁLEZ, A. **Resumen Meteorológico Mensual para Janeiro de 2009.** INSMET. 2009. Disponível em <http://www.insmet.cu/asp/genesis.asp?TB0=PLANTILLAS&TB1=MES&TB2=/Mes/ENERO2009>. Acesso em: jan 2011.

HOUGHTON, J.T. et al. **IPCC 2001. Climate change 2001: the scientific basis.** Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, 881 p, 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Desvio de precipitação mensal.** Brasília. Disponível em: http://www.inmet.gov.br/html/climatologia.php?lnk=../webcdp/climatologia/chuva_desv_men/. Acesso em: maio 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. CENTRO DE PREVISÃO DO TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS. INPE/CPTEC. **Síntese sinótica mensal de julho de 2008**. 2008. Disponível em: http://www7.cptec.inpe.br/~rupload/arquivo/Sintese_0708.pdf. Acesso em: 12 maio 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. CENTRO DE PREVISÃO DO TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS. INPE/CPTEC. **Síntese sinótica mensal de janeiro de 2009**. 2009. Disponível em: http://www7.cptec.inpe.br/~rupload/arquivo/Sintese_0109.pdf. Acesso em: 12 maio 2010.

JACOBSON, M. **Fundamentals of Atmospheric Modeling**. Cambridge: Cambridge University Press, 656 p, 1999.

JACOBSON, M. **Atmospheric pollution: history, science, and regulation**. Cambridge: Cambridge University Press, 412 p, 2002.

JENKIN, M. E.; CLEMITSHAW, K. C. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 2499-2527, 2000.

KNOWLTON, K. et al. Assessing Ozone-Related Health Impacts under a Changing Climate. **Environ Health Perspect.**, v. 112, p. 1557–1563, 2004.

LAWRENCE, M.G. et al. The Chemical Weather. **Environ. Chem.** v. 2, p. 6 – 8, 2005.

LAWRENCE, M.G.; JÖCKEL, P.; VON KUHLMANN, R. What does the global mean OH concentration tell us?. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.**, v. 1, p. 43–75, 2001.

LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; ANDREAE, M. ; SETZER, A.; PRINS, E.; ARTAXO, P. The Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (CATT-BRAMS). Part 2: Model sensitivity to the biomass burning inventories. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 10, p. 5785-5795, 2010. doi:10.5194/acp-10-5785-2010

LONGO, K.; FREITAS, S. R. ; ALONSO, M. ; RODRIGUES, L. F. ; MELLO, R. ; STOCKLER, R. ; MOREIRA, D. . New air quality product at CPTEC/INPE: forecasting troposphere ozone and its precursors from biomass burning and urban emissions. **Boletim da Sociedade Brasileira de Meteorologia**, v. 33, p. 39-48, 2010.

LONGO, K.; FREITAS, S. R.; PIRRE, M.; MARÉCAL, V.; RODRIGUES, L.F.; ALONSO, M.F.; MELLO, R. The Chemistry-CATT BRAMS model: a new efficient tool for atmospheric chemistry studies at local and regional scales. **Geosci. Model Dev.** 2011. In the process of submission.

LÓPEZ, C. et al. **Determinación de emisiones y absorciones de gases de invernadero en Cuba durante el año 2000**. CITMA/AMA/Instituto de Meteorología. La Habana, Cuba, 2005. 320 p.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; MCMAHON, T. A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. **Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.**, v. 4, p. 439–473, 2007.

PIELKE, R. A. et al. A comprehensive meteorological modeling system -- RAMS. **Meteor. Atmos. Phys.**, v. 49, p. 69-91, 1992.

OLIVIER, J. G. J.; BERDOWSKI, J. J. M. Global emissions sources and sinks. In: Berdowski, J., Guicherit, R. and B.J. Heij (eds.), **The climate system**, A.A. Balkema Publishers/Swets & Zeitlinger Publishers, Lisse, The Netherlands. 2001a. p. 33-78. ISBN 90 5809 255 0.

OLIVIER, J. G. J. et al. **Applications of EDGAR**. Including a description of EDGAR 3.0: reference database with trend data for 1970-1995. RIVM, Bilthoven, 2001b. RIVM report no. 773301 001/ NOP report no. 410200 051.

OLIVIER, J. G. J.; PULLES, T.; VAN AARDENNE, J.A. Part III: Greenhouse gas emissions: 1. Shares and trends in greenhouse gas emissions; 2. Sources and Methods; Total greenhouse gas emissions. Em: **CO2 emissions from fuel combustion 1971-2006**, Edição 2008, III.1-III.47. International Energy Agency (IEA), Paris. 2008. ISBN 978-92-64-04238-4.

RAPPENGLÜCK, B.; OYOLA, P.; OLAETA, I.; FABIAN, P. The Evolution of Photochemical Smog in the Metropolitan Area of Santiago de Chile. **J. appl. Met.**, v. 39, p. 275–290, 2000.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; SILVA DIAS, P. L.; ANDRADE, M. A. F.; FREITAS, S. R. Determination of O₃-, CO- and PM₁₀-transport in the metropolitan area of São Paulo, Brazil through synoptic-scale analysis of back trajectories. **Meteorol. Atmos. Phys.** v. 92, p. 83–93. 2006. doi: 10.1007/s00703-005-0139-6

SANDER, S.P. et al.: **Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies**. NASA Jet Propulsion Laboratory. Evaluation Number 15. Disponível em <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/download.html> . Acesso em 12 jan 2011.

SCHLINK, U. et al. Statistical models to assess the health effects and to forecast ground-level ozone. **Environ. Modelling & Software**, v. 21, p. 547 - 558, 2006. doi: 10.1016/j.envsoft.2004.12.002

SCHULTZ, M. G. et al. **REanalysis of the TROpospheric chemical composition over the past 40 years (RETRO)**: A long-term global modeling study of tropospheric chemistry. Jlich/Hamburg, Germany, 48/2007 report on Earth System Science of the Max Planck Institute for Meteorology, Hamburg, ISSN 1614-1199, 2007. Disponível em: ftp://ftp.retro.enes.org/pub/documents/reports/RETRO_Final_Report.pdf
Acesso em: 12 jan 2011.

