

Tayla Dias da Silva

**Efeito das circulações de brisa
nas concentrações de ozônio em Cubatão**

São Paulo

2018

Tayla Dias da Silva

Efeito das circulações de brisa nas concentrações de ozônio em Cubatão

"Versão Corrigida. O original encontra-se disponível na Unidade."

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

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

Orientadora: Profa. Dra. Rita Yuri Ynoue

São Paulo

2018

Tayla Dias da Silva

Efeito das circulações de brisa nas concentrações de ozônio em Cubatão /
Tayla Dias da Silva. – São Paulo, 2018-
117 p.

Orientadora: Profa. Dra. Rita Yuri Ynoue

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas, 2018.

1. Ozônio. 2. Circulações de brisa. 3. Cubatão.



Universidade de São Paulo

ATA DE DEFESA

Aluno: 14133 - 6818510 - 1 / Página 1 de 1

Ata de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Tayla Dias da Silva no Programa: Meteorologia, do(a) Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo.

Aos 01 dias do mês de dezembro de 2017, no(a) Auditório 01, realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Tayla Dias da Silva, apresentada para a obtenção do título de Mestra intitulada:

"Efeito das circulações de brisa nas concentrações de ozônio em Cubatão"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Rita Yuri Ynoue	Presidente	IAG - USP	<u>APROVADA.</u>
Americo Adlai Franco Sansigolo Kerr	Titular	IF - USP	<u>APROVADA</u>
Moacir Ferreira da Silva	Titular	Externo	<u>APROVADA</u>

Resultado Final: APROVADA.

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Marcel Yoshio Kimura Yoshio Kimura, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 01 dias do mês de dezembro de 2017.

Americo Adlai Franco Sansigolo Kerr
Americo Adlai Franco Sansigolo Kerr

Moacir Ferreira da Silva
Moacir Ferreira da Silva

Rita Yuri Ynoue
Rita Yuri Ynoue

Presidente da Comissão Julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em 23/12/17 e, portanto, o(a) aluno(a) faz jus ao título de Mestra em Ciências obtido no Programa Meteorologia.

Beatriz Leonor Silveira Barbuy

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Prof.ª Dr.ª. Beatriz Leonor Silveira Barbuy
Presidente da CPG - IAG

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me fortalecer durante a jornada, sendo essencial nas tomadas de decisões, e pelo socorro nos momentos de aflição.

À Universidade de São Paulo por colocar a disposição um ambiente agradável aos estudantes e propício ao desenvolvimento da pesquisa.

Ao IAG e a CAPES por financiarem os meus estudos.

À profa. Dra. Rita Yuri Ynoue por impulsionar meu desenvolvimento acadêmico, foi uma honra tê-la como orientadora. Com muita calma e atenção, recebia-me em sua sala para me dar esclarecimentos e sugestões, assumindo um papel importante na elaboração do inventário de emissões do WRF-Chem. Além de me apoiar emocionalmente e de mostrar que era possível realizar a pesquisa.

Aos membros da banca do exame de qualificação, Maria de Fátima e Márcia, pelos comentários, pelo destaque dos pontos mais relevantes e pela indicação de diversas possíveis melhorias a serem adotadas.

Aos demais professores do corpo docente do Departamento de Ciências Atmosféricas. Especialmente, ao professor Edmilson por sugerir a utilização do modelo WRF-Chem.

Ao Jean e demais membros do laboratório MASTER pela assistência a SVANTE 2. Ao Sebastião, Samuel e Djalma, do suporte técnico, que generosamente se dispuseram a reparar danos no computador. À Elisabete Flores e demais secretárias do departamento pelo atendimento solícito. E a todos os funcionários do IAG.

À Ana Cláudia pelo incentivo e companheirismo desde a graduação. Ao Sérgio que se dispôs a esclarecer dúvidas sobre o QGIS e \LaTeX . A Vannia e ao Igor pelas dicas com o GrADS. Ao Carlos por ajudar com a instalação do modelo WRF-Chem e ao Mario por fornecer os comandos para as rodadas. Ao Victor pelas conversas e risadas e pelo exemplo de excelente pesquisador. Ao Gláuber pelas aulas de R e sugestões de pacotes. Pelo convívio harmonioso em sala com a Yus e aos demais colegas do programa de Pós-Graduação em Meteorologia.

A minha mãe, Isabel, que com muito amor me educou. E a minha avó, Maria, por ser meu alicerce e minha ajudadora. Elas sempre serão tudo para mim.

Às seguintes instituições pelos dados disponibilizados: CETESB, estação meteorológica do IAG, REDEMET, DAEE, NCEP, CPTEC, DENATRAN e IBGE.

Resumo

SILVA, T. D. **Efeito das circulações de brisa nas concentrações de ozônio em Cubatão**, 2017, 117 p. Dissertação (Mestrado em Meteorologia). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito das circulações de brisa nas concentrações de ozônio em Cubatão, São Paulo, para o período de 2003 a 2012. A caracterização meteorológica e da brisa marítima foi realizada utilizando dados das estações da CETESB no Centro, Vila Parisi e Vale do Mogi. As maiores temperaturas ocorrem em fevereiro e as menores entre junho e julho. A temperatura máxima ocorre às 13 hs, quando ocorre o mínimo da umidade relativa. A estação Centro apresenta uma grande frequência de dias estagnados, em Vila Parisi há maior recirculação e a ventilação é mais observada no Vale do Mogi. A brisa marítima é mais frequente nos meses de verão e apresenta um mínimo entre o inverno e a primavera. Ela inicia por volta das 10 hs, atinge sua velocidade máxima por volta das 14 hs e cessa por volta das 18 hs. Com relação à caracterização da qualidade do ar, fevereiro é o mês com maior frequência de ultrapassagens do Padrão Nacional de Qualidade do Ar (PNQA) para o ozônio ($160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, média de uma hora) e do estado de atenção ($200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), sendo mais frequente no Centro. Maior concentração de NO ocorre às 08 hs, associada às emissões veiculares, o pico de NO₂ às 09 hs e pico de O₃ às 14 hs (uma hora após o pico de temperatura). Ao se realizar a decomposição da série da concentração máxima diária de O₃, observou-se a contribuição da radiação solar na formação de ozônio (componentes sazonal e de curto prazo), maior no verão; e a contribuição da menor camada de mistura e maior estabilidade para as maiores concentrações de NO_x no inverno. Na análise da influência da meteorologia na concentração de O₃, verificou-se que a temperatura é a variável mais importante. A decomposição da série considerando a variação da temperatura mostrou que a queda de ozônio entre 2003 e 2004 foi parcialmente causada pela menor temperatura e o aumento de 2010 foi provavelmente alimentado pelas maiores temperaturas que ocorreram neste ano. Além disso, as precipitações do verão de 2009-2010, mais intensas do que nos anos anteriores, diminuíram o NO_x, contribuindo para o aumento do O₃. Em dias de brisa marítima, as concentrações de O₃ são menores de noite e de manhã, mas maiores durante o dia, a penetração da brisa marítima é acompanhada pelo aumento de O₃ e, dos 37 dias com ultrapassagem do padrão no Centro entre 2008 e 2010, apenas 2 ocorreram em dias que não houve brisa marítima. Finalmente, foi feito um estudo de caso para o episódio de 02 a 07 de fevereiro de 2010, quando as concentrações de O₃ ultrapassaram $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. A qualidade do ar foi simulada com o modelo WRF-Chem e a avaliação quantitativa (feita com dados da CETESB, REDEMETS, IAG e DAEE) não foi satisfatória. Entretanto, a circulação espacial mostrou resultados interessantes e a pluma de CO foi utilizada como traçador das emissões. Durante a noite, a pluma de CO sobre a RMSPP é canalizada e advectada pelo escoamento catabático e pela brisa montanha-vale em direção a

Itanhaém pela parte mais baixa da Serra do Mar. A brisa terrestre avança para o mar favorecendo o acúmulo de CO e outros poluentes primários. Com a radiação solar, esta pluma que se encontra sobre o oceano sofre reações fotoquímicas, formando o O₃, que é transportado novamente para o continente pela brisa marítima. Pode-se concluir que, em Cubatão, as ultrapassagens do PNQA para o ozônio ocorrem majoritariamente em dias com brisa marítima e a advecção de precursores do O₃ pela brisa terrestre associada aos ventos catabáticos da RMSP para a RMBS durante a madrugada contribui para a ocorrência das ultrapassagens.

Palavras-chave: circulações de brisa. ozônio. Cubatão.

Abstract

SILVA, T. D. **Effect of breeze circulations on ozone concentrations in Cubatão**, 2017, 117 p. Sao Paulo: Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences, University of Sao Paulo, 2017. Masters Dissertation in Meteorology.

The objective of this work was to investigate the effect of breeze circulations on ozone concentrations in Cubatão, São Paulo, from 2003 to 2012. The meteorological and sea breeze characterization was performed using data from CETESB stations in Centro, Vila Parisi and Vale do Mogi. The highest temperatures occur in February and the lowest between June and July. The maximum temperature occurs at 01 PM, with the minimum relative humidity. The Centro station presents a great frequency of stagnant days, in Vila Parisi there is greater recirculation and the ventilation is more observed at Vale do Mogi. The sea breeze is more frequent in the summer months and has a minimum between winter and spring. It starts around 10 AM, reaches its maximum speed around 02 PM and ends at around 06 PM. With respect to the characterization of air quality, February is the month with the highest frequency of exceedances of the National Air Quality Standard (NAQS) for ozone ($160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, average of one hour) and attention state ($200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), being more frequent in the Center. Higher NO concentration occurs at 08 AM, associated with vehicle emissions, peak NO₂ at 09 AM and peak O₃ at 02 PM (one hour after peak temperature). The decomposition of the series of maximum daily concentration of O₃ shows the contribution of solar radiation to the formation of ozone (seasonal and short-term components) higher in the summer; and the contribution of the lower layer of mixture and greater stability to the higher concentrations of NO_x in the winter. In the analysis of the influence of meteorology on O₃ concentration, it was verified that temperature is the most important variable. The decomposition of the series considering temperature variation showed that the fall in ozone between 2003 and 2004 was partially caused by the lower temperature and the increase in 2010 was probably fueled by the higher temperatures that occurred this year. In addition, the summer precipitations of 2009-2010, more intense than in previous year, decreased NO_x, contributing to the increase of O₃. On days of sea breeze, O₃ concentrations are lower at night and in the morning, but higher during the day. Sea breeze penetration is accompanied by an increase in O₃, and of the 37 days with ozone NAQS exceedance at the Center between 2008 and 2010, only 2 occurred on days when there was no sea breeze. Finally, a case study was made for the episode from 02 to 07 February 2010, when O₃ concentrations exceeded $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. The air quality was simulated with the WRF-Chem model and the quantitative evaluation (made with CETESB, REDEMETS, IAG and DAEE data) was not satisfactory. However, spatial circulation showed interesting results and the plume of CO was used as an emission tracer. During the night, the CO plume on the RMSP is channeled and advected by the katabatic flow and the mountain-valley breeze towards Itanhaém by the lower part of the Serra do Mar. The land breeze advances to

the sea favoring the accumulation of CO and other primary pollutants. With solar radiation, this plume that is over the ocean undergoes photochemical reactions, forming the O₃, which is transported back to the mainland by the sea breeze. It can be concluded that, in Cubatão, the ozone NAQS exceedances occur mainly in days with sea breeze and the advection of precursors of O₃ by the land breeze associated with the katabatic winds from the RMSP to the RMBS contributes to the occurrence of exceedances.

Keywords: breeze circulations. ozone. Cubatão.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Processo de formação da brisa marítima pelas teorias (a) <i>upward</i> , (b) <i>sideways</i> e (c) <i>mixed</i>	4
Figura 2 – Componentes do sistema idealizado de brisa marítima. A cabeça da brisa marítima (SBH), as ondas de Kelvin-Helmholtz (KHW) e a Camada Limite Interna Térmica (TIBL).	6
Figura 3 – Características gerais da brisa em regiões montanhosas com ventos anabáticos associados a brisa de vale na circulação diurna e ventos catabáticos associados a brisa de vale na circulação noturna.	7
Figura 4 – Esquema do efeito da brisa lacustre na concentração de ozônio em Michigan às 8 AM e 2 PM.	8
Figura 5 – Esquema do efeito da brisa de baía nas concentrações de ozônio em Galveston no início da tarde, à tarde e no final da tarde.	8
Figura 6 – Isopletas de ozônio correspondentes a concentração máxima diária de ozônio.	11
Figura 7 – Localização das estações de monitoramento da CETESB em Cubatão e a Base aérea de Santos (BAST).	13
Figura 8 – Localização das estações de monitoramento da CETESB e das principais indústrias em Cubatão.	14
Figura 9 – Estações de qualidade do ar da CETESB na RMSP e RMBS.	15
Figura 10 – Classificação da CETESB em escala de cores por concentração de O ₃ de acordo com o PNQA.	15
Figura 11 – Disponibilidade dos dados de direção do vento (DV), velocidade do vento (VV), NO, NO ₂ , O ₃ , temperatura (Temp), umidade relativa (UR) e pressão (Pres) no período entre 2003 e 2012 para as estações de monitoramento da CETESB em Cubatão no Centro (C), na Vila Parisi (P) e no Vale do Mogi (M). Dados disponíveis em azul (porcentagem em verde) e indisponíveis em vermelho.	16
Figura 12 – Estações pluviométricas do DAEE na RMSP e RMBS.	17
Figura 13 – Funções de transferência para filtros $KZ_{3,3}$, $KZ_{13,5}$ e $KZ_{103,5}$	20
Figura 14 – Ilustração das definições de <i>Distância Percorrida (K)</i> e a <i>Distância de Transporte Resultante (L)</i> assumindo um tempo de transporte de 24 h e observações médias de 3 horas.	21
Figura 15 – Domínios do modelo: Domínio 1 (D1), Domínio 2 (D2) e Domínio 3 (D3).	24
Figura 16 – Frota veicular (DENATRAN, 2016).	28
Figura 17 – Evolução das emissões dos principais poluentes entre 2006 e 2015 para a RMSP e RMBS (escala logarítmica).	28

Figura 18 – Fatores de emissão (FE) estimados em diferentes tipos de categoria/combustível para CO, NO _x , SO ₂ e MP pelo processo de exaustão e COV pelas fontes de emissão: operações de transferência (liq), cárter e evaporativa (vap) e tubo de escapamento (exa) (CETESB, 2011).	30
Figura 19 – Comprimento total das vias (km) calculado para cada célula de grade do Domínio 3.	30
Figura 20 – Perfil horário da fração de emissões veiculares para veículos leves (CO) e pesados (NO _x).	30
Figura 21 – Taxa de emissão de NO para o domínio 3 considerado na simulação para fevereiro de 2010.	31
Figura 22 – Temperatura máxima, média e mínima diária para as estações de monitoramento no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	34
Figura 23 – Média mensal das temperaturas (T_{max} , T_{med} e T_{min}) no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	34
Figura 24 – Umidade relativa máxima, média e mínima diária no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	35
Figura 25 – Média mensal da umidade relativa (U_{max} , U_{med} e U_{min}) no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	35
Figura 26 – Variação média diurna das variáveis: temperatura e umidade relativa no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	35
Figura 27 – Pressão máxima, média e mínima diária no Centro (2003 a 2007).	36
Figura 28 – Média mensal da pressão (P_{max} , P_{med} e P_{min}) no Centro (2003 a 2007).	36
Figura 29 – Variação média diurna da pressão no Centro (2003 a 2007).	36
Figura 30 – Velocidade do vento máxima, média e mínima diária no Centro (2003 a 2012), na Vila Parisi (2008 a 2012) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	37
Figura 31 – Rosa dos ventos no Centro, na Vila Parisi e no Vale do Mogi no período de 2008 a 2012.	38
Figura 32 – Média mensal da velocidade do vento (V_{max} , V_{med} e V_{min}) no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	39
Figura 33 – Variação média diurna da velocidade do vento no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	39
Figura 34 – Precipitação média mensal (2008 a 2010) nas estações do DAEE (E3-041, E3-043, E3-056, E3-070, E3-228 e F3-010).	39
Figura 35 – Precipitação média mensal nas estações do DAEE (E3-041, E3-043, E3-056, E3-070, E3-228 e F3-010) para 2008, 2009 e 2010.	39
Figura 36 – Rosa dos ventos no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009) a cada 6 horas.	40
Figura 37 – Variação sazonal da estagnação, recirculação e ventilação no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	42

Figura 38 – Frequência horária da entrada, da velocidade máxima do vento e da cessação da brisa marítima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	43
Figura 39 – Duração da brisa marítima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	43
Figura 40 – Frequência mensal da brisa marítima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	44
Figura 41 – Perfis mensais médios de entrada, cessação e duração da brisa marítima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	44
Figura 42 – Perfis mensais médios de velocidade do vento na entrada de brisa, a cessação e a velocidade máxima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	44
Figura 43 – Qualificação do ar para o ozônio pela legislação nacional no Centro (2003 a 2012) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	46
Figura 44 – Diagrama de extremos e quartis mensal com a média, o máximo e o mínimo da concentração máxima diária de ozônio ($\mu g. m^{-3}$) no Centro (2003 a 2012).	47
Figura 45 – Diagrama de extremos e quartis mensal com a média, o máximo e o mínimo da concentração máxima diária de ozônio ($\mu g. m^{-3}$) no Vale do Mogi.	48
Figura 46 – Número de dias com ultrapassagem do padrão ($160 \mu g. m^{-3}$) e do estado de atenção pela legislação estadual ($200 \mu g. m^{-3}$) da concentração de ozônio no Centro (2003 a 2012) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	49
Figura 47 – Número de horas com ultrapassagem do padrão ($160 \mu g. m^{-3}$) e do estado de atenção pela legislação estadual ($200 \mu g. m^{-3}$) da concentração de ozônio no Centro (2003 a 2012) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	49
Figura 48 – Concentração média de O_3 , NO_2 e NO mensal no Centro (2003-2012), na Vila Parisi (2008-2012) e no Vale do Mogi (2008-2012).	50
Figura 49 – Variação média diurna das concentrações de NO , NO_2 e O_3 para dias e fins de semana no Centro (2003-2012), na Vila Parisi (2008-2012) e no Vale do Mogi (2008-2012).	50
Figura 50 – Variação média diurna das concentrações de NO , NO_2 e O_3 para cada estação do ano no Centro (2003-2012), na Vila Parisi (2008-2012) e no Vale do Mogi (2008-2012).	52
Figura 51 – Decomposição da série temporal da concentração de ozônio pelo filtro KZ para o Centro (2003 a 2012). Série original de O_{3max} , componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).	54
Figura 52 – Decomposição da série temporal da concentração de ozônio pelo filtro KZ para o Vale do Mogi (2008 a 2012). Série original de O_{3max} , componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).	55

Figura 53 – Decomposição da série temporal da concentração de óxido de nitrogênio pelo filtro KZ para o Centro (2003 a 2012). Série original de NO_{xmax} , componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).	56
Figura 54 – Decomposição da série temporal da concentração de óxido de nitrogênio pelo filtro KZ para a Vila Parisi (2008 a 2012). Série original de NO_{xmax} , componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).	57
Figura 55 – Decomposição da série temporal da concentração de óxido de nitrogênio pelo filtro KZ para o Vale do Mogi (2008 a 2012). Série original de NO_{xmax} , componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).	58
Figura 56 – Método <i>hexagonal binning</i> aplicado no gráfico de dispersão da concentração de ozônio <i>versus</i> temperatura no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	60
Figura 57 – Método <i>hexagonal binning</i> aplicado no gráfico de dispersão da concentração máxima de ozônio diária <i>versus</i> temperatura máxima diária.	60
Figura 58 – Probabilidade de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar nacional ($160 \mu g. m^{-3}$) da concentração máxima de ozônio diária em função da temperatura máxima diária para um intervalo de $1^\circ C$	60
Figura 59 – Gráfico de dispersão da componente de curto prazo de O_{3max} e sua respectiva direção do vento (à esquerda) e a probabilidade de $O_{3max} \geq 160 \mu g. m^{-3}$ (em vermelho) e de $W(t) > 0$ (em preto) de acordo com os pontos colaterais (à direita) no Centro (2003 a 2007).	61
Figura 60 – A série temporal do <i>baseline</i> ($KZ_{29,3} [O_{3max}(t)]$) e os valores preditos pela regressão linear simples ($a_1 + b_1 KZ_{29,3} [T_{max}(t)]$) no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	62
Figura 61 – Componente de longo prazo da concentração máxima de ozônio ($e(t)_{O_{3max}}$) e sua média somada a componente de longo prazo dos resíduos ($\overline{e(t)}_{O_{3max}} + KZ_{365,3} [\varepsilon(t)]$) no eixo y à esquerda e a componente de longo prazo da temperatura ($e(t)_{T_{max}}$) e sua média ($\overline{e(t)}_{T_{max}}$) no eixo y à direita no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	62
Figura 62 – Variação média diurna da velocidade do vento para dois períodos: quente (outubro a março) e frio (abril a setembro) no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	64
Figura 63 – Variação média diurna da concentração de ozônio para dois períodos: quente (outubro a março) e frio (abril a setembro) no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	65
Figura 64 – Rosas de poluição em dias com (à esquerda) e sem (à direita) brisa marítima no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	66

Figura 65 – Rosas de poluição em dias com e sem brisa marítima no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009) a cada 6 horas.	67
Figura 66 – Meteograma de fevereiro de 2010 para Cubatão (dados da estação de monitoramento da CETESB no Centro e no Vale do Mogi, do DAEE de 6 estações de monitoramento em cidades vizinhas e do METAR de SBST).	71
Figura 67 – Série temporal da concentração de ozônio observada, a transformação logarítmica e as componentes intradiária, diurna, sinóptica e <i>baseline</i> para fevereiro de 2010 no Centro.	72
Figura 68 – Série temporal da concentração de ozônio observada, a transformação logarítmica e as componentes intradiária, diurna, sinóptica e <i>baseline</i> para fevereiro de 2010 no Vale do Mogi.	73
Figura 69 – Série temporal da concentração de ozônio simulada, a transformação logarítmica e as componentes intradiária, diurna, sinóptica e <i>baseline</i> para fevereiro de 2010 no Centro.	74
Figura 70 – Variação da distância percorrida, da distância de transporte resultante e do fator de recirculação para o vento observado no Centro.	76
Figura 71 – Variação da distância percorrida, da distância de transporte resultante e do fator de recirculação para o vento simulado no Centro.	76
Figura 72 – Temperatura observada (azul) e simulada (vermelho) em 5 estações de monitoramento da CETESB (4 na RMSP e 1 na RMBS), em dois aeroportos e na estação meteorológica do IAG na Água Funda entre os dias 02 e 07 de fevereiro de 2010.	77
Figura 73 – Rosa dos ventos observados (à esquerda) e simulados (à direita) em 8 estações de monitoramento da CETESB (6 na RMSP e 2 na RMBS) entre os dias 02 e 07 de fevereiro de 2010.	79
Figura 74 – Precipitação acumulada diária observada (azul) e simulada (vermelho) em 49 estações de monitoramento da DAEE (37 na RMSP e 12 na RMBS) entre 02 e 07 de fevereiro de 2010.	81
Figura 75 – Concentração de monóxido de carbono observada (azul) e simulada (vermelho) em 9 estações de monitoramento da CETESB na RMSP entre os dias 02 e 07 de fevereiro de 2010.	82
Figura 76 – Concentração de ozônio observada (azul) e simulada (vermelho) em 13 estações de monitoramento da CETESB (11 na RMSP e 2 na RMBS) entre os dias 02 e 07 de fevereiro de 2010.	83
Figura 77 – Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 02/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	90
Figura 78 – Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 02/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	91

Figura 79 – Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 03/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	92
Figura 80 – Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 03/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	93
Figura 81 – Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 04/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	94
Figura 82 – Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 04/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	95
Figura 83 – Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 05/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	96
Figura 84 – Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 05/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	97
Figura 85 – Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 06/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	98
Figura 86 – Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 06/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	99
Figura 87 – Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 07/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	100
Figura 88 – Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 07/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.	101
Figura 89 – Topografia utilizada no modelo WRF-Chem.	115
Figura 90 – Imagem de satélite mostrando o uso do solo na região de estudo.	115
Figura 91 – Cartas sinóticas das 00 UTC para os dias 02, 03, 04, 05, 06 e 07 de fevereiro de 2010.	117

Lista de tabelas

Tabela 1 – Método de medição das variáveis meteorológicas e de poluentes feita pela CETESB.	15
Tabela 2 – Características do domínio.	24
Tabela 3 – Opções físicas e químicas adotadas para as simulações com o modelo WRF-Chem.	25
Tabela 4 – Estimativa de emissão de poluentes (ton/ano) na RMSF e duas cidades da RMBS (CETESB, 2012).	28
Tabela 5 – Tipos de veículo por categoria/combustível e suas respectivas fração da frota e intensidade de uso (CETESB, 2011).	29
Tabela 6 – Períodos aproximados para análise de acordo com a disponibilidade dos dados nas estações de monitoramento.	33
Tabela 7 – Amplitude térmica mensal no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	34
Tabela 8 – Quantidade de dias removidos para cada ano e estação de monitoramento para o período pré-determinado.	41
Tabela 9 – Média anual da distância percorrida (\bar{K}_{24n}), distância de transporte resultante (\bar{L}_{24n}) e fator de recirculação (\bar{R}_{24n}) diários no Centro, na Vila Parisi e no Vale do Mogi.	41
Tabela 10 – Porcentagem do total da variância das concentrações de O ₃ e NO _x explicadas pelas componentes de curto prazo (W), sazonal (S) e de longo prazo (e). . .	58
Tabela 11 – Correlação de Pearson (r) anual da concentração horária de ozônio com as variáveis meteorológicas, NO e NO ₂ no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	59
Tabela 12 – Correlação de Pearson (r) anual concentração máxima de ozônio diária com T_{max} , V_{med} , P_{med} , U_{med} , NO _{max} e NO _{2max} no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).	59
Tabela 13 – Coeficiente de determinação ajustado (R^2).	61
Tabela 14 – Porcentagem do total da variância do ozônio explicadas pela componente de curto prazo W e as componentes sazonal (S_{aj}) e de longo prazo (e_{aj}) ajustados pela temperatura.	63
Tabela 15 – Componente de curto prazo de O _{3max} : com e sem brisa marítima.	65
Tabela 16 – Distância percorrida (K_{24n}) máxima, média e mínima: com e sem brisa marítima.	66
Tabela 17 – Valores médios de K_{24n} , L_{24n} e R_{24n} para o período, para os dias com e sem brisa marítima (BM) no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).	68

Tabela 18 – Porcentagem do total da variância explicada pelas componentes <i>ID</i> , <i>DU</i> , <i>SY</i> e <i>BL</i> para o ozônio observado e simulado.	75
Tabela 19 – Média mensal da distância percorrida (\bar{K}_{24n}), distância de transporte resultante (\bar{L}_{24n}) e fator de recirculação (\bar{R}_{24n}) diários observado e simulado no Centro para fevereiro de 2010.	75
Tabela 20 – Comparação entre os dados observado e simulado de temperatura por estimativa de erro e correlação com p-value na RMSP e RMBS.	78
Tabela 21 – Comparação entre os dados observado e simulado do vento horizontal por RMSVE na RMSP e RMBS.	80
Tabela 22 – Comparação entre os dados observado e simulado de monóxido de carbono por estimativa de erro e correlação com p-value na RMSP e RMBS.	84
Tabela 23 – Comparação entre os dados observado e simulado de ozônio por estimativa de erro e correlação com p-value na RMSP e RMBS.	84
Tabela 24 – Horários de início e final da brisa marítima observados e simulados.	89
Tabela 25 – Fração de emissão dos COVs por processo/combustível utilizada no WRF-Chem. Espécies: etanol e alcanos (e_{eth}), propano e alcanos (e_{hc3}), alcanos (e_{hc5}), alcanos (e_{hc8}), etileno (e_{ol2}), propileno e alcenos (e_{olt}), dienos e alcenos (e_{oli}), isopreno (e_{isop}), benzeno e aromáticos (e_{tol}), xilenos e aromáticos (e_{xyl}), cetonas (e_{ket}), metanol (e_{ch3oh}), etanol (e_{c2h5oh}), formaldeído (e_{hcho}) e acetaldeído (e_{ald}).	113

Lista de abreviaturas e siglas

ARW	Advanced Research WRF
ASAS	Alta Subtropical do Atlântico Sul
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CH ₄	Metano
CLP	Camada Limite Planetária
CO	Monóxido de Carbono
COV	Composto Orgânico Volátil
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
CTI	Critical Transport Indices
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
DENATRAN	Departamento Nacional De Trânsito
DETRAN	Departamento Estadual de Trânsito de São Paulo
FE	Fator de Emissão
FNL	Final
GDAS	Global Data Assimilation System
GFS	Global Forecast System
GrADS	Grid Analysis and Display System
HC	Hidrocarboneto
HO ₂	Radical hidroperoxila
HO _x	Radicais de óxido de hidrogênio
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBL	Internal Boundary Layer

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
KHW	Ondas de Kelvin-Helmholtz
KZ	Kolmogorov–Zurbenko
LAPAt	Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos
MADE	Modal Aerosol Dynamics Model
MM5	Fifth Generation Mesoscale Model
MP	Material Particulado
NCAR	National Center for Atmospheric Research
NCEP	National Centers for Environmental Prediction
NH ₃	Amônia
NH ₄ ⁺	Amônio
NMHC	Hidrocarboneto Não-Metano
Noah LSM	Noah Land Surface Model
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxido de nitrogênio
OH	Radical hidroxila
O ₃	Ozônio
PBL	Planetary Boundary Layer
PNQA	Padrão Nacional de Qualidade do Ar
QUALAR	Sistema de Informações da Qualidade do Ar
RADM2	Second Generation Regional Acid Deposition Model
RAMS	Regional Atmospheric Modeling System
RH	Hidrocarboneto
RMBS	Região Metropolitana da Baixada Santista
RMSE	Raiz do Erro Médio Quadrático

RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RO ₂	radical aquil peroxi
RRTM	Rapid Radiative Transfer Model
SBH	Cabeça da Brisa Marítima
SORGAM	Secondary Organic Aerosol Module
SO ₂	Dióxido de Enxofre
SPTRANS	São Paulo Transporte S.A. (Companhia)
TIBL	Thermal Internal Boundary Layer
USGS	United States Geological Survey
USP	Universidade de São Paulo
WPS	WRF Preprocessing System
WRF	Weather Research and Forecasting
WRF-Chem	WRF model coupled with Chemistry
ZCOU	Zona de Convergência de Umidade

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivos	1
1.2	Objetivos	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Circulações de brisa	3
2.1.1	Brisa marítima-terrestre	4
2.1.2	Brisa vale-montanha	6
2.1.3	Efeito da circulação de brisa nas concentrações de poluentes	7
2.2	Ozônio na troposfera	9
2.2.1	Formação de ozônio	9
3	DADOS E MÉTODOS	13
3.1	Área de estudo	13
3.2	Dados	14
3.2.1	CETESB	14
3.2.2	METAR	16
3.2.3	DAEE	17
3.2.4	IAG	17
3.3	Métodos	17
3.3.1	Decomposição da série temporal de ozônio pelo filtro KZ	18
3.3.2	A estagnação, a recirculação e a ventilação	20
3.3.3	Climatologia de brisa marítima	22
3.3.4	Modelo WRF-Chem	23
3.3.4.1	Configurações do <i>namelist</i>	25
3.3.4.2	Emissões de poluentes gasosos	27
3.3.4.3	Testes estatísticos	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Caracterização meteorológica	33
4.1.1	Caracterização das circulações locais	40
4.1.2	Identificação da circulação de brisa	42
4.2	Caracterização da qualidade do ar	46
4.3	Relações entre a meteorologia e a qualidade do ar	59
4.3.1	Impacto da brisa marítima nas concentrações de ozônio	63
4.4	Estudo de caso - fevereiro de 2010	69

4.4.1	Validação da simulação com o WRF-Chem para o período de 02 a 07 fevereiro de 2010	77
4.4.2	Análise espacial das concentrações de CO e O ₃ simuladas pelo WRF-Chem	85
5	CONCLUSÃO	103
5.1	Sugestão para trabalhos futuros	105
	REFERÊNCIAS	107
	ANEXO A – ESPECIAÇÃO DE COV	113
	ANEXO B – TOPOGRAFIA: REAL E SIMULADA	115
	ANEXO C – CARTAS SINÓTICAS: MARINHA	117

1 Introdução

Com o progresso industrial em Cubatão, surgiram diversos problemas ambientais. Como consequência da poluição atmosférica, da contaminação hídrica e do solo, houve queda das folhas das árvores e chuvas ácidas, e também o aparecimento de diversos casos de intoxicação e de mortes. Na década de 80, Cubatão ficou conhecida como a cidade mais poluída do mundo, intitulada Vale da Morte (COUTO et al., 2003). A partir de 1983, a CETESB desenvolveu um Programa de Controle da Poluição Ambiental em Cubatão na tentativa de recuperar o meio ambiente e superar a forte crise de poluição vivida pela cidade (CETESB, 1986). As medidas deste programa efetivamente reduziram as concentrações de vários poluentes atmosféricos, principalmente os poluentes primários, entretanto, o ozônio troposférico apresentou um aumento significativo de sua concentração, mostrando a dificuldade de seu controle (SILVA, 2013).

A formação e dispersão do ozônio é relativamente complexa, pois trata-se de um poluente secundário; dependendo das concentrações de seus precursores, disponibilidade de radiação solar e outras variáveis meteorológicas. Alguns trabalhos foram feitos para a região de Cubatão relatando a influência da brisa marítima-terrestre e de vale-montanha na concentração de poluentes através de simulações com sistemas de modelos atmosféricos-químicos (MADEIRA, 1995; BISCHOFF-GAUß; KALTHOFF; FIEDLER, 1998; KERR et al., 2001). Bischoff-Gauß, Kalthoff e Fiedler (1998) concluem que quando a altura da camada de mistura sobre a costa é inferior à altura da encosta, os poluentes na RMBS são lançados para a atmosfera livre. Kerr et al. (2001) afirmam que a topografia aprisiona os poluentes no Vale do Mogi, no entanto, quando a brisa marítima consegue penetrar profundamente no planalto, favorece a dispersão dos poluentes. Silva (2013) sugere que a ultrapassagem do Padrão Nacional de Qualidade do Ar que ocorreu em fevereiro de 2010 em Cubatão, foi fortemente influenciada pela entrada da brisa marítima, mas também teve a contribuição do transporte dos poluentes primários e precursores do ozônio emitidos na Região Metropolitana de São Paulo.

1.1 Motivos

De acordo com Andrade et al. (2017) e Freitas (2003), os principais motivos para se investigar o poluente ozônio são:

- Os impactos negativos das altas concentrações de ozônio nos seres humanos e na vegetação;
- O fato de que o ozônio continua aumentando;
- Por ser difícil de ser controlado visto que é um poluente secundário; e

- A dificuldade do estudo da formação/evolução de poluentes em regiões costeiras com topografia complexa, onde há combinação de circulações locais.

1.2 Objetivos

Esta dissertação tem por objetivo investigar o efeito das circulações de brisa nas concentrações de ozônio em Cubatão, São Paulo.

Para isso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Caracterização meteorológica na região de Cubatão, em especial da brisa marítima;
2. Caracterização da qualidade do ar, principalmente para o ozônio;
3. Associação entre a meteorologia e a qualidade do ar; e
4. Estudo de caso do episódio de 02 a 07 de fevereiro de 2010.

E a estrutura deste documento é a seguinte:

- No capítulo 2 são explicados os principais mecanismos de formação das circulações locais e da formação do ozônio troposférico; além de incluir alguns trabalhos sobre a influência de circulações locais na concentração dos poluentes;
- No capítulo 3 são apresentadas a região de estudo, as fontes de dados e os métodos utilizados neste trabalho;
- No capítulo 4 são apresentados os resultados; e
- No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão bibliográfica

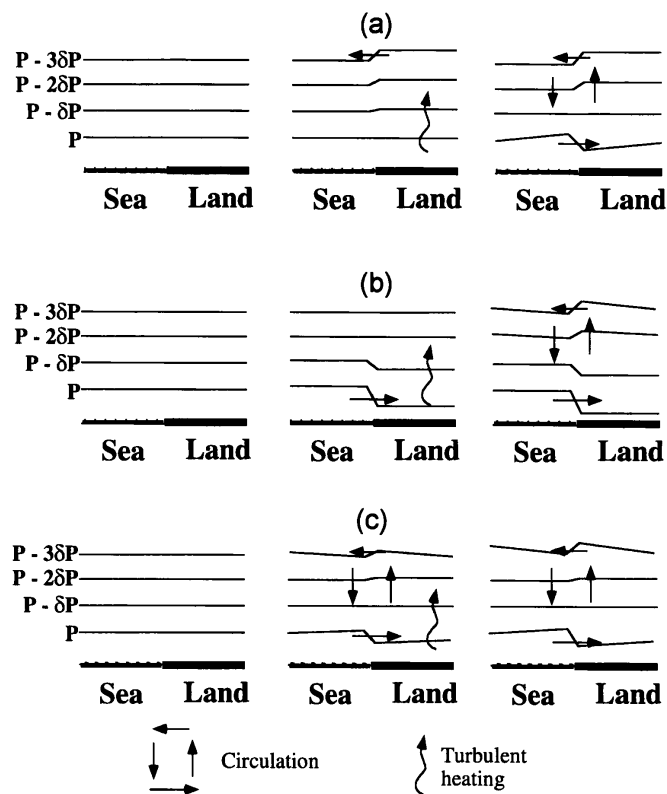
Diversos estudos em regiões costeiras têm relatado a influência da brisa nas concentrações de poluentes. Loughner et al. (2014) obtiveram como um dos resultados que os ventos de sul durante a noite impedem que os poluentes da região de Washington e Baltimore sejam transportados de manhã cedo para a baía de Chesapeake impossibilitando sua recirculação com a entrada da brisa. Mavrakou, Philippopoulos e Deligiorgi (2012) relacionaram eventos de brisa marítima e de brisa com fluxo de norte com condições meteorológicas desfavoráveis a dispersão de poluentes na bacia de Atenas. Bouchlaghem, Mansour e Elouragini (2007) identificaram situações em que a brisa marítima alterou a qualidade do ar em Sousse, Tunísia. Em duas condições meteorológicas distintas, constataram que a região ficou menos poluída sem a ocorrência de brisa. Kassomenos et al. (1998) identificaram diversos padrões de circulação de mesoescala na Região Metropolitana de Atenas a partir do comportamento do vento e encontraram que a circulação de brisa marítima pura, que se desenvolve sob condições de ventos calmos, que sopram perpendicularmente a costa e em sentido oposto a brisa marítima, está associada com as altas concentrações de ozônio e outros poluentes no verão. Banta et al. (2011) mostraram que a influência dos fatores meteorológicos nos picos de concentração de ozônio foram bem representados pelas componentes do vento, sendo responsável por cerca de 50% da variância dos máximos de ozônio. Langford et al. (2009) atribuíram a segunda componente principal das concentrações máximas de ozônio para o período de estudo de caso à circulação de brisa em Houston, sendo esta responsável pela contribuição local de ozônio de fundo. Por meio de simulações numéricas com o modelo RAMS, Mangia et al. (2010) investigaram o efeito da circulação de brisa marítima no acúmulo de ozônio na península do sul da Itália e a sobreposição das brisas causada pela convergência na região leva ao aumento das concentrações de ozônio. Outros trabalhos também relacionaram altas concentrações de ozônio com circulações locais no Sul da França (BASTIN; DROBINSKI, 2006), em Taiwan (CHENG, 2002), na Cidade do México (TIE et al., 2007), dentre outros.

2.1 Circulações de brisa

A circulação de ar que surge com a finalidade de restabelecer o equilíbrio numa atmosfera baroclínica é denominada brisa. As circulações convencionais termicamente induzidas tais como a brisa marítima-terrestre, os ventos anabáticos e catabáticos e a brisa de vale-montanha são classificadas na escala meso- β de acordo com Orlanski (1975). Estas circulações de mesoescala podem assumir escalas espaciais que variam entre 20 a 200 km e temporais de algumas horas.

2.1.1 Brisa marítima-terrestre

A princípio, assume-se que a atmosfera está em equilíbrio hidrostático e as isóbaras estão na horizontal antes de amanhecer. Em um dia calmo e ensolarado, a porção de terra se aquece pela absorção da radiação solar mais rapidamente do que o corpo de água adjacente e se forma um gradiente horizontal de temperatura. O aquecimento diferenciado entre a terra e a água se deve ao fato de que suas capacidades térmicas são distintas. Existem três descrições qualitativas sobre o mecanismo de formação da brisa marítima (TIJM; DELDEN, 1999).



Fonte: Tijn e Delden (1999).

Figura 1: Processo de formação da brisa marítima pelas teorias (a) *upward*, (b) *sideways* e (c) *mixed*.

Atkinson (1989) e Pielke (1984) descrevem o processo inicial da brisa marítima baseado na teoria *upward* (Figura 1.a). O ar sobre a porção de terra se aquece e se mistura na camada limite turbulenta. Em decorrência da expansão do ar, o gradiente de pressão produz um fluxo de ar em direção ao corpo de água numa altitude mais elevada, conhecida como corrente de retorno ou ainda como anti-brisa marítima. A divergência de ar sobre a porção de terra leva a uma diminuição da pressão naquele local, provocando a ascensão do ar em resposta ao desvio do equilíbrio hidrostático. E, próximo à superfície, surge um fluxo de ar em direção à porção de terra, denominada brisa marítima, causado pelo gradiente de pressão hidrostático. De acordo

com Atkinson (1989), a subsidência do ar sobre o corpo de água é simultânea à ascensão de ar sobre a porção de terra, porém Pielke (1984) sugere que a subsidência sobre o corpo de água ocorre cerca de três horas depois de se formar a brisa marítima.

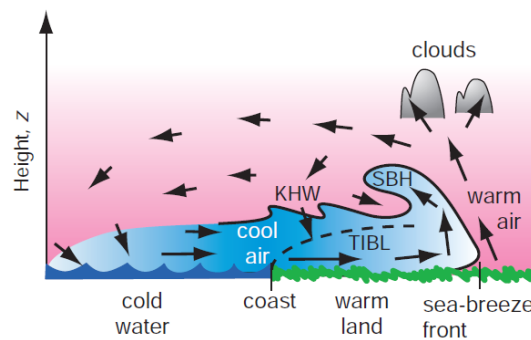
Simpson (1994) descreve o processo inicial da brisa marítima baseado na teoria *sideways* (Figura 1.b). O ar sobre a porção de terra se torna mais quente e as correntes de ar distribuem calor por convecção algumas centenas de metros acima da superfície. A partir de uma determinada altitude, a pressão não se altera e ocorre a expansão lateral das colunas de ar sobre a porção de terra transmitindo lateralmente as mudanças na pressão. O gradiente de pressão em baixos níveis é responsável pela entrada da brisa marítima e a corrente de retorno é necessária para balancear o sistema.

A teoria *mixed* é uma combinação de ambas as teorias citadas anteriormente e a expansão do ar ocorre na vertical e na horizontal causando o desenvolvimento simultâneo da brisa marítima em superfície e a corrente de retorno, segundo Tijm e Delden (1999) (Figura 1.c).

À noite, a porção de terra se resfria por perda radiativa mais rapidamente do que o corpo de água adjacente, revertendo o gradiente de temperatura horizontal existente durante o dia e, de forma similar ao mecanismo de formação da brisa marítima, se forma a brisa terrestre, um fluxo de ar da terra para a água próximo à superfície (STULL, 2003).

A brisa marítima é mais intensa do que a brisa terrestre por causa da radiação solar disponível durante o dia, a intensidade máxima atingida pela brisa marítima é geralmente no final da tarde e a entrada da brisa marítima se caracteriza pela intensificação do vento, pelo aumento da umidade relativa e pela queda da temperatura sobre a porção de terra (ATKINSON, 1989).

A frente de brisa marítima pode ser definida como a região limítrofe entre duas massas de ar de diferentes densidades (SIMPSON, 1994). No decorrer do dia, esta frente é sustentada parcialmente pela conversão ativa de energia potencial disponível em energia cinética e, ao anoitecer, a frente pode continuar avançando na forma de corrente de gravidade (STULL, 2003). Algumas condições meteorológicas típicas podem auxiliar na identificação da passagem da frente de brisa marítima, tais como a mudança rápida na direção do vento e a intensificação da sua velocidade, o gradiente horizontal de temperatura do ar entre a porção de terra e o corpo de água, o aumento do vapor de água após a passagem da frente de brisa, um gradiente de pressão fraco em superfície, pouca nebulosidade, duração considerável do brilho solar e, adicionalmente, precipitação leve (AZORIN-MOLINA; TIJM; CHEN, 2011).



Fonte: Wallace e Hobbs (2006).

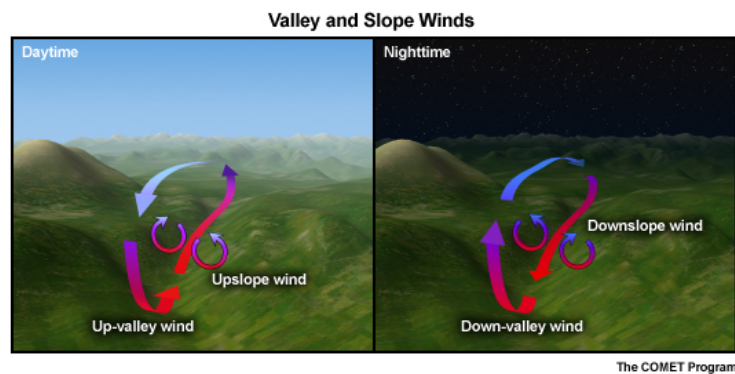
Figura 2: Componentes do sistema idealizado de brisa marítima. A cabeça da brisa marítima (SBH), as ondas de Kelvin-Helmholtz (KHW) e a Camada Limite Interna Térmica (TIBL).

A Figura 2 mostra as componentes da brisa marítima para um sistema idealizado. Na frente da brisa marítima, uma porção de ar fresco se levanta formando a cabeça da brisa marítima (SBH) atingindo cerca de duas vezes a espessura da porção do escoamento alimentado com ar frio (corrente de gravidade), cujos valores típicos variam entre 0,5 a 1,5 km. O topo da SBH geralmente se curva para trás sobre o ar mais quente em formato de rolo horizontal. O cisalhamento vertical do vento entre a corrente de retorno e a corrente de gravidade da brisa marítima pode gerar as ondas de Kelvin-Helmholtz com um comprimento de onda variando entre 0,5 e 1 km durante períodos de baixa estabilidade estática (WALLACE; HOBBS, 2006). Conforme Stull (2003), o ar que é modificado pelo escoamento sobre diferentes superfícies dentro de uma camada limite já existente é chamado de Camada Limite Interna (IBL) e quando há mudanças no fluxo de calor em superfície ou na estabilidade denomina-se Camada Limite Interna Térmica (TIBL).

2.1.2 Brisa vale-montanha

Segundo Stull (2003), a circulação de brisa vale-montanha pode ser descrita como cruzando o eixo do vale (ventos anabáticos e catabáticos) e ao longo do eixo do vale (brisa de vale e montanha) como mostrado na Figura 3. No final da tarde, a camada de mistura formada durante o dia se estende do vale até acima do topo da montanha. Ao anoitecer, o resfriamento radiativo da superfície da montanha resfria o ar adjacente, resultando no escoamento do ar frio em direção ao vale conhecido como vento catabático (*downslope wind*). O ar converge no vale, gera um movimento ascendente e acima do vale se forma uma corrente de retorno. Os ventos catabáticos continuam enchendo a piscina fria e o ar mais frio vai se acumulando próximo ao solo a medida que a parcela de ar encontra a mesma temperatura no ar ambiente. A camada de mistura residual acima da piscina fria forma uma camada de inversão térmica. Após o nascer do sol, o ar próximo a superfície do vale se aquece causando os ventos anabáticos (*upslope*

wind), estes ventos tendem a envolver os declives do vale a medida que sobem, rompendo o seu nível de equilíbrio neutro ou atingindo o topo da montanha. Acima da inversão de vale ocorre convergência e subsidência. O ar aquecido deixa a superfície do vale e a piscina fria afunda tomando o lugar. A superfície do vale se aquece causando a formação de uma camada de mistura rasa e esta camada tende a crescer por processos de entranhamento. Os ventos anabáticos dificultam o desenvolvimento da camada de mistura por escoar o ar para fora do vale. A circulação de ar no vale elimina a piscina fria permitindo que se forme a camada limite convectiva. Este é o escoamento que cruza o eixo do vale. Ao longo do eixo do vale, o vento frio que escoo da montanha para o vale durante a noite é chamado de brisa de montanha (*down-valley wind*) e o vento que sopra do vale para montanha durante o dia é a brisa de vale (*up-valley wind*).

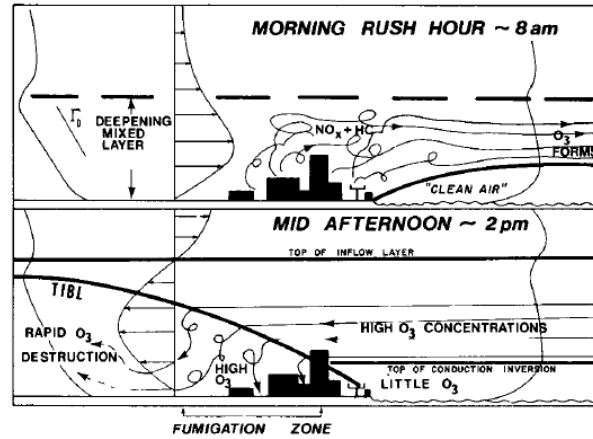


Fonte: The COMET Program (2017).

Figura 3: Características gerais da brisa em regiões montanhosas com ventos anabáticos associados a brisa de vale na circulação diurna e ventos catabáticos associados a brisa de vale na circulação noturna.

2.1.3 Efeito da circulação de brisa nas concentrações de poluentes

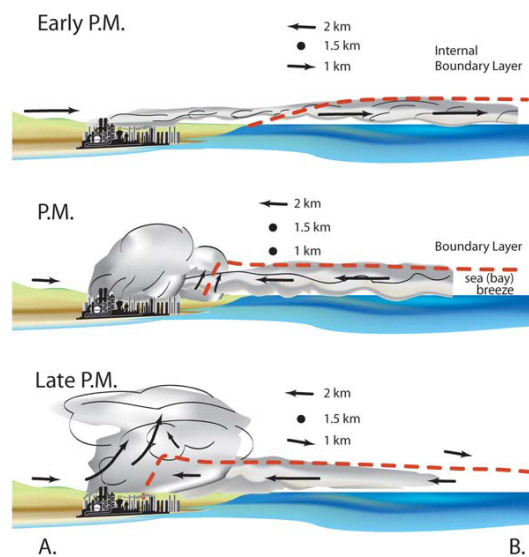
Lyons e Cole (1976) descrevem os mecanismos de impacto na qualidade do ar em zonas costeiras associado à brisa marítima em Michigan. Os poluentes primários emitidos se misturam na camada residual e o ar poluído escoo para o lago por cima da inversão de superfície, possibilitando que o ar dentro da inversão permaneça mais limpo. Os poluentes primários reagem com a radiação solar enquanto escoam para o lago e formam o ozônio. Como o ozônio produzido encontra dificuldade para penetrar na inversão de superfície, ele vai se acumulando por cima desta. A brisa lacustre sopra e leva as altas concentrações de ozônio para a costa e o ozônio intercepta a Camada Limite Interna Térmica à medida que a corrente de ar avança em direção à cidade. O processo de dispersão do ozônio na TIBL, conhecido como fumigação (*fumigation*), resulta em elevadas concentrações na superfície, pois a pluma se mistura por turbulência convectiva e vai em direção ao solo.



Fonte: Lyons e Cole (1976).

Figura 4: Esquema do efeito da brisa lacustre na concentração de ozônio em Michigan às 8 AM e 2 PM.

Banta et al. (2005) sugerem uma teoria alternativa sobre a recirculação de ozônio na baía de Galveston. Conforme a brisa marítima penetra, os poluentes envelhecidos com elevado nível de ozônio recebem uma nova remessa de precursores que estavam aprisionados na camada estável rasa formando mais ozônio sobre a cidade e a convergência de ar no local propulsiona a formação de uma parede de poluentes.



Fonte: Adaptado de Banta et al. (2005).

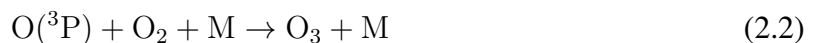
Figura 5: Esquema do efeito da brisa de baía nas concentrações de ozônio em Galveston no início da tarde, à tarde e no final da tarde.

2.2 Ozônio na troposfera

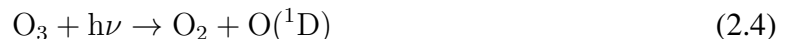
Ozônio troposférico é basicamente formado a partir de reações fotoquímicas em uma atmosfera contendo NO_x e Compostos Orgânicos Voláteis COV. Emissões de solo por processos de nitrificação e de desnitrificação, emissões de solo com fertilizantes, queima de biomassa e de combustíveis fósseis, relâmpagos e amônia (NH_3 e NH_4^+) são as principais fontes de NO_x na troposfera (WALLACE; HOBBS, 2006). Compostos orgânicos voláteis também são emitidos por fontes naturais (plantas) e antropogênicas (emissões devido ao uso de combustíveis, pinturas e solventes).

2.2.1 Formação de ozônio

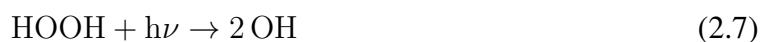
O ozônio é um poluente secundário formado majoritariamente pela fotodissociação do dióxido de nitrogênio no comprimento de onda inferior a 424 nm (Reação 2.1), poluente emitido por fontes naturais e, principalmente, antropogênicas. Um dos produtos dessa reação, o átomo de oxigênio no seu estado fundamental, reage com o oxigênio molecular produzindo o ozônio na presença de um corpo inerte M (Reação 2.2). O outro, o óxido nítrico, reage com o ozônio regenerando NO_2 (Reação 2.3). Estas três reações abaixo originam o ciclo básico de formação e remoção de ozônio (SEINFELD; PANDIS, 2006).



A fotólise do ozônio ($\lambda < 319\text{nm}$) pode produzir tanto o átomo de oxigênio no seu estado fundamental, quanto o oxigênio singlete (Reação 2.4) (SEINFELD; PANDIS, 2006).



O último, caso se mantiver eletronicamente excitado, ao colidir com o vapor d'água reage rapidamente produzindo o radical hidroxila (Reação 2.5). Embora seja uma quantidade pequena de oxigênio singlete que reaja com o vapor d'água, esta é suficiente para garantir a maior fonte de agente oxidante em regiões remotas (SEINFELD; PANDIS, 2006). A fotodissociação do ácido nitroso (Reação 2.6) e do peróxido de hidrogênio (Reação 2.7) são outras reações químicas que adicionam radical hidroxila ao sistema em regiões urbanas poluídas (FINLAYSON-PITTS; JR, 1999).



O monóxido de carbono e o metano, gases com grandes concentrações em regiões remotas, têm um tempo de residência na troposfera extenso, todavia, quanto maior a concentração de ozônio e,

consequentemente, do radical hidroxila, maior a ocorrência de oxidação do CO (Reação 2.8) e do CH₄ (Reação 2.9), encurtando o tempo de residência dessas espécies traço (SEINFELD; PANDIS, 2006).



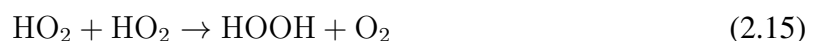
Os compostos orgânicos voláteis, por outro lado, têm um curto tempo de residência na troposfera. A oxidação do COV não-metano é simplificada apresentada na Reação 2.10 e o RH representa um hidrocarboneto, também conhecido pela sigla HC. Os compostos orgânicos voláteis são de origem biogênica e antropogênica, neste caso tendo os grandes centros urbanos como a sua maior fonte (SEINFELD; PANDIS, 2006). Dentre outros, destaca-se o formaldeído, um dos principais precursores de ozônio na RMSP (ORLANDO et al., 2010).



Além do átomo de hidrogênio, a fotodissociação do formaldeído produz a formila (Reação 2.11). Como produto das Reações 2.12, 2.13 e 2.14, têm-se outros agentes oxidantes da família HO_x, o radical hidroperoxila, HO₂, e o radical aquil peroxi, RO₂ (SEINFELD; PANDIS, 2006).



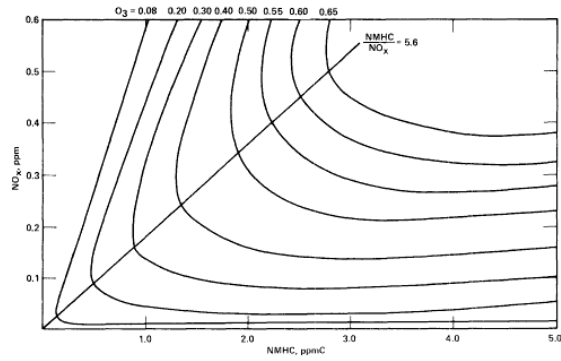
Quando a concentração de COV supera a concentração de NO_x, o regime é denominado como NO_x-limitante e a formação de ozônio é sensível ao NO_x. O radical hidroperoxila reage consigo ou com o radical aquil peroxi se sobrepondo as reações 2.15 e 2.16 (SEINFELD; PANDIS, 2006).



E quando ocorre a saturação de NO_x no sistema, o regime é denominado como COV-limitante, predominando as reações dos radicais hidroperoxila (Reação 2.17) e aquil peroxi (Reação 2.18) com o óxido nítrico. Tratando-se da formação de ozônio, estas reações são decisivas. A cadeia de oxidação de NO₂ se encerra formando ácido nítrico (Reação 2.19), outro sumidouro de radicais (SEINFELD; PANDIS, 2006).



O comportamento relativo de COVs e NO_x na formação de ozônio pode ser entendida como uma competição pelo radical hidroxila (SEINFELD; PANDIS, 2006). E a Figura 6 mostra as condições COV e NO_x limitantes.



Fonte: Dodge (1977).

Figura 6: Isopletas de ozônio correspondentes a concentração máxima diária de ozônio.

3 Dados e métodos

3.1 Área de estudo

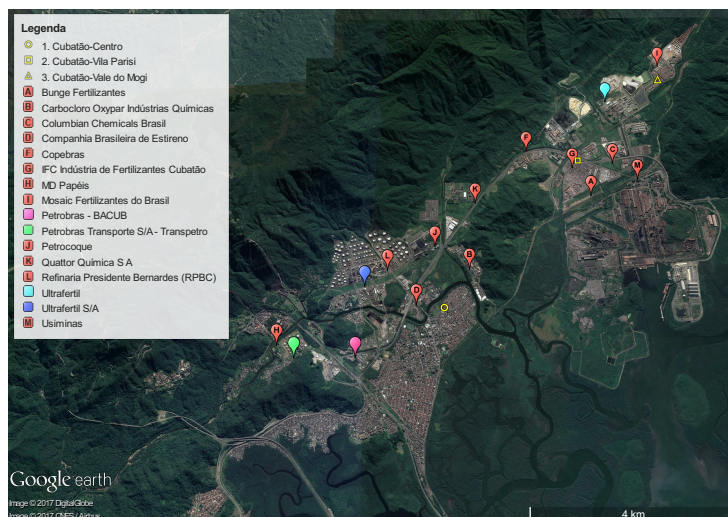
Cubatão ($23^{\circ}53'42''S$, $46^{\circ}25'30''W$) é um município de São Paulo cercado pela cadeia montanhosa da Serra do Mar, que se estende paralela à costa, na porção noroeste, e pelo manguezal, onde corre o rio Cubatão, na porção sudeste. Situado a 8,3 km de São Vicente e 12 km de Santos, ocupa uma área de $142,3 \text{ km}^2$ e abriga 118.720 habitantes, segundo o IBGE (2015).



Fonte: Google Earth (2017).

Figura 7: Localização das estações de monitoramento da CETESB em Cubatão e a Base aérea de Santos (BAST).

A qualidade do ar em Cubatão está condicionada às emissões do complexo industrial, principalmente na Vila Parisi, que se encontra próxima a empresas do setor siderúrgico e de fertilizantes. Apesar da estação Centro estar em uma região mais urbana (residencial), está próxima às refinarias e petroquímicas. A estação do Vale do Mogi também está próxima ao complexo industrial e se encontra numa região de ventos canalizados.



Fonte: Google Earth (2017).

Figura 8: Localização das estações de monitoramento da CETESB e das principais indústrias em Cubatão.

3.2 Dados

Os dados utilizados neste trabalho vieram das seguintes fontes: CETESB (qualidade do ar e meteorologia), REDEMET e IAG (meteorologia) e DAEE (precipitação). Para o estudo do impacto das circulações locais na dispersão e formação dos poluentes foram utilizadas as saídas das simulações do modelo numérico WRF-Chem. As estações próximas à Cubatão são mostradas na Figura 9.

3.2.1 CETESB

A CETESB possui três estações fixas para monitoramento da qualidade do ar em Cubatão. A estação Cubatão-Centro se localiza na Rua Salgado Filho, 121 - Parque Fernando Jorge; a estação de Vila Parisi, na Rua Prefeito Armando Cunha, 70 e a do Vale do Mogi, na Avenida Engenheiro Plínio de Queiróz, s/n°. Os poluentes atmosféricos utilizados para a elaboração deste trabalho são: monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e ozônio (O₃), nenhuma das estações citadas anteriormente monitora o monóxido de carbono (CO). A disponibilidade de dados para cada estação e parâmetro no período de 2003 a 2012 é mostrada na Figura 11 e os métodos de medição, na Tabela 1. Para a validação das simulações com o WRF-Chem, além das estações de Cubatão foram utilizadas também as estações na RMSP, mostradas na Figura 9. Os dados estão disponíveis no endereço eletrônico do QUALAR ¹.

¹ <<http://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/home.do>>

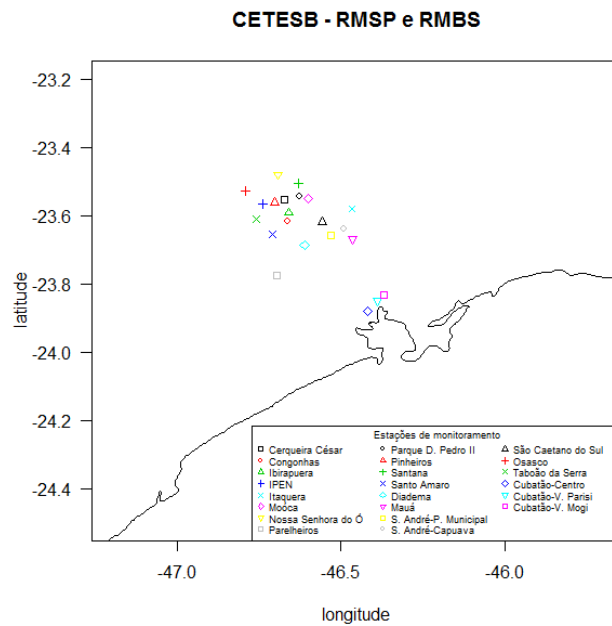


Figura 9: Estações de qualidade do ar da CETESB na RMSP e RMBS.

A escala de cores representa o índice de qualidade do ar obtido pela CETESB. A CETESB divulga o índice mais elevado do poluente medido na estação, contudo, neste trabalho, será considerado apenas a concentração de ozônio pelo Padrão Nacional de Qualidade do Ar legislados na Resolução CONAMA N° 03 de 28/06/90.

Qualidade	Boa	Regular	Inadequada	Má	Péssima
O ₃ (µg/m ³)	0 - 80	> 80 - 160	> 160 e < 200	≥ 200 e < 800	≥ 800

Fonte: Adaptado de CETESB (2011).

Figura 10: Classificação da CETESB em escala de cores por concentração de O₃ de acordo com o PNQA.

Tabela 1: Método de medição das variáveis meteorológicas e de poluentes feita pela CETESB.

Parâmetro	Método
óxidos de nitrogênio	quimioluminescência
monóxido de carbono	infravermelho não dispersivo (GFC)
ozônio	ultravioleta
direção do vento	óptico mecânico
velocidade do vento	ultrassônico
temperatura	termistor resistivo de platina (PT100)
umidade	elemento capacitivo
pressão	transdutor de pressão

Fonte: CETESB (2011).

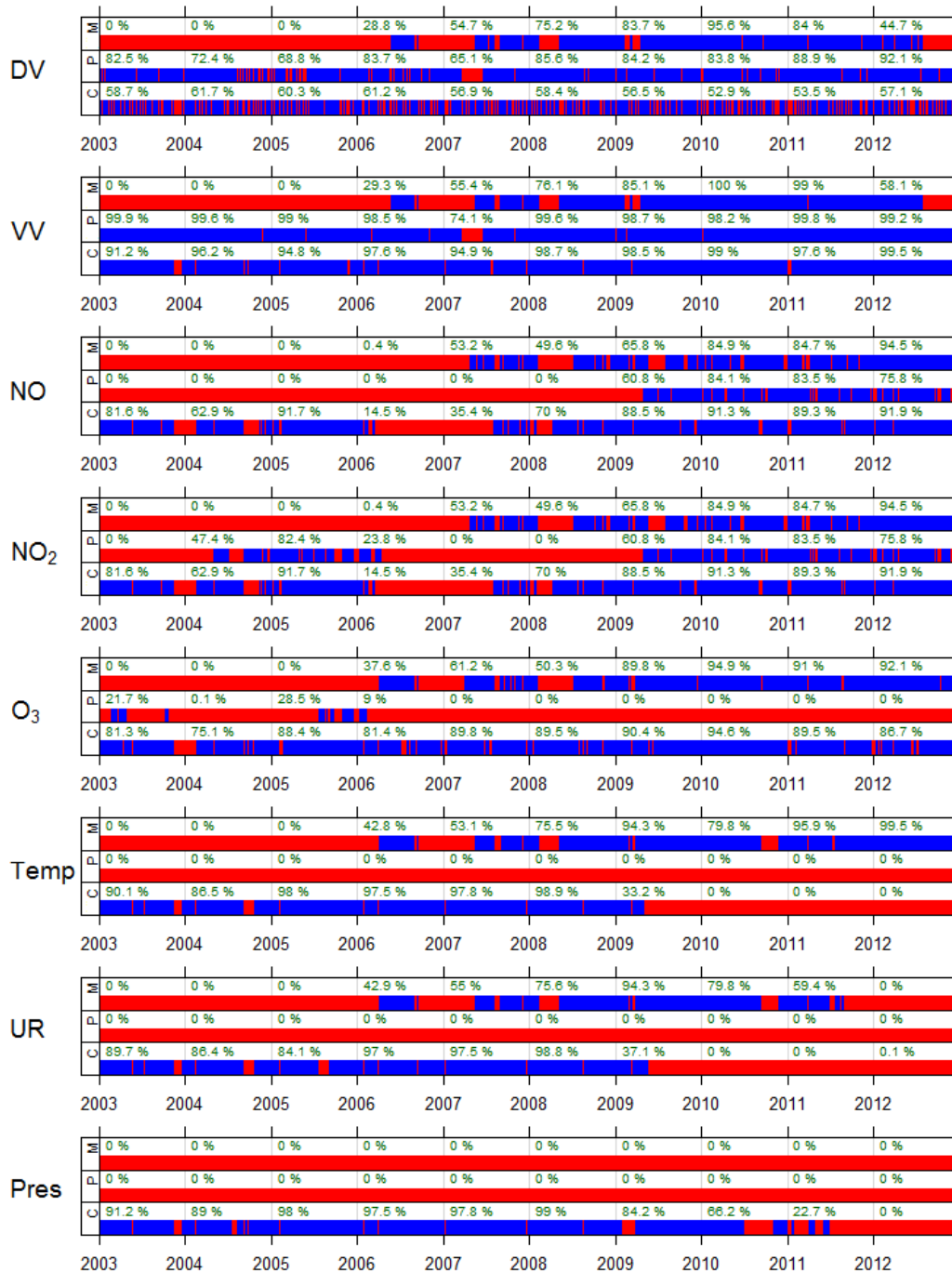


Figura 11: Disponibilidade dos dados de direção do vento (DV), velocidade do vento (VV), NO, NO₂, O₃, temperatura (Temp), umidade relativa (UR) e pressão (Pres) no período entre 2003 e 2012 para as estações de monitoramento da CETESB em Cubatão no Centro (C), na Vila Parisi (P) e no Vale do Mogi (M). Dados disponíveis em azul (porcentagem em verde) e indisponíveis em vermelho.

3.2.2 METAR

Dados horários observados nos Aeroportos de Congonhas (SBSP), Campo de Marte (SBMT), Guarulhos (SBGR) e Base Aérea de Santos (SBST) são disponibilizados pela Rede

de Meteorologia do Comando da Aeronáutica ² (REDEMET). Em Congonhas e Guarulhos, as observações são feitas nas 24 horas do dia. Entretanto, em Campo de Marte e Santos, as observações só estão disponíveis das 05 às 19 e 22 (UTC-3) em SBST e SBMT, respectivamente.

3.2.3 DAEE

Dados de precipitação acumulada diária foram obtidos das estações do DAEE, mostradas na Figura 12 para o período de janeiro de 2008 a dezembro de 2010.

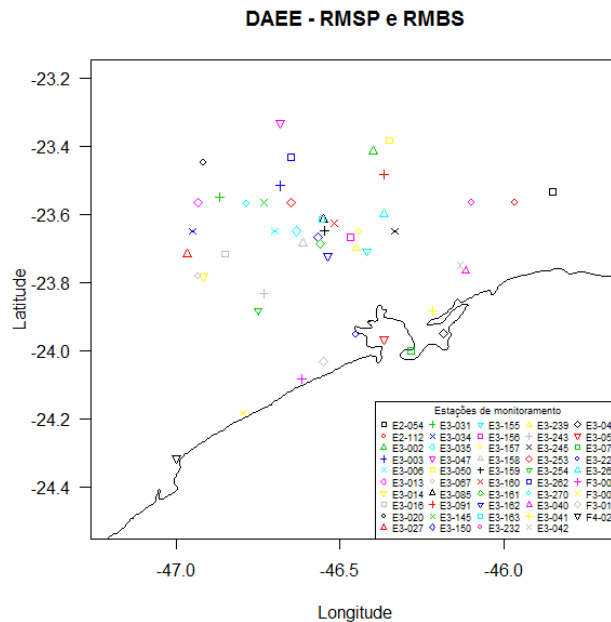


Figura 12: Estações pluviométricas do DAEE na RMSP e RMBS.

3.2.4 IAG

A estação meteorológica do IAG situa-se na zona sul da Cidade de São Paulo, no Parque do Estado. Foram utilizados os dados meteorológicos observados durante as 24 horas do dia para comparação com as simulações do WRF-Chem.

3.3 Métodos

Os registros da CETESB são feitos segundo o horário oficial de Brasília, assim, seguem o horário de verão entre outubro e fevereiro. Entretanto, os fenômenos naturais estão relacionados ao "horário do sol", ou seja, UTC-3 em São Paulo. Desta forma, todos os horários deste trabalho foram transformados em UTC-3 e, por conveniência, a sigla de tempo UTC-3, será substituída por hs.

² <<https://www.redemet.aer.mil.br/?i=produtos&p=consulta-de-mensagens-opmet>>

3.3.1 Decomposição da série temporal de ozônio pelo filtro KZ

Neste trabalho, será utilizada a decomposição de uma série temporal desenvolvida por (RAO; ZURBENKO, 1994):

$$X(t) = e(t) + S(t) + W(t) \quad (3.1)$$

, onde $X(t)$ é a série temporal original que, neste estudo, será a concentração máxima diária de ozônio e de óxidos de nitrogênio, $e(t)$ é a componente de longo prazo - atribuída à emissão de poluentes, às mudanças no clima, transporte, política e economia -, $S(t)$ é a componente sazonal - devido à variação do ângulo solar - e $W(t)$ é a componente de curto prazo - relacionada às flutuações de emissão dos precursores e às condições meteorológicas do tempo em escala sinótica (RAO; ZURBENKO, 1994; RAO et al., 1997; SEO et al., 2014).

O filtro Kolmogorov-Zurbenko (KZ) é um filtro passa-baixa produzido por repetidas iterações da média móvel simples. Para apenas uma iteração ($p = 1$), pode-se representar o filtro KZ ($KZ_{m,p}$) como

$$KZ_{m,1} = \frac{1}{m} \sum_{i=-k}^k X(t+i) \quad (3.2)$$

, onde $m = 2k + 1$. Para a segunda iteração ($KZ_{m,2}$), aplica-se a média móvel simples em $KZ_{m,1}$ e, assim, sucessivamente de acordo com o número de passos p especificado. De acordo com Eskridge et al. (1997), o filtro KZ remove sinais inferiores ao período N denominado a largura efetiva do filtro. N pode ser determinado a partir do seguinte critério:

$$m \times \sqrt{p} \leq N \quad (3.3)$$

O filtro KZ suporta dados faltantes, porém a análise da tendência de qualidade do ar pode ser prejudicada se a base de dados a longo prazo estiver com pouca qualidade (RAO; ZURBENKO, 1994). De acordo com Rao et al. (1997), a variância total de $X(t)$ pode ser escrita como a soma das variâncias e covariâncias das componentes separadas pelo filtro KZ

$$\begin{aligned} \sigma^2 [X(t)] = & \sigma^2 [e(t)] + \sigma^2 [S(t)] + \sigma^2 [W(t)] + 2cov [e(t), S(t)] + \\ & 2cov [e(t), W(t)] + 2cov [S(t), W(t)] \end{aligned} \quad (3.4)$$

As componentes da série temporal podem ser escritas como em Wise e Comrie (2005), com exceção da componente *baseline* que segue Rao e Zurbenko (1994)

$$W(t) = X(t) - KZ_{29,3} [X(t)] \quad (3.5)$$

$$e(t) = KZ_{365,3} [X(t)] \quad (3.6)$$

$$S(t) = KZ_{29,3} [X(t)] - KZ_{365,3} [X(t)] \quad (3.7)$$

, onde $X(t)$ representa as concentrações máximas diárias de ozônio e de óxidos de nitrogênio apresentadas na secção 4.2. É difícil detectar as mudanças na qualidade do ar causadas pelas mudanças nas emissões devido a presença de flutuações meteorológicas, pois estas influenciam fortemente as concentrações de ozônio (RAO; ZURBENKO, 1994).

Rao e Zurbenko (1994), Wise e Comrie (2005) e Seo et al. (2014) testaram a remoção da influência das condições meteorológicas nas concentrações de ozônio utilizando o modelo de regressão linear. A partir das variáveis meteorológicas disponíveis para as estações de monitoramento em Cubatão, listou-se as variáveis pertinentes para a análise: a temperatura máxima diária (T_{max}), a velocidade do vento média diária (V_{med}), a pressão média diária (P_{med}) e a umidade relativa média diária (U_{med}). A equação a seguir representa a regressão linear múltipla e, assim, é possível representar o filtro $KZ_{29,3}$ de $X(t)$ em função do filtro $KZ_{29,3}$ das variáveis meteorológicas

$$KZ_{29,3}[X(t)] = a + \sum_{i=1}^n b_i KZ_{29,3}[Y_i(t)] + \varepsilon(t) \quad (3.8)$$

$$Y_i = T_{max}, V_{med}, P_{med}, U_{med} \quad (3.9)$$

, onde $\varepsilon(t)$ são os resíduos, a e b são os coeficientes linear e angular, respectivamente, da regressão linear múltipla.

A Equação 3.1 pode ser reescrita na forma da Equação 3.10

$$X(t) = a + \sum_{i=1}^n b_i KZ_{29,3}[Y_i(t)] + \varepsilon(t) + W(t) \quad (3.10)$$

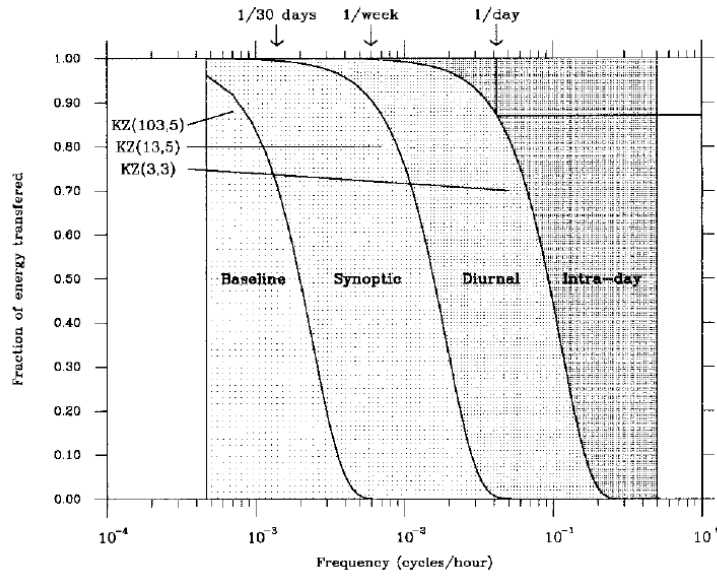
Os resíduos revelam as mudanças nas concentrações de ozônio que não foram explicadas pelas variáveis meteorológicas listadas anteriormente (RAO; ZURBENKO, 1994). As componentes sazonal e de longo prazo ajustadas são

$$S(t)_{aj} = a + \sum_{i=1}^n b_i KZ_{29,3}[Y_i(t)] + \delta(t) \quad (3.11)$$

$$e(t)_{aj} = KZ_{365,3}[\varepsilon(t)] \quad (3.12)$$

, sabendo-se que

$$\varepsilon(t) = KZ_{365,3}[\varepsilon(t)] + \delta(t) \quad (3.13)$$



Fonte: Hogrefe et al. (2000).

Figura 13: Funções de transferência para filtros $KZ_{3,3}$, $KZ_{13,5}$ e $KZ_{103,5}$.

Para o estudo de caso, as componentes nomeadas como intradiurno (ID), diurno (DU), sinótica (SY) e *baseline* (BL) serão obtidas a partir de dados horários da concentração de ozônio (HOGREFE et al., 2000), mostrados na Figura 13:

$$ID(t) = \ln [O_3(t)] - KZ_{3,3} \{ \ln [O_3(t)] \} \quad (3.14)$$

$$DU(t) = KZ_{3,3} \{ \ln [O_3(t)] \} - KZ_{13,5} \{ \ln [O_3(t)] \} \quad (3.15)$$

$$SY(t) = KZ_{13,5} \{ \ln [O_3(t)] \} - KZ_{103,5} \{ \ln [O_3(t)] \} \quad (3.16)$$

$$BL(t) = KZ_{103,5} \{ \ln [O_3(t)] \} \quad (3.17)$$

A transformação logarítmica estabiliza a variância de cada componente, além de ser uma escala proporcional (HOGREFE et al., 2000). Para obter a concentração real de ozônio em unidades de micrograma por metro cúbico ($\mu g \cdot m^{-3}$) em qualquer instante de tempo (t), utiliza-se:

$$O_3(t) = e^{ID(t)} e^{DU(t)} e^{SY(t)} e^{BL(t)} \quad (3.18)$$

3.3.2 A estagnação, a recirculação e a ventilação

As condições da atmosfera favoráveis ou não à dispersão de poluentes podem ser indicadas por estas três estimativas: estagnação, recirculação e ventilação. A estagnação favorece o acúmulo de ozônio nas proximidades das fontes poluidoras em consequência da diminuição da intensidade do vento ou devido às condições de calmaria. A recirculação ocorre quando o vento advecta o ar poluído para outras localidades e, posteriormente, o mesmo ar poluído retorna

causando episódios críticos de qualidade do ar. Por ventilação, entende-se que o ar poluído foi diluído em ar mais limpo que penetrou no local ou quando o ar poluído foi advectado dando lugar ao ar mais limpo (ALLWINE; WHITEMAN, 1994).

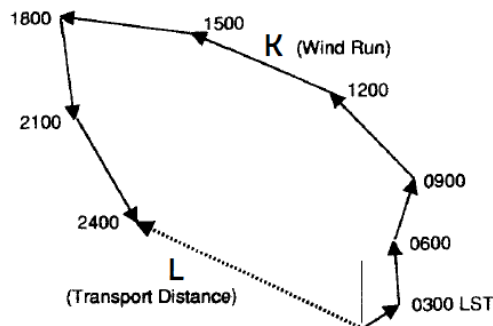
A estagnação, a recirculação e a ventilação são termos empregados em trabalhos sobre a poluição do ar, contudo são raramente quantificadas matematicamente. Allwine e Whiteman (1994) desenvolveram as definições matemáticas desses termos assumindo condições idealizadas de vento homogêneo e desconsiderando os níveis de poluição do ar para caracterizar o fluxo de ar a partir de dados de velocidade e direção do vento medidos num ponto fixo. O vetor vento horizontal (\vec{V}) é descrito como a soma vetorial das suas componentes zonal (u) e meridional (v) e as definições de *Distância Percorrida* (K), *Distância de Transporte Resultante* (L), mostradas na Figura 14, e *Fator de Recirculação* (R) são dadas por:

$$L_i = \sqrt{\left(t_T \sum_{j=i}^{i+p} u_j\right)^2 + \left(t_T \sum_{j=i}^{i+p} v_j\right)^2} \quad (3.19)$$

$$K_i = t_T \sum_{j=i}^{i+p} |\vec{V}_j| \quad (3.20)$$

$$R_i = 1 - \frac{L_i}{S_i} \quad (3.21)$$

, onde $i = 0, \dots, N - p$ e $p = \frac{\tau}{t_T} - 1$. N é o número de dados, τ é o período de transporte desejado ($\tau = 24h$) e t_T é o intervalo de tempo ($t_T = 1h = 3600s$).



Fonte: Adaptado de Allwine e Whiteman (1994).

Figura 14: Ilustração das definições de *Distância Percorrida* (K) e a *Distância de Transporte Resultante* (L) assumindo um tempo de transporte de 24 h e observações médias de 3 horas.

Os *Índices de Transporte Crítico* (CTIs) predeterminados por Allwine e Whiteman (1994) para classificar as localizações de acordo com o potencial de estagnação, recirculação e ventilação

$K \leq K_c \Rightarrow$ região propensa a estagnação

$R \geq R_c \Rightarrow$ região propensa a recirculação

$R \geq R_{cv}$ e $K \geq K_{cv} \Rightarrow$ região propensa a ventilação

, onde os valores horários são: $S_c = 130km$ e $R_c = 0,6$ para determinar se a região está propensa a estagnação e a recirculação, respectivamente, e $S_{cv} = 250km$ e $R_{cv} = 0,2$, a ventilação. Os critérios de Allwine e Whiteman (1994) serão utilizados no presente trabalho.

3.3.3 Climatologia de brisa marítima

A entrada de brisa marítima na cidade de São Paulo, de acordo com Oliveira e Dias (1982), pode assumir três típicos comportamentos do vento: giro do vento de nordeste para sudeste no início da tarde, vento de noroeste pela manhã e de sudeste à tarde e intensificação do vento de sudeste.

Papanastasiou e Melas (2009) utilizaram o seguinte conjunto de critérios para identificação de um evento de brisa marítima: vento em superfície persistindo por 2 horas consecutivas em direção ao continente durante o dia (entre o nascer e pôr do sol), vento em superfície soprando predominantemente em direção ao mar no período noturno, ventos soprando em direção ao mar em 850hPa durante o dia e temperatura máxima diária sobre o continente maior que a temperatura da superfície do mar. Papanastasiou e Melas (2009) aplicaram estes filtros para dados de qualidade do ar e meteorológicos de uma estação automática próxima do centro de Volos, Grécia entre 2006 e 2009.

O estudo de caso feito por Stauffer et al. (2015) em Edgewood, EUA se baseou nos seguintes critérios para a identificação da brisa de baía: a mudança diurna de direção do vento (de 230° a 90° para 100° a 220°, aproximadamente), a elevação da temperatura do ponto de orvalho em, pelo menos, 1 °C no intervalo de 1h após a mudança de direção do vento, e a ausência de frentes sinóticas ou de mesoescala. Nos dias de brisa de baía, as máximas concentrações de ozônio ocorreram cerca de 3h mais tarde em relação aos dias sem brisa.

A escolha dos períodos foi realizada tendo em vista a disponibilidade dos dados de vento nas estações e o período do estudo de caso (Figura 11).

Para este presente trabalho, os critérios acima foram ajustados da seguinte forma:

1. A remoção dos dias com, pelo menos, um horário contendo dados indisponíveis (NA) para direção (wd) e velocidade (ws) do vento;
2. A exclusão dos dias com fenômenos sinóticos relevantes selecionadas de acordo com análises de cartas sinóticas de superfície das 00 UTC disponibilizadas no site da Marinha do Brasil (passagens de sistemas frontais e zonas de convergência);

3. A exclusão dos dias em que o vento sopra majoritariamente entre 110 e 260° das 00 as 06 hs;
4. A inclusão dos dias em que o giro do vento vai de calmo (777) ou variável (888) ou de 1 a 80° ou de 230 a 360° para 80 a 230° entre 07 e 17 hs com permanência mínima de três horas consecutivas soprando nesta direção, desde que o vento cesse de soprar entre 110 e 260° até 00 hs do dia seguinte.

A metodologia para a caracterização da brisa marítima nas três estações de monitoramento da CETESB em Cubatão foram baseados no trabalho de Papanastasiou e Melas (2009).

3.3.4 Modelo WRF-Chem

O modelo de mesoescala *Weather Research and Forecasting* (WRF) é um sistema de previsão numérica do tempo e de simulação da atmosfera flexível para o proveito da pesquisa e do setor operacional. O WRF possui um código portátil que é eficiente em ambientes computacionais de processamento paralelo. Similar ao *Fifth Generation Mesoscale Model* (MM5), o sistema estado da arte é desenvolvido por uma ampla comunidade científica formada por contribuintes do *National Center for Atmospheric Research* (NCAR), do *National Centers for Environmental Prediction* (NCEP), dentre outros centros de pesquisa (SKAMAROCK et al., 2008).

O modelo WRF com a química completamente acoplada (WRF-Chem) é um modelo de transporte químico euleriano. Neste trabalho foi usada a versão 3.3 do modelo WRF-Chem. Este modelo se encontra disponível na internet para baixar gratuitamente ³.

Para as condições iniciais e de fronteira meteorológicas, foram utilizadas as análises *Final* (FNL) do NCEP ⁴, um produto do *Global Data Assimilation System* (GDAS). O FNL é preparado posteriormente à inicialização do *Global Forecast System* (GFS) e contém muitas variáveis meteorológicas dentre outros dados, possui resolução espacial de 0,5° e dispõe de análises a cada seis horas. Os dados de entrada para simulação se iniciam no dia 01 de fevereiro de 2010 às 00 UTC e terminam no dia 28 de fevereiro de 2010 às 18 UTC.

O *WRF Preprocessing System* (WPS) é um pacote composto por três programas independentes (*geogrid*, *ungrib* e *metgrid*) que prepara os dados da análise FNL para o programa real do sistema *Advanced Research WRF* (ARW). O *geogrid* configura os três domínios de acordo com os parâmetros inseridos pelo usuário e interpola os dados geográficos fornecidos pelo *United States Geological Survey* (USGS). O *ungrib* reformata o dado GRIB2 para um formato intermediário reconhecido pelo *metgrid*. A interpolação os dados meteorológicos na grade horizontal dentro do domínio é feita pelo *metgrid* (SKAMAROCK et al., 2008). As saídas foram gravadas no formato netCDF.

³ <http://www2.mmm.ucar.edu/wrf/users/download/get_source.html>

⁴ <<https://rda.ucar.edu/datasets/ds083.2/>>

A projeção *Lambert Conformal Conic* é a mais adequada de acordo com o fator de mapa e foi utilizada em todos os domínios. Nesta versão, as categorias de cobertura vegetal e de uso do solo foram baseadas no sistema de classificação do USGS com 24 classes de ocupação. Na tabela 2 estão descritas as características dos domínios, mostrados na Figura 15.

Tabela 2: Características do domínio.

	D1	D2	D3
Dimensão horizontal (nx,ny)	(65, 54)	(91, 61)	(111, 101)
Resolução dos dados geográficos	5' (~ 9 km)	2' (~ 4 km)	30" (~ 0,9 km)
Espaçamento da grade	75 km	15 km	3 km

Existem dois núcleos dinâmicos no sistema WRF e o usuário optou pelo *Advanced Research WRF (ARW)*. O núcleo dinâmico ARW, componente fundamental do sistema de modelagem, resolve as equações de Euler não-hidrostáticas para uma atmosfera totalmente compressível. As equações governantes são formuladas usando a coordenada vertical de pressão hidrostática. Para fenômenos meteorológicos relevantes, a discretização temporal das equações diferenciais ordinárias é feita pelo esquema de integração Runge-Kutta de 3ª ordem em modos de baixa frequência. A discretização espacial é feita pela grade de Arakawa tipo C, onde as velocidades normais são deslocadas em relação às variáveis termodinâmicas a um comprimento de meia grade (SKAMAROCK et al., 2008).

A proporção de refinamento espacial e temporal entre a grade mãe e as grades aninhadas é de 1/5. É recomendável utilizar um passo de tempo na unidade de segundos equivalente a cinco ou seis vezes o espaçamento de grade na unidade de quilômetros, contanto que a rodada não seja interrompida (SKAMAROCK et al., 2008).

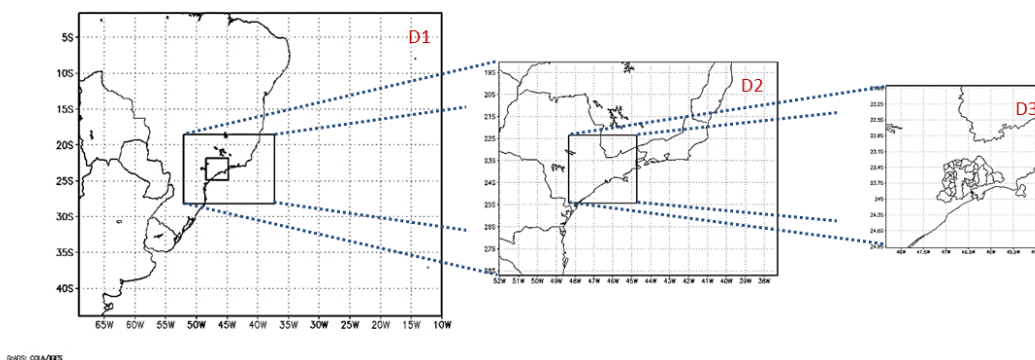


Figura 15: Domínios do modelo: Domínio 1 (D1), Domínio 2 (D2) e Domínio 3 (D3).

O aninhamento horizontal no ARW possibilita uma maior resolução na região de interesse por introduzir grades adicionais na simulação. Para a simulação de dados reais é utilizada a

condição de fronteira de relaxação, onde a zona especificada é composta pelas últimas linhas e colunas do domínio e a zona de relaxação, pelas outras quatro linhas e colunas mais próximas à fronteira. A zona especificada é determinada pela interpolação temporal da análise externa do WPS para a grade mais grosseira e pela interpolação temporal do domínio mãe para o domínio aninhado. A zona de relaxação é útil para atenuar os fortes gradientes que podem existir entre a fronteira e o interior do domínio (SKAMAROCK et al., 2008).