SEINFELD, J. H. Air pollution: A half century of progress. **AIChE J.**, v. 50, p. 1096–1108, 2004. doi: 10.1002/aic.10102

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

SKAMAROCK, W. C.; KLEMP, J. B. A time-split nonhydrostatic atmospheric model for weather research and forecasting applications. **J. Comp. Phys.** v. 227, p. 3465-3485, 2007. doi: 10.1016/j.jcp.2007.01.037

SKAMAROCK, W. C. et al. **A Description of the Advanced Research WRF Version 3**. Mesoscale and Microscale Meteorology Division, National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA, 2008. NCAR/TN-475+STR. Disponível em: http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/docs/arw_v3.pdf, Acesso em: 12 jan 2011.

SILLMAN S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. **Atmos. Environ.** n. 33, p. 1821- 1845, 1999.

STOCKWELL, W. R.; MIDDLETON, P.; CHANG, J. S.; TANG, X. The second generation regional Acid Deposition Model chemical mechanism for regional air quality modeling. **J. of Geophys. Res.** v. 95, p. 16343-16367, 1990.

STOCKWELL, W. R.; KIRCHNER, F.; KUHN, M.; SEEFELD, S. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. **J. of Geophys. Res.** v. D 22, p. 25847-25879, 1997.

TIE, X.; MADRONICH, S.; WALTERS, S.; RASCH, P.; COLLINS, W. Effect of clouds on photolysis and oxidants in the troposphere. **J. Geophys. Res.**, v. 108, p. 4642, 2003. doi:10.1029/2003JD003659

TIE, X. et al. Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study. **Atmos. Environ.** v. 41, p. 1989-2008, 2007

TIE, X.; BRASSEUR, G.; YING, Z. Impact of model resolution on chemical ozone formation in Mexico City: application of the WRF-Chem model. **Atmos. Chem. Phys.**, n. 10, p. 8983–8995, 2010. doi:10.5194/acp-10-8983-2010.

TONNESEN, G. et al. **Air quality models**. Relative Reactivity Working Group, NASCO, Pasco, 1998. Disponível em: <http://www.narsto.org/files/files/AssessModels.pdf>, Acesso em: 12 jan 2011.

TONNESEN, G.; DENNIS, R. L. Analysis of Radical Propagation Efficiency to Assess Ozone Sensitivity to Hydrocarbons and NO_x, Part 1: Local Indicators of Odd Oxygen Production Sensitivity. **J. Geophys. Res.**, v. 105, p. 9213–9225, 2000.

TRUKENMÜLLER A., FRIEDRICH R. **Die Abbildung der großräumigen Verteilung, chemischen Umwandlung und Deposition von Luftschadstoffen mit dem Trajektorienmodell WTM**. Jahresbericht ALS, Stuttgart. p. 93–108, 1995.

TURTÓS CARBONELL, L. M. et al. Proposal of a guide to carry out the local dispersion studies of the externalities in Cuba. In: SCIENTIFIC CONVENTION ON ENGINEERING AND ARCHITECTURE, 12., 2004. Cidade de Havana. **Proceedings...** Havana: ISPJAE, 2004a. 1 CD.

TURTÓS CARBONELL, L. M. et al. **Externalidades ambientales atmosféricas de la generación eléctrica**. Cidade de Havana: CITMA, 2004b. Relatório Final de Projeto, Programa Nacional de Desarrollo Energético Sostenible. (Contrato 00613055).

TURTÓS CARBONELL, L. M. et al. Assessment of the impacts on health due to the emissions of Cuban power plants that use fossil fuel oils with high content of sulfur. Estimation of external costs. **Atmos. Environ.**, v. 41, p. 2202-2213, 2006. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.062

TURTÓS CARBONELL, L. M.; SÁNCHEZ GÁCITA, M.; RIVERO OLIVA, J. Guía metodológica para la evaluación de la dispersión regional de contaminantes atmosféricos. In: Congreso de la Asociación de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS) REGION 1, 9., y Congreso Nacional de la Asociación Cubana De Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 6., 2007, Cidade de Havana. **Anales ...** Havana: [s.n], 2007a.

TURTÓS CARBONELL, L. M.; CURBELO GAREA, L.; DÍAZ RIVERO, N. Comparación preliminar del sistema de modelos AERMOD e ISCST3. **Revista Ecosolar**, v. 17, n. 6, p. 2007b. Disponível em: <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Ecosolar/Ecosolar17/HTML/articulo06.htm> Acesso em: 11 jan 2011.

UNO, I. et al. Analysis of Surface Black Carbon Distributions during ACE Asia using a Regional Scale Aerosol Model. **J. Geophys. Res.**, v. 108, n. d23, p. 8636-8347, 2003a. doi:10.1029/2002JD003252

UNO, I. et al. Regional chemical weather forecasting system CFORS: Model descriptions and analysis of surface observations at Japanese island stations during the

ACE-Asia experiment. **J. Geophys. Res.**, v. 108, v. d23, p. 8668-8685, 2003b.
doi:10.1029/2002JD002845

WANG, X.; LI, J.; ZHANG, Y.; XIE, S.; TANG, X. Ozone source attribution during a severe photochemical smog episode in Beijing, China. **Science in China Series B: Chemistry**, Science China Press, em colaboração com Springer, v. 52, p. 1006-9291 (Impresso), p. 1862-2771 (Online), 2009. doi:10.1007/s11426-009-0137-5

WEST, J.; ZAVALA, M. A.; MOLINA, L. T.; MOLINA, M. J. Modeling ozone photochemistry and evaluation of hydrocarbon emissions in the Mexico City metropolitan area. **J. Geophys. Res.**, v. 109, n. D19312, 2004.
doi:10.1029/2004JD004614

WHITTEN, G.Z.; HOGO, H.; KILLUS, J. P. The carbond-bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog. **Environ. Sci. Technol.**, v. 14, p. 690-700, 1980.

YARWOOD, G.; RAO, S.; YOCKE, M.; WHITTEN, G. **Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05**. Final report to the U.S. EPA, RT-0400675. Disponível em http://www.camx.com/publ/pdfs/CB05_Final_Report_120805.pdf. Aceso em 11 jan 2011.

APÊNDICE A. Arquivo de entrada para SPACK com as espécies de RELACS.