A primeira simulação foi feita com o aninhamento *two-way*, permitindo a transferência mútua de informação entre os domínios, possibilitando a representação de fenômenos simulados dentro do domínio de maior resolução em grades mais grosseiras e a segunda simulação foi feita com o aninhamento *one-way* e, nesta opção, somente o domínio de menor resolução pode fornecer informação ao domínio de maior resolução (SKAMAROCK et al., 2008).

A primeira simulação foi feita da grade 1 para a grade 2 somente com a componente meteorológica e a segunda simulação foi feita da grade 2 para a grade 3 com a opção química ativada. Para o pós-processamento, o usuário optou pelo pacote ARWpost para ler os dados do modelo WRF-Chem e criar saídas no formato do *Grid Analysis and Display System* (GrADS).

3.3.4.1 Configurações do *namelist*

O WRF-Chem conta com várias parametrizações para os diferentes processos meteorológicos subgrade. As opções utilizadas neste trabalho são mostradas na Tabela 3 e explicadas a seguir.

Tabela 3: Opções físicas e químicas adotadas para as simulações com o modelo WRF-Chem.

Opções	
Microfísica	Purdue Lin
Parametrização de Cumulus	Grell-3
Radiação de onda longa	RRTM
Radiação de onda curta	Goddard
Camada superficial	Teoria da similaridade (MM5)
Cobertura de solo	Noah LSM
Esquema de camada limite	Medium Range Forecast Model
Química	RADM2/MADE-SORGAM

O esquema de microfísica de nuvens delimita três camadas da atmosfera por níveis de temperatura para resolver o estado físico da água. Para isso, considera-se que a camada abaixo da isoterma de 0 °C contenha vapor e gotículas de água, a camada entre as isotermas de 0 e -40 °C, água super-resfriada e cristais de gelo e a camada acima da isoterma de -40 °C, somente água na fase sólida. Adequado para simulações de alta resolução, o esquema sofisticado de Purdue Lin define seis classes de hidrometeoros: vapor de água, água de nuvem, chuva, gelo de nuvem, neve e graupel (SKAMAROCK et al., 2008).

O esquema de parametrização de cumulus possibilita a formação de nuvens simulando os fluxos verticais e os movimentos de compensação fora da nuvem. Apesar desta escala de

subgrade ser apropriada para resoluções menores como as grades maiores do que 10 km, sua aplicação tem sido útil para disparar a convecção em grades de 5 a 10 km. Nas grades menores do que 5 km, por exemplo, o modelo pode resolver os eddies convectivos sem ser necessário o acionamento desta parametrização. É peculiar do esquema Grell-3 permitir que os efeitos de subsidência sejam propagados para colunas de grades adjacentes, tornando-o o esquema mais adequado para grades menores do que 10 km (SKAMAROCK et al., 2008).

O esquema *Rapid Radiative Transfer Model (RRTM) Longwave* tem 16 bandas espectrais e utiliza uma tabela pré-fixada para representar os processos de radiação de onda longa devido à presença de vapor de água, dióxido de carbono, ozônio e gases-traço e, além disso, para representar a profundidade óptica da nuvem. O esquema *Goddard Shortwave* tem 11 bandas espectrais e considera as componentes de radiação solar direta e difusa pela aproximação *two-stream*. Também se consideram os perfis climatológicos disponíveis de ozônio estratosférico (SKAMAROCK et al., 2008).

O esquema de camada superficial fornece a velocidade de fricção e os coeficientes de troca a serem utilizados no esquema de camada limite planetária (CLP). O esquema provém da teoria da similaridade, que determina os coeficientes de troca de superfície por meio das funções de estabilidade. Este esquema é compatível com a opção de camada limite escolhida e estes estão acoplados. A cobertura do solo fornece fluxos de calor sensível e de calor latente para o esquema de CLP. O esquema da Noah utilizado é um modelo de temperatura e umidade do solo de quatro camadas com previsão de cobertura de neve e umidade do dossel. A parametrização da camada limite planetária representa os fluxos verticais promovidos pelos transportes de eddies na escala de subgrade em toda a coluna de ar. O esquema de difusão vertical explícito é automaticamente desativado devido o acionamento deste esquema. Além dos perfis de fluxo, o esquema de CLP fornece momento horizontal e as tendências de temperatura e umidade. O esquema *Medium Range Forecast Model (MRF) PBL* utiliza o fluxo contra-gradiente para calor e umidade para condições instáveis e avançados coeficientes de fluxo vertical, além de determinar a altura da CLP pelo número crítico de Richardson Bulk (SKAMAROCK et al., 2008).

O mecanismo químico da fase gasosa *Second Generation Regional Acid Deposition Model (RADM2)* é amplamente utilizado para prever as concentrações de poluentes em modelos atmosféricos com acurácia pelos processos de emissão, transporte e deposição das espécies. Este mecanismo altamente não linear incorpora todas as reações químicas significativas. O RADM2 registra 14 compostos inorgânicos estáveis (espécies de nitrogênios, oxidantes, enxofres e óxidos de carbono, além do hidrogênio molecular), 4 intermediários reativos de vida curta (espécies atômicas, radicais hidroxilas e hidroperoxilas), 3 espécies estáveis abundantes (nitrogênio e oxigênio moleculares e água), 26 compostos orgânicos estáveis (espécies de alcanos, alcenos, aromáticos, carbonilas, nitrogênios, peróxidos e ácidos) e 16 radicais peroxi (STOCKWELL et al., 1990; GRELL et al., 2005).

É feito o agrupamento de centenas de COVs em uma quantidade administrável de

grupos de espécies químicas representando os vários impactos que os COVs podem causar nos resultados das simulações. A magnitude desses impactos é denominada reatividade. Para o RADM2, os critérios relevantes baseiam-se na ponderação da reatividade dos COVs com relação à formação de oxidantes e ácidos para agrupá-los adequadamente (MIDDLETON; STOCKWELL; CARTER, 1990; GRELL et al., 2005).

O *Modal Aerosol Dynamics Model (MADE) for Europe* fornece informação detalhada sobre a composição química e a distribuição de tamanho das partículas. O *Secondary Organic Aerosol Module (SORGAM)* simula a formação de aerossol orgânico secundário pela interação dos compostos condensáveis semivoláteis e, em equilíbrio termodinâmico, sua partição entre fase gasosa e aerossol assumindo uma solução quase ideal. O SORGAM integrado ao MADE possibilita a participação dos aerossóis orgânicos secundários nos processos dinâmicos de condensação e coagulação, sedimentação e deposição seca, transporte e interação entre aerossol e nuvem (SCHELL et al., 2001).

O modelo de qualidade do ar inclui a descrição de processos de fotodissociação em cada ponto de grade. A estimativa da frequência de fotólise ($J [s^{-1}]$) para 21 reações fotoquímicas é feita pela integral do produto entre o fluxo actínico espectral, a secção transversal de absorção e o rendimento quântico em função do comprimento de onda. O fluxo actínico se refere à probabilidade de colisão entre uma molécula fotoativa e um fóton. A rotina de fotólise deve ser chamada a cada 30 min para ser numericamente eficiente. O modelo de transferência radiativa é baseado na aproximação de delta-Eddington e considera o espalhamento Rayleigh, a absorção por moléculas (O_2 , O_3 , NO_2 e SO_2), a absorção e o espalhamento por aerossóis e o espalhamento devido à presença de nuvens (MADRONICH, 1987; GRELL et al., 2005). O esquema de fotólise Fast-J é um pacote de transferência radiativa com acoplamento de hidrometeoros, aerossóis e parametrizações convectivas (PECKHAM et al., 2014).

3.3.4.2 Emissões de poluentes gasosos

O arquivo de emissões químicas antropogênicas utilizado no modelo WRF-Chem para o domínio 3 foi criado a partir da estimativa da emissão dos poluentes para cada ponto de grade em função do tempo. Para este trabalho, foram consideradas apenas as emissões veiculares para gerar o arquivo de emissões, assumindo que a frota veicular circulante é a principal fonte de poluentes na RMSP, conforme dados da CETESB que mostram que os veículos são responsáveis por 97%, 77% e 82% do total emitido de CO, HC e NO_x , respectivamente, em 2010. Vale ressaltar que, embora as fontes fixas (indústrias) tenham contribuição relevante em Cubatão, estas não foram incluídas devido a complexidade de representá-las. Nota-se que as emissões industriais em Cubatão têm uma ordem de grandeza similar a das emissões móveis (veiculares) de CO e NO_x em Santos (Tabela 4). Entretanto, a quantidade de veículos em Cubatão é bem menor (Figura 16).

Tabela 4: Estimativa de emissão de poluentes (ton/ano) na RMSP e duas cidades da RMBS (CETESB, 2012).

Município	Fontes	CO	HC	NO _x	MP	SO _x
RMSP	Fixa (nº ind.: 62, 121, 161, 198, 146, respec.)	4,18	4,70	15,43	3,06	5,59
	Base de combustível líquido (18 empreend.)	–	3,40	–	–	–
	Móvel	133,78	26,75	61,20	1,40	3,25
Cubatão	Fixa (18 ind.)	3,40	1,11	7,62	3,06	15,80
	Móvel	–	–	–	–	–
Santos	Fixa	–	–	–	–	–
	Móvel	3,05	0,6	2,6	0,06	–

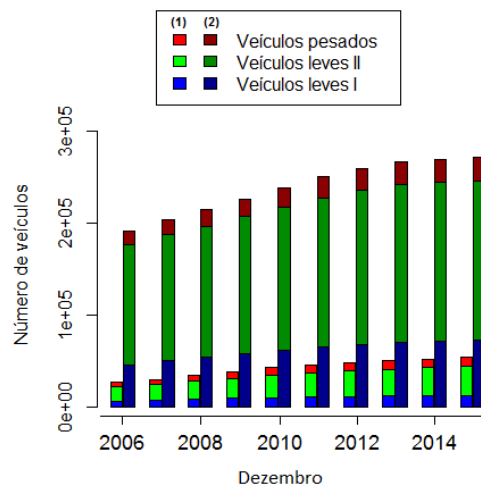
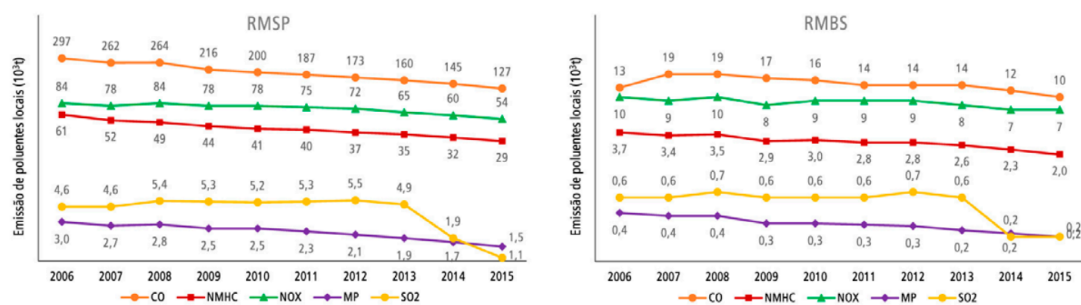
Estimativa de frota para Cubatão⁽¹⁾ e Santos⁽²⁾

Figura 16: Frota veicular (DENATRAN, 2016).



Fonte: CETESB (2017).

Figura 17: Evolução das emissões dos principais poluentes entre 2006 e 2015 para a RMSP e RMBS (escala logarítmica).

A CETESB (2017) apresenta em seu relatório a evolução anual (2006 a 2015) das emissões veiculares estimadas de CO, hidrocarboneto não-metano (NMHC), NO_x, material particulado (MP) e dióxido de enxofre (SO₂) para a RMSP e RMBS (Figura 17). Nota-se uma

gradual diminuição do CO, NMHC e MP e uma diminuição abrupta do SO₂ entre 2013 e 2014. Entretanto, a diminuição do NO_x foi a menor entre 2006 e 2015.

Apesar do relatório da CETESB fornecer uma estimativa de emissão para as regiões metropolitanas, para este trabalho, a metodologia aplicada foi baseada em Andrade et al. (2015). As emissões foram estimadas pela seguinte equação (VELA, 2013):

$$E_p = \sum_{v=1}^n N_v \times FE_{P,v} \times I_v \quad (3.22)$$

, onde E_p é a emissão total do poluente, N_v é o número de veículos, $FE_{P,v}$ é o fator de emissão estimado, I_v é a intensidade de uso do veículo e n é a quantidade de tipos dos veículos.

Os tipos de veículos, suas frações e intensidades de uso utilizados são mostrados na Tabela 5. A quantidade total de veículos é de 14.307.592, segundo o DENATRAN (2016).

Tabela 5: Tipos de veículo por categoria/combustível e suas respectivas fração da frota e intensidade de uso (CETESB, 2011).

Veículo (v)	Categoria	Combustível	Fração da frota [%]	Intensidade de uso (I_v) [km/dia]
1	Veículos leves	Gasool	0,354	41
		Etanol	0,026	
		Flex	0,300	
2	Caminhões	Diesel	0,074	110
3	Ônibus	Diesel	0,085	165
4	Motocicletas	Gasool	0,150	140
		Flex	0,011	

Os fatores de emissão utilizados são mostrados na Figura 18. Os FE s foram estimados a partir dos dados coletados na campanha experimental organizada pelo grupo de pesquisadores do LAPAt/IAG/USP realizada em dois túneis da RMSP em 2011. As medidas das concentrações de poluentes (CO₂, NO_x, CO, MP₁₀ e MP_{2,5}) foram realizadas dentro e fora dos túneis em condições reais de trânsito normal e de congestionamento numa frota veicular misturada preferencialmente em dias de semana e as condições meteorológicas foram monitoradas (temperatura e vento) pelo grupo com o auxílio da CETESB. Um sistema de contagem de tráfego automático estava disponível no túnel Rodoanel e algumas câmeras foram instaladas no túnel Jânio Quadros para contagem manual a partir das filmagens. O sistema automático fornece a classificação da frota por tipo de veículo, a estimativa do fluxo de tráfego e da velocidade média de cada categoria veicular. Através das informações obtidas na campanha experimental é possível estimar os fatores de emissão dos poluentes e traçar os perfis médios de emissão (PÉREZ-MARTÍNEZ et al., 2014). E para complementar as informações de fatores de emissão de hidrocarbonetos, os quais representam as emissões de COVs, também foram adotados os valores que constam nos relatórios da CETESB. A especificação dos COVs é mostrada no Anexo A.

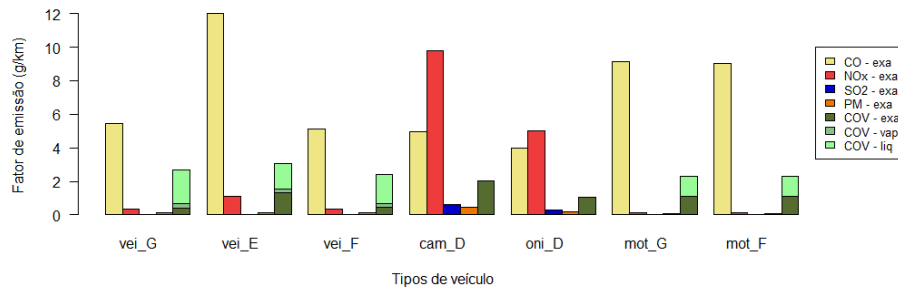
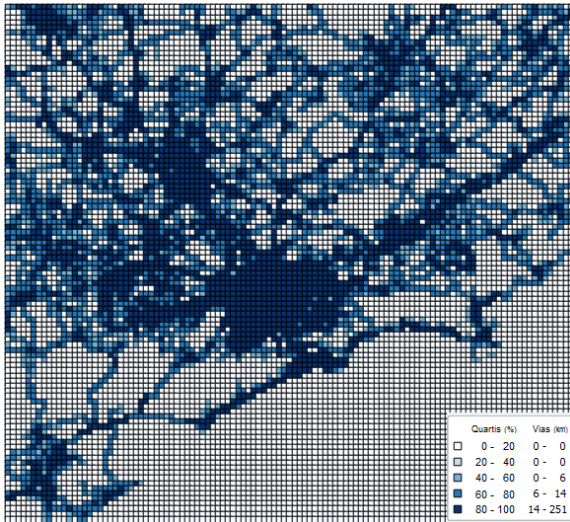


Figura 18: Fatores de emissão (FE) estimados em diferentes tipos de categoria/combustível para CO, NO_x , SO_2 e MP pelo processo de exaustão e COV pelas fontes de emissão: operações de transferência (liq), cárter e evaporativa (vap) e tubo de escapamento (exa) (CETESB, 2011).



Fonte: Adaptado de Ynoue (2018).

Figura 19: Comprimento total das vias (km) calculado para cada célula de grade do Domínio 3.

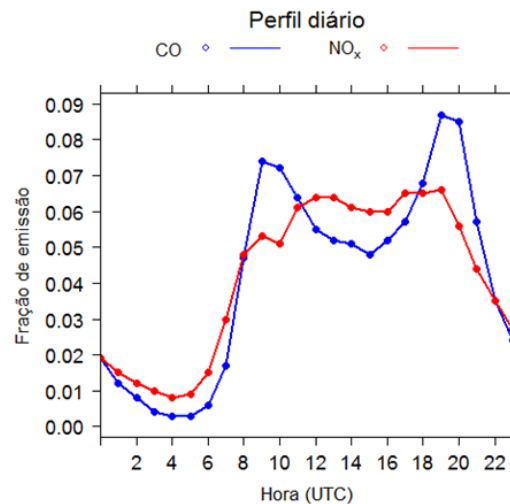


Figura 20: Perfil horário da fração de emissões veiculares para veículos leves (CO) e pesados (NO_x).

A distribuição espacial das emissões veiculares é mostrada na Figura 19⁵. A distribuição temporal destas emissões é mostrada na Figura 20.

As fontes de emissão biogênica são opções contidas no modelo e foram acionadas pelo usuário (PECKHAM et al., 2014). O módulo de emissão biogênica utilizado trata da emissão de isopreno, monoterpene, COV biogênico e nitrogênio pelo solo. Estas emissões são consideradas como função da temperatura e também dependem da radiação fotossinteticamente ativa para a emissão do isopreno pelas plantas (GRELL et al., 2005).

⁵ Ynoue, R. Y. (IAG, USP). Comunicação pessoal, 2018.

A Figura 21 mostra a taxa de emissão de NO simulada pelo modelo WRF-Chem no Domínio 3 às 12 UTC.

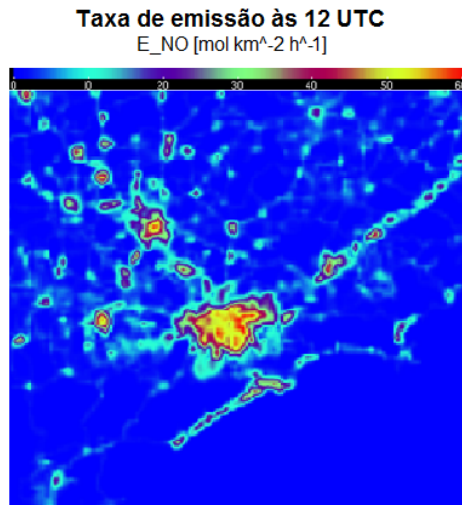


Figura 21: Taxa de emissão de NO para o domínio 3 considerado na simulação para fevereiro de 2010.

3.3.4.3 Testes estatísticos

Para a validação das simulações do WRF-Chem foram utilizados os seguintes testes estatísticos:

O viés (*Bias*) é o erro médio sistemático tendencioso de uma amostragem:

$$Bias = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - x_i) \quad (3.23)$$

A raiz do erro médio quadrático (RMSE) é uma medida acurada de erro da amostragem:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2}{n}} \quad (3.24)$$

Cox, Bauer e Smith (1998) descrevem o RMSE entre para o vento horizontal (componentes u e v) observado (o) e simulado (s) como sendo:

$$RMSVE = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n [(u_s^i - u_o^i)^2 + (v_s^i - v_o^i)^2]} \quad (3.25)$$

O coeficiente de correlação de Pearson (r) é a covariância entre x e y pelo produto de suas variâncias. A correlação é uma medida comumente utilizada para associar duas variáveis. Este coeficiente não reconhece relações não-lineares e é sensível a *outliers*. Seus valores variam

de -1 a 1 e quanto mais perto de 1 o seu módulo for, maior é a correlação entre x e y (WILKS, 2006):

$$r = \frac{\frac{1}{n-1} \sum_{t=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{t=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{t=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (3.26)$$

, onde x é o valor observado e y é o valor simulado.

4 Resultados e Discussão

Os resultados serão apresentados em quatro seções: na primeira são mostrados os resultados da caracterização meteorológica e da brisa marítima; na segunda seção é mostrada a caracterização da qualidade do ar; na terceira seção é feita uma análise para relacionar as condições meteorológicas e a qualidade do ar e, finalmente, na última seção são apresentados os resultados do estudo de caso de fevereiro de 2010. Os períodos foram selecionados conforme a disponibilidade dos dados apresentados mostrados na Tabela 6. Silva (2013) utilizou um período de estudo entre 2001 e 2011 para a estação de Cubatão-Centro. Neste trabalho, utilizou-se o período entre 2003 e 2012 para o poluente ozônio e para as variáveis meteorológicas de vento no Centro, contudo a temperatura e a umidade relativa estão disponíveis até meados de 2009 e para complementar, utilizaram-se os dados meteorológicos da estação no Vale do Mogi disponíveis a partir de 2006. Para o vento e os poluentes primários (NO e NO₂) foram utilizados os dados das três estações (Centro, Vila Parisi e Vale do Mogi) combinando os períodos entre si. A caracterização das variáveis meteorológicas e de poluentes foi feita através de médias horárias, diárias e mensais. A partir da determinação da circulação local, pôde-se atribuir critérios para separar dias com e sem brisa marítima. Para os poluentes aplicou-se o filtro Kolmogorov-Zurbenko na tentativa de decompor a série temporal e verificar o efeito de fenômenos de diferentes escalas temporais nas concentrações de ozônio.

Tabela 6: Períodos aproximados para análise de acordo com a disponibilidade dos dados nas estações de monitoramento.

Estação	O ₃	Temperatura	Umidade	Vento	Pressão	NO	NO ₂
Centro	2003-2012	2003-2007	2003-2007	2003-2012	2003-2012	2003-2012	2003-2012
Vila Parisi	–	–	–	2008-2012	–	2008-2012	2008-2012
Vale do Mogi	2008-2012	2008-2012	2008-2012	2008-2012	–	2008-2012	2008-2012

4.1 Caracterização meteorológica

O clima de Cubatão, de acordo com a classificação climática de Köppen (ALVARES et al., 2013), é Af, ou seja, tropical sem estação seca. A variação da temperatura (Figura 22) no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012) mostra verões quentes (temperatura média de 26,0 °C e 25,5 °C, respectivamente) e invernos amenos (temperatura média de 22,0 °C e 19,8 °C, respectivamente). As temperaturas médias são ligeiramente maiores no Centro (Figura 23), entretanto o Vale do Mogi apresenta maiores amplitudes térmicas (Tabela 7) e maior frequência de ocorrência de temperaturas acima de 35 °C e abaixo de 15 °C (Figura 23). Além disso, as temperaturas máximas no Centro são menores que as do Vale do Mogi apenas entre janeiro e fevereiro. É interessante notar que os extremos de temperatura máxima (Figura 22)

ocorreram em 12 de novembro de 2003 (38,7 °C no Centro) e em 19 de novembro de 2009 (40,5 °C no Vale do Mogi) e foram causados pela situação sinótica pré-frontal.

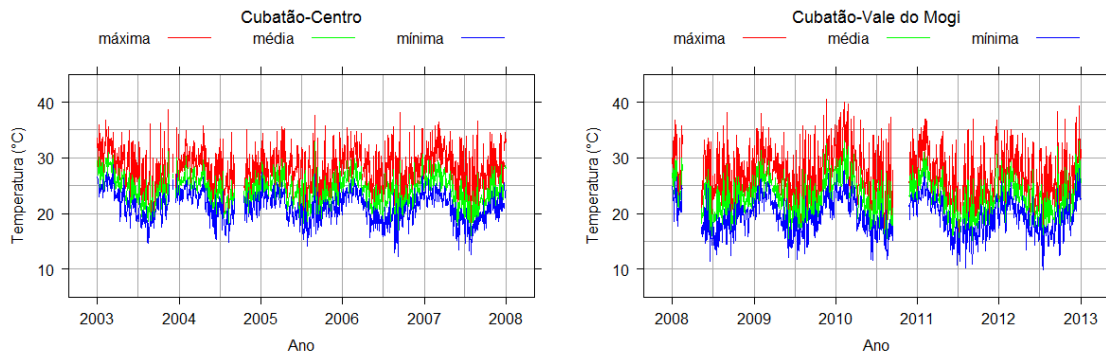


Figura 22: Temperatura máxima, média e mínima diária para as estações de monitoramento no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

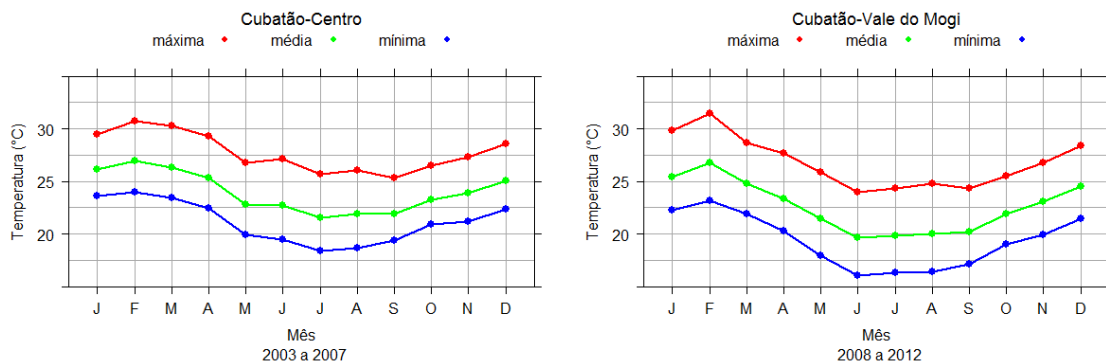


Figura 23: Média mensal das temperaturas (T_{max} , T_{med} e T_{min}) no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

Tabela 7: Amplitude térmica mensal no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Centro (2003 a 2007)	5,9	6,7	6,8	6,8	6,9	7,7	7,4	7,4	5,9	5,6	6,1	6,2
Vale do Mogi (2008 a 2012)	7,6	8,2	6,8	7,4	7,9	7,9	8,0	8,3	7,2	6,5	6,8	7,0

Na estação Centro, a umidade relativa máxima evidencia um erro sistemático na medida, ou seja, dificilmente se atinge o nível de 100% (Figura 24). Nota-se uma atmosfera mais seca no Centro a partir de meados de 2005, no entanto, episódios de umidade relativa abaixo dos 10% ocorreram anteriormente. Valores de umidade relativa abaixo de 40% foram mais frequentes no Centro, provavelmente por ser mais urbanizado e pelas temperaturas serem maiores que o Vale do Mogi. A umidade relativa apresenta menores valores mínimos nos meses de inverno, ou seja, invernos mais secos principalmente em julho no Centro. Entretanto, é interessante notar que há mínimos relativos nos meses de fevereiro e de novembro (Figura 25).

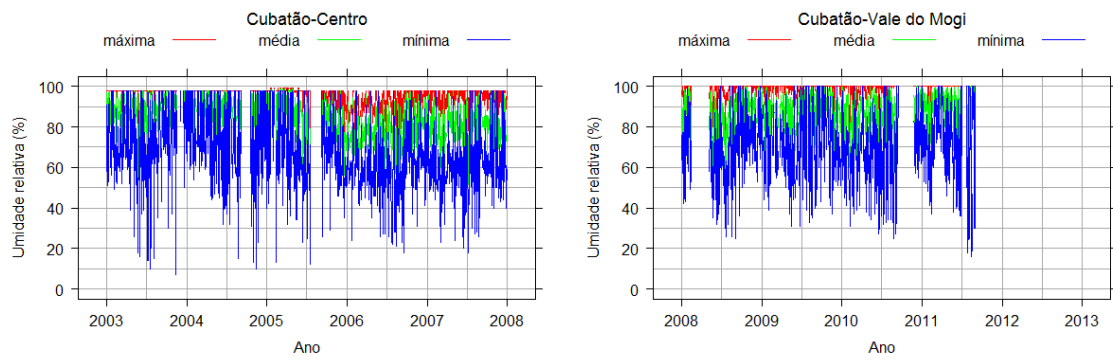


Figura 24: Umidade relativa máxima, média e mínima diária no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

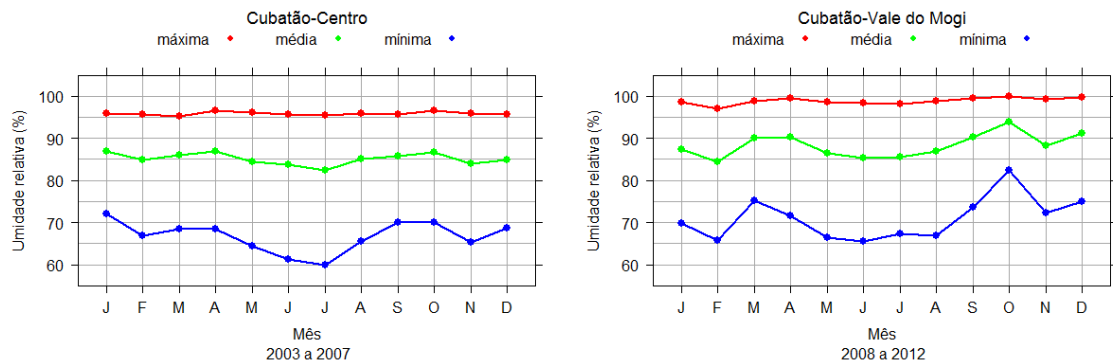


Figura 25: Média mensal da umidade relativa (U_{max} , U_{med} e U_{min}) no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

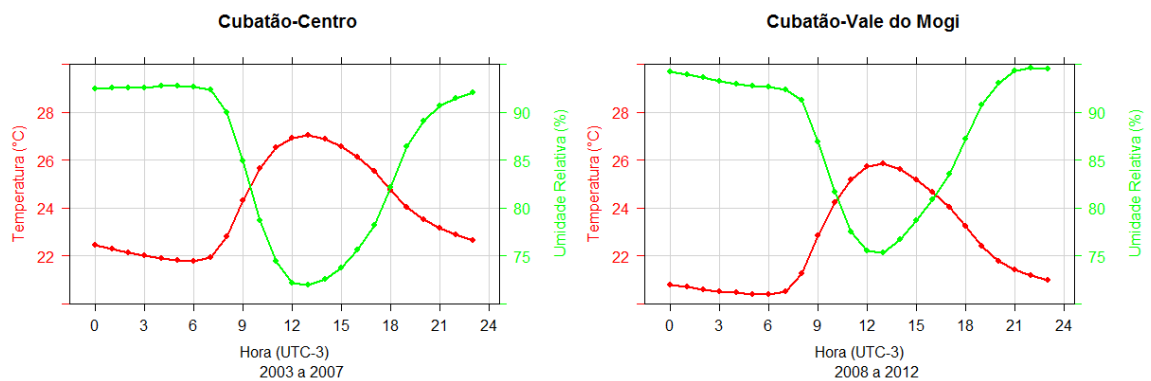


Figura 26: Variação média diária das variáveis: temperatura e umidade relativa no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

A variação diurna (Figura 26) mostra que a temperatura máxima é observada às 13 hs (27 °C no Centro e 26 °C no Vale do Mogi) horário em que também ocorre o mínimo da UR

(68% no Centro e 75% no Vale do Mogi). As temperaturas mínimas ocorrem às 06 hs (21,5 °C No Centro e 20,4 °C No Vale do Mogi).

A variação da pressão ao longo do ano (Figuras 27 e 28) mostra que as maiores pressões ocorrem no inverno, quando o sistema de Alta Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) tende a se deslocar em direção ao litoral da região sudeste (BASTOS; FERREIRA, 2000) e as altas pós-frontais são mais intensas pois as massas de ar são mais frias. De acordo com Wallace e Hobbs (2006), a maré atmosférica induzida pela atração gravitacional da lua e do sol é muito mais fraca do que as marés induzidas termicamente, no entanto pode-se notar uma variação no ciclo diurno da pressão atmosférica (Figura 29) que pode ser atribuída a maré barométrica (VALARINI, 2011).

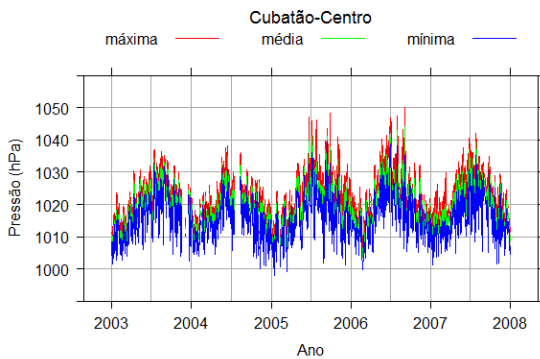


Figura 27: Pressão máxima, média e mínima diária no Centro (2003 a 2007).

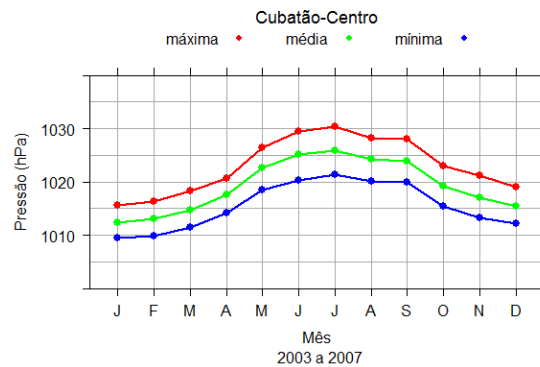


Figura 28: Média mensal da pressão (P_{max} , P_{med} e P_{min}) no Centro (2003 a 2007).

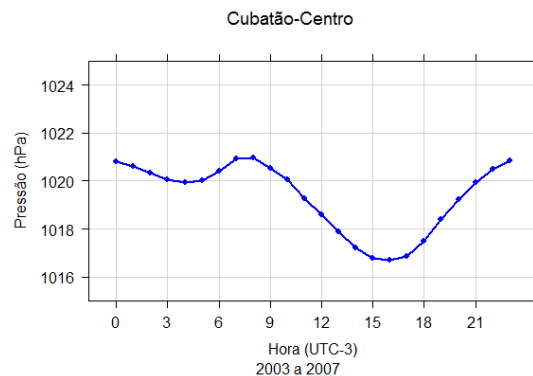


Figura 29: Variação média diurna da pressão no Centro (2003 a 2007).

A análise da velocidade do vento foi feita a partir da Figura 30 e se pode destacar alguns detalhes. É possível notar que as maiores velocidades máximas ocorrem durante o inverno no Centro, possivelmente por causa da passagem de sistemas frontais.

Nota-se uma mudança no padrão da variação diária dos valores mínimos a partir do início de 2011 no Centro. Supõe-se que o anemômetro perdeu sua habilidade em registrar os

valores mínimos, pois a frequência de zeros aumenta consideravelmente. Esta sensibilidade aos mínimos também variou nas estações de Vila Parisi (a partir de 2011) e Vale do Mogi. Nesta última, a sensibilidade aos mínimos é questionável.

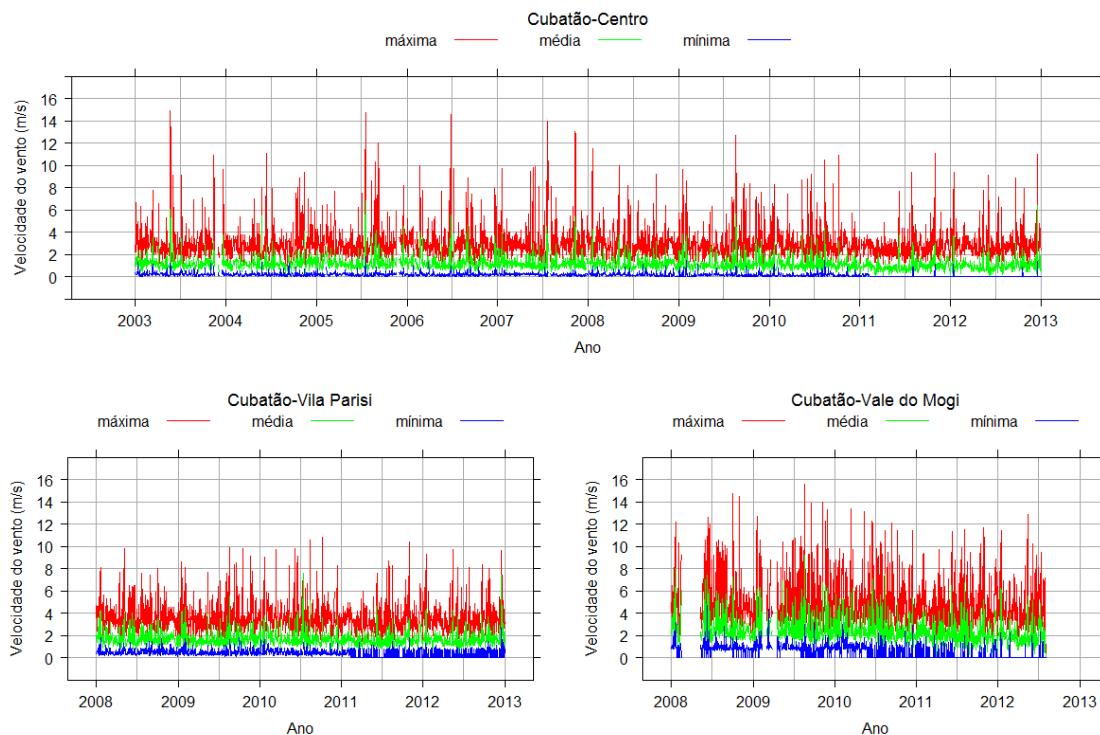


Figura 30: Velocidade do vento máxima, média e mínima diária no Centro (2003 a 2012), na Vila Parisi (2008 a 2012) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

A Figura 31 mostra as rosas dos ventos para os anos de 2008 a 2012 nas três estações de monitoramento. No Centro, nota-se um predomínio de ventos de S e SW, na Vila Parisi, além destes, também há ventos de N e NE e no Vale do Mogi, predominam os ventos de NE.

No Centro e na Vila Parisi, há algumas variações, consideradas dentro do normal. Entretanto, no Vale do Mogi, a partir de 2010 há uma redução dos ventos de SW, S e SE e sua extinção propriamente dita em 2011. Com base nesta análise, optou-se por considerar somente os anos de 2008 a 2010 para Centro e Vila Parisi e os anos de 2008 e 2009 para o Vale do Mogi para este estudo.

Como representado na Figura 32, as maiores velocidades médias do vento são observadas em agosto (5,9 m/s) no Vale do Mogi. Em média, as velocidades na Vila Parisi são maiores que as do Centro, com ventos ligeiramente maiores no verão e menores no inverno.

A evolução diurna mostra ventos mais fortes no período da tarde, atingindo o máximo às 14hs (2,2 m/s no Centro, 2,6 m/s na Vila Parisi e 3,1 m/s no Vale do Mogi) e um máximo secundário às 06 hs no Vale do Mogi (2,9 m/s). Nota-se ainda que no período da noite e manhã o vento no Vale do Mogi é bem mais intenso que nas outras duas estações (Figura 33).

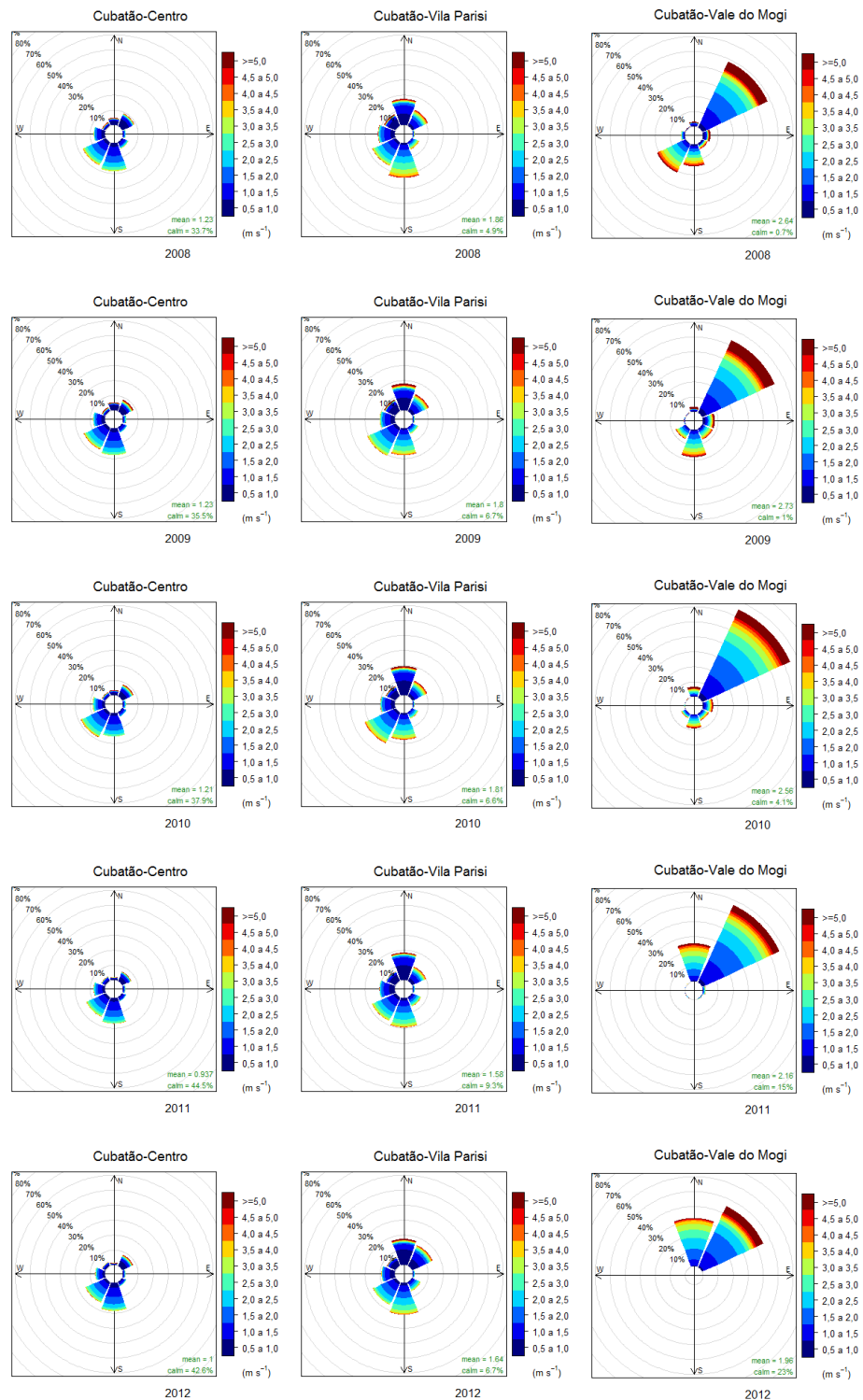


Figura 31: Rosa dos ventos no Centro, na Vila Parisi e no Vale do Mogi no período de 2008 a 2012.

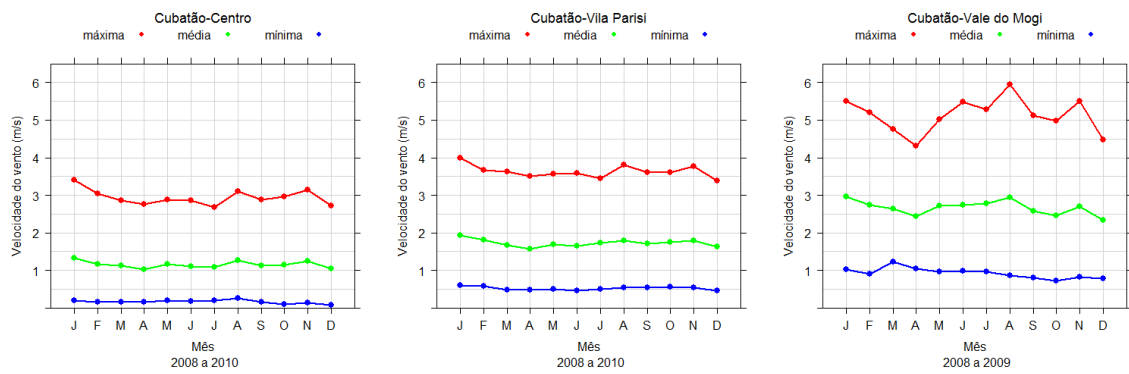


Figura 32: Média mensal da velocidade do vento (V_{max} , V_{med} e V_{min}) no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

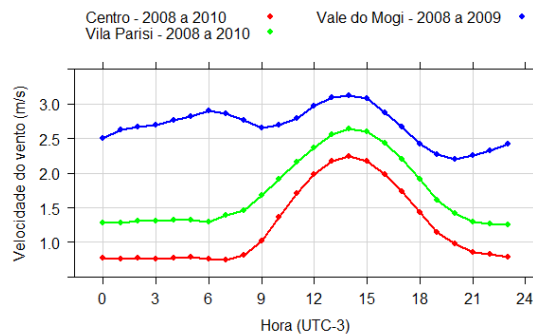


Figura 33: Variação média diurna da velocidade do vento no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

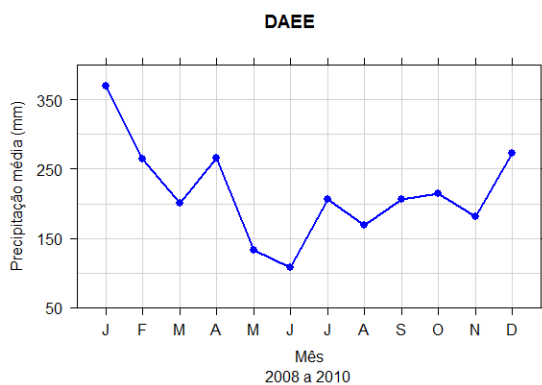


Figura 34: Precipitação média mensal (2008 a 2010) nas estações do DAAE (E3-041, E3-043, E3-056, E3-070, E3-228 e F3-010).

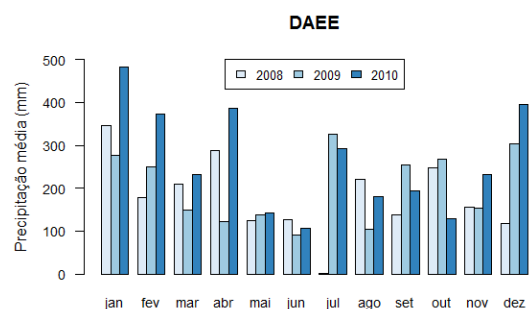


Figura 35: Precipitação média mensal nas estações do DAAE (E3-041, E3-043, E3-056, E3-070, E3-228 e F3-010) para 2008, 2009 e 2010.

A precipitação (Figura 34) mostra valores máximos em janeiro e mínimos entre maio e junho. Assim, em fevereiro, as menores umidades relativas podem ser causadas pela temperatura

maior e menor precipitação (quando comparadas a janeiro) e em novembro, nota-se um mínimo relativo na precipitação também, refletindo em menor umidade relativa. Além disso, é interessante notar que o verão de 2009-2010 (dezembro de 2009 a março de 2010) foi bastante chuvoso (Figura 35).

4.1.1 Caracterização das circulações locais

A Figura 36 mostra as rosas dos ventos separadas por períodos do dia. As rosas dos ventos das três estações sugerem a influência da circulação de brisa.

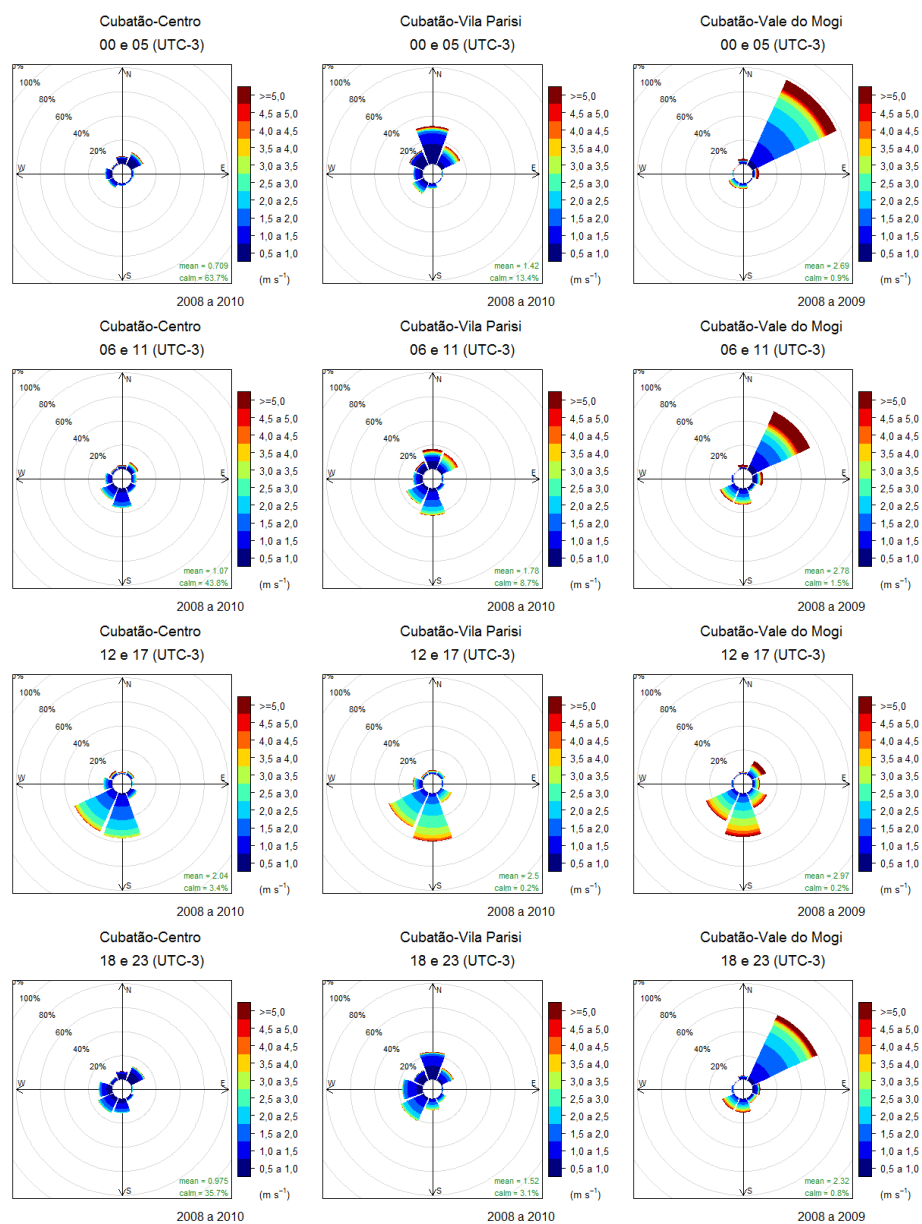


Figura 36: Rosa dos ventos no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009) a cada 6 horas.

No Centro, a calmaria é predominante (cerca de 60%) durante a madrugada (00 às 05 hs) e de manhã (06 às 11 hs) continua predominante (cerca de 40%). De madrugada (das 00 às 05 hs) e manhã (das 06 às 11 hs), nota-se a brisa terrestre associada aos ventos catabáticos principalmente na Vila Parisi (ventos de N) e a brisa de montanha no Vale do Mogi (ventos de NE, canalizados pela topografia). A brisa de montanha é mais intensa e sua predominância atinge quase 80% da frequência dos ventos de madrugada no Vale do Mogi. A brisa marítima é percebida à tarde (12 às 17 hs) nas 3 estações, com o giro do vento para S e SW. Ao anoitecer (18 às 23 hs), a brisa marítima cessa, dando lugar novamente ao escoamento noturno.

Para otimizar a estimativa de comportamento do vento para um período diário de 24 h, foram removidos os dias com, pelo menos, um dado horário faltante (NA). O número de dias removidos para o período a ser analisado está disposto na Tabela 8.

Tabela 8: Quantidade de dias removidos para cada ano e estação de monitoramento para o período pré-determinado.

	Centro	Vila Parisi	Vale do Mogi
2008	22	11	103
2009	25	17	70
2010	53	13	–
Total	100	41	173

A Tabela 9 mostra as médias anuais da distância percorrida (\bar{K}_{24n}), da distância de transporte resultante (\bar{L}_{24n}) e do recirculação (\bar{R}_{24n}) para o primeiro horário de cada dia. No Centro, a média anual da distância percorrida foi em torno de 90 km, resultando num vento médio diário de 1,0 m/s. Para Vila Parisi e Vale do Mogi, estes valores são 140 e 230 km, ou seja, velocidades médias de 1,6 e 2,7 m/s respectivamente. A recirculação é maior em Vila Parisi (53%) do que no Centro (35%), mas o maior valor foi encontrado para o Vale do Mogi em 2008 (57%). Com isso, há uma maior estagnação no Centro, seguido de Vila Parisi e Vale do Mogi.

Tabela 9: Média anual da distância percorrida (\bar{K}_{24n}), distância de transporte resultante (\bar{L}_{24n}) e fator de recirculação (\bar{R}_{24n}) diários no Centro, na Vila Parisi e no Vale do Mogi.

	Centro			Vila Parisi			Vale do Mogi		
	\bar{K}_{24n}	\bar{L}_{24n}	\bar{R}_{24n}	\bar{K}_{24n}	\bar{L}_{24n}	\bar{R}_{24n}	\bar{K}_{24n}	\bar{L}_{24n}	\bar{R}_{24n}
	(km)		(%)	(km)		(%)	(km)		(%)
2008	89	56	37	144	68	53	227	111	57
2009	89	56	35	141	67	54	236	153	40
2010	86	55	33	141	67	53	–	–	–

Como mostra a Figura 37, o Centro é mais estagnado, Vila Parisi tem maior recirculação e Vale do Mogi é mais ventilado. A maior estagnação no Centro é decorrente da menor velocidade média diária, ao passo que a maior ventilação no Vale do Mogi está associada à maior velocidade média diária. A estagnação é mais frequente no outono (Centro e Vila Parisi) e no inverno (Vale do Mogi). A recirculação mais frequente ocorre em estações diferentes e a ventilação no verão

(Centro e Vila Parisi) e inverno (Vale do Mogi). As frequências de estagnação, recirculação e ventilação são feitas a partir de um limiar crítico. Neste trabalho, foram utilizados os limiares adotados por Allwine e Whiteman (1994). Entretanto, Allwine e Whiteman (1994) sugerem que cada região deve desenvolver seus limiares. Ao se comparar os valores obtidos neste estudo, notou-se que a região de Cubatão é muito mais estagnada e com menor ventilação do que no Grand Canyon, EUA (ALLWINE; WHITEMAN, 1994) e Narora, Índia (KUMAR et al., 2013).

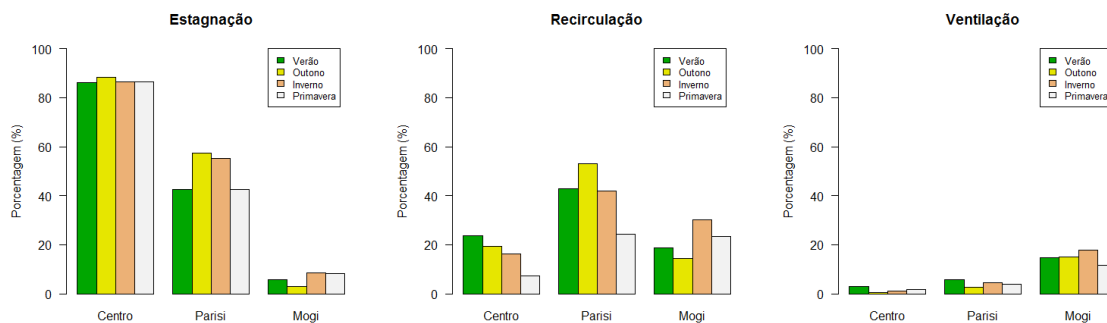


Figura 37: Variação sazonal da estagnação, recirculação e ventilação no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

4.1.2 Identificação da circulação de brisa

Utilizando a metodologia descrita na Figura 3.3.3, extraíram-se os dias com brisa marítima para as estações de monitoramento no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009). Uma análise estatística foi feita para caracterizar a brisa marítima. Os resultados apresentam informações sobre frequência mensal de ocorrência, horário de entrada e cessação, duração e velocidade máxima da brisa marítima.

Por estar em uma região tropical, a variação da temperatura ao longo do ano não é muito grande. Os estudos de brisa marítima normalmente mostram maiores frequências no verão, quando a temperatura do continente é muito maior do que a do oceano (PAPANASTASIOU; MELAS, 2009). Entretanto, isso não é tão evidente em Cubatão. A brisa marítima se desenvolveu mais frequentemente em março no Centro (81%) e em abril na Vila Parisi (80%) e no Vale do Mogi (93%), como mostra a Figura 40. Ao longo do ano, a brisa ocorre com menor frequência entre junho e outubro e a frequência aumenta a partir de novembro. De uma forma geral, conforme mostrado na Figura 38, a brisa inicia por volta das 10 hs, atinge sua velocidade máxima por volta das 14 hs e cessa por volta das 18 hs. As maiores frequências de duração da brisa marítima (Figura 39) são entre 7 e 10 horas por dia sendo que na Vila Parisi as brisas costumam ser mais duradouras. As menores durações ocorrem entre abril e junho nas três estações de monitoramento (Figura 41), embora maio e junho sejam os meses menos chuvosos do período, e com menor duração relativa em setembro no Centro e na Vila Parisi.

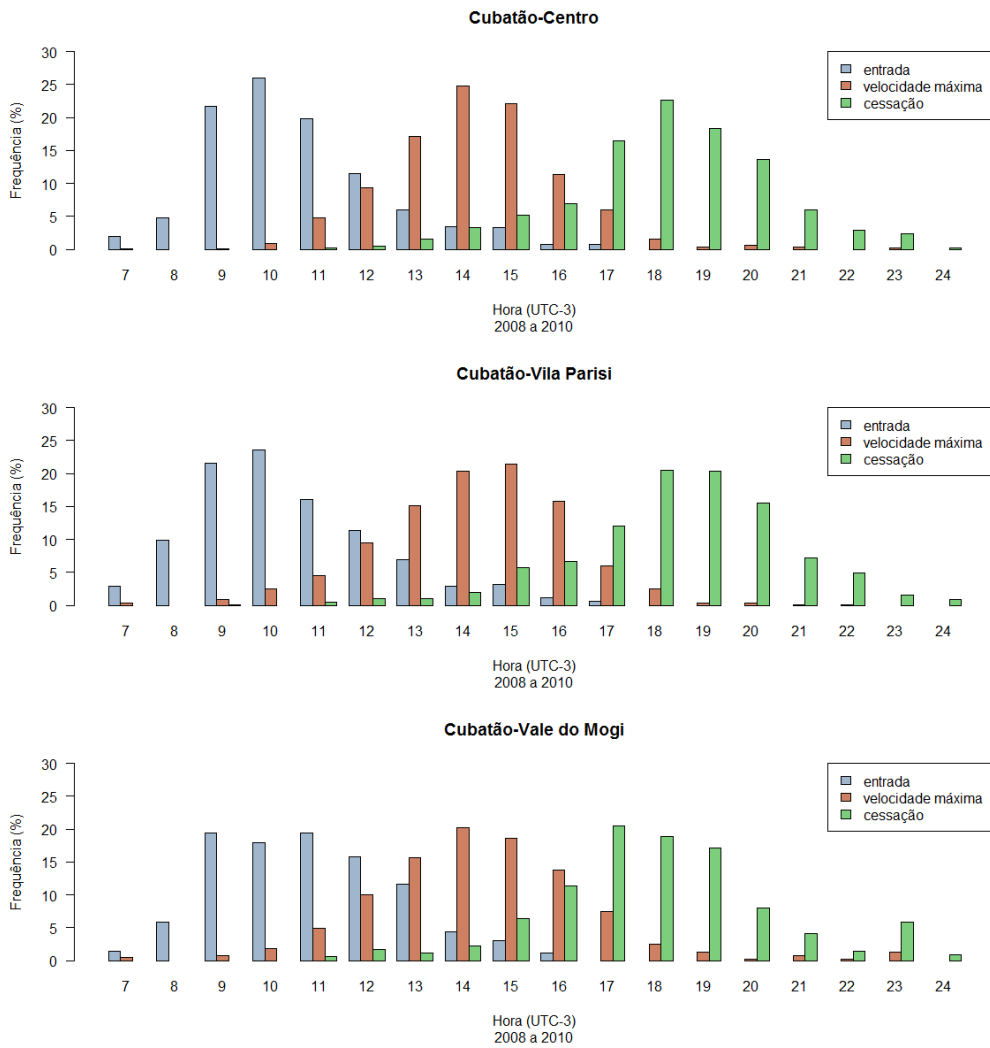


Figura 38: Frequência horária da entrada, da velocidade máxima do vento e da cessação da brisa marítima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

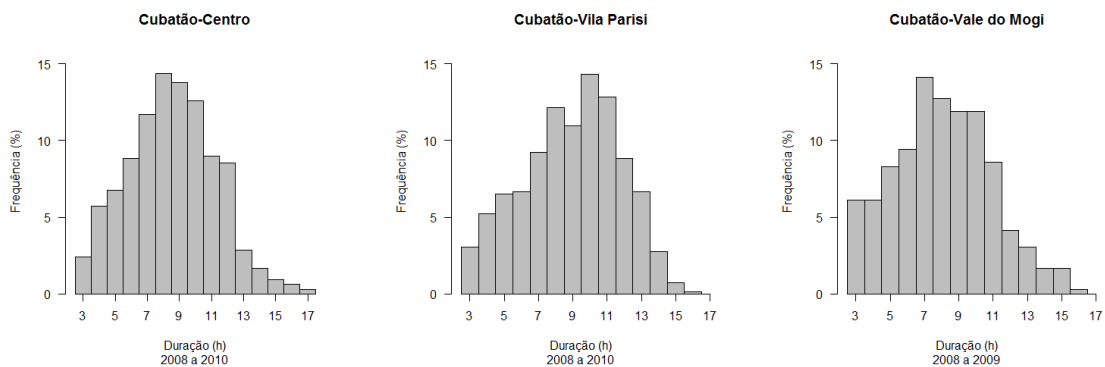


Figura 39: Duração da brisa marítima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

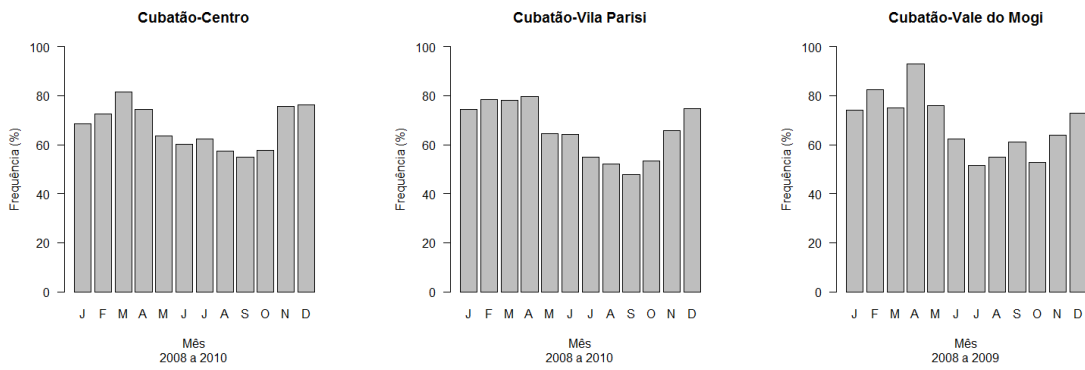


Figura 40: Frequência mensal da brisa marítima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

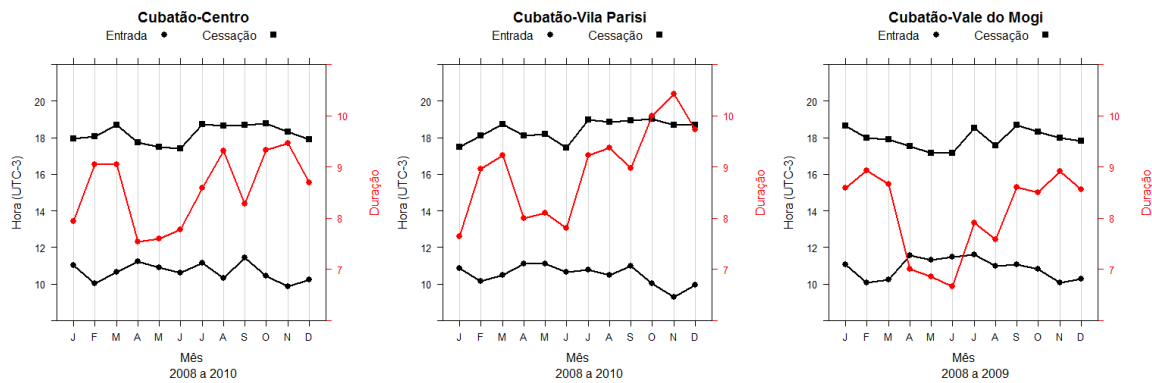


Figura 41: Perfis mensais médios de entrada, cessação e duração da brisa marítima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

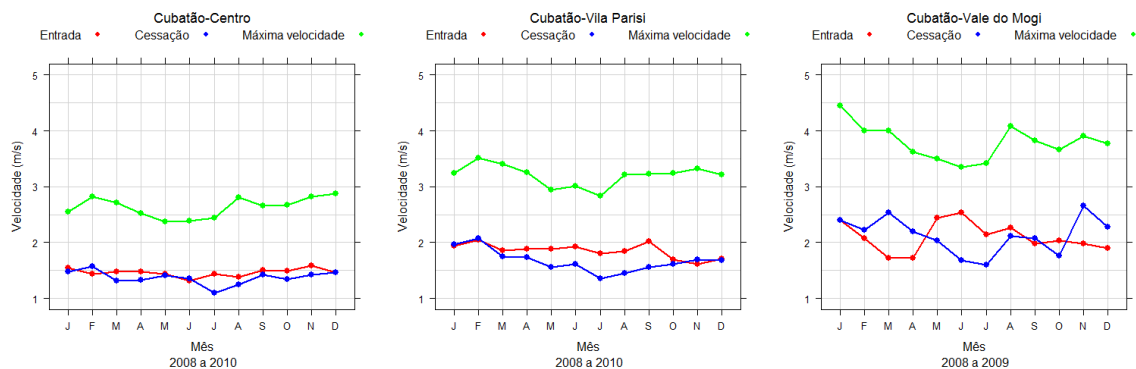


Figura 42: Perfis mensais médios de velocidade do vento na entrada de brisa, a cessação e a velocidade máxima no Centro (2008 a 2010), na Vila Parisi (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

Apesar de abril apresentar a maior frequência de ocorrência de brisa marítima na Vila Parisi e no Vale do Mogi, está entre os três meses com menor duração média de brisa marítima. Em abril, os ventos estavam mais fracos no Vale do Mogi (menor média mensal de velocidade máxima) como visto na Figura 32.

A Figura 42, mostra as velocidades médias no início, pico e cessação da brisa. Nota-se, de uma forma geral, que a brisa começa mais tarde, termina mais cedo e tem menores velocidades máximas entre o outono e inverno, durando menos entre abril e junho e tendo as menores velocidades de cessação em julho. Além disso, a estação do Centro apresenta as menores velocidades, seguida de Vila Parisi e do Vale do Mogi. Nas três estações, a brisa marítima começa mais cedo em fevereiro e novembro.

4.2 Caracterização da qualidade do ar

A Figura 43 mostra as variações horárias da concentração de ozônio nas estações Centro e Vale do Mogi, em termos de qualidade do ar. Nota-se que os anos de 2003 e 2010 foram anos com maiores concentrações no Centro. A escala de cores é mostrada na Tabela 4.2 de acordo com a concentração do poluente ozônio.

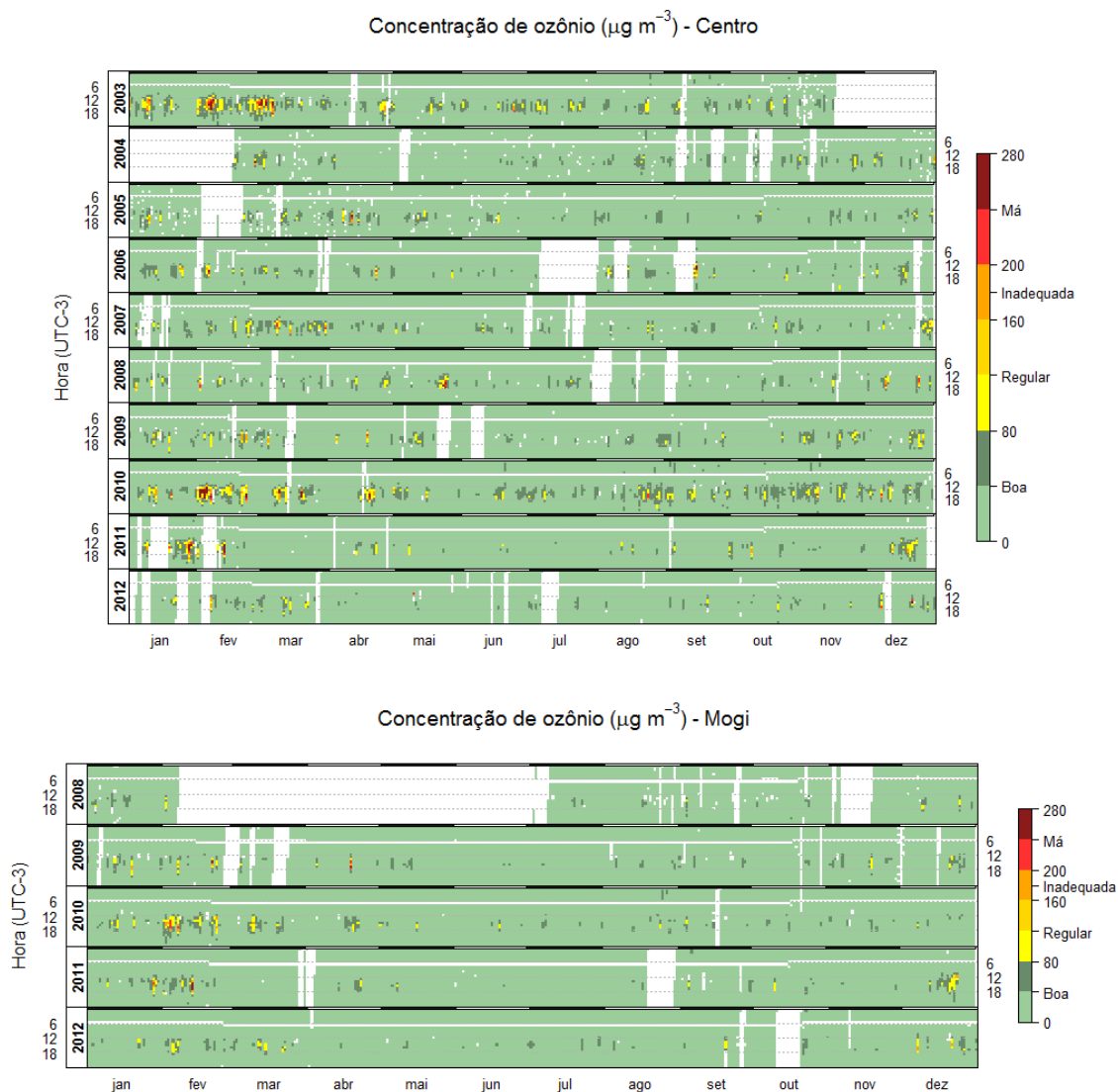


Figura 43: Qualificação do ar para o ozônio pela legislação nacional no Centro (2003 a 2012) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

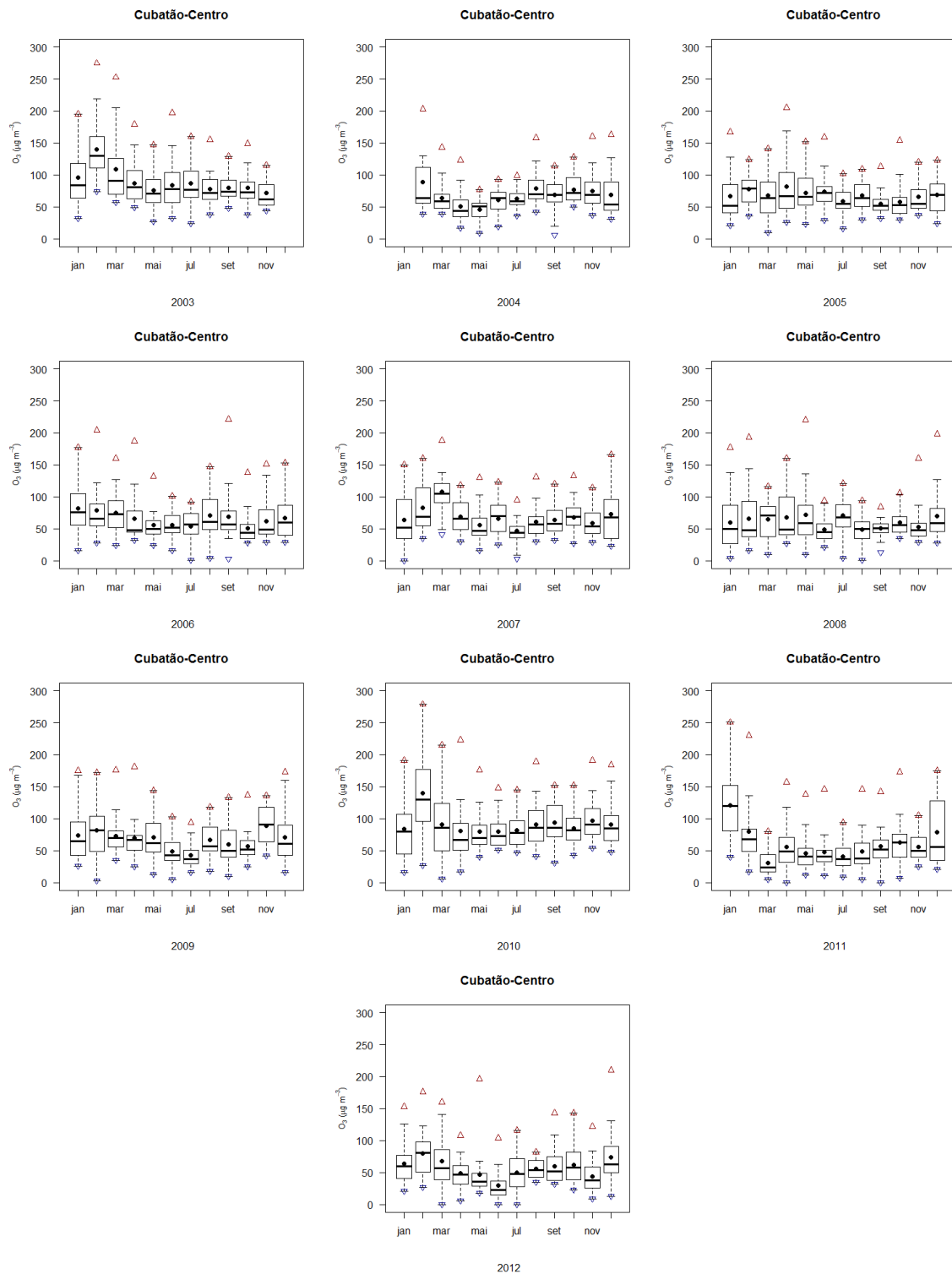


Figura 44: Diagrama de extremos e quartis mensal com a média, o máximo e o mínimo da concentração máxima diária de ozônio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) no Centro (2003 a 2012).

As Figuras 44 e 45 mostram os *box and whisker plots* para cada ano e mês nas estações Centro e Vale do Mogi. A estação Centro se encontra em uma zona residencial, no entanto, a Companhia Brasileira de Estireno (CBE) está a aproximadamente 0,5 km de distância desta.

Mesmo assim, pode-se assumir que esta estação é representativa para medição de ozônio com picos mais elevados.

No Centro, as maiores máximas ocorreram em fevereiro e março de 2003, fevereiro de 2010, janeiro de 2011 e no Vale do Mogi em fevereiro de 2011. O percentil 75 das concentrações máximas de ozônio ultrapassa $160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ para fevereiro de 2010, o período do estudo de caso. Em 2007 e 2009, as máximas ficaram abaixo dos $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ no Centro, diferentemente do que ocorre no Vale do Mogi em 2009 para fevereiro e abril. No inverno de 2010, os mínimos mensais das concentrações máximas são maiores comparados aos demais anos no Centro, enquanto no Vale do Mogi, os mínimos mensais variam pouco ao longo de 2010.

A variabilidade das concentrações de ozônio foi feita por Galichio (2011) para a estação de Ibirapuera no período de 2002 a 2007 e o autor associa a tendência de diminuição dos máximos até 2006 às condições meteorológicas favoráveis a dispersão e remoção de poluentes, visto que a queima de etanol aumentou no período e, como as concentrações máximas de O_3 sofrem um aumento em 2007, o autor supõe que tenha sido um ano atípico. Em 2003, o número de dias desfavoráveis à dispersão de poluentes para o período de maio a setembro totaliza 41 dias, foi o inverno mais desfavorável desde 1995 de acordo com a CETESB (2004), abril de 2010 teve 5 dias desfavoráveis, a maior frequência entre 2008 e 2012 para este mês e a frequência da passagem de sistemas frontais para fevereiro de 2010 é a menor neste período (CETESB, 2013).

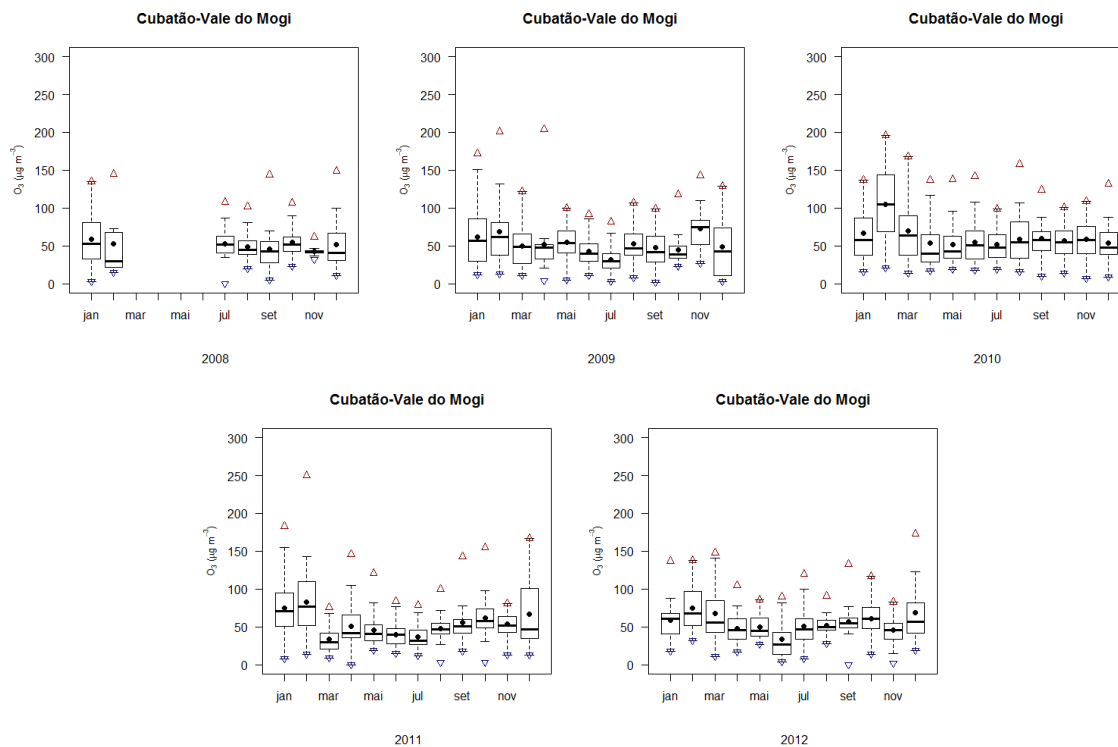


Figura 45: Diagrama de extremos e quartis mensal com a média, o máximo e o mínimo da concentração máxima diária de ozônio ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) no Vale do Mogi.

As Figuras 46 e 47 mostram que as ultrapassagens de padrão ocorrem entre dezembro e abril, mas fevereiro é o que apresenta maiores ultrapassagens. Na RMSP, a maior frequência de ultrapassagem entre 2003 e 2012 foi em fevereiro e outubro (transição entre período seco e chuvoso), indicando que os processos de formação de ozônio podem ser diferentes entre a região de Cubatão e RMSP. Os dois últimos anos do período (2011 e 2012) totalizaram o maior número de dias com ultrapassagem e a variação sazonal em Cubatão pode estar relacionada às altas temperaturas nos três primeiros meses do ano e às circulações de brisa (CETESB, 2013).

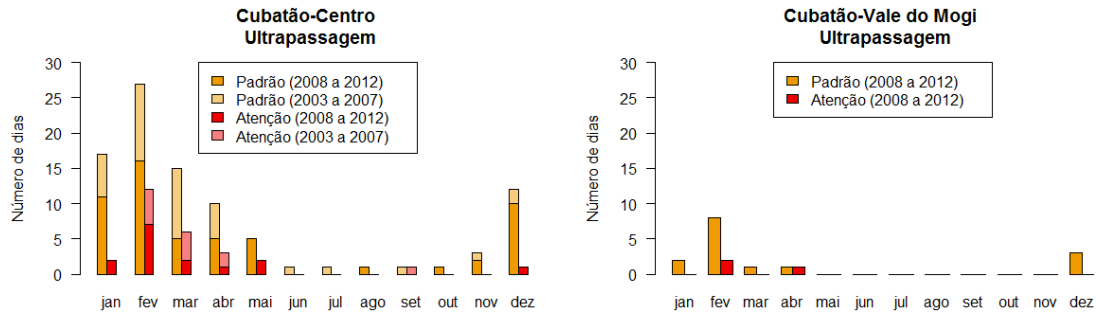


Figura 46: Número de dias com ultrapassagem do padrão ($160 \mu g. m^{-3}$) e do estado de atenção pela legislação estadual ($200 \mu g. m^{-3}$) da concentração de ozônio no Centro (2003 a 2012) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

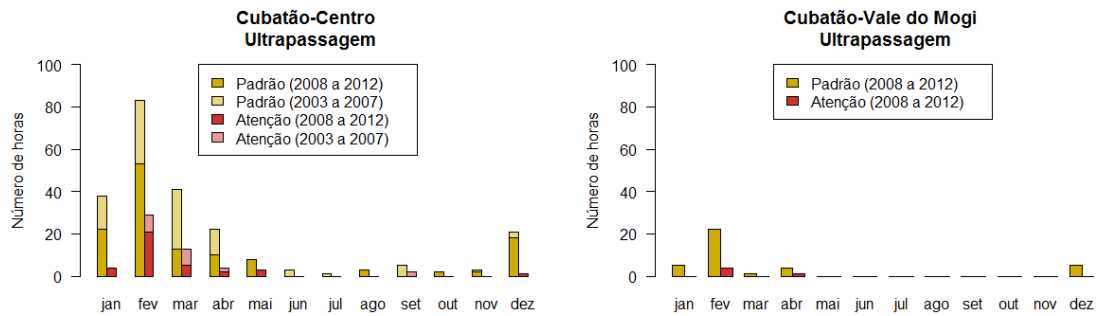


Figura 47: Número de horas com ultrapassagem do padrão ($160 \mu g. m^{-3}$) e do estado de atenção pela legislação estadual ($200 \mu g. m^{-3}$) da concentração de ozônio no Centro (2003 a 2012) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

A Figura 48 mostra que as concentrações médias mensais de ozônio são maiores no verão e início do outono, com maiores valores em fevereiro ($36 \mu g. m^{-3}$ no Centro e $29 \mu g. m^{-3}$ no Vale do Mogi), e menores do inverno. Nota-se que para o NO, as maiores concentrações são observadas no inverno nas três estações, sendo muito maiores na Vila Parisi ($132 \mu g. m^{-3}$) do que no Centro e no Vale do Mogi ($48 \mu g. m^{-3}$). O NO₂ apresenta maiores valores em julho no Centro ($30 \mu g. m^{-3}$) e Vale do Mogi ($44 \mu g. m^{-3}$) e em agosto ($56 \mu g. m^{-3}$) na Vila Parisi.

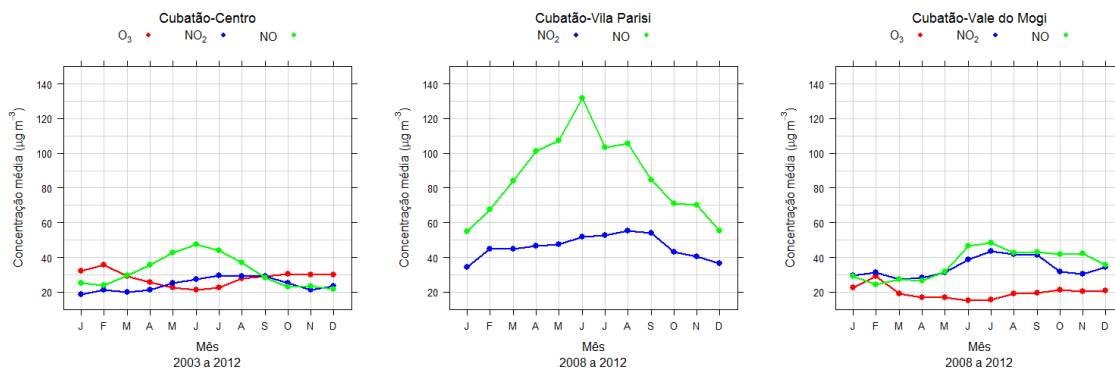


Figura 48: Concentração média de O_3 , NO_2 e NO mensal no Centro (2003-2012), na Vila Parisi (2008-2012) e no Vale do Mogi (2008-2012).

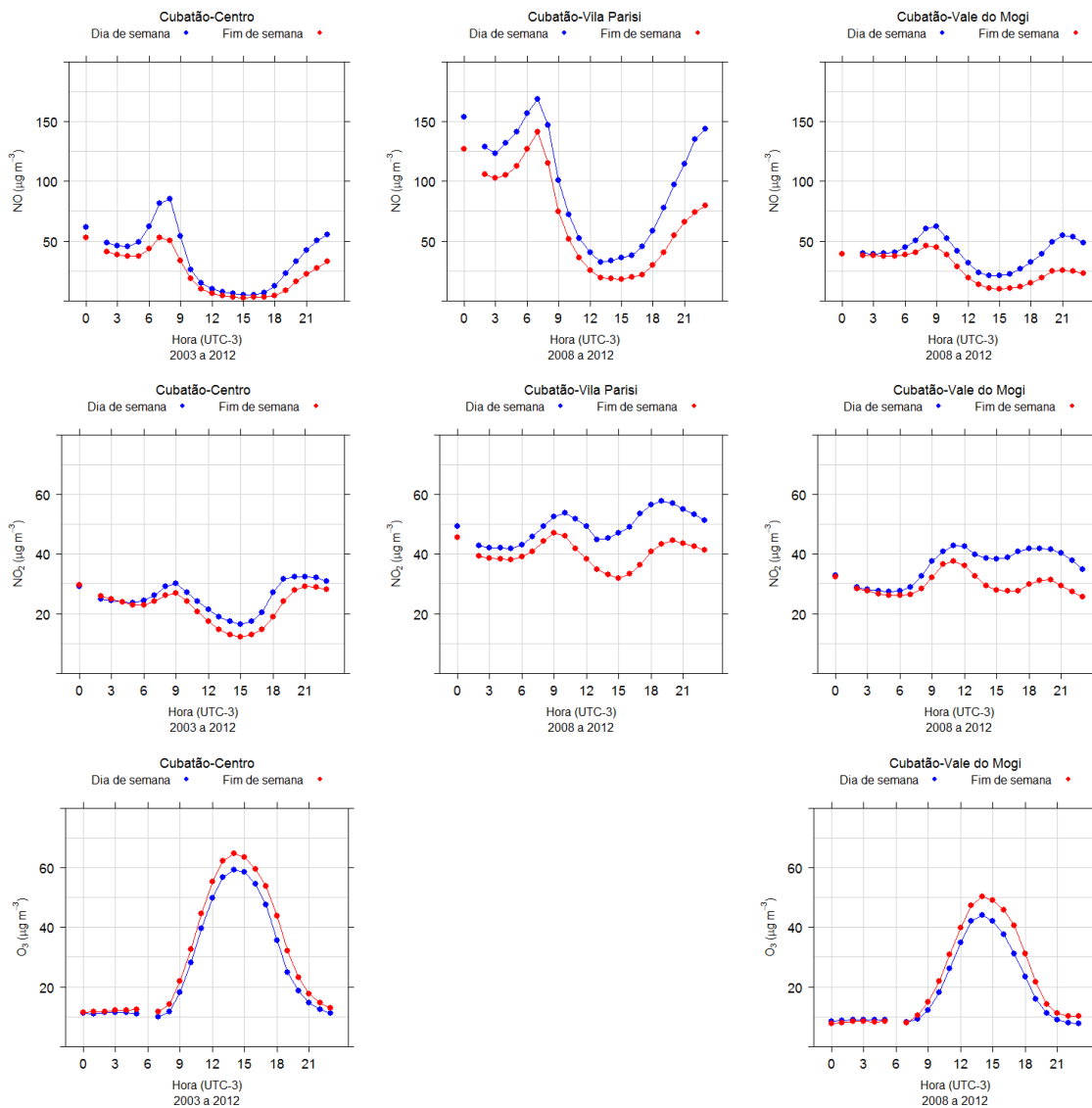


Figura 49: Variação média diurna das concentrações de NO , NO_2 e O_3 para dias e fins de semana no Centro (2003-2012), na Vila Parisi (2008-2012) e no Vale do Mogi (2008-2012).

Em termos do ciclo médio diário (Figura 49), o ozônio atinge seu valor máximo às 14 hs (uma hora após a temperatura atingir seu valor máximo), sendo ligeiramente maior nos finais de semana. No Centro, o pico de ozônio atinge $59 \mu\text{g. m}^{-3}$ nos dias de semana e $65 \mu\text{g. m}^{-3}$ nos fins de semana. No Vale do Mogi, as concentrações são menores ($44 \mu\text{g. m}^{-3}$ nos dias de semana e $50 \mu\text{g. m}^{-3}$ nos fins de semana). Nota-se que os óxidos de nitrogênio aumentam duas vezes ao dia atingindo um máximo de manhã e outro no início da noite em decorrência da atividade humana e da evolução da Camada Limite Planetária. O NO atinge seu valor máximo próximo das 08 hs, sendo muito maior durante a semana ($85 \mu\text{g. m}^{-3}$ no Centro, às 07 hs $168 \mu\text{g. m}^{-3}$ na Vila Parisi e às 09 hs $62 \mu\text{g. m}^{-3}$ no Vale do Mogi) do que no final de semana ($53 \mu\text{g. m}^{-3}$, $141 \mu\text{g. m}^{-3}$, $46 \mu\text{g. m}^{-3}$). O NO_2 atinge seus maiores valores aproximadamente duas horas após o NO (às 09 hs $30 \mu\text{g. m}^{-3}$ no Centro, às 10 hs $54 \mu\text{g. m}^{-3}$ na Vila Parisi e às 11 hs $43 \mu\text{g. m}^{-3}$ no Vale do Mogi para os dias da semana) e novamente após o entardecer.