File for chemical species RELACS (name and molar mass)

gaseous species 47

---Gas-phase---

	MM	SR	DD	WD	PS	FT	T	HSTAR	FO	DIF	UV	DVJ	DHR	AKO	DAK
O3	48.	0	1	1	1	0	1	1.10E-2	1.0	1.6	00	0.1443400	2400.	0.00E+00	0.
H2O2	34.	0	1	1	0	0	1	8.30E+4	1.0	1.4	00	0.1715000	7400.	2.20E-12	-3700.
NO	30.	1	1	1	1	1	1	1.90E-3	0.0	1.3	00	0.1825700	1400.	0.00E+00	0.
NO2	46.	1	1	1	1	1	1	1.20E-2	0.1	1.6	00	0.1474400	2500.	0.00E+00	0.
NO3	62.	0	1	1	0	0	1	6.1E-01	0.0	1.9	00	0.1270000	2000.	0.00E+00	0.
N2O5	108.	0	1	1	0	0	1	2.1E+00	0.0	2.4	00	0.0962300	3400.	0.00E+00	0.
HONO	47.	0	1	1	0	0	1	5.00E+1	0.0	1.6	00	0.1458600	4900.	7.10E-04	0.
HNO3	63.	0	1	1	1	0	1	2.10E+5	0.0	1.9	00	0.1259900	8700.	1.54E+01	0.
HNO4	79.	0	1	1	0	0	1	1.20E+4	0.0	2.1	00	0.1125100	6900.	0.00E+00	0.
SO2	64.	0	1	1	0	0	1	1.40E+0	0.0	1.9	00	0.1250000	2900.	1.30E-02	2000.
SULF	98.	0	1	1	0	0	1	2.10E+5	0.0	2.3	00	0.1010200	0.	1.00E-02	0.
CO	28.	1	1	1	1	1	1	9.90E-4	0.0	1.2	00	0.1889800	1300.	0.00E+00	0.
CO2	44.	0	0	0	0	0	0	3.6E-02	0.0	1.6	00	0.1507600	2200.	4.50E-07	-1000.
N2	28.	0	0	0	0	0	0	6.1E-04	0.0	1.2	00	0.1889800	1300.	0.00E+00	0.
O2	32.	0	0	0	0	0	0	1.3E-03	0.0	1.3	00	0.1767800	1500.	0.00E+00	0.
H2O	18.	0	0	0	0	0	0	0.0E+00	0.0	1.0	00	0.2357000	0.	0.00E+00	0.
H2	2.	0	0	0	0	0	0	7.8E-04	0.0	0.3	00	0.7071100	500.	0.00E+00	0.
O3P	16.	0	0	0	0	0	0	0.00E+0	0.0	0.9	00	0.2500000	0.	0.00E+00	0.
O1D	16.	0	0	0	0	0	0	0.00E+0	0.0	0.9	00	0.2500000	0.	0.00E+00	0.
HO	17.	0	1	1	0	0	1	3.00E+1	0.0	1.0	00	0.2425400	4500.	0.00E+00	0.
HO2	33.	0	1	1	0	0	1	5.70E+3	0.0	1.4	00	0.1740800	5900.	3.50E-05	0.
CH4	16.	1	1	1	1	1	1	1.40E-3	0.0	0.9	00	0.2500000	1600.	0.00E+00	0.
ETH	30.	1	1	1	1	1	1	1.90E-3	0.0	1.3	00	0.1825700	2300.	0.00E+00	0.
ALKA	61.65	1	1	1	1	1	1	1.00E-3	0.0	1.9	00	0.1273600	2700.	0.00E+00	0.
ALKE	33.065	1	1	1	1	1	1	5.00E-3	0.0	1.4	00	0.1739100	3000.	0.00E+00	0.
BIO	68.	1	1	1	1	1	1	2.80E-2	0.0	1.9	00	0.1212700	0.	0.00E+00	0.
ARO	97.9	1	1	1	1	1	1	1.73E-1	0.0	2.3	00	0.1010700	4045.	0.00E+00	0.
HCHO	30.	1	1	1	1	1	1	3.20E+3	0.0	1.3	00	0.1825700	6800.	0.00E+00	0.
ALD	44.	1	1	1	1	1	1	1.40E+1	0.0	1.6	00	0.1507600	5600.	0.00E+00	0.
KET	72.	1	1	1	1	1	1	3.00E+1	0.0	2.0	00	0.1178500	4600.	0.00E+00	0.
CRBO	68.68	0	1	1	1	0	1	2.1E+05	0.0	2.0	00	0.1206700	5300.	0.00E+00	0.
ONIT	119.	0	1	1	0	0	1	1.00E+0	0.0	2.6	00	0.0916700	5800.	0.00E+00	0.
PAN	122.83	0	1	1	1	0	1	3.60E+0	0.1	2.6	00	0.0902300	6500.	0.00E+00	0.
OP1	48.	0	1	1	0	0	1	3.10E+2	0.1	1.6	00	0.1443400	5200.	0.00E+00	0.
OP2	62.	0	1	1	0	0	1	3.40E+2	0.1	1.9	00	0.1258400	6000.	0.00E+00	0.
ORA1	46.	1	1	1	0	1	1	8.90E+3	0.0	1.6	00	0.1474400	5700.	1.80E-04	-1500.
ORA2	60.	1	1	1	0	1	1	4.10E+3	0.0	1.8	00	0.1291000	6300.	1.75E-05	0.
MO2	47.	0	0	0	0	0	0	2.00E+3	0.0	1.6	00	0.1458600	6600.	0.00E+00	0.

AKAP	102.68	0	0	0	0	0	0	0.0E+00	0.0	2.4	00	0.0986900	0.	0.00E+00	0.
AKEP	88.47	0	0	0	0	0	0	0.0E+00	0.0	2.2	00	0.1063200	0.	0.00E+00	0.
BIOP	117.	0	0	0	0	0	0	0.0E+00	0.0	2.5	00	0.0924500	0.	0.00E+00	0.
PHO	107.	0	0	0	0	0	0	0.0E+00	0.0	2.4	00	0.0966700	0.	0.00E+00	0.
ADD	107.1	0	0	0	0	0	0	0.0E+00	0.0	2.4	00	0.0966300	0.	0.00E+00	0.
AROP	151.61	0	0	0	0	0	0	0.0E+00	0.0	2.9	00	0.0812100	0.	0.00E+00	0.
CBOP	85.4	0	0	0	0	0	0	1.14E+1	0.0	2.2	00	0.1080100	0.	0.00E+00	0.
OLN	136.	0	0	0	0	0	0	0.0E+00	0.0	2.7	00	0.0857500	0.	0.00E+00	0.
XO2	44.	0	0	0	0	0	0	0.0E+00	0.0	1.6	00	0.1507600	0.	0.00E+00	0.