Como o pico de NO ocorre mais cedo na Vila Parisi, onde se localizam as maiores fontes deste poluente em Cubatão, é possível que parte do NO tenha sido transportado para o Vale do Mogi e que o ozônio na Vila Parisi tenha sido rapidamente consumido pela alta concentração de NO.

Júnior, Oliveira e Andrade (2009) notaram uma diminuição de NO e NO_2 e uma variação ínfima da concentração de ozônio entre 00 e 06 hs, período no qual a atmosfera está estável, a camada limite mais baixa e os ventos mais fracos. Os autores tentam justificar as maiores concentrações de ozônio nos fins de semana assumindo que a diminuição da circulação de veículos proporciona uma atmosfera mais limpa, a baixa concentração de NO possibilita menor consumo de O_3 e ainda que seja emitido menos NO_2 , a formação de ozônio será maior do que nos dias de semana.

A Figura 50 mostra a variação diurna do NO, NO_2 e O_3 para as diferentes estações do ano. Observa-se que as concentrações de NO e NO_2 são maiores no inverno do que no verão. Já para o O_3 , ocorre o contrário, maiores valores no verão do que no inverno. Além disso, para os três poluentes, o pico diurno do inverno ocorre mais tarde do que no verão.

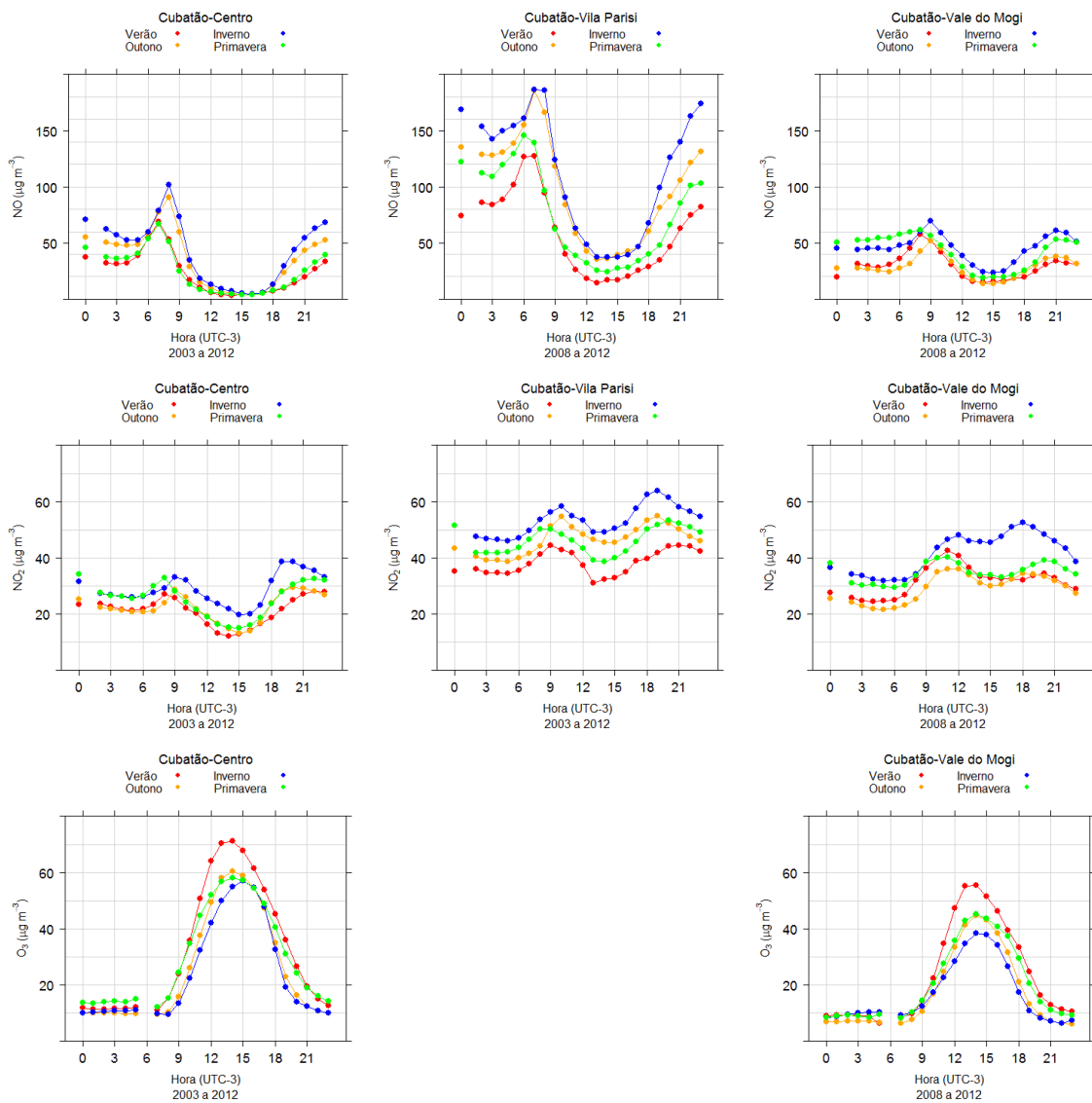


Figura 50: Variação média diurna das concentrações de NO, NO₂ e O₃ para cada estação do ano no Centro (2003-2012), na Vila Parisi (2008-2012) e no Vale do Mogi (2008-2012).

A decomposição das séries de ozônio e NO_x foi feita de acordo com Wise e Comrie (2005) e é mostrada nas Figuras 51, 52, 53, 54 e 55. Embora sejam mostradas as variações para o Centro de 2003 a 2012 e para o Vale do Mogi de 2008 a 2012, utilizaram-se períodos maiores com dois anos a mais antes e depois, quando possível, para garantir a confiabilidade da informação nos extremos da componente de longo prazo para a série temporal de O_3 (2001 a 2014) e NO_x (2006 a 2014). O pacote *kza* do programa R utilizado possui um diferencial no truncamento da série e a média móvel é feita desconsiderando os dados indisponíveis.

Diferentemente dos autores, o ruído da componente de curto prazo (W), não se mostra como um ruído branco, pois é possível ver padrões de oscilação. Para o ozônio, no Centro (Figura 51) e no Vale do Mogi (Figura 52), é possível verificar maior variabilidade nos meses de verão, diminuindo nos meses de inverno. Além disso, a contribuição positiva é muito maior do que a negativa, indicando possivelmente a influência do ciclo diurno da radiação solar na concentração do ozônio. Para o NO_x (Figura 53, Centro; Figura 54, Vila Parisi e Figura 55, Vale do Mogi), a maior variabilidade ocorre nos meses de inverno e as contribuições positivas também são maiores do que as negativas, indicando a influência da maior estabilidade (e, portanto, menor Camada Limite Planetária) típica dos meses de inverno.

A componente sazonal mostra com maior clareza a influência da radiação solar no ozônio (maiores valores no verão) e da menor camada de mistura no inverno para o NO_x (maiores valores no inverno).

Na componente de longo prazo, é possível notar que houve uma redução do NO_x em 2010 e isso está relacionado a um aumento do ozônio neste mesmo ano. Esta redução não pode ser verificada na Figura 17, que apresenta os valores de emissão dos vários poluentes informados nos relatórios de Qualidade do ar da CETESB, e, portanto, deve estar relacionada a outros fatores.

A escala de cores está indicada na Tabela e foi utilizada no gráfico de dispersão de O_{3max} no Centro e Vale do Mogi.

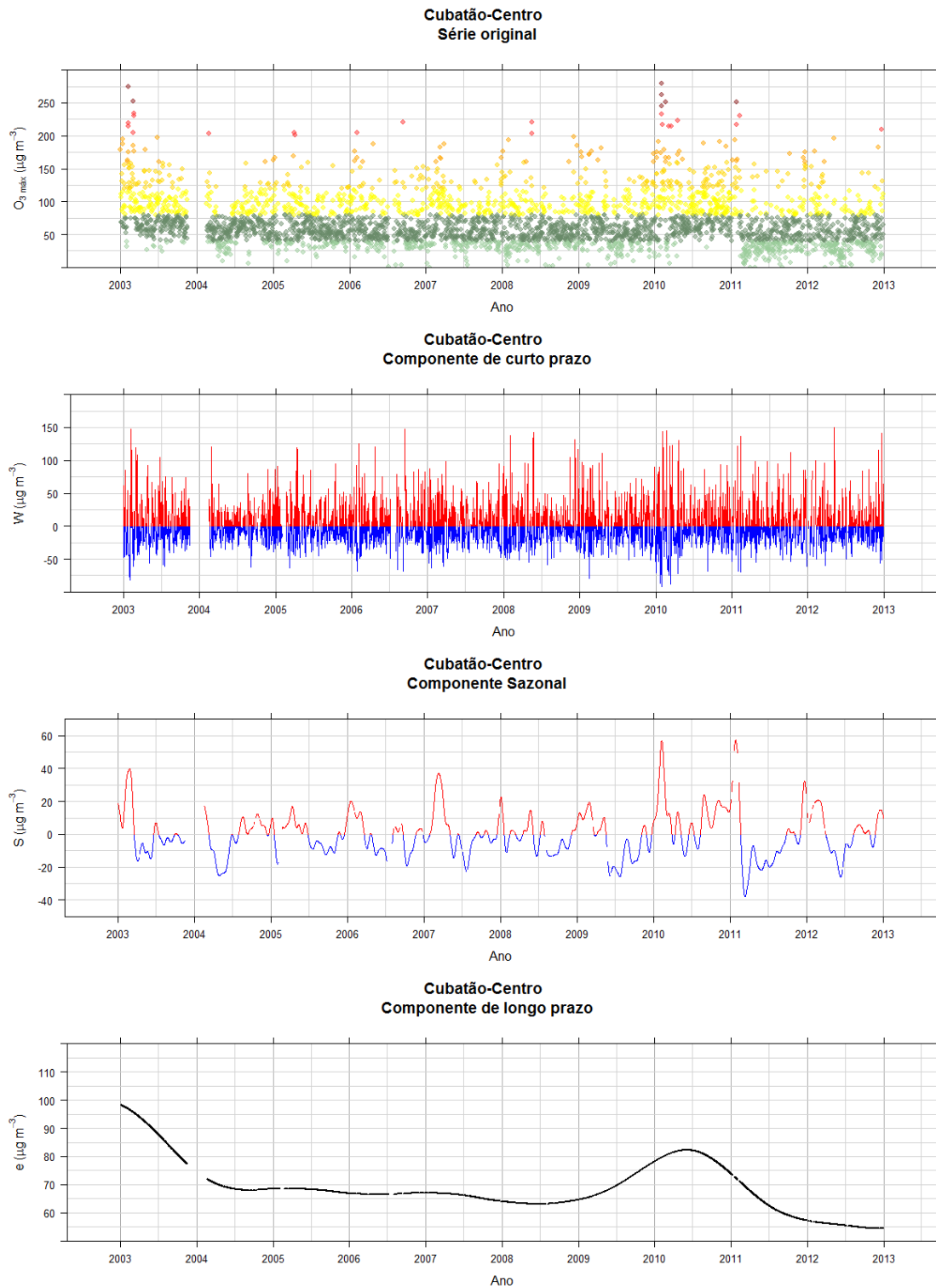


Figura 51: Decomposição da série temporal da concentração de ozônio pelo filtro KZ para o Centro (2003 a 2012). Série original de O_{3max} , componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).

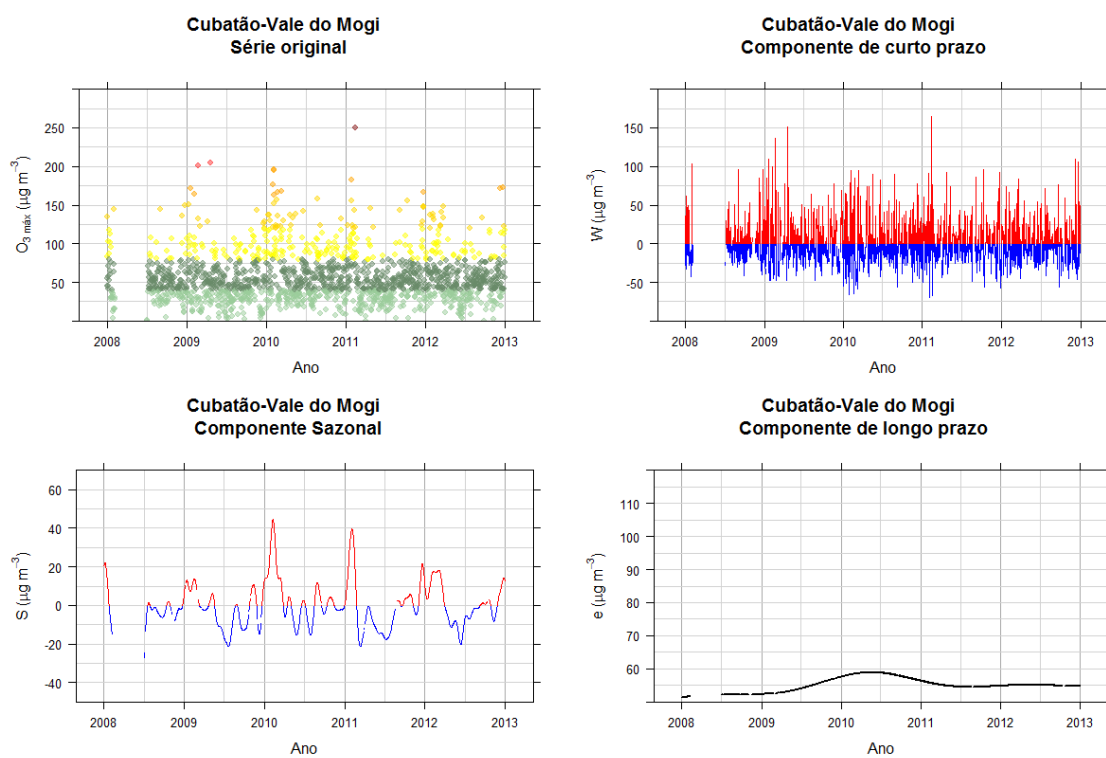


Figura 52: Decomposição da série temporal da concentração de ozônio pelo filtro KZ para o Vale do Mogi (2008 a 2012). Série original de O_{3max} , componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).

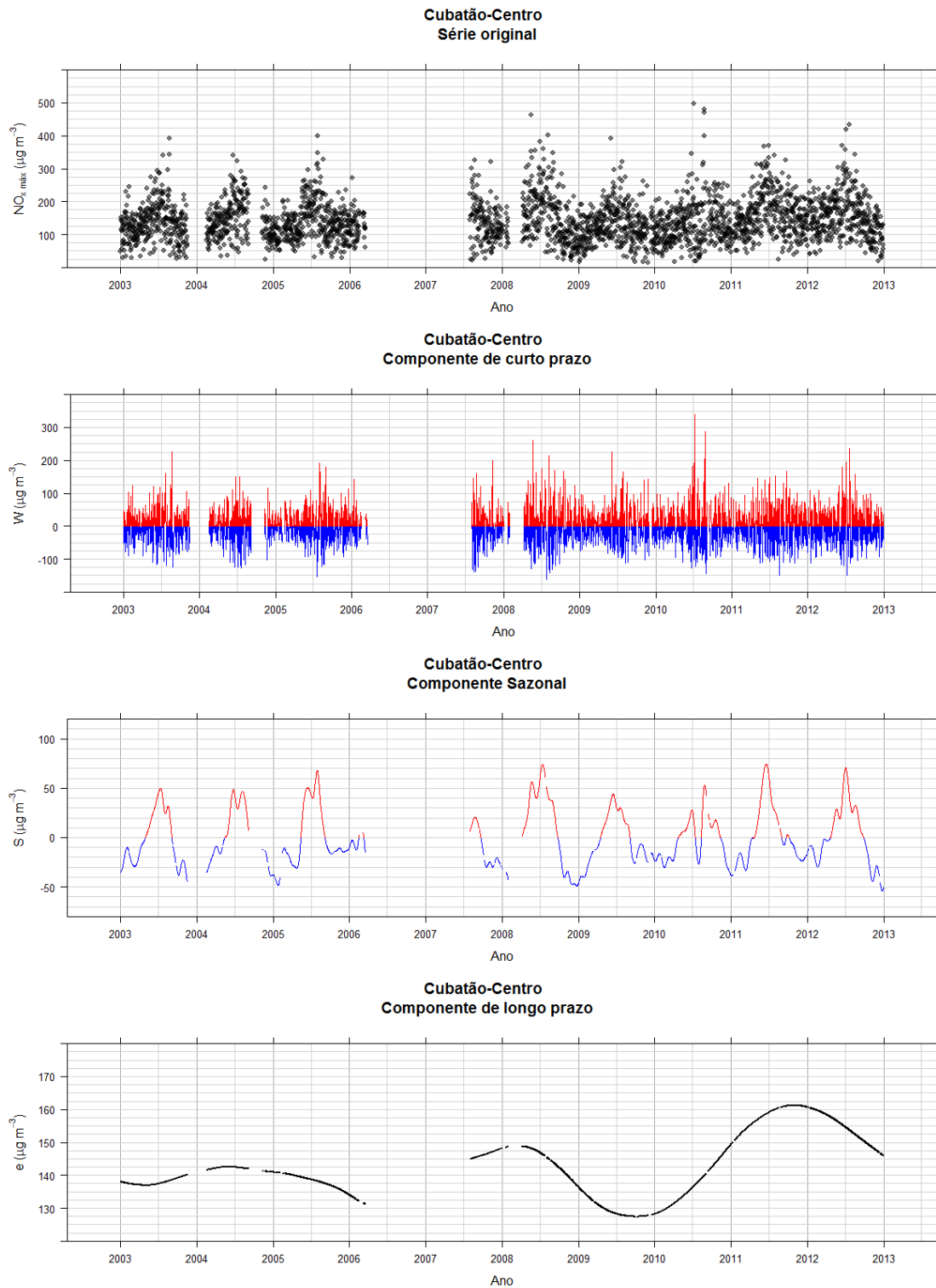


Figura 53: Decomposição da série temporal da concentração de óxido de nitrogênio pelo filtro KZ para o Centro (2003 a 2012). Série original de $NO_{x,max}$, componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).

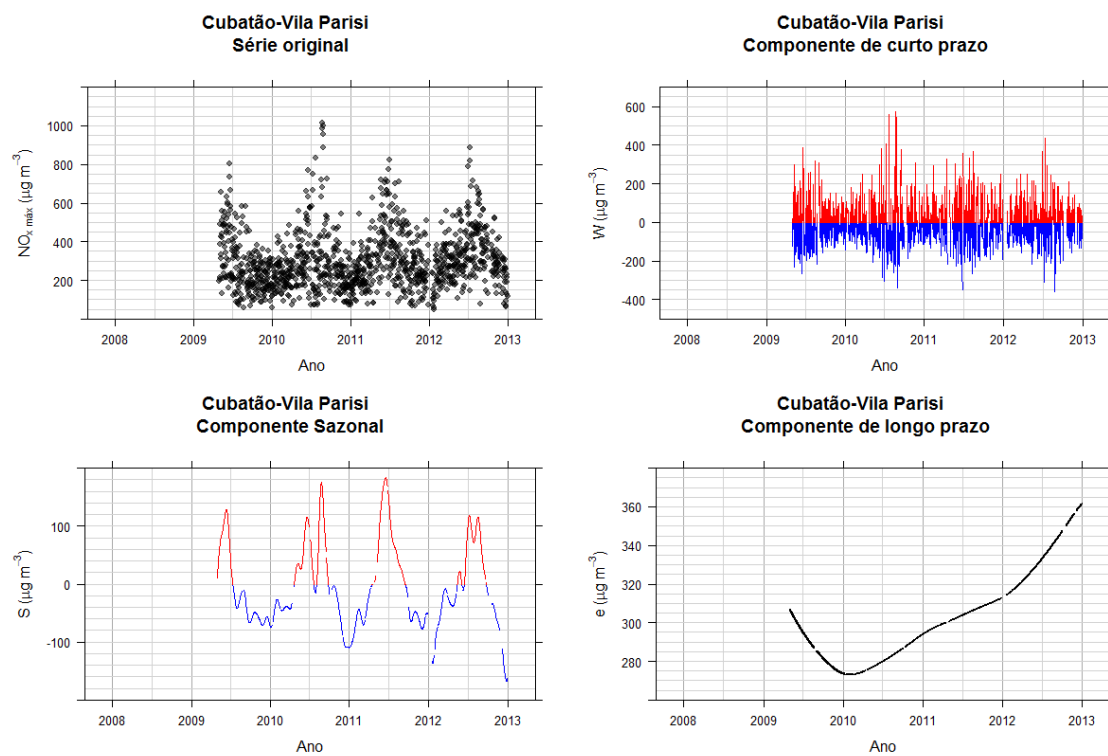


Figura 54: Decomposição da série temporal da concentração de óxido de nitrogênio pelo filtro KZ para a Vila Parisi (2008 a 2012). Série original de $NO_{x,max}$, componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).

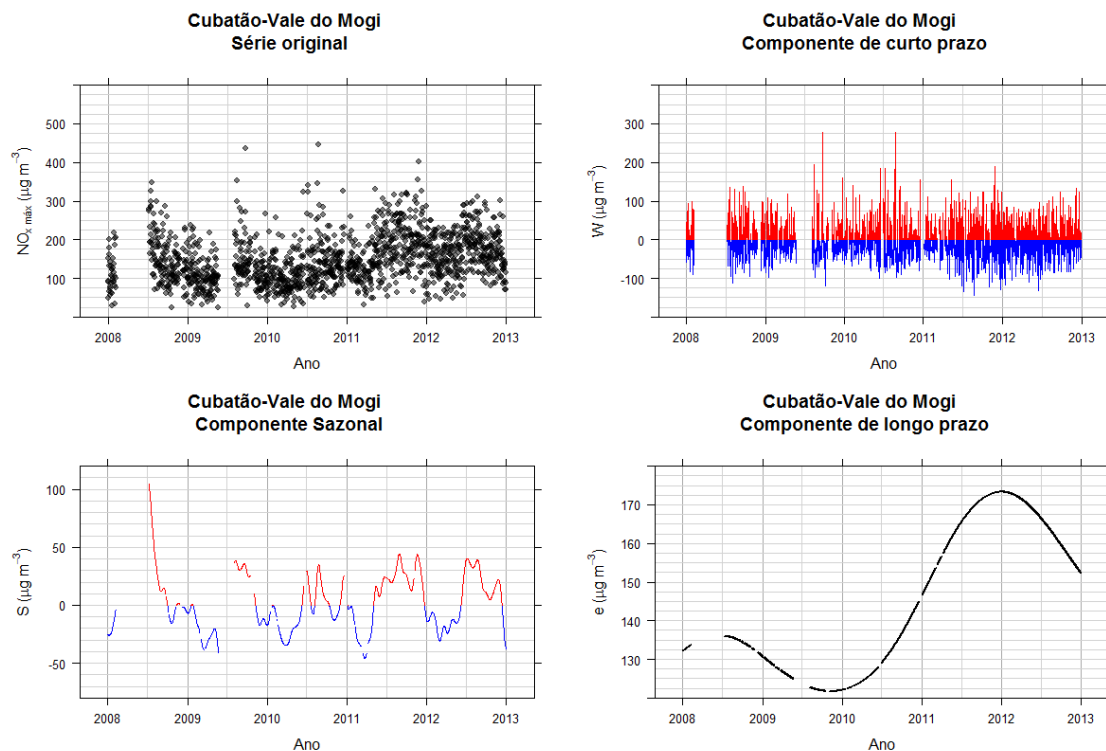


Figura 55: Decomposição da série temporal da concentração de óxido de nitrogênio pelo filtro KZ para o Vale do Mogi (2008 a 2012). Série original de NO_{xmax} , componente de curto prazo (W), componente sazonal (S) e componente de longo prazo (e).

A Tabela 10 mostra a porcentagem total da variância explicadas pelas componentes de curto prazo (W), sazonal (S) e de longo prazo (e) para as concentrações de ozônio e NO_x . Nota-se que $W(t)$ explica a maior parte da variância total tanto do O_3 quanto do NO_x , seguida de $S(t)$ e por último, $e(t)$. Este resultado difere do de Wise e Comrie (2005) e Seo et al. (2014). Estes foram realizados para locais de latitudes médias em que a influência da radiação solar no verão é muito maior do que outros parâmetros e, assim, suas componentes sazonais tinham maiores contribuições relativas para a variância total de O_3 .

Tabela 10: Porcentagem do total da variância das concentrações de O_3 e NO_x explicadas pelas componentes de curto prazo (W), sazonal (S) e de longo prazo (e).

	O_{3max}			NO_{xmax}		
	W	S	e	W	S	e
Centro (2003 a 2007)	77.4	9.5	7.1	75.9	20.6	0.4
Centro (2008 a 2012)	74.1	12.3	5.2	73.6	17.9	3.0
Vila Parisi (2008 a 2012)	–	–	–	70.8	22.0	2.4
Vale do Mogi (2008 a 2012)	83.1	10.4	0.4	69.5	13.8	9.2

4.3 Relações entre a meteorologia e a qualidade do ar

Conforme notado nas seções anteriores, a meteorologia influencia de forma considerável as concentrações dos poluentes. As Tabelas 11 e 12 mostram as correlações entre o ozônio e as variáveis meteorológicas e as concentrações dos precursores medidas no Centro e no Vale do Mogi para valores horários e para valores diários. Para os valores horários, nota-se correlação positiva com a temperatura e a velocidade do vento e correlações negativas com a pressão, a umidade relativa, NO e NO₂. Estas correlações são explicadas pelas evoluções diurnas de cada variável, já mostradas nas Figuras 26, 29 e 33. As correlações com as variáveis diárias mostram correlações positivas com a temperatura máxima, NO e NO₂ máximos no Centro, no entanto mostra correlação negativa com NO máximo no Vale do Mogi. A pressão e a umidade relativa estão negativamente correlacionadas. No inverno, a pressão é maior, mas a menor disponibilidade de radiação solar diminui a formação do O₃. Umidades relativas menores estão associadas a temperaturas médias maiores, que favorecem a formação do O₃.

Tabela 11: Correlação de Pearson (r) anual da concentração horária de ozônio com as variáveis meteorológicas, NO e NO₂ no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

Estação	Ano	Temperatura	Velocidade	Pressão	Umidade	NO	NO ₂
Centro	2003	0,70	0,51	-0,45	-0,59	-0,55	-0,32
	2004	0,56	0,57	-0,38	-0,59	-0,58	-0,21
	2005	0,66	0,57	-0,30	-0,57	-0,55	-0,37
	2006	0,65	0,55	-0,31	-0,63	-0,54	-0,49
	2007	0,68	0,56	-0,40	-0,67	-0,54	-0,51
Vale do Mogi	2008	0,64	0,52	n/a	-0,64	-0,47	-0,11
	2009	0,61	0,39	n/a	-0,69	-0,42	-0,01
	2010	0,64	–	n/a	-0,72	-0,37	-0,05
	2011	0,59	–	n/a	-0,62	-0,51	-0,08
	2012	0,65	–	n/a	n/a	-0,54	-0,03

Tabela 12: Correlação de Pearson (r) anual concentração máxima de ozônio diária com T_{max} , V_{med} , P_{med} , U_{med} , NO_{max} e NO_{2max} no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

Estação	Ano	T_{max}	V_{med}	P_{med}	U_{med}	NO_{max}	NO_{2max}
Centro	2003	0,68	0,12	-0,45	-0,42	0,07	0,29
	2004	0,41	0,14	-0,30	-0,38	0,19	0,46
	2005	0,71	0,19	-0,40	-0,39	0,17	0,48
	2006	0,64	0,16	-0,35	-0,45	0,26	0,26
	2007	0,70	0,15	-0,47	-0,54	0,01	0,29
Vale do Mogi	2008	0,67	0,48	n/a	-0,55	-0,09	0,20
	2009	0,64	0,38	n/a	-0,58	-0,17	0,31
	2010	0,71	–	n/a	-0,69	-0,07	0,32
	2011	0,68	–	n/a	-0,52	-0,18	0,17
	2012	0,68	–	n/a	n/a	-0,26	0,20

As Figuras 56 e 57 mostram a relação entre temperatura e ozônio, sendo possível observar que o padrão de qualidade do ar só é ultrapassado com temperaturas e temperaturas

máximas maiores que 27 e 30 °C no Centro e 29 e 30 °C no Vale do Mogi, respectivamente, em conformidade com o que foi visto por Silva (2013) .

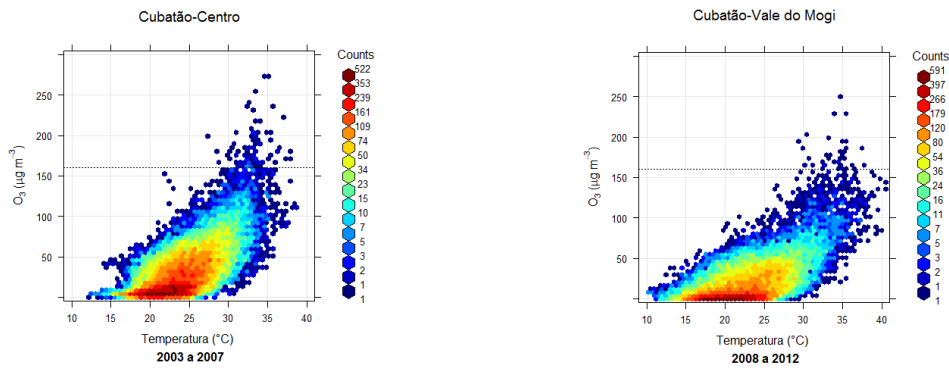


Figura 56: Método *hexagonal binning* aplicado no gráfico de dispersão da concentração de ozônio *versus* temperatura no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

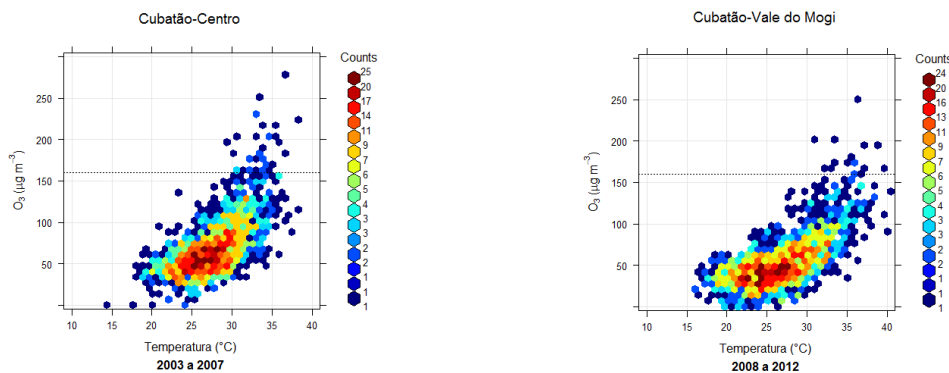


Figura 57: Método *hexagonal binning* aplicado no gráfico de dispersão da concentração máxima de ozônio diária *versus* temperatura máxima diária.

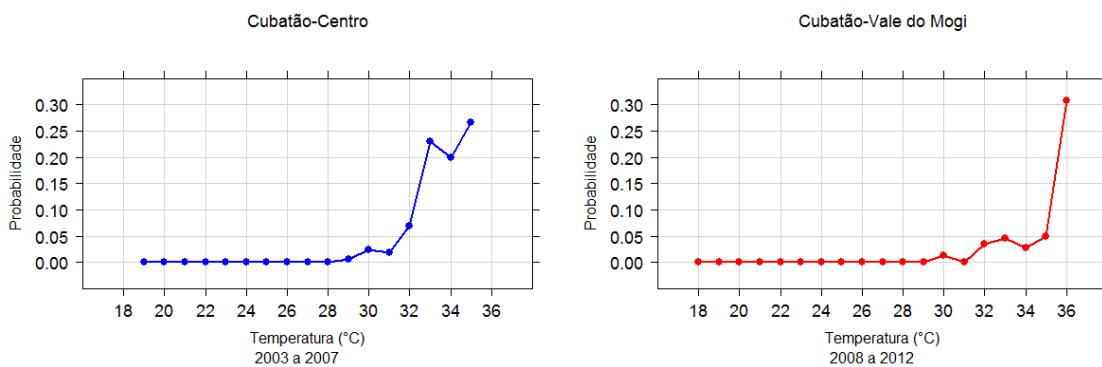


Figura 58: Probabilidade de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar nacional ($160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) da concentração máxima de ozônio diária em função da temperatura máxima diária para um intervalo de 1 °C.

A Figura 58 mostra a probabilidade do ozônio exceder o padrão nacional de qualidade do ar com o aumento da temperatura máxima diária. Foram descartados dados com casos inferiores a (inclusive) 10. Esta Figura mostra que o aumento de um grau Celsius a partir de 31 °C no Centro está associado a probabilidade de ultrapassagem do padrão entre 10% e 30%.

A Figura 59 mostra que a maior probabilidade de ocorrência de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar nacional é com ventos de sudeste no Centro (2003 a 2007) e a componente de curto prazo do ozônio possui menor probabilidade de assumir valores positivos com ventos de oeste significando que o ar é mais limpo para o poluente ozônio quando sopra desta direção.

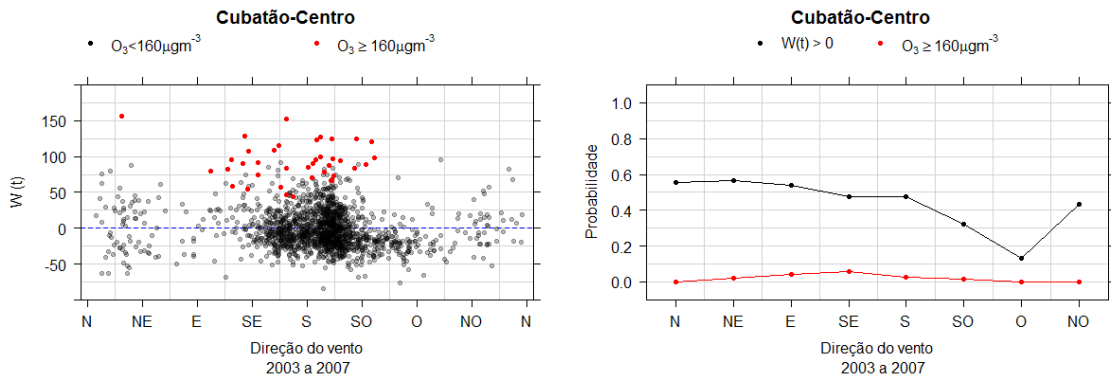


Figura 59: Gráfico de dispersão da componente de curto prazo de O_{3max} e sua respectiva direção do vento (à esquerda) e a probabilidade de $O_{3max} \geq 160 \mu g \cdot m^{-3}$ (em vermelho) e de $W(t) > 0$ (em preto) de acordo com os pontos colaterais (à direita) no Centro (2003 a 2007).

Ao se associar diferentes variáveis meteorológicas, nota-se que a correlação entre a meteorologia e a concentração de ozônio aumenta (Tabela 13).

Tabela 13: Coeficiente de determinação ajustado (R^2).

Estação	Ano	T_{max}	V_{med}	P_{med}	U_{med}	R^2 múltiplo
Centro	2003	0,67	0,36	0,70	0,38	0,78
	2004	*	*	0,21	*	–
	2005	0,47	0,18	*	*	–
	2006	0,56	0,33	0,60	0,09	0,84
	2007	0,62	0,02	0,40	0,23	0,81
	2008	0,02	0,07	n/d	0,15	–
Vale do Mogi	2009	0,45	0,01	n/d	0,02	–
	2010	0,60	–	n/d	0,40	–
	2011	0,32	–	n/d	*	–
	2012	0,57	–	n/d	n/d	–

* p-value $\geq 0,05$

A Figura 60 mostra o ajuste do *baseline* do ozônio considerando apenas a temperatura para o Centro e Vale do Mogi.

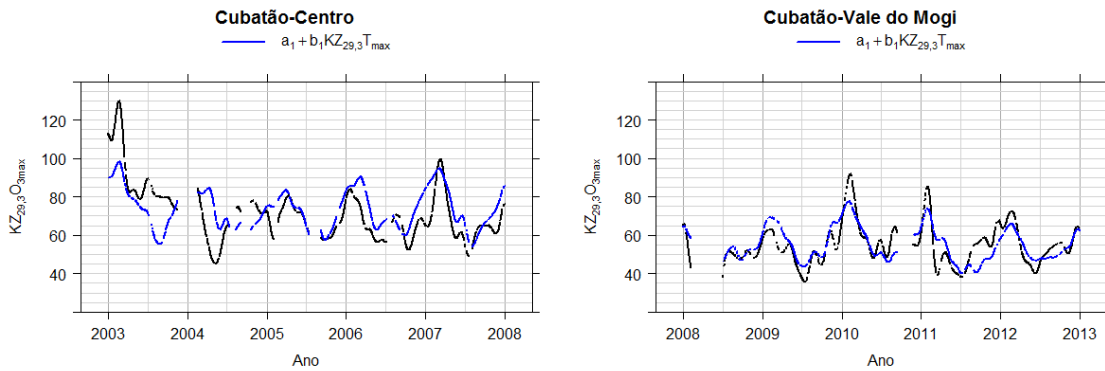


Figura 60: A série temporal do *baseline* ($KZ_{29,3} [O_{3max}(t)]$) e os valores preditos pela regressão linear simples ($a_1 + b_1 KZ_{29,3} [T_{max}(t)]$) no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

Para facilitar a visualização, a componente de longo prazo dos resíduos ($KZ_{365,3} [\varepsilon(t)]$) foi somada a média da componente de longo prazo do O_{3max} (curva azul), de acordo com Wise e Comrie (2005), desconsiderando a influência da temperatura na componente de longo prazo do ozônio. Desta forma, o impacto da temperatura pode ser bem observado na Figura 61. A curva preta mostra a $e_{O_{3max}}$, a curva vermelha mostra a $e_{T_{max}}$ e a curva verde, a média da componente de longo prazo da temperatura máxima do período. Nota-se que a queda da concentração de ozônio no Centro diminui entre 2003 e 2004, indicando que o valor máximo de O_3 em 2003 estava bastante associado a um verão mais quente. No Vale do Mogi é interessante notar que a temperatura no início de 2010 foi maior do que nos outros anos e, ao se corrigir a tendência (componente de longo prazo) original, o pico de 2010 praticamente desaparece.

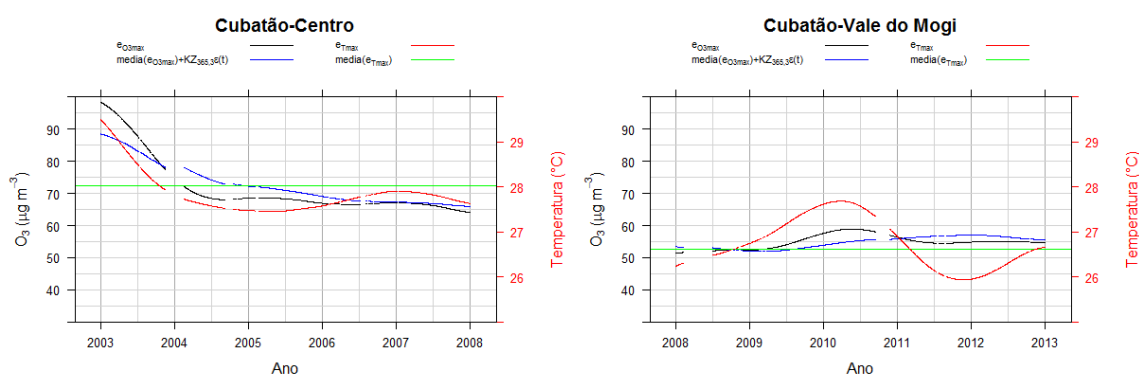


Figura 61: Componente de longo prazo da concentração máxima de ozônio ($e(t)_{O_{3max}}$) e sua média somada a componente de longo prazo dos resíduos ($e(t)_{O_{3max}} + KZ_{365,3} [\varepsilon(t)]$) no eixo y à esquerda e a componente de longo prazo da temperatura ($e(t)_{T_{max}}$) e sua média ($e(t)_{T_{max}}$) no eixo y à direita no Centro (2003 a 2007) e no Vale do Mogi (2008 a 2012).

Seo et al. (2014) notaram que na Região Metropolitana de Seoul e continente adentro, a

radiação solar e a temperatura possuem maior influência nas variações do ozônio comparado às cidades costeiras.

A Tabela 14 mostra a porcentagem do total da variância do ozônio explicadas pelas componentes de curto prazo (W), sazonal S_{aj} e longo prazo e_{aj} com as duas últimas corrigidas pela temperatura.

Tabela 14: Porcentagem do total da variância do ozônio explicadas pela componente de curto prazo W e as componentes sazonal (S_{aj}) e de longo prazo (e_{aj}) ajustados pela temperatura.

	O_{3max}		
	$W(t)$	$S(t)_{aj}$	$e(t)_{aj}$
Centro (2003 a 2007)	73.4	12.1	6.1
Vale do Mogi (2008 a 2012)	82.4	11.1	0.3

É possível notar um amortecimento da curva ajustada da tendência de ozônio para 2010 no Vale do Mogi, mostrando a influência da maior temperatura sobre a formação de ozônio a longo prazo (Figura 61). Além disso, o início de 2010 também teve maior quantidade de chuva do que nos outros anos, diminuindo a concentração de NO_x (como mostra a componente de longo prazo para este poluente). Isso indica que as maiores concentrações de ozônio em 2010 estão mais associadas às maiores temperaturas e menores concentrações de NO_x (que diminuiria o consumo de O_3) do que propriamente a alguma alteração nas emissões.

4.3.1 Impacto da brisa marítima nas concentrações de ozônio

O perfil diurno da velocidade do vento (Figura 62) mostra que as menores velocidades ocorrem durante a noite, período em que prevalece a estabilidade atmosférica. Essa característica é mais evidente no Centro. Após o nascer do sol, à medida que a camada limite atmosférica se desenvolve, a velocidade do vento aumenta e atinge sua velocidade máxima às 14 hs no Centro e às 15 hs no Vale do Mogi. A brisa marítima no Centro é caracterizada por ventos calmos pela manhã, situação propícia ao acúmulo dos precursores do ozônio. Entre 00 e 08 hs, a velocidade do vento é aproximadamente duas vezes maior em dias sem a ocorrência de brisa marítima.

Em dias de brisa, o vento é mais fraco de manhã, mas mais forte à tarde no Centro, ao passo que no Vale do Mogi, o vento é mais fraco ao longo de todo dia, quando comparado com dias sem brisa.

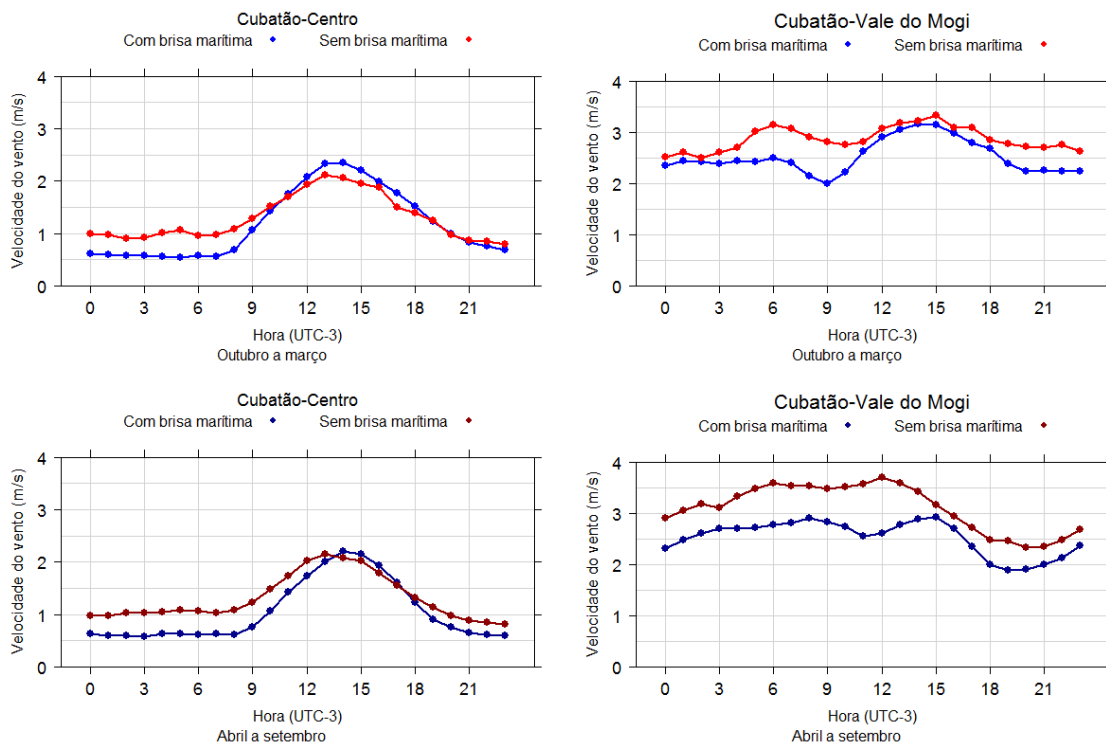


Figura 62: Variação média diurna da velocidade do vento para dois períodos: quente (outubro a março) e frio (abril a setembro) no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

A Figura 63 mostra que em dias de brisa, a concentração de ozônio é maior do que em dias sem brisa, principalmente no Centro.