! R3

!(Equivalent to R3, TUV3)

O3 -> O3P + O2

KINETIC PHOTOLYSIS 0.492758E-03 0.489069E-03 0.476368E-03 0.454585E-03 0.423344E-03 0.381150E-03 0.324899E-03 0.247082E-03 0.160308E-03 0.397670E-04 0.557331E-05

! R4

!(Equivalent to R4, TUV12)

HONO -> HO + NO

KINETIC PHOTOLYSIS 0.204671E-02 0.202572E-02 0.195491E-02 0.183337E-02 0.165516E-02 0.141113E-02 0.109002E-02 0.689444E-03 0.361035E-03 0.108950E-03 0.346516E-04

! R5

!(Equivalent to R5, TUV13)

HNO3 -> HO + NO2

KINETIC PHOTOLYSIS 0.747531E-06 0.729946E-06 0.674094E-06 0.585322E-06 0.470402E-06 0.339698E-06 0.208199E-06 0.964783E-07 0.382903E-07 0.830301E-08 0.224170E-08

! R6

!(Equivalent to R6, TUV14)

HNO4 -> 0.65 HO2 + 0.65 NO2 + 0.35 HO + 0.35 NO3

KINETIC PHOTOLYSIS 0.503836E-05 0.492337E-05 0.455701E-05 0.397119E-05 0.320567E-05 0.232384E-05 0.142322E-05 0.648606E-06 0.246502E-06 0.469613E-07 0.118499E-07

! R7

!(Equivalent to R7, TUV5)

NO3 -> NO + O2

KINETIC PHOTOLYSIS 0.265649E-01 0.264102E-01 0.258524E-01 0.249074E-01 0.235172E-01 0.215841E-01 0.188522E-01 0.147419E-01 0.971212E-02 0.225719E-02 0.250693E-03

! R8

!(Equivalent to R8, TUV6)

NO3 -> NO2 + O3P

KINETIC PHOTOLYSIS 0.212996 0.211689 0.207152 0.199076 0.187348 0.170929 0.147742 0.113042 0.718608E-01 0.162667E-01 0.252856E-02

! R9

!(Equivalent to R9, TUV11)

H2O2 -> HO + HO

KINETIC PHOTOLYSIS 0.839458E-05 0.825592E-05 0.780494E-05 0.706032E-05 0.603528E-05 0.475883E-05 0.329698E-05 0.180604E-05 0.842157E-06 0.221356E-06 0.624535E-07

! R10

!(Equivalent to R10, TUV16)

HCHO -> H2 + CO

KINETIC PHOTOLYSIS 0.466946E-04 0.460643E-04 0.439841E-04 0.404765E-04 0.354845E-04 0.289656E-04 0.210065E-04 0.121895E-04 0.597941E-05 0.166295E-05 0.476221E-06

! R11

!(Equivalent to R11, TUV15)

HCHO -> HO2 + HO2 + CO

KINETIC PHOTOLYSIS 0.322056E-04 0.316290E-04 0.297592E-04 0.266797E-04 0.224649E-04 0.172798E-04 0.114907E-04 0.587024E-05 0.250654E-05 0.553383E-06 0.139443E-06

! R12

!(Equivalent to R12, TUV17)

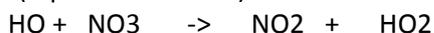
ALD -> MO2 + HO2 + CO
KINETIC PHOTOLYSIS 0.610507E-05 0.595723E-05 0.548715E-05 0.473800E-05 0.376612E-05 0.266260E-05 0.156576E-05 0.668185E-06 0.236179E-06 0.423517E-07 0.111857E-07
! R13
!(Equivalent to R13, TUV25)
OP1 -> HCHO + HO2 + HO
KINETIC PHOTOLYSIS 0.570462E-05 0.561354E-05 0.531667E-05 0.482525E-05 0.414587E-05 0.329411E-05 0.230820E-05 0.128524E-05 0.608525E-06 0.163756E-06 0.471643E-07
! R14
!(Lumped => R14+R15)
OP2 -> 0.96205 ALD + 0.96205 HO2 + 0.03795 MO2 + HO
KINETIC PHOTOLYSIS 0.570462E-05 0.561354E-05 0.531667E-05 0.482525E-05 0.414587E-05 0.329411E-05 0.230820E-05 0.128524E-05 0.608525E-06 0.163756E-06 0.471643E-07
! R15
!(Equivalent to R16, TUV24)
KET -> 1.00000 CBOP + 1.00000 AKAP
KINETIC PHOTOLYSIS 0.106563E-05 0.104198E-05 0.966425E-06 0.844984E-06 0.685160E-06 0.499504E-06 0.308206E-06 0.142186E-06 0.551369E-07 0.111617E-07 0.290941E-08
! R16
!(Lumped => R17+R18+R19+R20+R22+R23)
CRBO -> 0.06517 HCHO + 0.69622 CBOP + 0.75830 HO2 + 0.91924 CO + 0.20842 H2
KINETIC PHOTOLYSIS 0.278101E-04 0.273762E-04 0.259585E-04 0.236004E-04 0.203173E-04 0.161665E-04 0.113226E-04 0.627890E-05 0.296166E-05 0.784215E-06 0.216505E-06
! R17
!(Equivalent to R21, TUV26)
ONIT -> 0.20 ALD + 0.80 KET + HO2 + NO2
KINETIC PHOTOLYSIS 0.337909E-05 0.330632E-05 0.307366E-05 0.269949E-05 0.220592E-05 0.162928E-05 0.102758E-05 0.491847E-06 0.199146E-06 0.422739E-07 0.108005E-07
!% END OF PHOTOLYSIS REACTIONS
!%%%%%%%%%%
!(Equivalent to R24)
! R18 (+ O2 as reactionant)
O3P -> O3
KINETIC TB O2 SPEC -1
! R19 (+ 2.0 O2 as product)
!(Equivalent to R25)
O3P + O3 ->
KINETIC ARR2 8.00E-12 2060.0
! R20 (+ N2 as product)
!(Equivalent to R26)
O1D -> O3P
KINETIC TB N2 ARR2 1.80E-11 -110.0
! R21 (+ O2 as product)
!(Equivalent to R27)
O1D -> O3P
KINETIC TB O2 ARR2 3.20E-11 -70.0

! R22 (+ H2O as reaccionant)
 !(Equivalent to R28)
 O1D -> 2. HO
 KINETIC TB H2O ARR2 2.20E-10 0.0
! R23 (+ O2 as product)
 !(Equivalent to R29)
 O3 + HO -> HO2
 KINETIC ARR2 1.60E-12 940.0
! R24 (+ 2.0 O2 as product)
 !(Equivalent to R30)
 O3 + HO2 -> HO
 KINETIC ARR2 1.10E-14 500.0
! R25 (+ H2O + O2 as product)
 !(Equivalent to R31)
 HO + HO2 ->
 KINETIC ARR2 4.80E-11 -250.0
! R26 (+ H2O as product)
 !(Equivalent to R32)
 H2O2 + HO -> HO2
 KINETIC ARR2 2.90E-12 160.0
! R27 (O2 as product)
 !(Equivalent to R33)
 HO2 + HO2 -> H2O2
 KINETIC SPEC -2
! R28 (H2O as reactionant, + O2 + H2O as product)
 !(Equivalent to R34)
 HO2 + HO2 -> H2O2
 KINETIC TB H2O SPEC -3
! R29
 !(Equivalent to R35)
 O3P + NO -> NO2
 KINETIC TROE4 9.00E-32 1.5 3.00E-11 0.0
! R30 (+ O2 as product)
 !(Equivalent to R36)
 O3P + NO2 -> NO
 KINETIC ARR2 6.50E-12 -120.0
! R31
 !(Equivalent to R37)
 O3P + NO2 -> NO3
 KINETIC TROE4 9.00E-32 2.0 2.20E-11 0.0
! R32
 !(Equivalent to R38)
 HO + NO -> HONO
 KINETIC TROE4 7.00E-31 2.6 1.50E-11 0.5
! R33
 !(Equivalent to R39)
 HO + NO2 -> HNO3

KINETIC TROE4 2.60E-30 3.2 2.40E-11 1.3

! R34

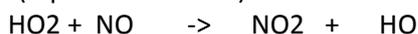
!(Equivalent to R40)



KINETIC ARR1 2.20E-11

! R35

!(Equivalent to R41)



KINETIC ARR2 3.70E-12 -250.0

! R36

!(Equivalent to R42)



KINETIC TROE4 1.80E-31 3.2 4.70E-12 1.4

! R37

!(Equivalent to R43)



KINETIC RCFE 1.80E-31 3.2 4.70E-12 1.4 4.76D26 10900.

! R38

!(Equivalent to R44)



KINETIC ARR1 3.50E-12

! R39 (+ H2O as product)

!(Equivalent to R45)



KINETIC ARR2 1.80E-11 390.0

! R40 (+ H2O as product)

!(Equivalent to R46)



KINETIC SPEC -4

! R41 (+ O2 + H2O as product)

!(Equivalent to R47)



KINETIC ARR2 1.30E-12 -380.0

! R42 (+ O2 as product)

!(Equivalent to R48)



KINETIC ARR2 2.00E-12 1400.0

! R43 (+ O2 as product)

!(Equivalent to R49)



KINETIC ARR2 1.20E-13 2450.0

! R44 (+ O2 as reactionant)

!(Equivalent to R50)



KINETIC TB O2 ARR2 3.30E-39 -530.0

! R45

!(Equivalent to R51)

NO3 + NO -> NO2 + NO2
 KINETIC ARR2 1.50E-11 -170.0
! R46 (+ O2 as product)
 !(Equivalent to R52)
 NO3 + NO2 -> NO + NO2
 KINETIC ARR2 4.50E-14 1260.0
! R47
 !(Equivalent to R53)
 NO3 + NO2 -> N2O5
 KINETIC TROE4 2.20E-30 3.9 1.50E-12 0.7
! R48
 !(Equivalent to R54)
 N2O5 -> NO2 + NO3
 KINETIC RCFE 2.20E-30 3.9 1.50E-12 0.7 3.70D26 11000.0
! R49 (+ O2 as product)
 !(Equivalent to R55)
 NO3 + NO3 -> NO2 + NO2
 KINETIC ARR2 8.50E-13 2450.0
! R50 (+ H2 as reactionant, + H2O as product)
 !(Equivalent to R56)
 HO -> HO2
 KINETIC TB H2 ARR2 5.50E-12 2000.0
! R51
 !(Equivalent to R57)
 HO + SO2 -> SULF + HO2
 KINETIC TROE4 3.00E-31 3.3 1.50E-12 0.0
! R52 (+ CO2)
 !(Equivalent to R58)
 CO + HO -> HO2
 KINETIC SPEC -5
 !!!%END OF INORGANIC CHEMISTRY%!!!!
! R53
 !(Equivalent to R59)
 BIO + O3P -> 0.91868 ALKE + 0.05 HCHO + 0.02 HO + //
 0.01 CO + 0.13255 CRBO + 0.28 HO2 + //
 0.15 XO2
 KINETIC ARR1 6.00E-11
! R54
 !(Equivalent to R59, doubt in the reaction rate!)
 CRBO + O3P -> ALD
 KINETIC ARR2 0.00E-1 -13.0
 !!!KINETIC ARR2 1.59E-11 -13.0
! R55 (+ H2O as product)
 !(Equivalent to R61)
 CH4 + HO -> MO2
 KINETIC ARR3 7.44E-18 2. 1361.0
! R56 (+ H2O as product)

!(Equivalent to R62)
 ETH + HO -> AKAP
 KINETIC ARR3 1.51E-17 2. 492.0
! R57 (+ H2O as product)
 !(Lumped => R63+R64+R65)
 ALKA + HO -> 0.87811 AKAP + 0.12793 HO2 + 0.08173 ALD + //
 0.03498 KET + 0.00835 CRBO + 0.00140 HCHO + //
 0.00878 ORA1 + .000878 CO + //
 0.000878 HO
 KINETIC ARRC9 3.76E-12 0 260.0 1.70E-12 155.0 1.21E-12 125.0 0 0
 !%%Modified!!
! R58
 !(Lumped => R66+R67+R68+R69)
 ALKE + HO -> 1.02529 AKEP + 0.00000 BIOP
 KINETIC ARRC9 1.78E-12 0 -438.0 6.07E-13 -500.0 0.00E-1 -448.0 0 0
 !%%Modified!!
! R59
 !(Lumped => R70+R71+R72)
 BIO + HO -> 1.00000 BIOP
 KINETIC ARRC9 2.54E-11 0 -410.0 0.00E-1 -440.0 0 0 0.00E-1 0
 !%%Modified!!
! R60
 !(Lumped => R73+R74+R75)
 ARO + HO -> 0.93968 ADD + 0.10318 XO2 + //
 0.10318 HO2 + 0.00276 PHO
 KINETIC ARRC9 3.31E-12 0 -355.0 0 0 0 0 3.45E-13 0
 !%%Modified!!
! R61 (+ H2O as product)
 !(Equivalent to R76)
 HCHO + HO -> HO2 + CO
 KINETIC ARR1 1.00E-11
! R62 (+ H2O as product)
 !(Equivalent to R77)
 ALD + HO -> 1.00000 CBOP
 KINETIC ARR2 5.55E-12 -331.0
! R63 (+ H2O as product)
 !(Equivalent to R78)
 KET + HO -> 1.00000 CBOP
 KINETIC ARR3 5.68E-18 2. -92.0
! R64 (+ H2O as product)
 !(Lumped => R79+R80+R81+R82+R83+R84)
 CRBO + HO -> 0.51419 CBOP + 0.16919 CRBO + //
 1.01732 CO + 0.51208 HO2 + 0.00000 HCHO + //
 0.06253 ALD + 0.00853 KET + 0.10162 XO2
 !! +// 0.75196 H2O
 !KINETIC ARRC9 3.31E-12 0 -355.0 0 0 0 0 3.45E-13 0
 KINETIC ARRC9 1.86E-12 0 -175.0 0 0 0 0 1.32E-11 0