Em dias de brisa marítima, a concentração média de ozônio é menor do que em dias sem brisa marítima antes do nascer do sol e maior durante o dia e início da noite (Figura 63). Isso se deve provavelmente ao maior consumo de O_3 pelo NO devido aos ventos mais calmos durante este período. Durante os dias em que não ocorre a brisa marítima, observa-se um pico secundário entre 03 e 04 hs. Massambani e Andrade (1994) relacionam esse segundo pico ao transporte vertical de ozônio e seus precursores dentro da camada residual noturna. Uma justificativa para não se observar o pico secundário em dias de brisa marítima, seriam os ventos calmos durante a madrugada.

No período frio (Figura 62), a brisa marítima faz com que o pico da velocidade ocorra uma hora mais tarde (14 hs) do que em dias sem brisa (13 hs). O pico de ozônio (Figura 63) também ocorre uma hora mais tarde no período frio (15 hs) do que no período quente (14 hs). Ventos mais fortes no Vale do Mogi diluem mais a concentração dos poluentes nos dias sem brisa, mas nos dias com brisa, nota-se que há o transporte pela brisa marítima do O_3 formado no oceano para o continente. Esse efeito é maior no período quente do que no frio, associado à maior quantidade de radiação disponível.

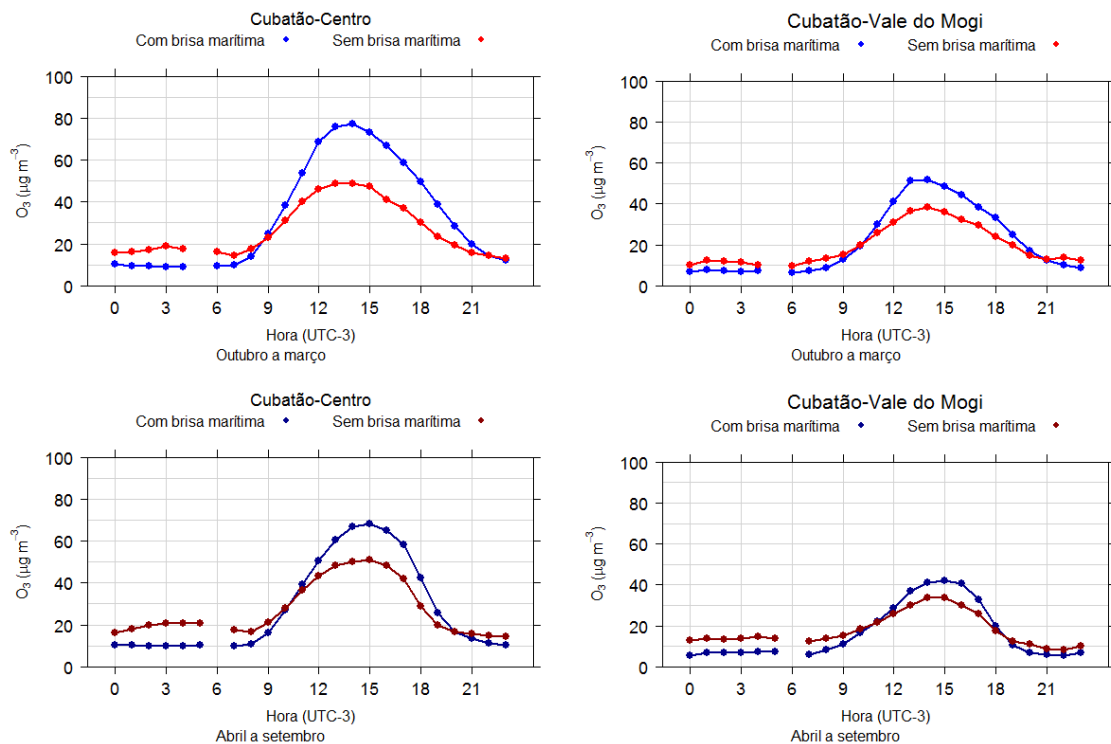


Figura 63: Variação média diurna da concentração de ozônio para dois períodos: quente (outubro a março) e frio (abril a setembro) no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

Em concordância com Papanastasiou e Melas (2009), o valor médio da componente de curto prazo do ozônio é positivo nos dias com brisa marítima e negativo nos dias sem brisa, apesar de ser observado um valor médio nulo (período frio no Centro), como mostra a Tabela 15. Isso significa que o desenvolvimento da brisa marítima é acompanhado pelo aumento de O_3 . Segundo esses autores, o maior valor médio em Volos é observado em dias com brisa no período frio e o menor em dias sem brisa no período quente, no entanto ambos os valores médios foram observados no período quente para o Centro e Vale do Mogi.

A distância percorrida (K_{24n}) média (Tabela 16) é menor com brisa do que sem brisa, mostrando que a ocorrência de estagnação é mais frequente em dias com brisa, contudo \bar{K} muito menor no Centro do que no Vale do Mogi.

Tabela 15: Componente de curto prazo de O_{3max} : com e sem brisa marítima.

Período	Centro (2008 a 2010)						Vale do Mogi (2008 a 2009)					
	Total		Quente		Frio		Total		Quente		Frio	
Brisa Marítima	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem
\bar{W}_{max}	158	133	158	85	150	133	151	95	140	83	151	95
\bar{W}_{med}	4	-12	5	-18	2	-8	1	-4	2	-7	0	-1
\bar{W}_{min}	-91	-86	-91	-86	-66	-70	-51	-47	-51	-47	-48	-44

Tabela 16: Distância percorrida (K_{24n}) máxima, média e mínima: com e sem brisa marítima.

Período	Centro (2008 a 2010)						Vale do Mogi (2008 a 2009)					
	Total		Quente		Frio		Total		Quente		Frio	
	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem
$K_{24n\max}$	338	483	283	356	338	483	594	799	545	693	594	799
$K_{24n\text{med}}$	83	99	89	98	76	99	217	259	217	247	217	267
$K_{24n\min}$	17	8	23	8	17	11	93	101	93	106	95	101

A Figura 64 mostra as rosas de poluição (ozônio) para dias com e sem brisa nas duas estações. O vento de sul é predominante em dias com brisa marítima e os ventos de sudoeste predominantes em dias sem brisa no Centro e Vale do Mogi. Nos dias sem brisa marítima, os ventos de NE contribuem de forma significativa para o aumento da concentração de O_3 .

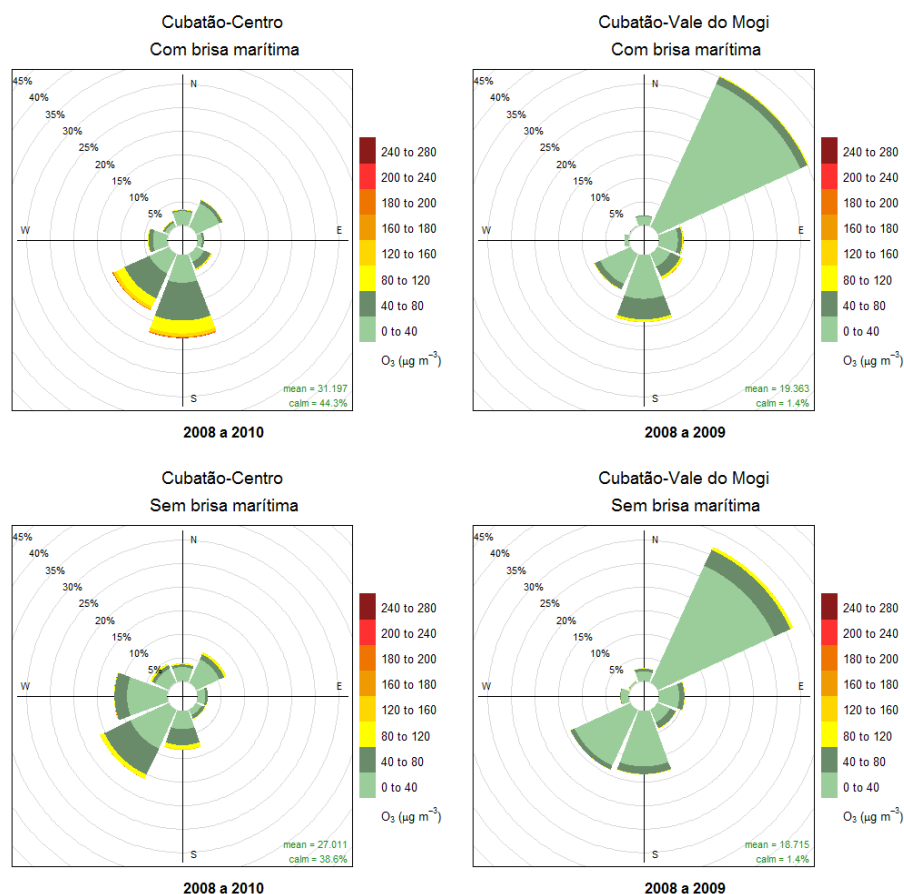


Figura 64: Rosas de poluição em dias com (à esquerda) e sem (à direita) brisa marítima no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

A Figura 65 mostra as rosas de poluição para dias com e sem brisa a cada 6 horas. No Centro, as maiores diferenças são que à tarde (entre 12 e 17 hs) os ventos nos dias de brisa são predominantes de S e SW, ao passo que nos dias sem brisa, são predominantes de SW. Na

estação do Vale do Mogi, neste mesmo período, os ventos em dia de brisa são predominantes de S, enquanto nos dias sem brisa, eles são de N e NE.

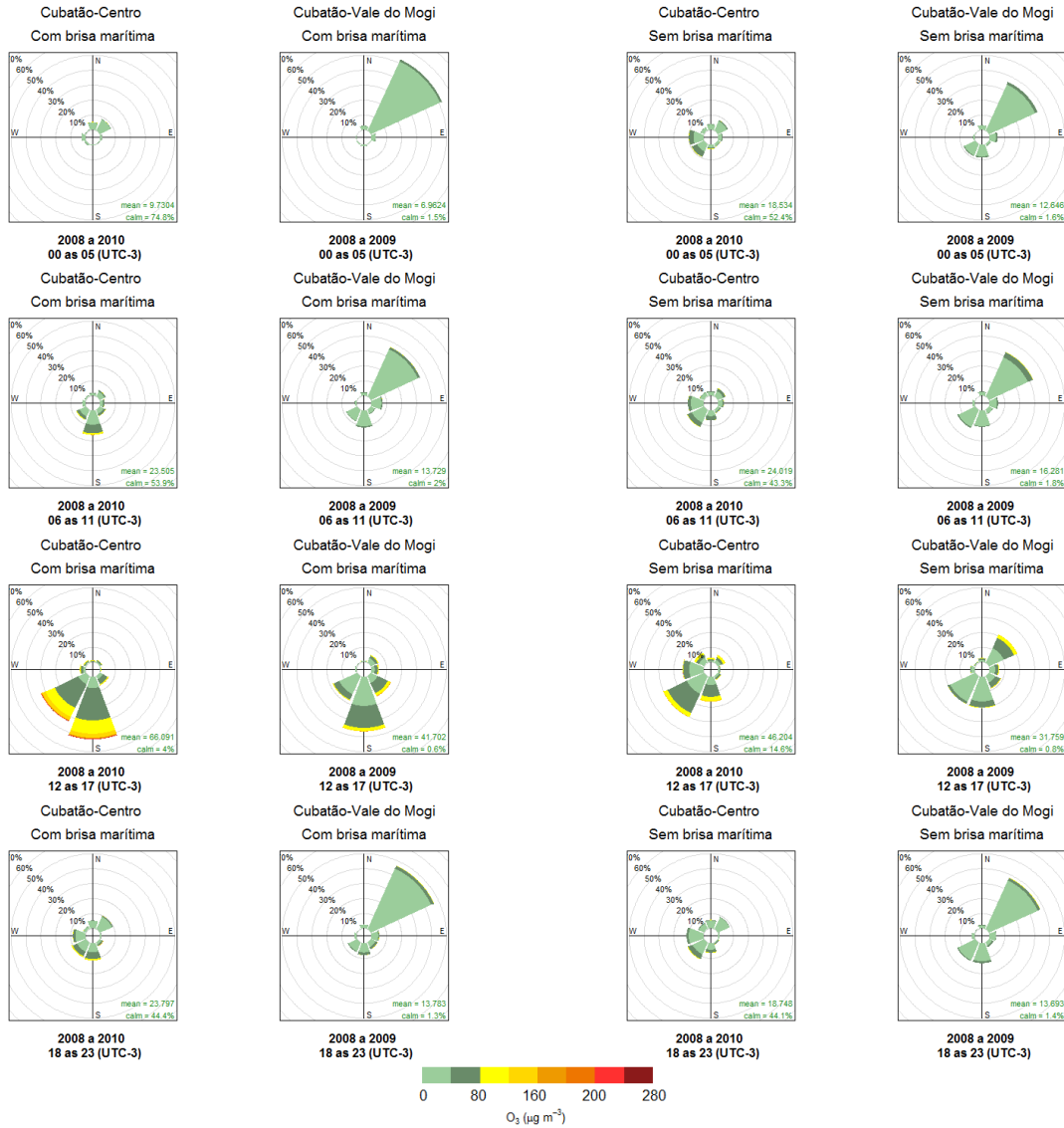


Figura 65: Rosas de poluição em dias com e sem brisa marítima no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009) a cada 6 horas.

Finalmente, a Tabela 17 mostra que a média do fator de recirculação (\bar{R}_{24n}) no período para o Centro (2008 a 2010) é maior em dias com ultrapassagem do padrão nacional, enquanto no Vale do Mogi os casos de ultrapassagem estão associados a menor recirculação de poluentes. A distância de transporte resultante média (\bar{L}_{24n}) é maior nos dias sem brisa marítima. Dos 37 dias com ultrapassagem do Padrão, apenas 2 ocorreram em dias sem brisa marítima. Papanastasiou e Melas (2009) afirmam que o fator recirculação pode ser alto independentemente do sistema de brisa marítima.

Tabela 17: Valores médios de K_{24n} , L_{24n} e R_{24n} para o período, para os dias com e sem brisa marítima (BM) no Centro (2008 a 2010) e no Vale do Mogi (2008 a 2009).

		Centro (2008 a 2010)			Vale do Mogi (2008 a 2009)				
		Nº de dias	\bar{K}_{24n}	\bar{L}_{24n}	\bar{R}_{24n}	Nº de dias	\bar{K}_{24n}	\bar{L}_{24n}	\bar{R}_{24n}
			(km)	(%)	(km)		(%)		
Período	Total	996	88	56	35	558	232	134	48
	$O_3 \geq 160\mu\text{g. m}^{-3}$	37	104	47	51	3	325	236	27
Com BM	Total	667	83	51	36	361	217	112	52
	$O_3 \geq 160\mu\text{g. m}^{-3}$	35	99	45	51	3	325	236	27
Sem BM	Total	329	99	65	34	197	259	174	39
	$O_3 \geq 160\mu\text{g. m}^{-3}$	2	180	78	59	0	–	–	–

4.4 Estudo de caso - fevereiro de 2010

Conforme visto nas Figuras 44 e 45, as maiores concentrações mensais nas estações do Centro e Vale do Mogi para a concentração máxima diária de ozônio ocorreram em fevereiro de 2010. Além disso, Silva (2013) sugere que no episódio de 01 a 07 de fevereiro de 2010 há uma contribuição da circulação de brisa nas altas concentrações de ozônio bem como dos precursores emitidos na RMSP. Desta forma, este período foi selecionado para ser simulado com o WRF-Chem.

A Figura 66 mostra a evolução temporal das variáveis meteorológicas observadas no mês de fevereiro de 2010. De uma forma geral, nota-se que há três períodos mais homogêneos, marcados por transições nos dias 09, 18 e 25. A precipitação é um dos indicativos destas transições, com precipitação entre os intervalos de dias de 09 a 12, de 15 a 20 e de 23 a 28. A nebulosidade também mostra esta transição, com períodos em que as manhãs estão quase livres de nebulosidade (01 a 08, 14 a 16 e 21 a 24), depois com dias bastante nublados (09 a 13, 17 a 20 e 25 a 28). Nas análises sinóticas da Marinha e do CPTEC ¹ (não mostrados) há uma ciclogênese no litoral paulista no dia 09, uma Zona de Convergência de Umidade (ZCOU) sobre São Paulo associada a uma frente fria no oceano no dia 17 e uma frente fria passando por São Paulo no dia 25.

Entre o dia 01 e 08, as temperaturas máximas vão aumentando a cada dia, atingindo quase 40 °C no dia 08, quando a umidade relativa também atinge o valor mínimo (aproximadamente 30%). Neste mesmo período, a pressão também vai diminuindo, atingindo o mínimo no dia 08.

Entre os dias 09 e 14, as temperaturas máximas e mínimas (e as umidades relativas máximas e mínimas) não alteram muito. A pressão aumenta ligeiramente e os ventos também têm um padrão diário parecido. Na análise do CPTEC, a ZCOU persiste durante estes dias, entretanto, ela se encontra deslocada mais para o Paraná. Entre os dias 14 e 17, nota-se uma diminuição da nebulosidade (ao menos durante a manhã), as temperaturas máximas vão se elevando, a atmosfera fica ligeiramente mais seca, indicando a influência do sistema da Alta Subtropical do Atlântico Sul.

No dia 17 à tarde, há a entrada de uma frente fria, provocando uma queda na pressão, diminuição da temperatura, aumento da umidade relativa e da nebulosidade. A maior quantidade de precipitação associada a esta frente ocorre no dia 18 e a nebulosidade persiste até dia 20. A alta pós-frontal traz um ar mais frio e seco e sua influência é grande na velocidade dos ventos. A partir do dia 21, o céu abre novamente, aumentando as temperaturas máximas (que chega a quase 40 °C no dia 23), diminuindo a umidade relativa e aumentando a velocidade do vento.

A aproximação da frente fria já começa a ser notada no campo de pressão no dia 24, além da queda na temperatura e aumento da umidade relativa e da nebulosidade. A maior precipitação do mês ocorre no dia 25, mas ainda são registradas chuvas nos dias seguintes. As temperaturas

¹ <<http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>>

permanecem mais frias até o final do mês.

A influência da meteorologia na concentração do ozônio é estudada utilizando a decomposição das séries temporais. Agora, como se trata de um estudo de caso, foram considerados os dados horários das concentrações de ozônio (na seção 4.2, as análises foram realizadas para as máximas diárias). As Figuras 67 e a 68 mostram a evolução das várias séries para o mês de fevereiro para as estações do Centro e Vale do Mogi, respectivamente. As *baselines* das duas estações ($KZ_{103,5} \{\ln [O_3(t)]\}$, ou seja, médias móveis de 230 horas - para períodos inferiores a 10 dias) mostram o impacto dos sistemas sinóticos e as transições ocorrendo aproximadamente nos dias 11 e 19. A componente sinótica ($KZ_{13,5} \{\ln [O_3(t)]\} - baseline$) mostra que nos dias de ocorrência dos sistemas a contribuição é negativa para a concentração de ozônio, persistindo por alguns dias (09 a 12, 18 a 20 e a partir do dia 25). Entretanto, os valores horários de ozônio (primeiro gráfico das figuras) mostram a queda no máximo de ozônio a partir do dia 09, aumentando gradativamente até dia 16. No dia 17, o ozônio volta a ter valores máximos menores, mas a partir do dia 21, cresce novamente, atingindo outro pico ($251 \mu g. m^{-3}$ no Centro e $167 \mu g. m^{-3}$ no Vale do Mogi) na tarde do dia 23. A partir do dia 24, sofre nova queda.

A componente diurna (DU) é a que mais explica a variação diurna do ozônio. De uma forma geral, ela é maior no Centro do que no Vale do Mogi. A componente intra-diurna (ID) também é maior no Centro do que no Vale do Mogi. Entretanto, ao se focar nos dias em que houve ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para o ozônio ($O_3 \geq 160 \mu g. m^{-3}$), nota-se que a componente sinótica é positiva e a *baseline* está próxima de um máximo relativo. Ainda de acordo com a Tabela 18, a variância do ozônio é explicada majoritariamente pela componente diurna (DU, 60 e 42% no Centro e Vale do Mogi, respectivamente), seguida da componente sinótica (7 e 22%). No Vale do Mogi, a componente *baseline* explica mais a variação do ozônio do que no Centro.

As decomposições mostram um evento de queda de ozônio no dia 06 para ambas as estações. Esta queda é vista na concentração horária, na transformada logarítmica e nas componentes intra-diurna, diurna e sinótica em ambas as estações. Nas observações do Vale do Mogi, a temperatura mínima foi um pouco abaixo dos dias adjacentes e houve um aumento da umidade relativa e da pressão. Além disso, os ventos também foram mais fortes ao longo do dia. Ao se inspecionar os campos sinóticos observa-se um Vórtice Ciclônico de Altos Níveis (VCAN) em 250 hPa influenciando os estados do SE do Brasil.

A Figura 69 mostra a decomposição da série para a simulação feita com o WRF-Chem. Nota-se que a queda na concentração de ozônio é simulada para os dias 9, 18 e 24, mostrando que o modelo consegue simular bem os fenômenos de escala sinótica. Entretanto, as variações simuladas para todas as séries são muito menores do que as observadas. As variâncias explicadas pelas componentes intra-diária, diurna, sinótica e *baseline* são de 3, 57, 10 e 7%, respectivamente, conforme mostra a Tabela 18. Os resultados das simulações serão discutidos com maiores detalhes na próxima subseção.

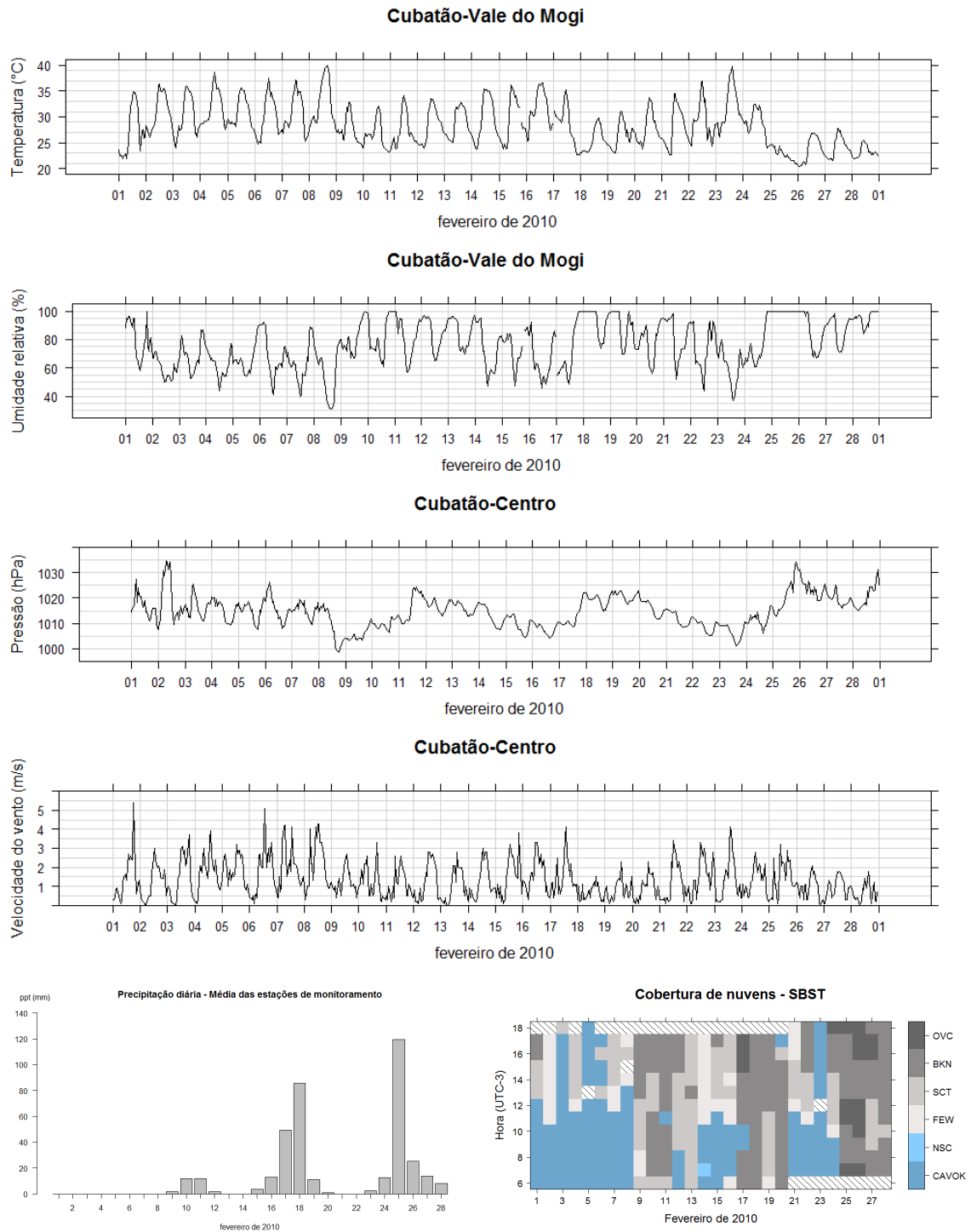


Figura 66: Meteograma de fevereiro de 2010 para Cubatão (dados da estação de monitoramento da CETESB no Centro e no Vale do Mogi, do DAEE de 6 estações de monitoramento em cidades vizinhas e do METAR de SBST).

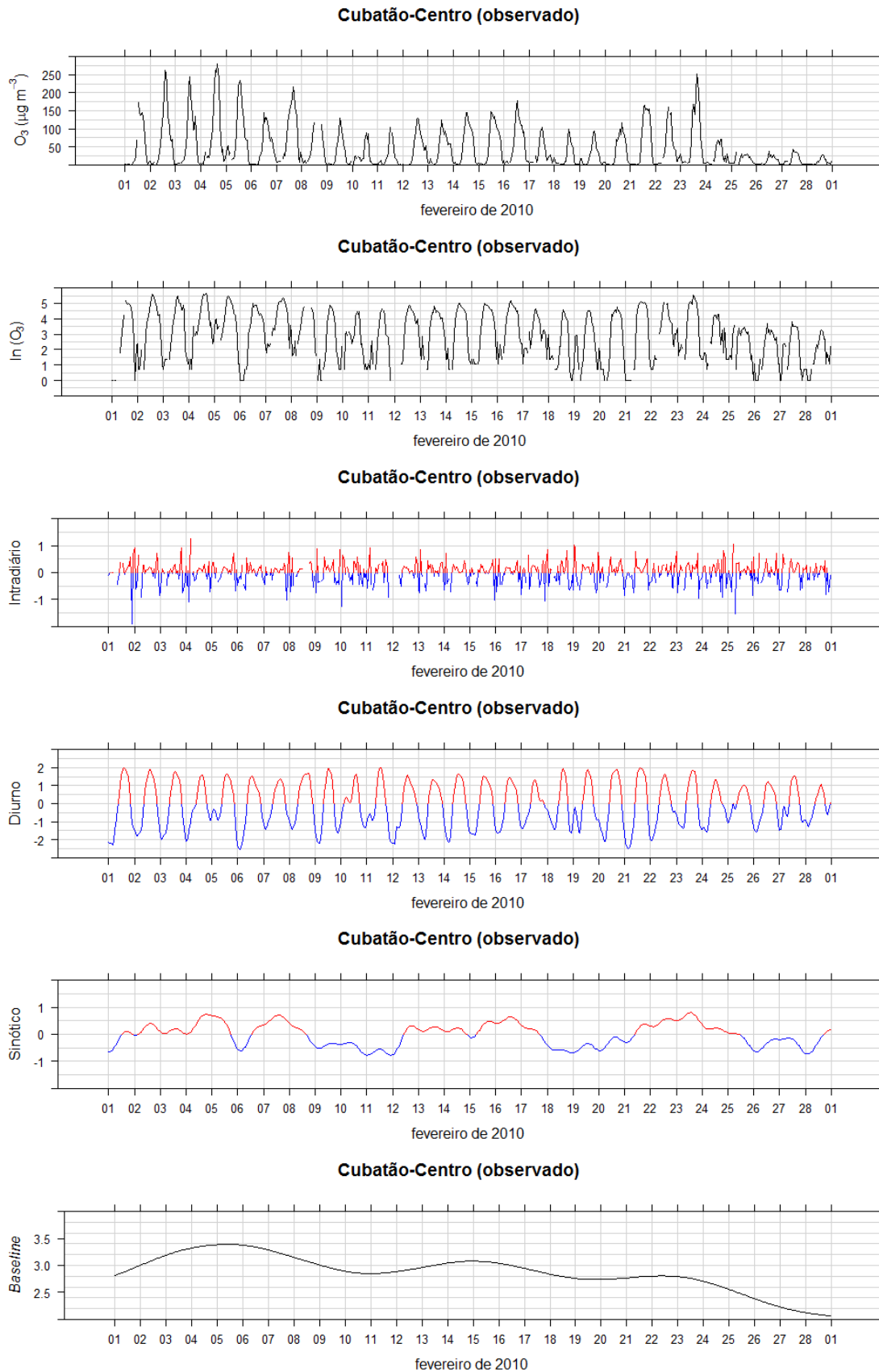


Figura 67: Série temporal da concentração de ozônio observada, a transformação logarítmica e as componentes intradiária, diurna, sinóptica e *baseline* para fevereiro de 2010 no Centro.

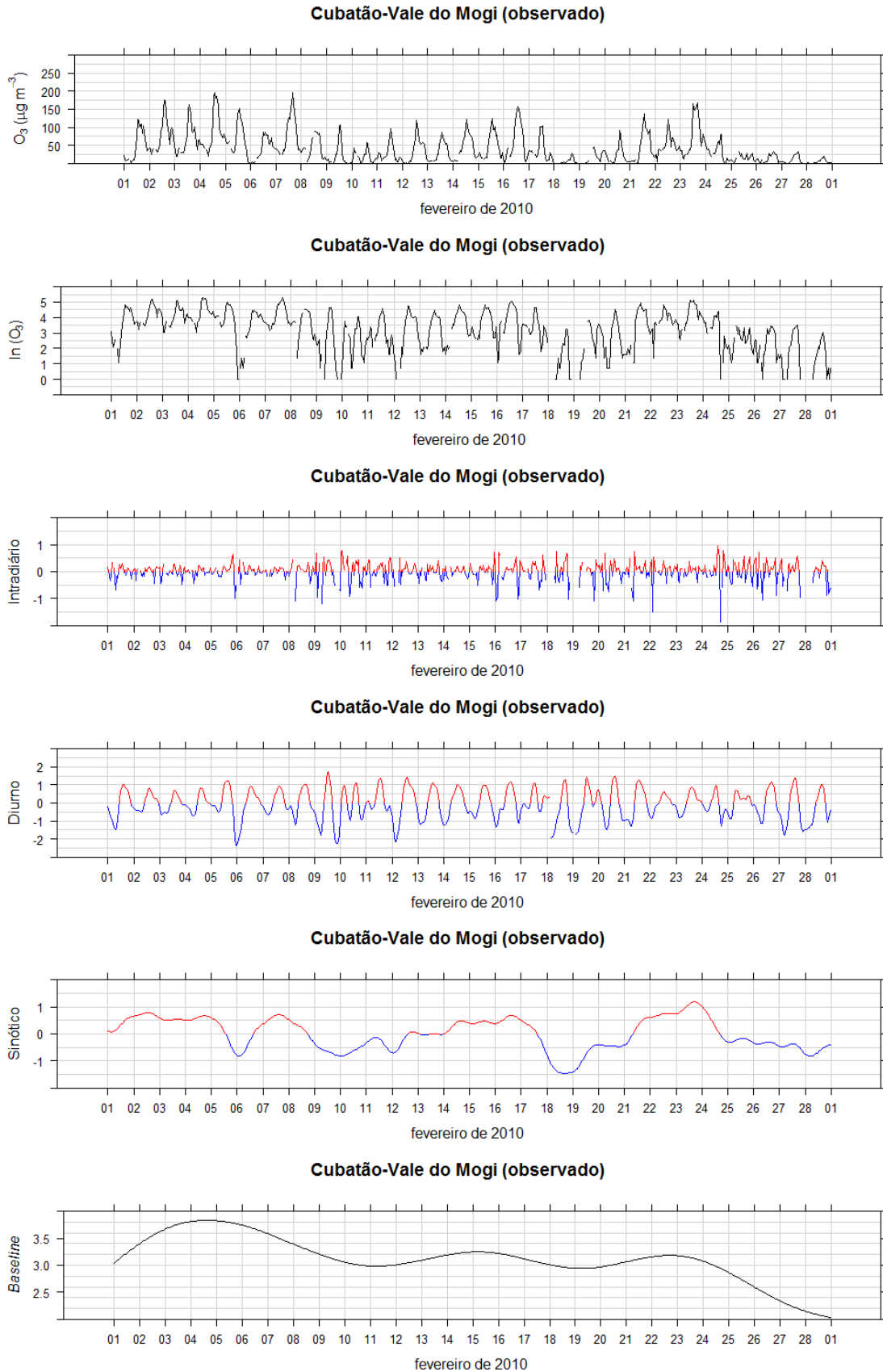


Figura 68: Série temporal da concentração de ozônio observada, a transformação logarítmica e as componentes intradiária, diurna, sinóptica e *baseline* para fevereiro de 2010 no Vale do Mogi.

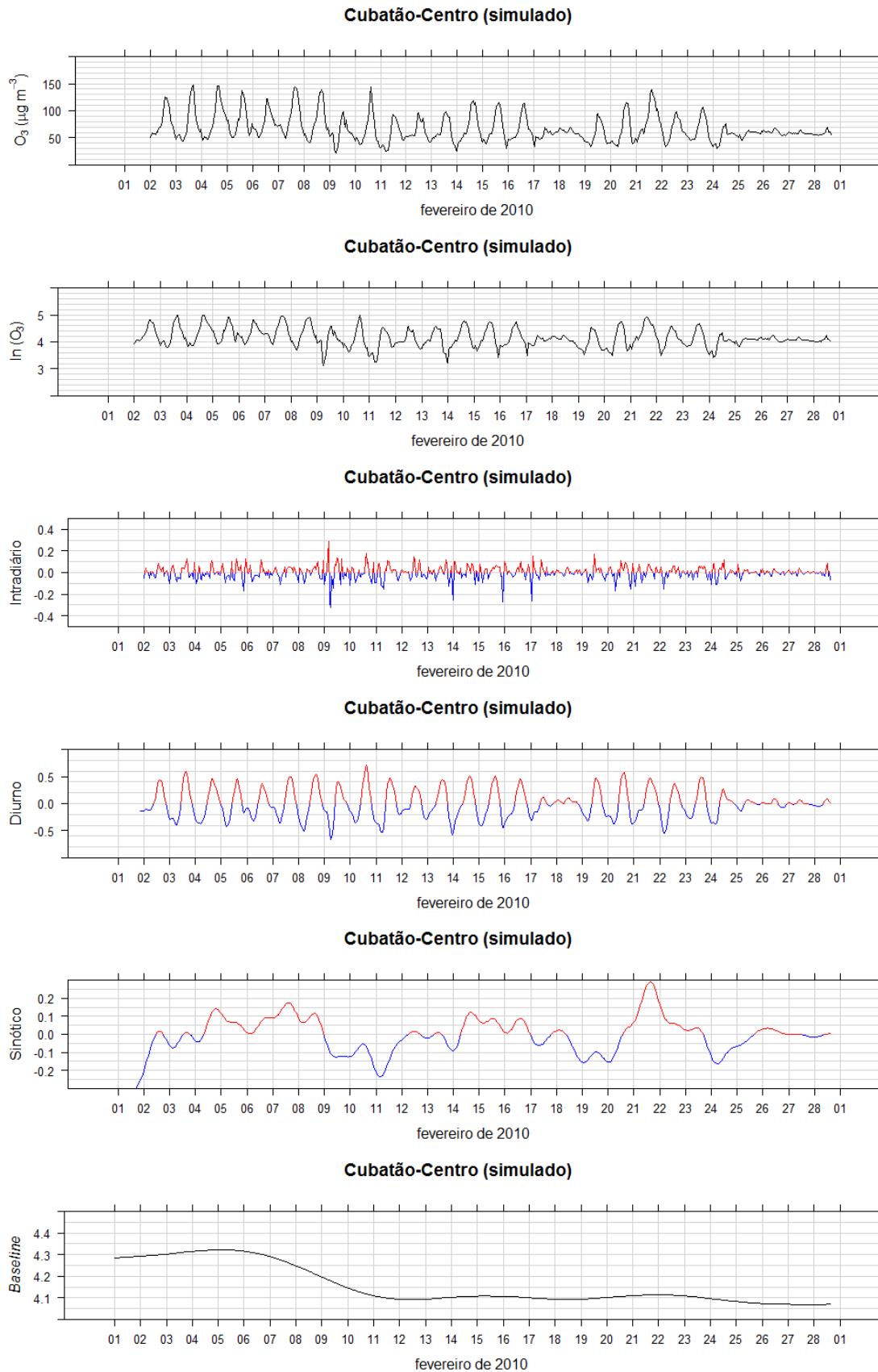


Figura 69: Série temporal da concentração de ozônio simulada, a transformação logarítmica e as componentes intradiária, diurna, sinótica e *baseline* para fevereiro de 2010 no Centro.

Tabela 18: Porcentagem do total da variância explicada pelas componentes ID , DU , SY e BL para o ozônio observado e simulado.

	Centro				Vale do Mogi			
	ID	DU	SY	BL	ID	DU	SY	BL
Observado	6	60	7	4	7	42	22	10
Simulado	3	57	10	7	–	–	–	–

As Figuras 70 e 71 mostram a variação diária da distância percorrida (K_{24n}), da distância de transporte resultante (L_{24n}) e do fator de recirculação (R_{24n}) para o vento observado e simulado no Centro, respectivamente. Nota-se que a média de K_{24n} para fevereiro de 2010 é de aproximadamente 100 km, para L_{24n} é de 50 km e o fator de recirculação, 60%. Os valores máximos de K_{24n} e L_{24n} ocorreram no dia 08, quando o fator de recirculação atingiu um mínimo relativo (20%). A ciclogênese que ocorreu no dia seguinte foi precedida de ventos relativamente intensos, que contribuíram para os altos valores de K_{24n} e L_{24n} . Entre os dias 09 e 11, quando havia uma ZCOU sobre São Paulo, os valores de L_{24n} foram pequenos, resultando em forte recirculação. As ultrapassagens de ozônio nos primeiros dias de fevereiro também estiveram associadas a valores relativamente altos de recirculação. Para os dias 9 a 11, entretanto, como houve precipitação, apesar dos maiores valores de recirculação, as concentrações de ozônio ficaram abaixo do padrão. O dia 17 também mostra uma recirculação de mais de 80% e talvez isso esteja associado ao máximo de ozônio que ocorreu no dia anterior. Entretanto, a variação do ozônio é bastante complexa e não consegue ser explicada apenas por estes fatores de circulação. Com relação a estes mesmos parâmetros simulados, nota-se que para o dia 08, K_{24n} e L_{24n} também atingem valores relativamente altos, entretanto, no restante do mês, a evolução é bem diferente dos valores observados. Além disso, assumindo os mesmos valores críticos utilizados na Figura 37, os valores observados mostram que a estação Centro tem um alto índice de estagnação, mas a simulação mostra que a mesma tem um alto índice de ventilação. Isto será melhor discutido na seção de comparação entre simulação e observação do vento.

Tabela 19: Média mensal da distância percorrida (\bar{K}_{24n}), distância de transporte resultante (\bar{L}_{24n}) e fator de recirculação (\bar{R}_{24n}) diários observado e simulado no Centro para fevereiro de 2010.

	Centro		
	\bar{K}_{24n}	\bar{L}_{24n}	\bar{R}_{24n}
	(km)		(%)
Observado	103	45	55
Simulado	344	226	37

Apesar da simulação com o WRF-Chem ter sido feita para todo o mês de fevereiro de 2010, a descrição da circulação simulada e a validação será feita apenas para o período de 02 a 07, tendo em vista que foi o período em que houve um acúmulo de ozônio, com picos de mais de $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ por vários dias.

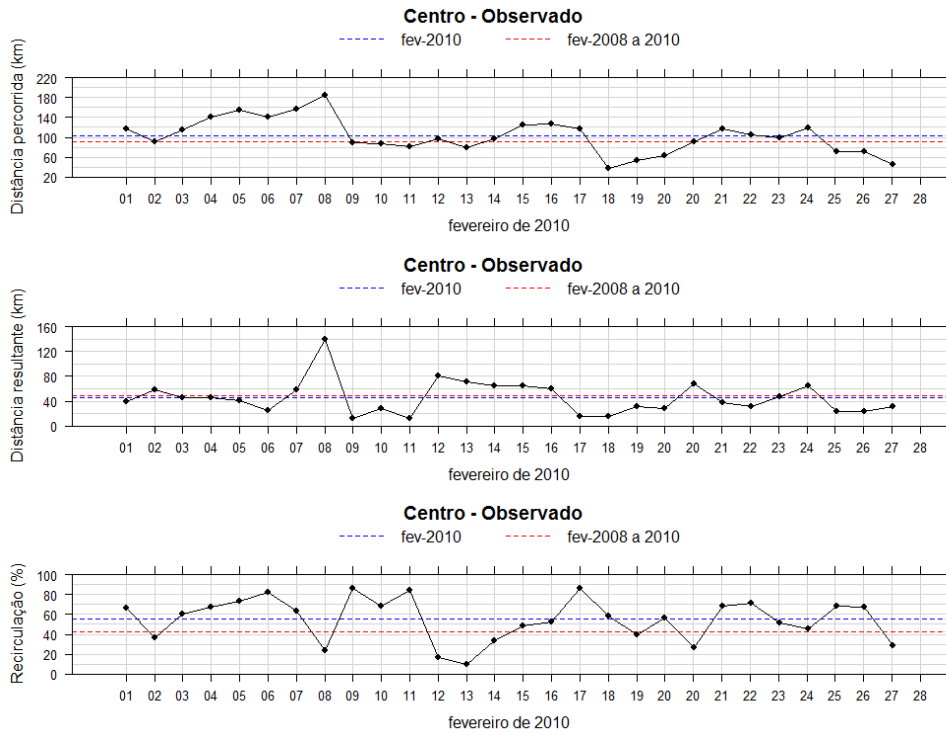


Figura 70: Variação da distância percorrida, da distância de transporte resultante e do fator de recirculação para o vento observado no Centro.

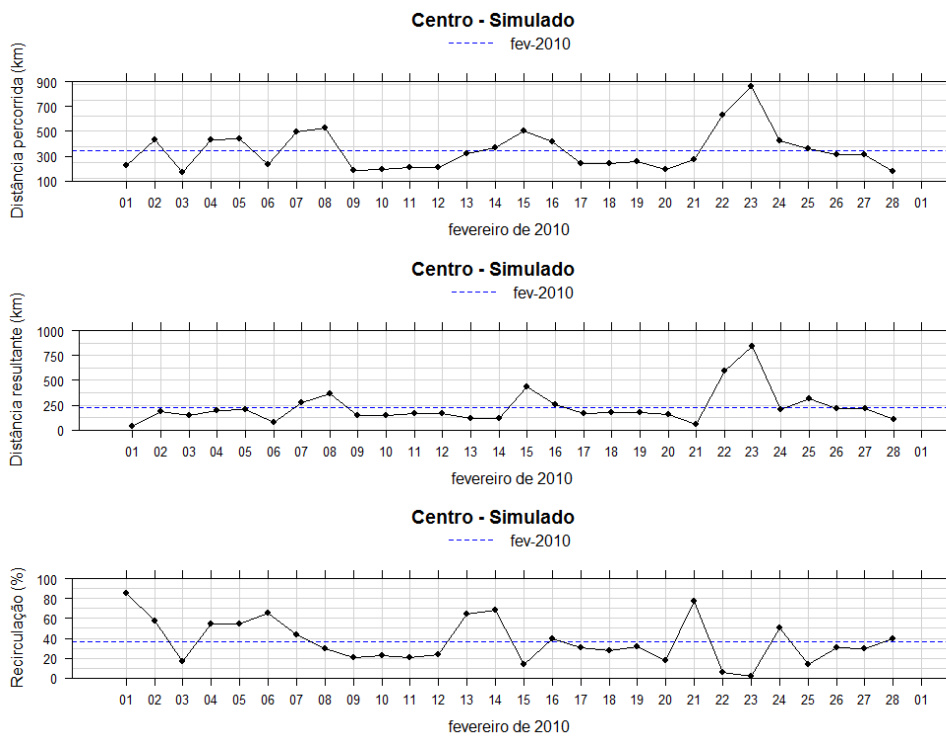


Figura 71: Variação da distância percorrida, da distância de transporte resultante e do fator de recirculação para o vento simulado no Centro.

4.4.1 Validação da simulação com o WRF-Chem para o período de 02 a 07 fevereiro de 2010

Para uma avaliação qualitativa dos dados de temperatura para os dias entre 02 e 07 de fevereiro de 2010, foram traçados os perfis desta variável meteorológica tão relevante para formação de ozônio em superfície para cinco estações de monitoramento da CETESB, dois aeroportos da RMSP e da estação meteorológica do IAG na Água Funda, mostradas na Figura 72.

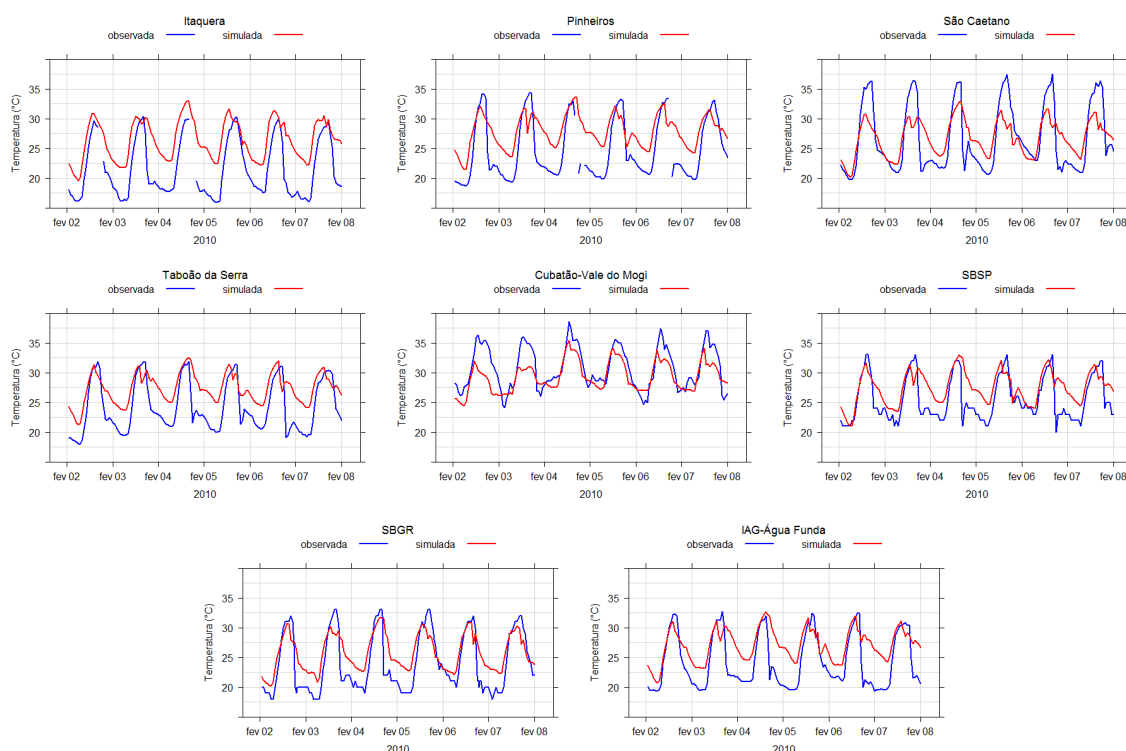


Figura 72: Temperatura observada (azul) e simulada (vermelho) em 5 estações de monitoramento da CETESB (4 na RMSP e 1 na RMBS), em dois aeroportos e na estação meteorológica do IAG na Água Funda entre os dias 02 e 07 de fevereiro de 2010.

De modo geral, a variabilidade diurna da temperatura bem como alguns picos noturnos foram bem previstas pelo modelo. Os máximos de temperatura observados em Itaquera, Pinheiros, Taboão da Serra e na Água Funda foram preditos pelo modelo WRF-Chem, embora as temperaturas mínimas observadas tenham sido superestimadas na simulação. Em São Caetano, as temperaturas máximas diárias observadas excedem os 35 °C neste período, embora os máximos preditos estejam abaixo dos observados, as temperaturas mínimas possuem boa concordância entre observado e simulado. Na estação Vale do Mogi, vale ressaltar que os horários das temperaturas máximas diárias foram bem previstos pelo modelo, além de acompanhar a tendência do comportamento do ciclo diurno e do modelo prever adequadamente as temperaturas mínimas, no entanto, as temperaturas máximas observadas são mais elevadas do que as previstas pelo

modelo principalmente nos dois primeiros dias. Para o aeroporto de Congonhas, a concordância entre observado e simulado é boa com exceção de temperaturas mínimas para os dias 04, 05 e 07. No aeroporto de Guarulhos, as temperaturas máximas foram subestimadas pelo modelo e as mínimas, superestimadas.

A Tabela 20 mostra os parâmetros estatísticos para que se possa comparar matematicamente a temperatura observada e simulada. Dos dados de seis estações e dois aeroportos utilizados na comparação entre temperatura observada e simulada, o RMSE foi aproximadamente 4, maior em Itaquera (5,4) e menor no Vale do Mogi (2,6), indicando um erro maior do que o encontrado por Vela (2013) em sua simulação do modelo WRF-Chem com grade de 3 km entre 12 a 15 de novembro de 2011 na RMSP. As estações de São Caetano e Água Funda e do aeroporto de Congonhas obtiveram um coeficiente de correlação de Pearson inferior a 0,8 e, em média, as demais tiveram alta correlação ($r=0,85$). Pelo critério p-value, as correlações mostram evidência muito forte contra a hipótese nula.

Tabela 20: Comparação entre os dados observado e simulado de temperatura por estimativa de erro e correlação com p-value na RMSP e RMBS.

Estação	<i>Bias</i>	RMSE	<i>r</i>	p-value
Itaquera	-4,8	5,4	0,88	$9,8 \cdot 10^{-46}$
Pinheiros	-3,1	4,4	0,82	$7,8 \cdot 10^{-36}$
São Caetano	-0,1	3,8	0,77	$1,4 \cdot 10^{-29}$
Taboão	-3,1	4,0	0,85	$1,7 \cdot 10^{-40}$
Cubatão-Vale do Mogi	1,4	2,6	0,81	$2,5 \cdot 10^{-35}$
SBSP	-1,9	3,1	0,77	$1,8 \cdot 10^{-29}$
SBGR	-1,7	3,2	0,87	$9,0 \cdot 10^{-45}$
IAG-Água Funda	-2,9	4,0	0,79	$1,1 \cdot 10^{-31}$

A Figura 73 mostra a comparação entre as rosas dos ventos observada e simulada. O modelo WRF-Chem prevê a magnitude dos ventos de forma insatisfatória para todas as estações de monitoramento entre 02 e 07 de fevereiro de 2010, superestimando a velocidade do vento. Possivelmente, o vento modelado é mais intenso por causa do efeito de parametrização da topografia (JIMÉNEZ; DUDHIA, 2012). No Ibirapuera, as direções do vento observado predominantes são de noroeste, norte e nordeste. As direções predominantes foram as mesmas simuladas. O mesmo não correu em Itaquera, onde a direção do vento simulado predominante é de nordeste (acima de 40%). Na Moóca, as direções do vento simuladas diferem das observadas, nesta estação, o vento de nordeste é pouco frequente no período analisado. Em Pinheiros, o vento simulado possui a mesma direção predominante do vento observado, entretanto, a simulação mostra grande frequência de ventos de nordeste. Em Santana, é possível verificar a predominância da direção leste nos ventos observados, contudo a predominância dos ventos simulados é de nordeste e norte, representando de forma razoável a predominância dos ventos nesta estação de monitoramento. A predominância da direção dos ventos em Osasco apresenta boa concordância

entre observado e previsto. Em Cubatão, o efeito da topografia na simulação influencia na direção do vento. A predominância dos ventos de nordeste no Centro e dos ventos de nordeste e norte na Vila Parisi representam as circulações de brisa terrestre e ventos catabáticos e a predominância dos ventos de sul no Centro e dos ventos de sul e sudoeste na Vila Parisi, as circulações de brisa marítima e ventos anabáticos. Na simulação, a brisa marítima é representada por ventos de sudeste (orientada perpendicularmente a costa), a brisa terrestre de nordeste (também podendo ser representado pelos ventos de norte) e ventos catabáticos de norte no Centro e na Vila Parisi, no entanto, a frequência da direção norte do vento simulado na Vila Parisi é praticamente duas vezes maior comparado ao observado. O RMSVE do vento horizontal é apresentado na Tabela 21 a fim de quantificar o erro.

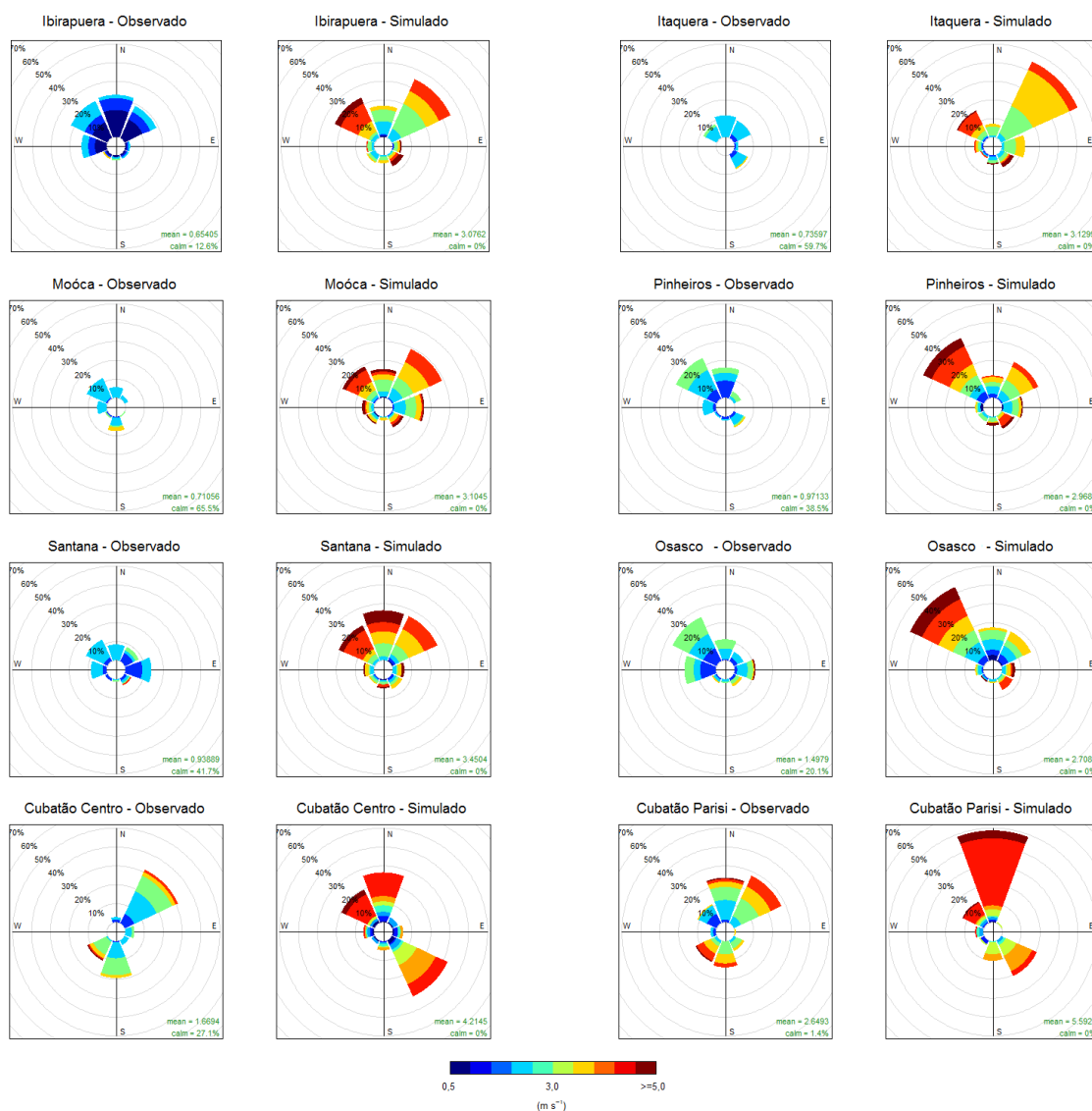


Figura 73: Rosa dos ventos observados (à esquerda) e simulados (à direita) em 8 estações de monitoramento da CETESB (6 na RMSP e 2 na RMBS) entre os dias 02 e 07 de fevereiro de 2010.

Tabela 21: Comparação entre os dados observado e simulado do vento horizontal por RMSVE na RMSP e RMBS.

Estações	RMSVE
Ibirapuera	3,3
Itaquera	3,0
Moóca	3,2
Pinheiros	3,1
Santana	3,5
Osasco	3,1
Cubatão-Centro	5,0
Cubatão-Vila Parisi	5,2

No primeiro dia de fevereiro de 2010, teve chuva registrada em três aeroportos da RMSP (SBSP, SBGR e SBMT) entre 16 e 17 hs com chuva forte no aeroporto Internacional de Guarulhos, onde choveu até o final da noite. Neste aeroporto e no Campo de Marte, choveu nos dias de estudo de caso com exceção do dia 07 de fevereiro de 2010, a chuva foi forte nos dias 02, 04 e 06 ocorrendo majoritariamente no final da tarde em SBGR e, forte no dia 03 em SBMT. Houve registro de chuva no aeroporto de Congonhas nos dias 03, 04, 06 e 07, sendo que no dia 07 de fevereiro de 2010 a chuva foi fraca. Na Base aérea de Santos, o tempo ficou firme durante o período. Infelizmente, os dados do METAR reportam apenas a ocorrência e intensidade da chuva, entretanto, não informam a quantidade de precipitação. Com isso, não puderam ser disponibilizadas na Figura 74, que mostra a precipitação diária acumulada em 49 pluviômetros do DAEE distribuídos pela RMSP e RMBS.

Um dos pluviômetros em São Bernardo do Campo registrou 70 mm de precipitação acumulada no dia 02, porém a precipitação foi subestimada na simulação. A precipitação observada e simulada do dia 03 apresenta concordância razoável quanto a baixa precipitação em pontos isolados da RMSP, entretanto, é preciso lembrar que houve registro de chuva nos Aeroportos de Campo de Marte e Congonhas. No dia 04, foi simulada precipitação em diversos, no entanto a precipitação observada ficou mais concentrada no município de São Paulo. No dia 05 teve 90 mm em São Paulo, dia 06 a simulação gerou muita chuva (que também foi registrada em Guarulhos e Congonhas) e no dia 07 a quantidade de precipitação simulada foi menor (com observações em Congonhas também). O mais relevante é que a ausência de precipitação na RMBS foi predita com sucesso pelo modelo. A validação da precipitação, principalmente quando esta é causada por convecção isolada (chuvas de verão), é difícil, pois pode chover onde não há pluviômetros, penalizando a simulação.

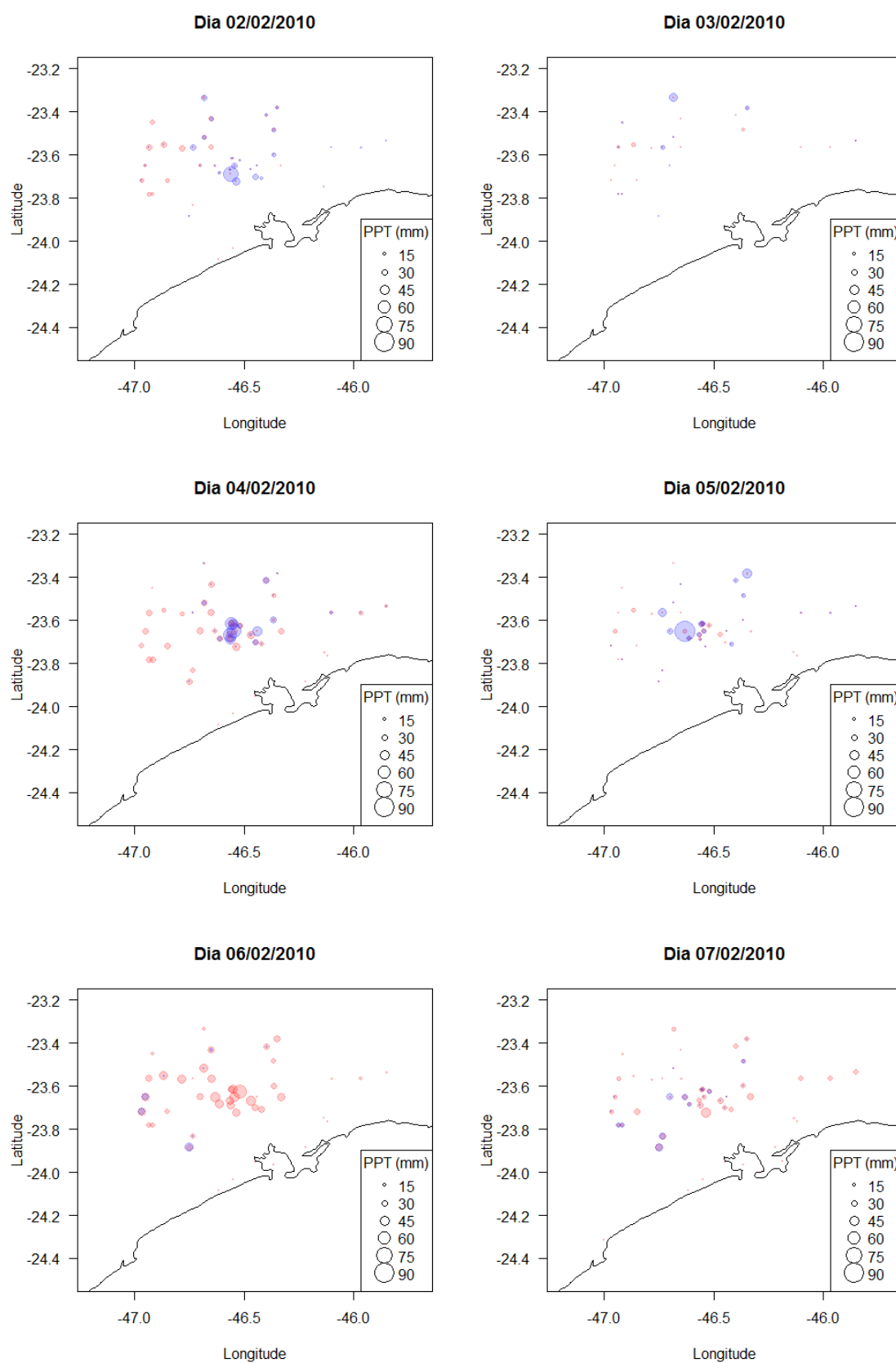


Figura 74: Precipitação acumulada diária observada (azul) e simulada (vermelho) em 49 estações de monitoramento da DAEE (37 na RMSP e 12 na RMBS) entre 02 e 07 de fevereiro de 2010.

De acordo com a CETESB (2011) as concentrações médias mensais de CO na RMSP para todas as estações (2006 a 2010) é de 1,4 ppm. A Figura 75 mostra a comparação entre o CO observado e simulado em 10 estações de monitoramento da CETESB na RMSP. Nota-se claramente que as emissões de CO foram subestimadas, levando à menor concentração de CO simulado quando comparado ao observado. Com isso, as emissões dos gases precursores de ozônio também foram subestimadas e isso terá um impacto na simulação do ozônio.

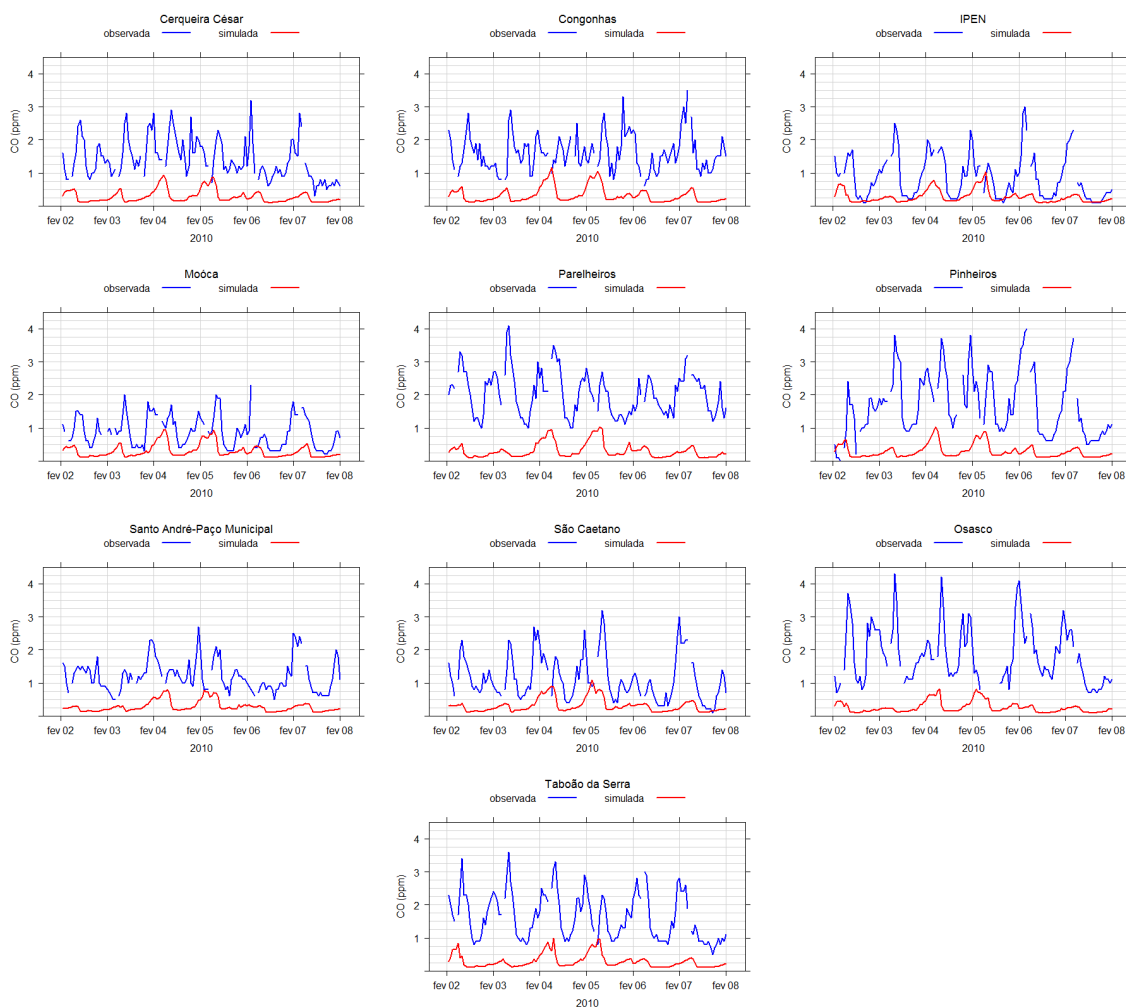


Figura 75: Concentração de monóxido de carbono observada (azul) e simulada (vermelho) em 9 estações de monitoramento da CETESB na RMSP entre os dias 02 e 07 de fevereiro de 2010.

A Tabela 22 mostra os valores dos parâmetros estatísticos para o monóxido de carbono observado e simulado. Os parâmetros estatísticos reforçam o insucesso da representação deste poluente. Em Cerqueira César, Congonhas e Osasco, o p-value é maior ou igual a 0,05 (não-significativo).

O desempenho do modelo foi insatisfatório para reproduzir episódios críticos de concentração de ozônio, contudo o ciclo diurno do ozônio foi representado de forma razoável, como mostra a Figura 76. As concentrações mínimas de ozônio foram superestimadas pelo modelo

WRF-Chem e as mais discrepantes do observado foram nas estações de monitoramento em IPEN, Nossa Senhora do Ó, Santana e Cubatão-Centro. Essa superestimativa deve estar associada à baixa emissão de NO, que durante a noite consome o ozônio, principalmente nas áreas urbanas.

No dia 02 de fevereiro de 2010, a concentração máxima de ozônio excede $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na maioria das estações da RMSP e em Cubatão-Centro, sendo que as estações Ibirapuera, Itaquera e Moóca no município de São Paulo e em Santo André, Diadema, São Caetano e Cubatão-Centro as concentrações ultrapassaram $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

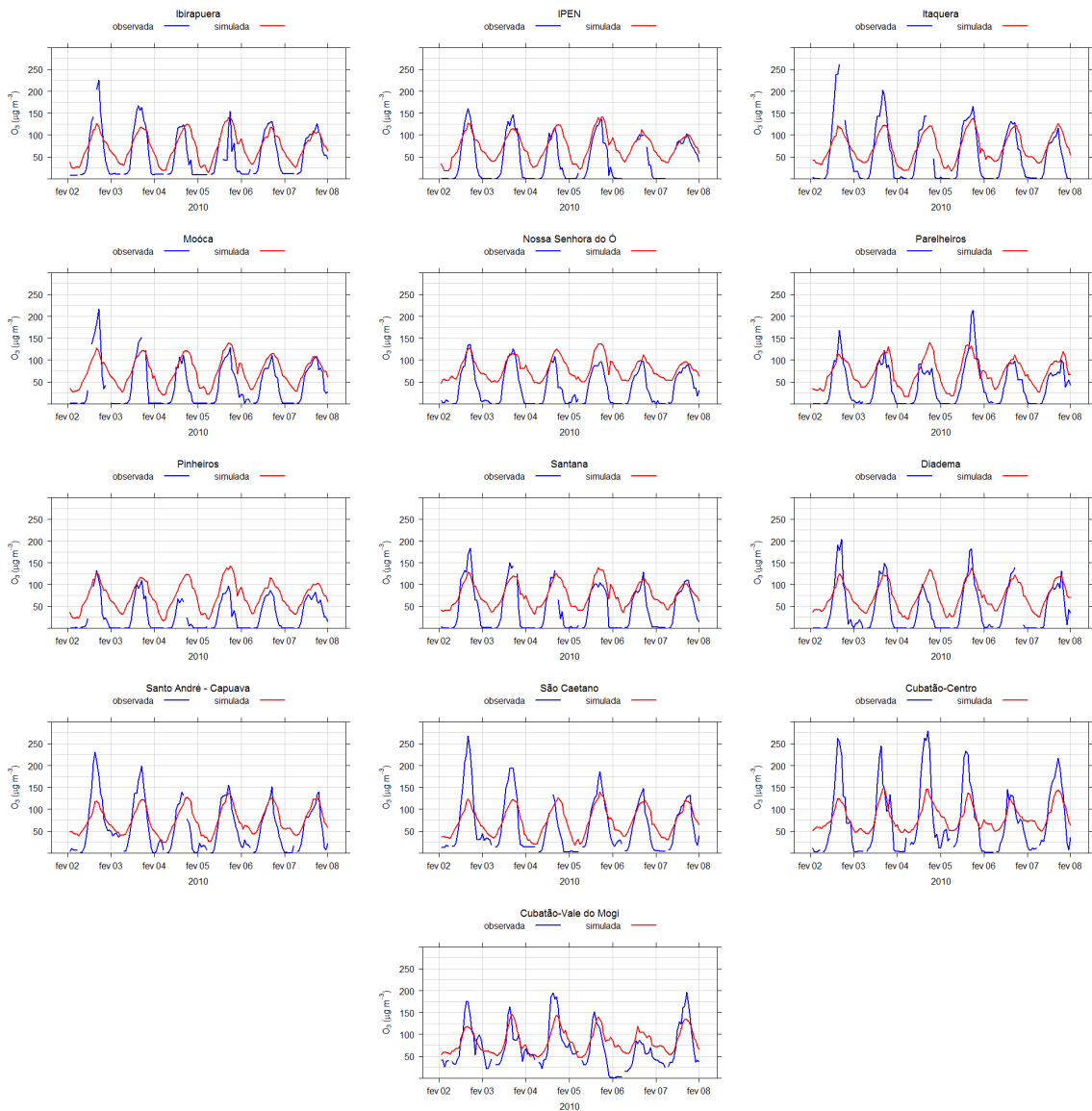


Figura 76: Concentração de ozônio observada (azul) e simulada (vermelho) em 13 estações de monitoramento da CETESB (11 na RMSP e 2 na RMBS) entre os dias 02 e 07 de fevereiro de 2010.

Tabela 22: Comparação entre os dados observado e simulado de monóxido de carbono por estimativa de erro e correlação com p-value na RMSP e RMBS.

Estação	<i>Bias</i>	RMSE	<i>r</i>	p-value
Cerqueira	-271	325	0,08	0,34
Congonhas	-307	378	-0,01	0,88
IPEN	-261	316	0,41	$7,4 \cdot 10^{-07}$
Moóca	-290	352	0,36	$2,2 \cdot 10^{-05}$
Parelheiros	-269	329	0,42	$3,1 \cdot 10^{-04}$
Pinheiros	-276	335	0,28	$9,4 \cdot 10^{-04}$
Santo André-Paço Municipal	-275	319	0,33	$1,0 \cdot 10^{-04}$
São Caetano	-302	365	0,42	$2,6 \cdot 10^{-07}$
Osasco	-243	293	0,15	0,10
Taboão da Serra	-275	338	0,39	$2,9 \cdot 10^{-06}$

As concentrações de ozônio máximas foram bem representadas na estação Ibirapuera, excetuando-se os dias 02 e 03, o horário da máxima diária coincide com uma defasagem no dia 04 e as concentrações mínimas ficaram razoáveis. Entretanto, os picos de ozônio simulados para a estação de Cubatão-Centro nos dias 02 a 05 foram muito menores que os observados.

A Tabela 23 mostra *Bias*, RMSE, *r* e p-value para o ozônio observado e simulado. O maior e o menor valor de RMSE foi em Cubatão-Centro e Vale do Mogi, respectivamente. As correlações ficaram entre 0,7 e 0,9 e há evidência muito forte contra a hipótese nula (p-value < 0,05) para todas as estações.

Tabela 23: Comparação entre os dados observado e simulado de ozônio por estimativa de erro e correlação com p-value na RMSP e RMBS.

Estação	<i>Bias</i>	RMSE	<i>r</i>	p-value
Ibirapuera	-20	40	0,76	$7,6 \cdot 10^{-27}$
IPEN	-31	43	0,81	$1,9 \cdot 10^{-31}$
Itaquera	-16	43	0,84	$5,5 \cdot 10^{-37}$
Moóca	-31	43	0,82	$3,9 \cdot 10^{-34}$
Nossa Senhora do Ó	-42	49	0,81	$7,3 \cdot 10^{-33}$
Parelheiros	-30	40	0,84	$4,2 \cdot 10^{-37}$
Pinheiros	-46	51	0,76	$3,5 \cdot 10^{-27}$
Santana	-33	46	0,82	$3,1 \cdot 10^{-34}$
Diadema	-30	44	0,83	$7,6 \cdot 10^{-35}$
Santo André-Capuava	-16	39	0,83	$2,6 \cdot 10^{-36}$
São Caetano	-11	41	0,81	$1,5 \cdot 10^{-33}$
Cubatão-Centro	-7	55	0,86	$1,6 \cdot 10^{-41}$
Cubatão-Vale do Mogi	-14	34	0,80	$1,1 \cdot 10^{-31}$

4.4.2 Análise espacial das concentrações de CO e O₃ simuladas pelo WRF-Chem

As cartas sinóticas da Marinha para o dia 02 ao dia 07 de fevereiro de 2010 se encontram no Anexo C. Elas mostram que a região de estudo ficou sob o domínio da Alta Subtropical do Atlântico Sul, com ventos sinóticos predominantes de nordeste. As Figuras 77 a 88 mostram os campos das concentrações simuladas de CO e O₃ (juntamente com o campo de vento) para o primeiro nível do modelo, a cada 3 horas, para os dias 02 a 07. Inicialmente, será feita a descrição detalhada da circulação e do campo de CO, que serve como traçador das emissões veiculares inseridas no modelo, dia a dia e, posteriormente, uma análise mais geral do campo de O₃.

No dia 02 (Figura 77), sobre a zona oeste de São Paulo se nota a maior concentração de CO simulada e os ventos de nordeste soprando sobre a zona leste advectam a pluma para a zona sul e parte da sub-região sudoeste da RMSP acompanhando a topografia que atinge 900 m de altitude. Também há concentração de CO na RMBS, embora em menor concentração se comparada a que está sobre São Paulo, e os ventos catabáticos e os de nordeste no litoral contribuem para advectar a pluma para o oceano próximo à costa. As concentrações de CO se acumulam sobre o litoral RMBS principalmente sobre Itanhaém em consequência da confluência dos ventos. A brisa terrestre associada aos ventos catabáticos favorecem o escoamento da pluma em direção à costa pela parte mais baixa do declive da Serra do Mar, pela ilha de São Vicente e por Bertioga entre 06 e 07 hs. Das 06 às 09 hs a brisa terrestre se intensifica e avança perpendicular a costa em direção ao oceano. A brisa marítima já começa a se formar no litoral do Guarujá às 08 hs (figura não mostrada) e em Bertioga às 09 hs, mas somente a partir das 10 hs é possível ver a brisa marítima notoriamente caracterizada sobre o oceano. A entrada da brisa marítima possibilita que parte do CO concentrado sobre o oceano retorne ao continente, atingindo Cubatão às 11 hs (figura não mostrada), ressaltando que a maior parte da concentração de CO sobre o oceano avança para o continente na parte sudoeste da RMBS, e, à medida que avança em direção à RMSP, advecta o poluente primário. À tarde, a ASAS influencia a circulação dos ventos sobre o oceano (ficam de nordeste), no entanto, a brisa marítima continua penetrando continente adentro. Ao anoitecer, a brisa marítima se enfraquece e os ventos de nordeste sobre São Paulo favorecem a concentração de CO e a pluma atravessa o município de São Paulo, a sub-região oeste e sudeste da RMSP a partir da zona norte de São Paulo até a Serra do Mar.

No dia 03 (Figura 79), o CO se concentrou na região do centro de São Paulo e foi advectado para a zona sul pelo escoamento. É possível notar uma menor concentração de CO e ventos mais calmos na região costeira em relação ao dia anterior durante a madrugada e a partir das 05 hs, na parte mais baixa do declive da Serra do Mar (24,1°S; 46,6°W), a brisa terrestre avança discretamente para o oceano e à medida que amanhece o vento gira no sentido anti-horário devido à formação da brisa marítima e advecta a pluma de CO da parte sul da RMBS para a parte central, enquanto a brisa terrestre se intensifica sobre o continente e se caracteriza de noroeste associado aos ventos catabáticos contribuindo para acumular sobre a Ilha de São

Vicente e suas proximidades parte do CO emitido em São Paulo, ressaltando que parte do CO foi dispersado durante o transporte. Às 10 hs, a brisa marítima se forma, penetra em Cubatão e tem curta duração sobre o oceano, pois a partir das 13 hs há predominância da circulação da ASAS. Diferentemente do dia anterior, no qual a propagação da frente de brisa marítima em direção a RMSP é bem pronunciada das 11 às 17 hs, a brisa marítima avança discretamente sobre a sub-região sudeste da RMSP entre 11 e 14 hs atingindo o município de São Paulo e, às 15 hs, os ventos se tornam calmos sobre a região. Posteriormente, os ventos sob a influência da ASAS penetram na sub-região sudeste da RMSP das 16 às 18 hs. Ao anoitecer, nota-se o acúmulo de CO e a tendência de aumento nas concentrações no dia seguinte superando as concentrações simuladas no dia anterior tanto na RMSP, quanto na RMBS. O acúmulo de CO se inicia na zona leste e ao norte da zona sul de São Paulo acompanhado dos ventos de nordeste mais intensos sobre o município de São Paulo e sub-região sudeste da RMSP.

No dia 04 (Figura 81), os ventos de nordeste favorecem o escoamento da pluma de CO seguindo a topografia em direção à parte mais baixa da Serra do Mar, este escoamento e a circulação sobre o oceano advectam as concentrações de CO sobre o município de São Paulo, sub-regiões oeste e sudoeste da RMSP e ilha de São Vicente e Praia Grande, respectivamente, para Itanhaém e arredores contribuindo para acumular CO. É possível notar que a concentração de CO ultrapassa 1 ppm sobre o município de São Paulo com ápice às 04 hs. A brisa terrestre se caracteriza de noroeste, se associa aos ventos catabáticos e, às 06 hs, avança discretamente para o oceano, de forma similar à da circulação de brisa terrestre simulada para o dia 02, pela parte mais baixa do declive da Serra do Mar, pela ilha de São Vicente e por Bertioga, porém, avança uma distância maior em direção ao oceano se comparado aos dias 02 e 03 e também se nota que os ventos catabáticos estão mais fortes às 09 hs. Às 10 hs no dia 03 e às 11 hs no dia 02, a brisa marítima já havia penetrado em Cubatão advectando o poluente envelhecido que estava sobre o oceano, contudo, neste dia 04, a brisa marítima penetrou o continente somente às 13 hs (Tabela 24 mostra uma comparação entre horários de início e final das brisas marítimas observadas e simuladas em Cubatão Centro). No dia 02, a maior parte da pluma de poluente envelhecido penetrou a sudoeste da RMBS, avançou principalmente para ilha de São Vicente no dia 03 e ao sul desta no dia 04. No dia 04, a ASAS influencia a circulação sobre o oceano como visto nos dias anteriores, a maior parte da pluma vai para sudoeste da RMBS e adentra o continente no posteriormente. A brisa marítima avança em direção a RMSP, mais atrasada do que no dia 02, provavelmente, porque os ventos de noroeste estavam mais calmos sobre a RMSP, principalmente sobre o município de São Paulo. À noite, pode-se notar que a circulação dos ventos é similar à do dia 03, a pluma de CO atravessa a RMSP de nordeste para sudeste paralelamente à costa.

No dia 05 (Figura 83), a circulação dos ventos é semelhante aos dias anteriores, no entanto, os ventos estavam menos intensos principalmente sobre o município de São Paulo, sub-região sudeste da RMSP e oceano às 00 hs. No dia 05, atinge-se a maior concentração de CO simulada dentre os seis dias estudados e a pluma abrange uma área maior da 01 as 03 hs. É

possível notar a contribuição do escoamento pela zona sul de São Paulo até o litoral seguindo a topografia em direção à parte mais baixa da Serra do Mar, favorecendo o acúmulo de CO em Itanhaém e Peruíbe, onde também se concentrou a pluma de CO advinda da parte central da RMBS. A brisa terrestre se caracterizou de noroeste às 06 hs no dia anterior, enquanto o mesmo comportamento do vento ocorre na hora seguinte para o dia 05. A brisa terrestre avança para o oceano, advectiona parte da concentração de CO perpendicularmente à costa cruzando o litoral e adentra o oceano entre 05 e 08 hs especialmente pela parte mais baixa da Serra do Mar, ilha de São Vicente e Bertioga. Às 09 hs, quando os ventos sobre o oceano estão mais calmos, pode-se notar o surgimento da brisa marítima no Guarujá, caracterizando-se de sudeste no oceano às 10 hs e na hora seguinte avança sobre o litoral penetrando em Cubatão. Uma pequena parte da pluma de poluente envelhecido vai para Cubatão e a maior parte da concentração é advectionada para Peruíbe e arredores. A pluma é advectionada para a RMSP, conforme a brisa marítima penetra no continente. A frente de brisa marítima fica indefinida e, possivelmente enfraquecida pela atuação da ASAS sobre o oceano, avançando vagarosamente para as zonas norte, centro e leste do município de São Paulo, onde se nota uma difluência dos ventos às 18 hs (associada à precipitação simuladas, conforme mostrado na Figura 74). A pluma de CO sobre o continente acompanha o fluxo de nordeste, como também visto nos dias 03 e 04.

Na maior parte da RMSP, o vento é de nordeste no final da noite anterior e no início da madrugada do dia 06 (Figura 85). É possível notar uma menor concentração de CO comparado aos últimos dois dias, provavelmente devido à precipitação na tarde do dia anterior. Os ventos de nordeste advectionam parte da concentração de CO advinda da zona sul do município de São Paulo para Itanhaém e a confluência dos ventos sobre o continente e o oceano na RMBS favorecem o escoamento da concentração de CO sobre São Vicente para a parte sudoeste da RMBS. Como nos dias anteriores, nota-se que o vento se torna de norte antes de amanhecer e em seguida a brisa terrestre se caracteriza de noroeste. Associado aos ventos catabáticos, que estão mais intensos no início da manhã, a brisa terrestre se restringe ao continente e advectiona parte da concentração de CO perpendicularmente à costa para o litoral. Vale ressaltar que nos dias 02 a 05 a brisa terrestre avança para o oceano ainda que próximo à costa. Enquanto parte da concentração de CO é dispersada, a brisa marítima se desenvolve sobre o oceano e a partir das 09 hs avança para o continente. A frente de brisa marítima se propaga e como a brisa terrestre persistente ainda está intensa, os ventos resultantes assumem diversas direções e, além disso, a brisa marítima sobre o oceano no decorrer da tarde se enfraquece pela predominância do escoamento sinótico da ASAS. Assim como os ventos sobre a RMSP estão mais calmos no dia 03 às 15 hs, um campo de vento similar pode ser encontrado às 18 hs deste dia. A brisa terrestre se caracteriza mais cedo em relação aos dias anteriores, a partir das 22 hs já se nota a brisa terrestre avançando para oceano por Bertioga e, posteriormente, pela ilha de São Vicente. Portanto, o dia 06 é diferenciado dos demais dias estudados, provavelmente também pela maior quantidade de precipitação simulada (Figura 74).

No dia 07 (Figura 87), a brisa terrestre atua sobre o continente e o oceano até o amanhecer

tendo a maior duração sobre o oceano comparado aos dias entre 02 e 06, enquanto o acúmulo de CO ocorre principalmente sobre o município de São Paulo mesmo que em menor concentração em relação aos dias 04 e 05 e parte desta concentração é advectada para o litoral. No início da manhã, a pluma formada vai em direção ao litoral perpendicularmente à costa, o que é uma particularidade deste dia, a atuação mais abrangente da brisa terrestre sobre o oceano. É possível notar a pluma próxima à costa e mais perto de Cubatão em relação aos dias anteriores, justamente porque havia um escoamento padrão para aqueles dias onde a pluma escoava acompanhando a topografia pela parte mais baixa da Serra do Mar da zona sul de São Paulo para Itanhaém e arredores. Com o surgimento da brisa marítima, nota-se a advecção de parte deste poluente primário para cidades como São Vicente, Cubatão e Santos. A frente de brisa marítima avança e penetra na sub-região sudeste da RMSP atingindo também o centro e zona leste do município de São Paulo. A predominância da ASAS no escoamento sobre o oceano próximo a faixa litorânea de São Paulo durante a tarde é comum entre os dias de 02 a 07 de fevereiro de 2010.

A evolução do campo de ozônio mostra que, durante a noite e início da manhã (das 00 às 06 hs, aproximadamente), as regiões de menores concentrações são parecidas com as regiões de maiores concentrações do CO, indicando que o CO é um bom rastreador de precursores do O₃. Ou seja, estas regiões de mínimos de O₃ ocorrem porque há maior concentração de NO, que acaba consumindo o O₃ durante a noite. Entretanto, com o nascer do sol, começam as reações fotoquímicas e a formação do O₃. É interessante observar que os precursores levados principalmente da RMSP para o oceano levam à formação de O₃ a partir das 12 hs sobre o oceano e depois retornam ao continente com a brisa marítima. O transporte dos precursores para distâncias maiores no oceano e consequente formação de ozônio sobre esta região são especialmente vistos nos dias 04 (Figura 82) e 07 (Figura 88). Observa-se também o aumento gradual das concentrações máximas de ozônio entre os dias 02 (Figura 78) e 05 (Figura 84), às 15 hs, com uma queda no dia 06 (Figura 86) e ligeiro aumento no dia 07 (Figura 88). Esta variação foi percebida na decomposição das séries temporais de ozônio nas duas estações (Centro e Vale do Mogi) e, tendo em vista a descrição do CO para este dia, as concentrações de O₃ foram menores no dia 06 devido às menores concentrações de CO (e dos precursores) no dia anterior, "lavados" pela chuva.

Tabela 24: Horários de início e final da brisa marítima observados e simulados.