!%%Modified!!
! R65
 !(Equivalent to R85)
 OP1 + HO -> 0.65 MO2 + 0.35 HCHO + 0.35 HO
 KINETIC ARR2 2.93E-12 -190.0
! R66
 !(Lumped => R86+R87)
 OP2 + HO -> 0.40341 AKAP + 0.05413 CBOP + //
 0.07335 ALD + 0.37591 KET + 0.09333 XO2 + //
 0.02915 HO2 + 0.02915 HCHO + 0.44925 HO
 KINETIC ARR2 3.36E-12 -190.0
! R67 (+ H2O as product)
 !(Lumped => R88+R89)
 PAN + HO -> 0.57839 HCHO + 0.21863 CRBO + 0.71893 NO3 + //
 0.28107 PAN + 0.28107 HO2 + XO2
 !! + // 0.29733 H2O
 KINETIC ARRC9 1.59E-14 0 -500.0 0 0 0 0 3.80E-14 0
 !%%Modified!!
! R68 (+ H2O as product)
 !(Equivalent to R90)
 ONIT + HO -> 1.00000 AKAP + NO2
 KINETIC ARR2 5.31E-12 260.0
! R69
 !(Equivalent to R91)
 HCHO + NO3 -> HO2 + HNO3 + CO
 KINETIC ARR2 3.40E-13 1900.0
! R70
 !(Equivalent to R92)
 ALD + NO3 -> 1.00000 CBOP + HNO3
 KINETIC ARR2 1.40E-12 1900.0
! R71
 !(Lumped => R93+R94+R95+R96)
 CRBO + NO3 -> 0.91567 HNO3 + 0.38881 CBOP + //
 0.10530 CRBO + 0.05265 ALD + 0.00632 KET + //
 0.10530 NO2 + 0.10530 XO2 + 0.63217 HO2 + //
 1.33723 CO + 0.00000 OLN
 KINETIC ARRC9 1.62E-12 0 1900.0 0.00E-1 150.0 1.94E-14 1000.0 0 0
 !%%Modified!!
! R72
 !(Equivalent to R97, doubt about the reaction rate which change from 2.2E-11)
 ARO + NO3 -> HNO3 + PHO
 KINETIC ARR1 4.92E-16
 !ANTERIOR KINETIC ARR1 4.20E-11 !!DIFERENT
! R73
 !(Lumped => R98+R99+R100+R101)
 ALKE + NO3 -> 0.00000 CRBO + 0.93768 OLN
 KINETIC ARRC9 4.35E-18 2. 2282.0 1.91E-14 450.0 1.08E-15 -450.0 0.00E-1 0

!%%Modified!!

! R74

!(Lumped => R102+R103+R104)

BIO + NO3 -> 0.91741 CRBO + 1.00000 OLN

KINETIC ARRC9 4.00E-12 0 446.0 0.00E-1 -490.0 0 0 0.00E-1 0

!%%Modified!!

! R75

!(Equivalent to R105, doubt about the reaction rate which change from 2.2E-14)

PAN + NO3 -> 0.60 ONIT + 0.60 NO3 + 0.40 PAN + //

0.40 HCHO + 0.40 NO2 + XO2

KINETIC ARR2 3.76E-16 500.0

! R76

!(Lumped => R106+R107+R108+R109)

ALKE + O3 -> 0.48290 HCHO + 0.51468 ALD + 0.07377 KET + //

0.00000 CRBO + 0.35120 CO + 0.15343 ORA1 + //

0.08143 ORA2 + 0.23451 HO2 + 0.39435 HO + //

0.05705 CBOP + 0.03196 ETH + 0.00000 ALKE + //

0.04300 CH4 + 0.13966 MO2 + 0.09815 AKAP + //

0.01833 H2O2 + 0.00000 XO2 + 0.05409 H2 + //

0.00000 O3P

KINETIC ARRC9 8.17E-15 0 2580.0 4.32E-16 1800.0 2.87E-17 845.0 0.00E-1 2283.0

!%%Modified!!

! R77

!(Lumped => R110+R111+R112)

BIO + O3 -> 0.90000 HCHO + 0.00000 ALD + 0.00000 KET + //

0.39754 CRBO + 0.36000 CO + 0.37388 ALKE + //

0.00000 AKAP + 0.17000 CBOP + 0.03000 MO2 + //

0.15000 ORA1 + 0.00000 ORA2 + 0.28000 HO + //

0.30000 HO2 + 0.00100 H2O2 + 0.05000 H2 + //

0.13000 XO2 + 0.09000 O3P

KINETIC ARRC9 7.86E-15 0 1913.0 0.00E-1 732.0 0 0 0.00E-1 0

!%%Modified!!

! R78

!(Lumped => R113+R114)

CRBO + O3 -> 0.00000 HCHO + 1.07583 CRBO + 0.15692 ALD + //

0.10788 ORA1 + 0.20595 ORA2 + 0.27460 CBOP + //

0.10149 OP2 + 0.64728 CO + 0.28441 HO2 + //

0.20595 HO + 0.00000 H2

KINETIC ARRC9 0.00E-1 0 2112.0 0 0 0 0 1.38E-19 0

!%%Modified!!

! R79

!(Equivalent to R115, doubt about the reaction rate which change from 2.46E-15)

PAN + O3 -> 0.70 HCHO + 0.30 PAN + 0.70 NO2 + //

0.13 CO + 0.04 H2 + 0.11 ORA1 + //

0.08 HO2 + .036 HO + 0.70 CBOP

KINETIC ARR2 7.20E-17 1700.0

! R80

!(Equivalent to R116)
 PHO + NO2 -> 0.10670 ARO + ONIT
 KINETIC ARR1 2.00E-11

! R81
 !(Equivalent to R117)
 PHO + HO2 -> 1.06698 ARO
 KINETIC ARR1 1.00E-11

! R82
 !(Lumped => R118+R121+R124)
 ADD + NO2 -> ARO + HONO
 KINETIC ARR1 3.60E-11

! R83
 !(Lumped => R119+R122+R125)
 ADD -> 0.98 AROP + 0.02 ARO + 0.02 HO2
 KINETIC TB O2 ARR2 1.66E-17 -1044.0

! R84
 !(Lumped => R120+R123+R126)
 ADD + O3 -> ARO + HO
 KINETIC ARR1 2.80E-11

! R85
 !(Lumped => R127+R129)
 CBOP + NO2 -> 1.00000 PAN
 KINETIC TROE5 9.70E-29 5.6 9.30E-12 1.5 5.86E-01

! R86
 !(Lumped => R128+R130)
 PAN -> 1.00000 CBOP + NO2
 KINETIC RCFE 9.70E-29 5.6 9.30E-12 1.5 1.16D28 13954.

! R87
 !(Equivalent to R131)
 MO2 + NO -> HCHO + HO2 + NO2
 KINETIC ARR2 4.20E-12 -180.0

! R88
 !(Lumped => R132+R133+R134+R135)
 AKAP + NO -> 0.33144 ALD + 0.03002 HCHO + 0.54531 KET + //
 0.03407 CRBO + 0.74265 HO2 + 0.09016 MO2 + //
 0.08187 AKAP + 0.13007 XO2 + 0.08459 ONIT + //
 0.91541 NO2
 KINETIC ARR1 4.36E-12

! R89
 !(Lumped => R136+R137+R138)
 AKEP + NO -> 1.39870 HCHO + 0.42125 ALD + //
 0.05220 KET + HO2 + NO2
 KINETIC ARR1 6.93E-12

! R90
 !(Lumped => R139+R140+R141)
 BIOP + NO -> 0.45463 CRBO + 0.60600 HCHO + 0.00000 ALD + //
 0.00000 KET + 0.37815 ALKE + 0.84700 HO2 + //

0.84700 NO2 + 0.15300 ONIT
 KINETIC ARR1 4.00E-12
! R91
 !(Lumped => R142+R143+R144)
 AROP + NO -> 0.95115 NO2 + 0.95115 HO2 + 2.06993 CRBO + //
 0.04885 ONIT
 KINETIC ARR1 4.00E-12
! R92
 !(Lumped => R145+R146+R147)
 CBOP + NO -> 0.78134 MO2 + 0.09532 CBOP + 0.05848 HCHO + //
 0.07368 ALD + 0.08670 CRBO + 0.12334 HO2 + //
 0.02563 XO2 + NO2
 KINETIC ARR1 1.22E-11
! R93
 !(Lumped => R148+R149)
 OLN + NO -> 0.18401 ONIT + 1.81599 NO2 + 0.18401 HO2 + //
 0.23419 HCHO + 1.01182 ALD + 0.37862 KET
 KINETIC ARR1 4.00E-12
! R94
 !(Equivalent to R150)
 MO2 + HO2 -> OP1
 KINETIC ARR2 3.80E-13 -800.0
! R95
 !(Lumped => R151+R152+R153+R154)
 AKAP + HO2 -> 1.00524 OP2
 KINETIC ARRC9 6.16E-14 0 -700.0 1.52E-13 -1300.0 0 0 0 0
 !%%Modified!!
! R96
 !(Lumped => R155+R156+R157)
 AKEP + HO2 -> 1.00524 OP2
 KINETIC ARR2 1.81E-13 -1300.0
! R97
 !(Lumped => R158+R159+R160)
 BIOP + HO2 -> 1.00524 OP2
 KINETIC ARRC9 1.28E-13 0 -1300.0 0 0 0 0 0.00E-1 0
! R98
 !(Lumped => R161+R162+R163)
 AROP + HO2 -> 1.00524 OP2
 KINETIC ARR2 3.75E-13 -980.0
! R99
 !(Lumped => R164+R165+R166+R167+R168)
 CBOP + HO2 -> 0.80904 OP2 + 0.17307 ORA2 + 0.17307 O3
 KINETIC ARRC9 5.94E-13 0 -550.0 1.99E-16 -2640.0 5.56E-14 -1300.0 0 0
 !%%Modified!!
! R100
 !(Lumped => R169+R170)
 OLN + HO2 -> ONIT

KINETIC ARR2 1.66E-13 -1300.0
! R101
 !(Equivalent to R171)
 MO2 + MO2 -> 1.33 HCHO + 0.66 HO2
 KINETIC ARR2 9.10E-14 -416.0
! R102
 !(Lumped => R172+R173+R174+R175)
 AKAP + MO2 -> 0.80556 HCHO + 0.98383 HO2 + 0.56070 ALD + //
 0.09673 KET + 0.01390 MO2 + 0.07976 CRBO + //
 0.13370 XO2 + 0.00385 AKAP
 KINETIC ARRC9 1.03E-14 0 -158.0 6.24E-14 -431.0 1.53E-14 -467.0 4.34E-15 -633.0
 !%%Modified!!
! R103
 !(Lumped => R176+R177+R178)
 AKEP + MO2 -> 1.42894 HCHO + 0.46413 ALD + 0.03814 KET + HO2
 KINETIC ARR2 1.57E-13 -708.0
! R104
 !(Lumped => R179+R180+R181)
 BIOP + MO2 -> 0.56064 CRBO + 0.48074 ALKE + 1.00000 HO2 + //
 1.09000 HCHO + 0.00000 ALD + 0.00000 KET
 KINETIC ARR2 1.36E-13 -708.0
! R105
 !(Lumped => R182+R183+R184)
 AROP + MO2 -> HCHO + 1.02767 HO2 + 1.99461 CRBO
 KINETIC ARR2 3.56E-14 -708.0
! R106
 !(Lumped => R185+R186+R187+R188+R189)
 CBOP + MO2 -> 0.95723 HCHO + 0.82998 HO2 + 0.56031 MO2 + //
 0.13684 ORA2 + 0.05954 CBOP + //
 0.15387 CRBO + 0.08295 ALD + 0.02212 XO2
 KINETIC ARRC9 1.77E-11 0 440.0 1.48E-16 -2510.0 3.10E-13 -508.0 0 0
 !%%Modified!!
! R107
 !(Lumped => R190+R191)
 OLN + MO2 -> 0.88625 HCHO + 0.67560 HO2 + 0.67560 ONIT + //
 0.41524 ALD + 0.09667 KET + 0.32440 NO2
 KINETIC ARR2 1.12E-13 -708.0
! R108
 !(Lumped => R192+R193+R194+R195)
 AKAP + CBOP -> 0.71461 ALD + 0.48079 HO2 + 0.51480 MO2 + //
 0.49810 ORA2 + 0.18819 KET + 0.07600 HCHO + //
 0.00828 AKAP + 0.11306 XO2 + 0.06954 CRBO
 KINETIC ARRC9 4.44E-14 0 -211.0 2.23E-13 -460.0 4.10E-14 -522.0 1.17E-14 -683.0
 !%%Modified!!
! R109
 !(Lumped => R196+R197+R198)
 AKEP + CBOP -> 0.68192 HCHO + 0.68374 ALD + 0.50078 HO2 + //

0.50078 MO2 + 0.49922 ORA2 + 0.06579 KET
KINETIC ARR2 4.36E-13 -765.0
! R110
!(Lumped => R199+R200+R201)
BIOP + CBOP -> 0.78591 CRBO + 0.24463 ALKE + //
0.50600 HO2 + 0.49400 ORA2 + 0.34000 HCHO + //
0.50600 MO2 + 0.00000 ALD + 0.00000 KET
KINETIC ARR2 7.60E-13 -765.0
! R111
!(Lumped => R202+R203+R204)
AROP + CBOP -> MO2 + HO2 + 1.99455 CRBO
KINETIC ARR2 3.63E-13 -765.0
! R112
!(Lumped => R205+R206+R207)
CBOP + CBOP -> 1.66702 MO2 + 0.05821 CBOP + //
0.03432 HCHO + 0.10777 CRBO + 0.06969 ALD + //
0.02190 KET + 0.07566 HO2 + 0.01593 XO2 + //
0.09955 ORA2
KINETIC ARRC9 7.73E-13 0 -530.0 1.70E-13 -565.0 0 0 0 0
!%%Modified!!
! R113
!(Lumped => R208+R209)
OLN + CBOP -> 0.66562 ONIT + 0.51037 MO2 + 0.48963 ORA2 + //
0.17599 HO2 + 0.13414 HCHO + 0.42122 ALD + //
0.10822 KET + 0.00000 NO2
KINETIC ARR2 4.85E-13 -765.0
! R114
!(Equivalent to R210)
OLN + OLN -> 2.00 ONIT + HO2
KINETIC ARR2 4.19E-15 -1000.0
! R115
!(Lumped => R211 + R212) Suggested by P. Tulet
!!(old product yields zero due to OLND concentrations
!!were null in the Crassier tests)
!old ReLACS reaction
!OLN + OLN -> .00000 HCHO + .00000 ALD + .00000 KET + //
! .00000 HO2 + .00000 NO2 + 0.00000 ONIT
!211
!OLN + OLN -> .202 HCHO + .640 ALD + .149 KET + //
! .500 HO2 + .500 NO2 + 1.50 ONIT
!212
!OLND + OLND -> .504 HCHO + 1.21 ALD + .285 KET + ONIT + NO2
!final version, as suggested by Tulet => R211 + R212
OLN + OLN -> .353 HCHO + .925 ALD + .217 KET + //
.500 HO2 + .750 NO2 + 1.250 ONIT
KINETIC ARR2 2.48E-14 -1000.0
! R116

!(Equivalent to R213)
MO2 + NO3 -> HCHO + HO2 + NO2
KINETIC ARR1 1.20E-12
! R117
!(Lumped => R214+R215+R216+R217)
AKAP + NO3 -> 0.33743 ALD + 0.81290 HO2 + 0.03142 HCHO + //
0.62978 KET + 0.03531 CRBO + 0.09731 MO2 + //
0.08994 AKAP + 0.16271 XO2 + NO2
KINETIC ARR1 1.20E-12
! R118
!(Lumped => R218+R219+R220)
AKEP + NO3 -> 1.40909 HCHO + 0.43039 ALD + 0.02051 KET + //
HO2 + NO2
KINETIC ARR1 1.20E-12
! R119
!(Lumped => R221+R222+R223)
BIOP + NO3 -> 0.61160 CRBO + 0.42729 ALKE + 0.68600 HCHO + //
0.00000 ALD + 0.00000 KET + HO2 + NO2
KINETIC ARR1 1.20E-12
! R120
!(Lumped => R224+R225+R226)
AROP + NO3 -> 2.81904 CRBO + HO2 + NO2
KINETIC ARR1 1.20E-12
! R121
!(Lumped => R227+R228+R229)
CBOP + NO3 -> 0.91910 MO2 + 0.03175 CBOP + 0.03175 HCHO + //
0.03455 CRBO + 0.02936 ALD + 0.04915 HO2 + //
0.01021 XO2 + NO2
KINETIC ARR1 3.48E-12
! R122
!(Lumped => R230+R231)
OLN + NO3 -> 0.25928 ONIT + 1.74072 NO2 + 0.25928 HO2 + //
0.20740 HCHO + 0.91850 ALD + 0.34740 KET
KINETIC ARR1 1.20E-12
! R123
!(Equivalent to R232)
XO2 + HO2 -> 1.00524 OP2
KINETIC ARR2 1.66E-13 -1300.0
! R124
!(Equivalent to R233)
XO2 + MO2 -> HCHO + HO2
KINETIC ARR2 5.99E-15 -1510.0
! R125
!(Equivalent to R234, doubt about the reaction rate which change from 3.40E-14 (twice))
XO2 + CBOP -> MO2
KINETIC ARR2 1.69E-14 -1560.0
! R126

!(Equivalent to R235)
XO2 + XO2 ->
KINETIC ARR2 7.13E-17 -2950.0

! R127

!(Equivalent to R236)
XO2 + NO -> NO2
KINETIC ARR1 4.00E-12

! R128

!(Equivalent to R237)
XO2 + NO3 -> NO2
KINETIC ARR1 1.20E-12

! END OF MECHANISM
END