Data	Observado		Simulado	
	Início	Final	Início	Final
01/02/2010	09	17	12	18
02/02/2010	10	19	11	18
03/02/2010	09	17	07	21
04/02/2010	13	17	12	18
05/02/2010	10	20	11	18
06/02/2010	14	18	10	18
07/02/2010	13	19	12	19
08/02/2010	–	–	14	19
09/02/2010	09	15	08	23
10/02/2010	–	–	08	20
11/02/2010	11	13	07	20
12/02/2010	09	20	10	18
13/02/2010	09	20	10	21
14/02/2010	09	19	11	21
15/02/2010	09	19	–	–
16/02/2010	10	19	14	18
17/02/2010	11	14	08	18
18/02/2010	–	–	–	–
19/02/2010	09	15	08	22
20/02/2010	09	15	07	19
21/02/2010	11	20	11	18
22/02/2010	12	15	–	–
23/02/2010	–	–	–	–
24/02/2010	11	15	12	23
25/02/2010	–	–	–	–
26/02/2010	16	19	08	19
27/02/2010	10	16	08	19
28/02/2010	–	–	NA	NA

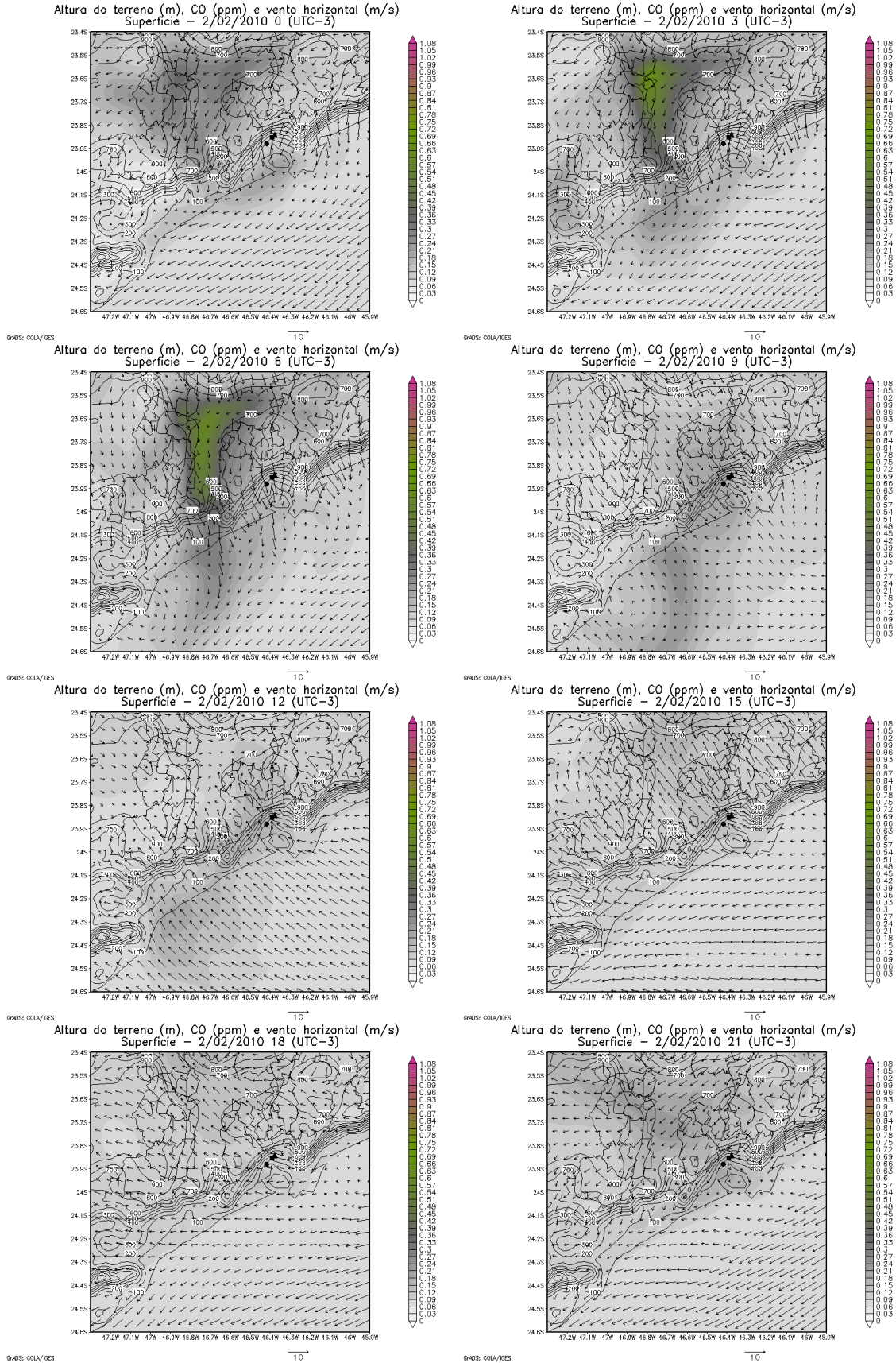


Figura 77: Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 02/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

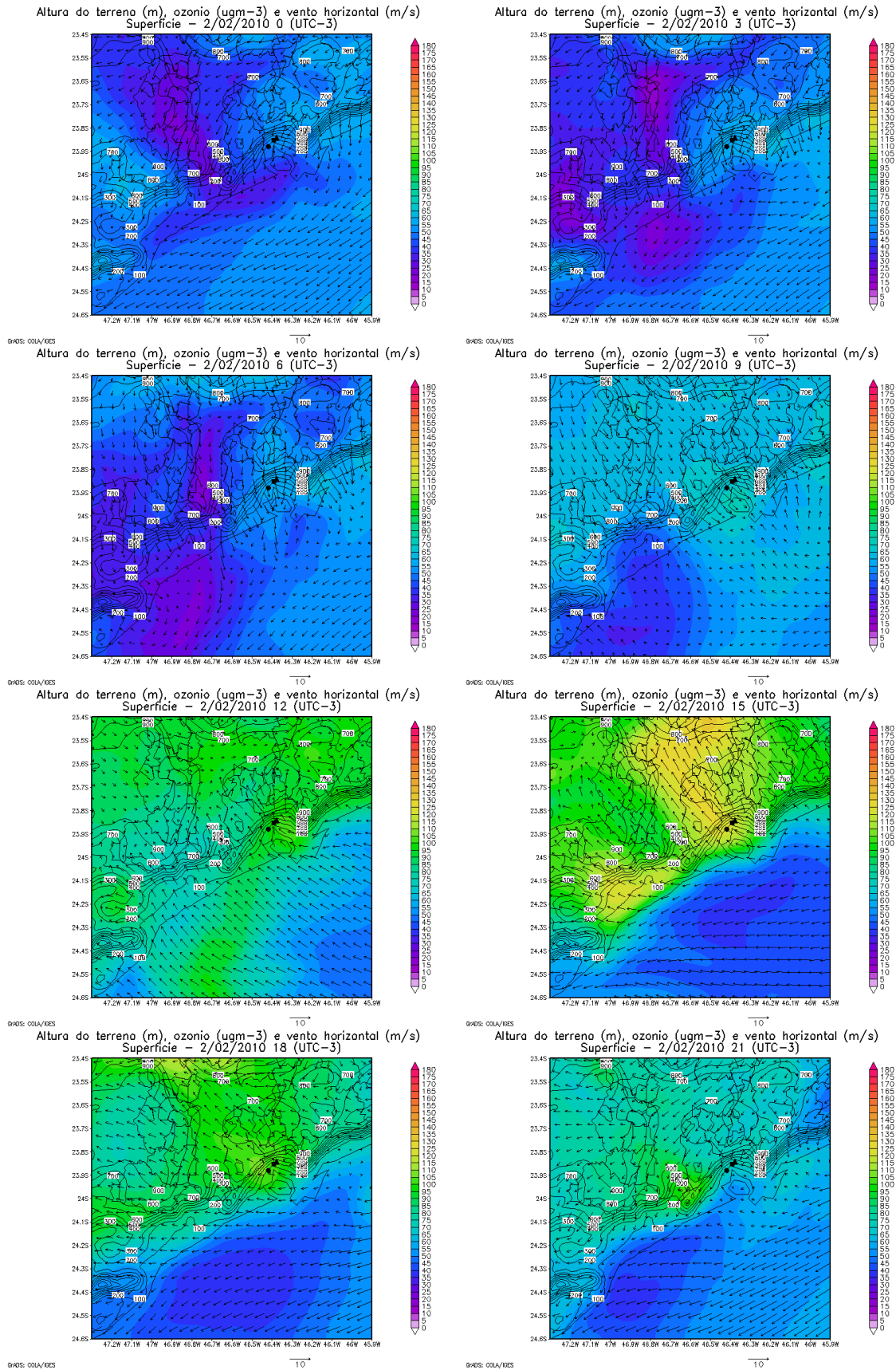


Figura 78: Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 02/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

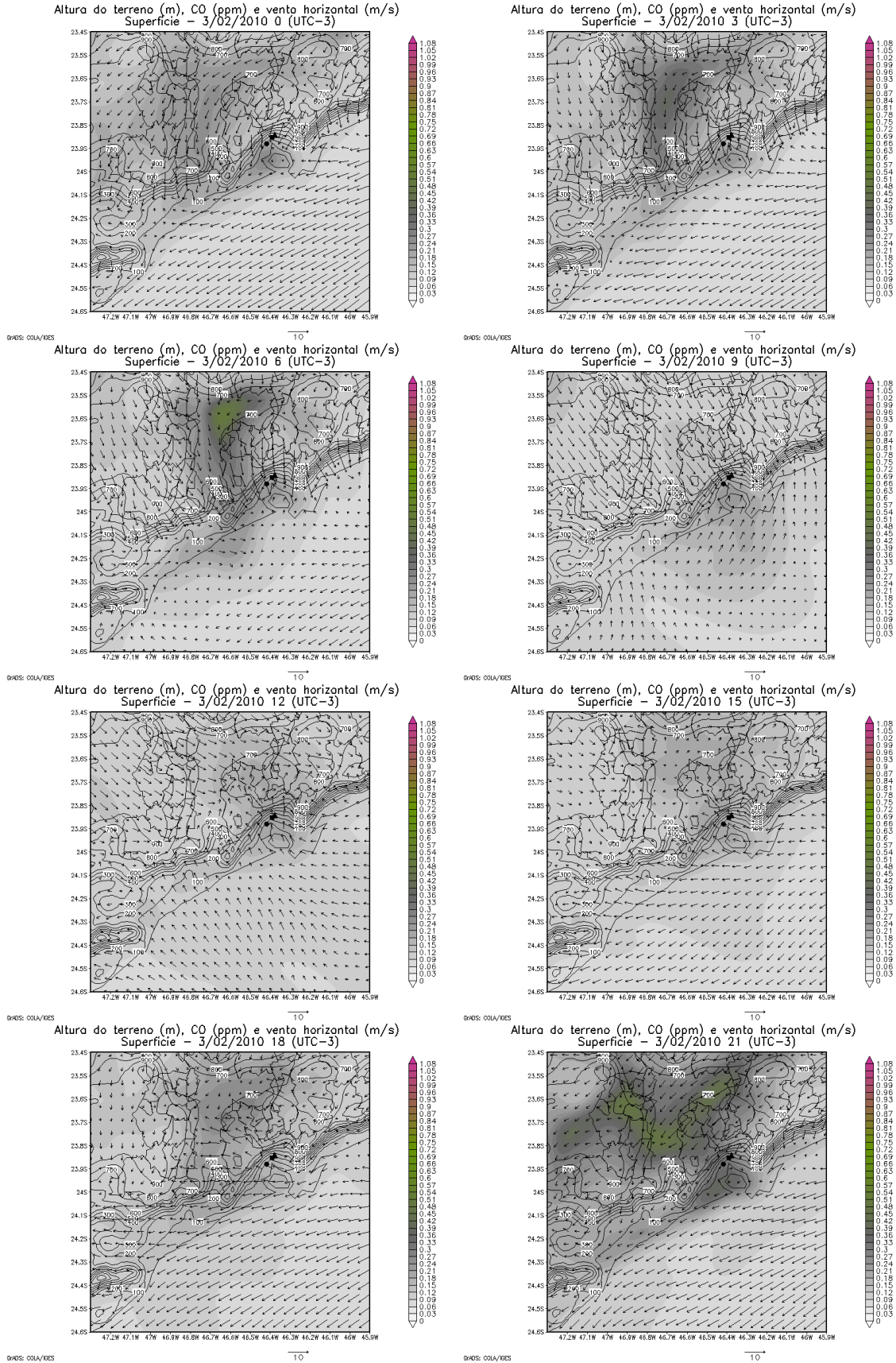


Figura 79: Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 03/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

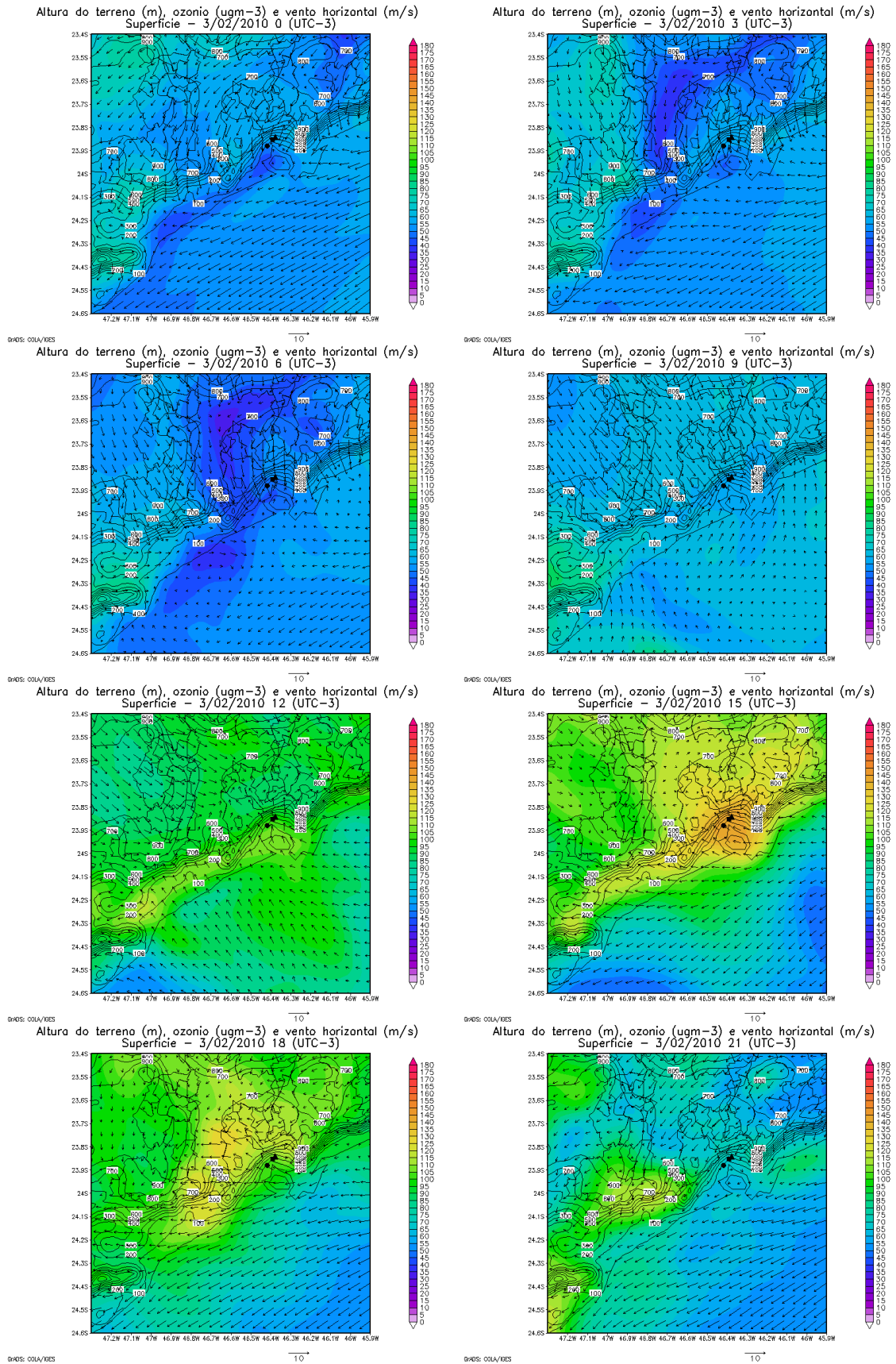


Figura 80: Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 03/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

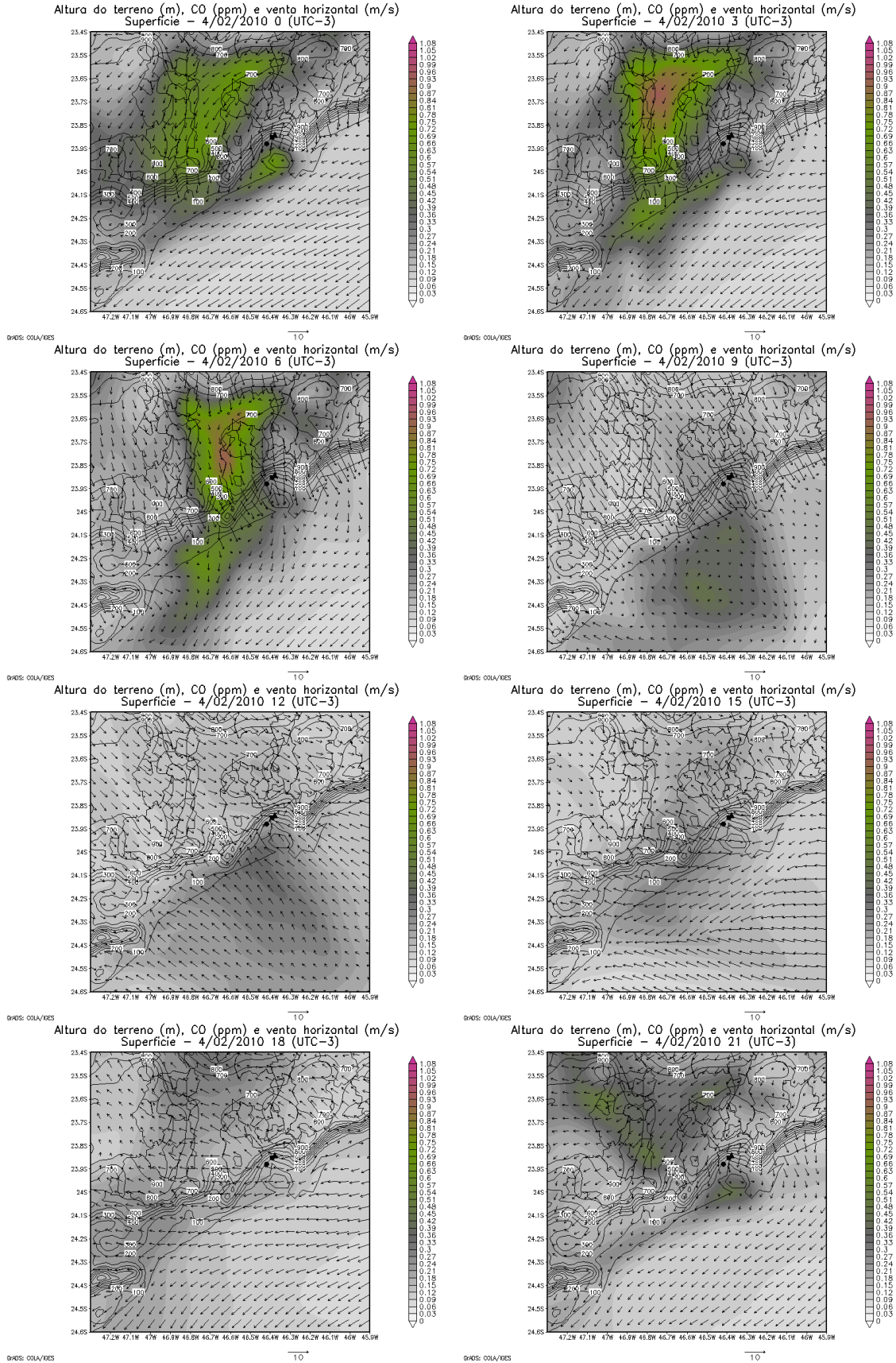


Figura 81: Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 04/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

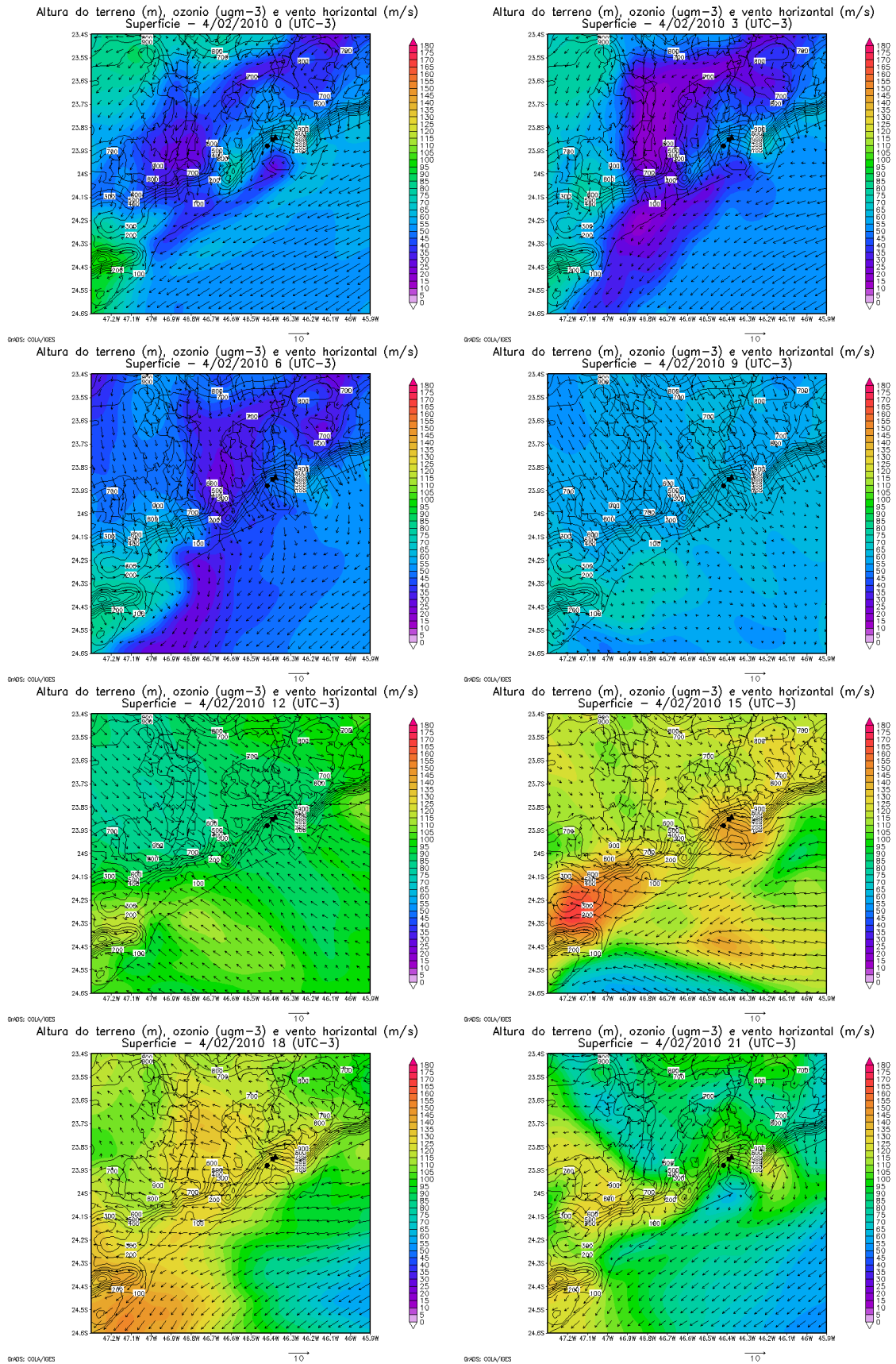


Figura 82: Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 04/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

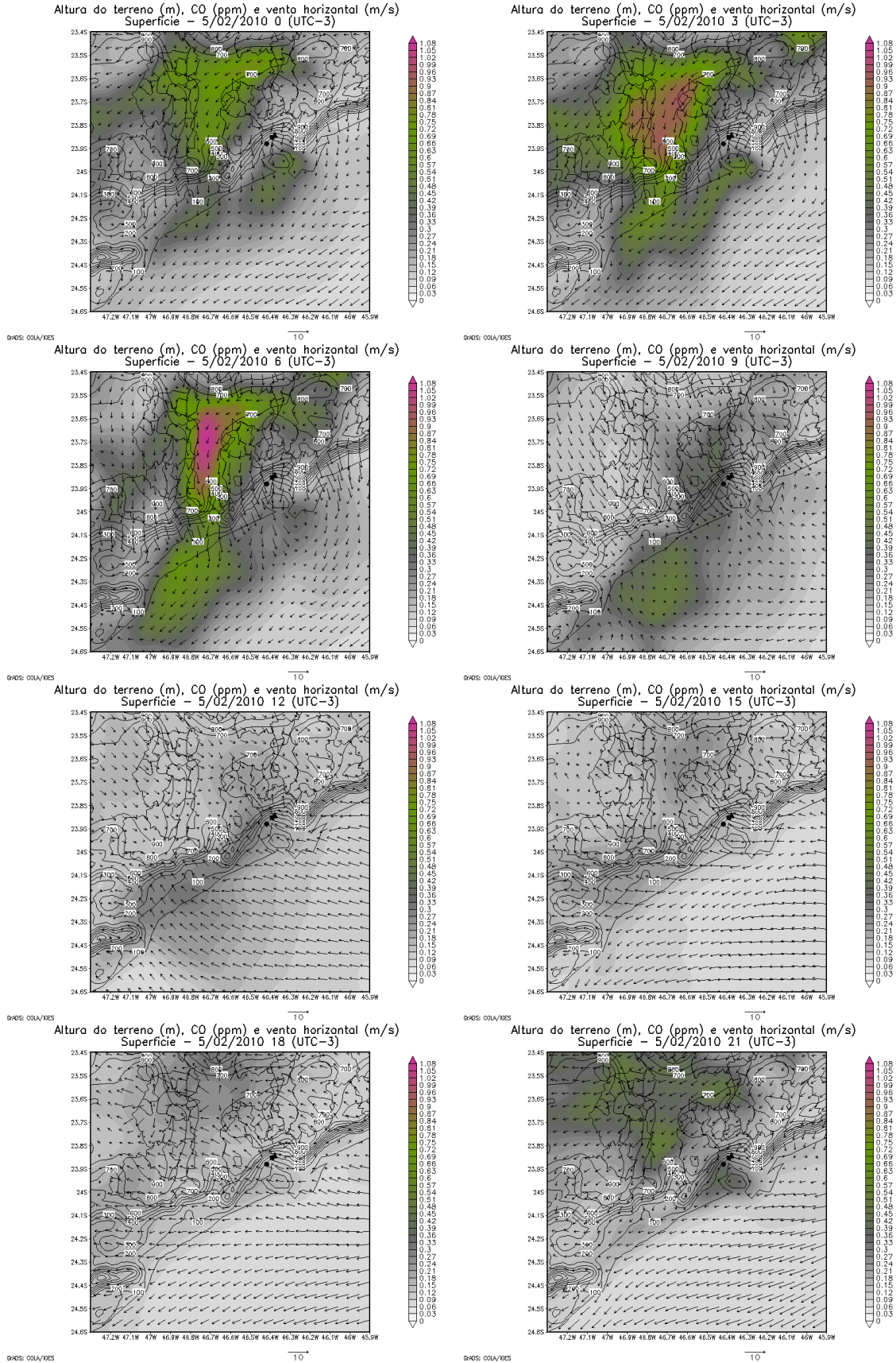


Figura 83: Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 05/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

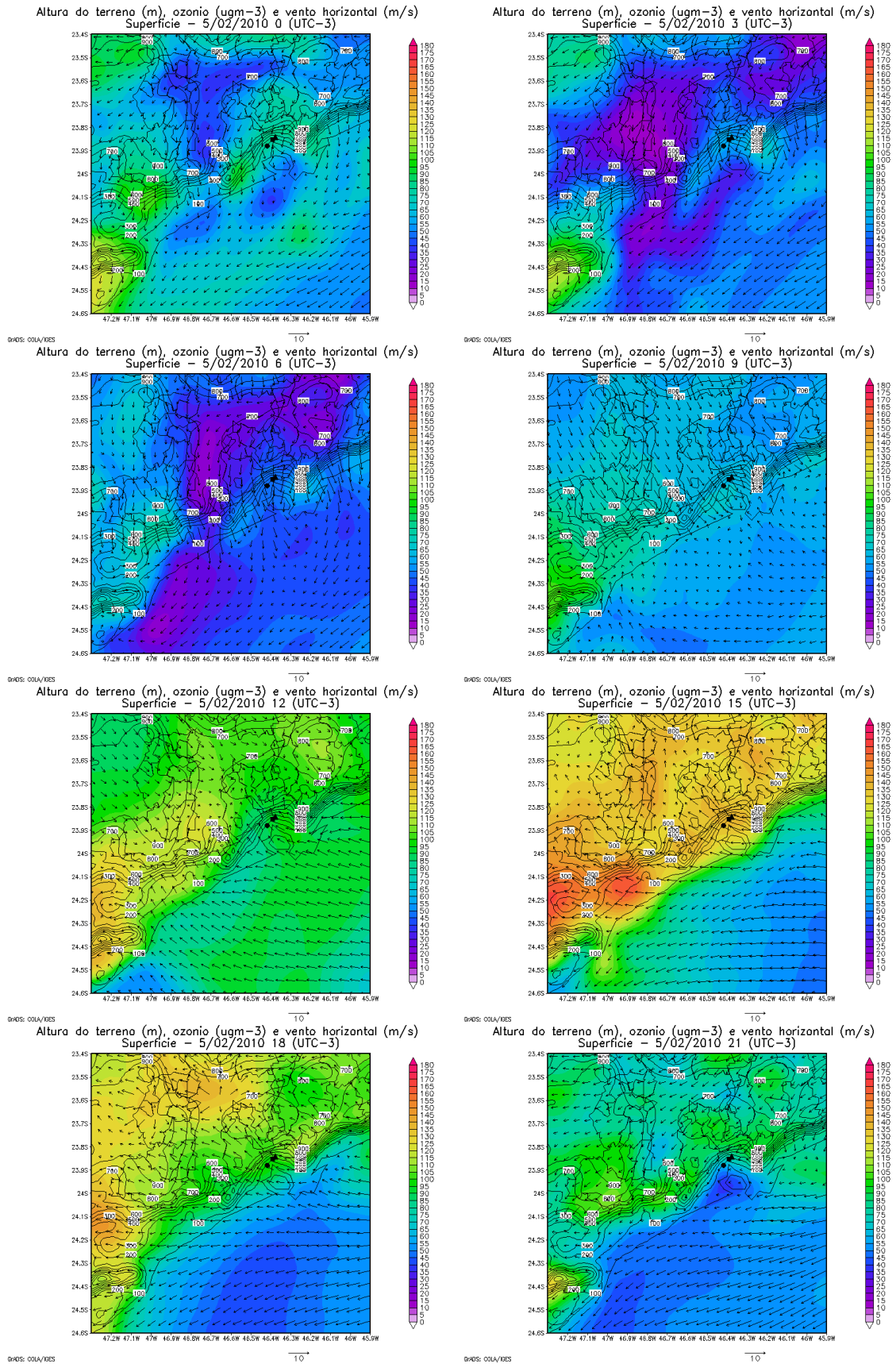


Figura 84: Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 05/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

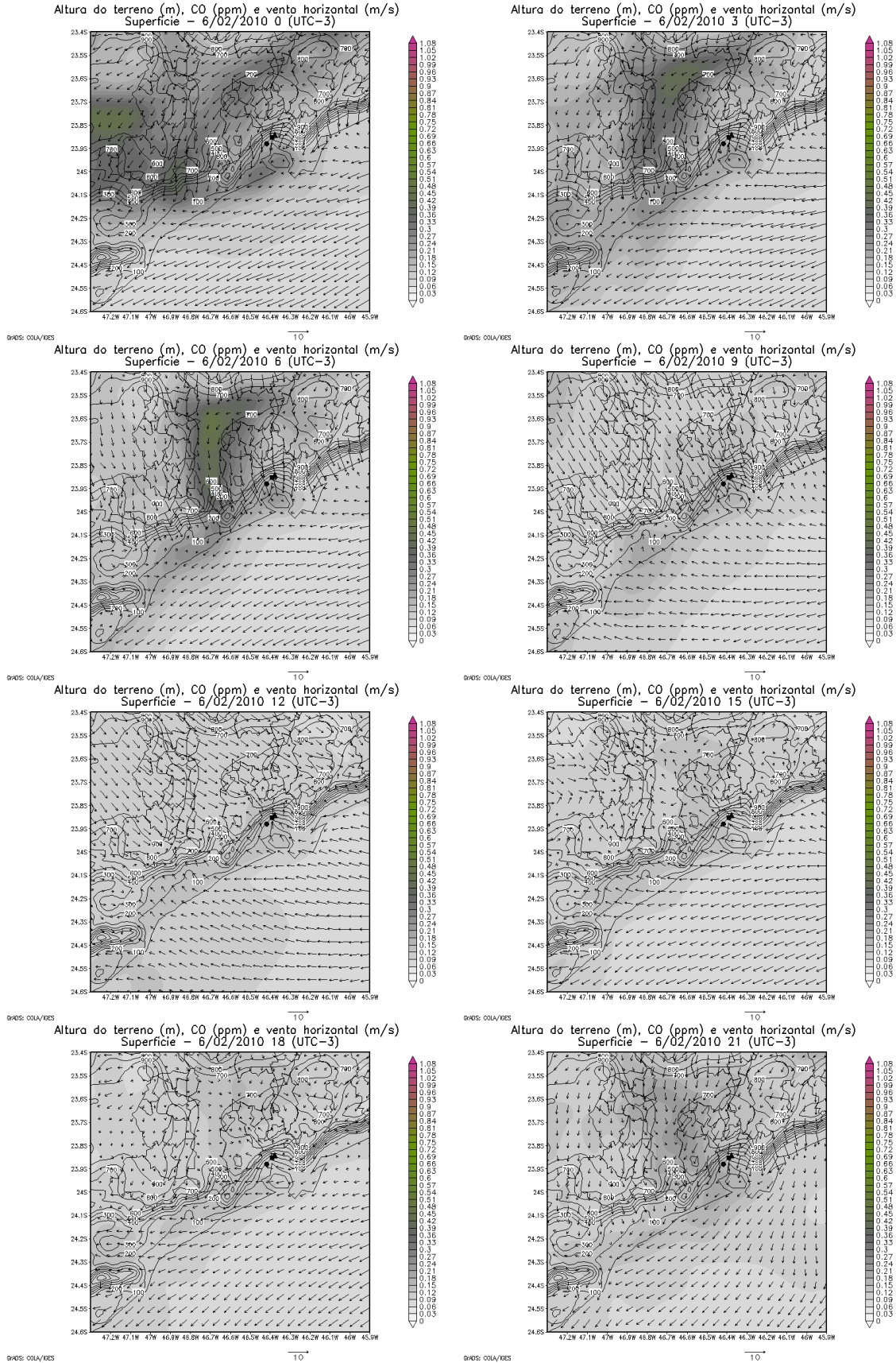


Figura 85: Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 06/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

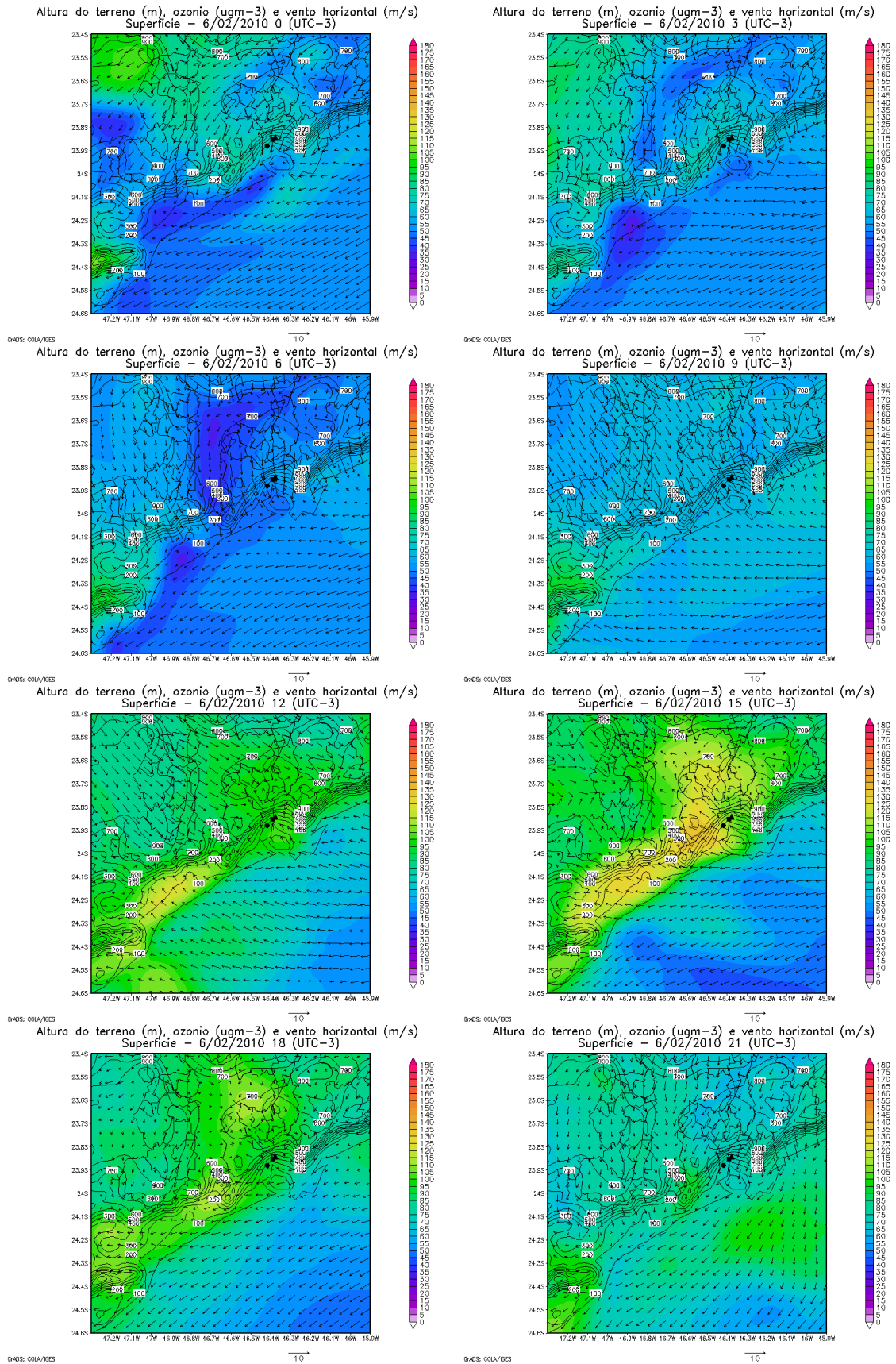


Figura 86: Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 06/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

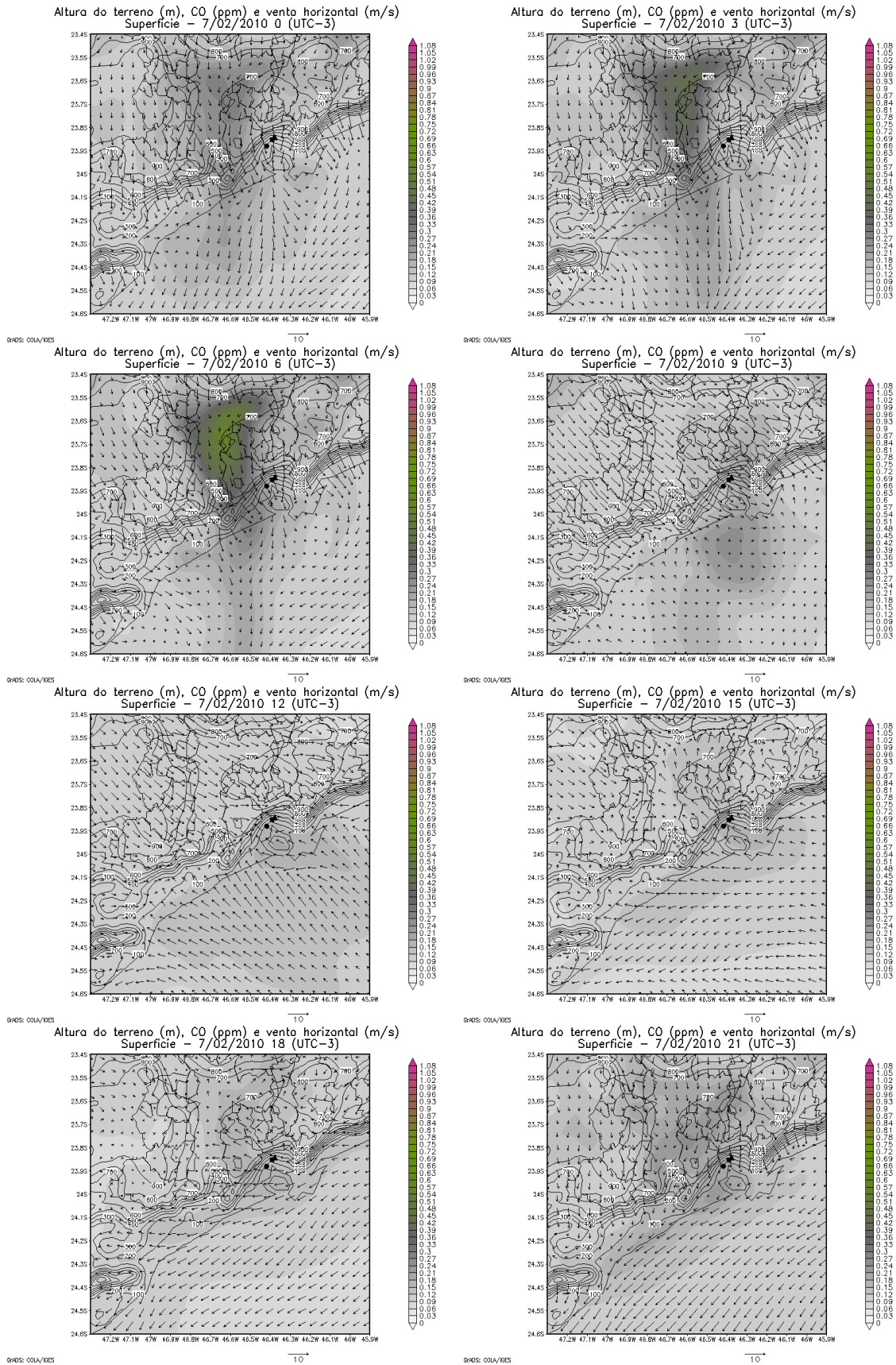


Figura 87: Campo de vento e concentração de monóxido de carbono em superfície simulado para o dia 07/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

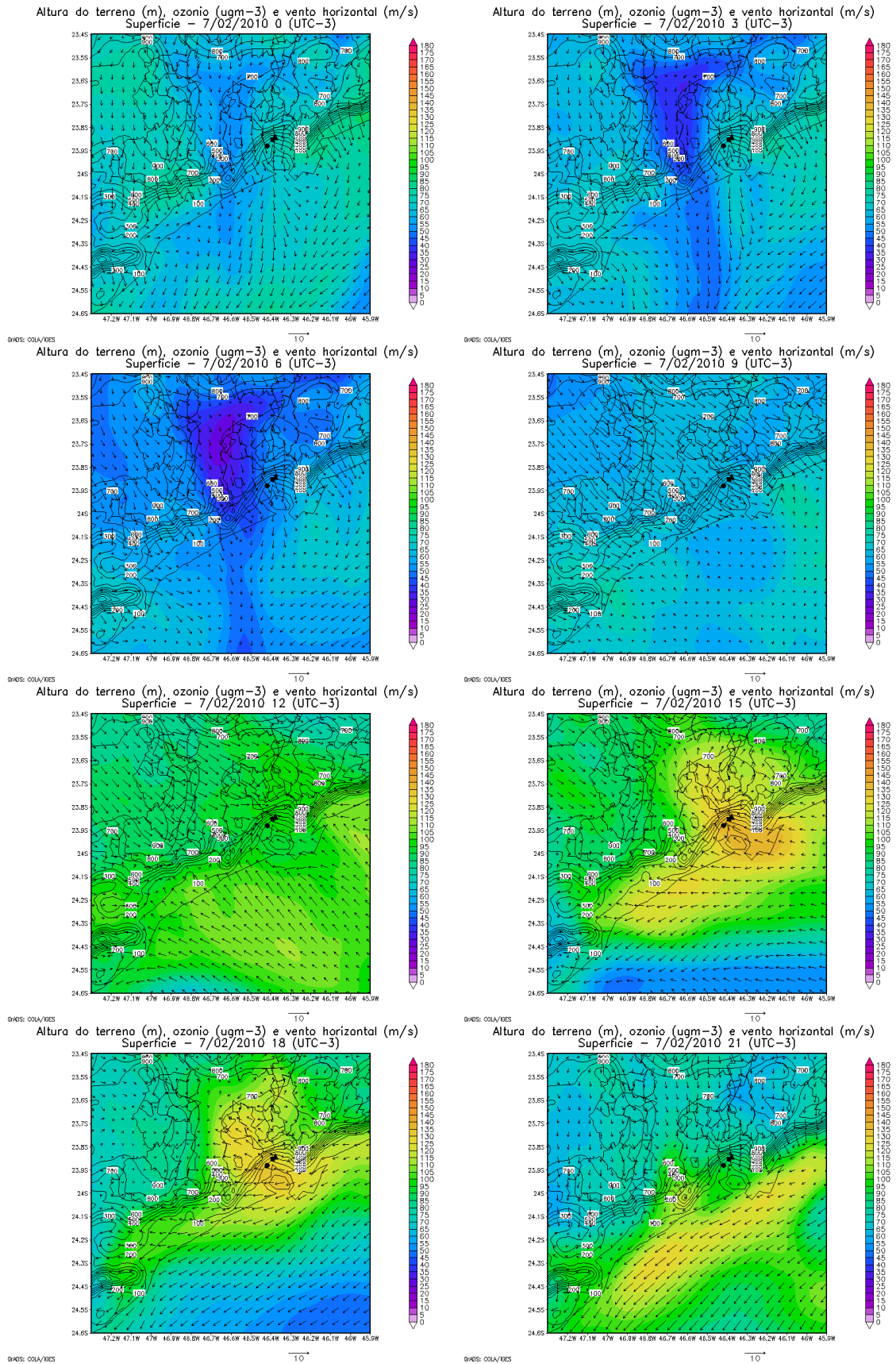


Figura 88: Campo de vento e concentração de ozônio em superfície simulado para o dia 07/02/2010 as 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 e 21 hs.

5 Conclusão

Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito das circulações de brisa nas concentrações de ozônio em Cubatão, São Paulo, para o período de 2003 a 2012.

Inicialmente, foi feita a caracterização meteorológica e da brisa marítima. O clima de Cubatão é classificado como tropical sem estação seca. A temperatura média mensal atingiu seu maior valor em fevereiro (~ 27 °C) e seu menor valor em julho, no Centro (~ 22 °C), e junho, no Vale do Mogi (~ 20 °C). Temperaturas máximas acima de 35 °C foram comuns em ambas as estações, entretanto, foram mais frequentes no Vale do Mogi. Com relação ao ciclo diurno, a temperatura máxima ocorreu às 13 hs, quando ocorreu o mínimo da umidade relativa. Os ventos foram mais fracos no Centro (predominantes de S e SW) e mais intensos no Vale do Mogi (predominantes de NE e N), fazendo com que o Centro fosse uma estação com muita estagnação e o Vale do Mogi, uma estação mais ventilada. Na estação de Vila Parisi, há maior recirculação. A brisa marítima foi mais frequente nos meses de verão e apresentou um mínimo entre o inverno e a primavera. Ela inicia por volta das 10 hs, atinge sua velocidade máxima por volta das 14 hs e cessa por volta das 18 hs, tendo duração em torno de 09 hs.

Com relação à caracterização da qualidade do ar em Cubatão, observou-se que fevereiro é o mês com maior frequência de ultrapassagens do Padrão Nacional de Qualidade do Ar para o ozônio ($160 \mu\text{g. m}^{-3}$, média de uma hora) e do estado de atenção ($200 \mu\text{g. m}^{-3}$). Nos anos de 2003 e 2010 ocorreram as maiores concentrações de ozônio nas estações do Centro (275 e 279 $\mu\text{g. m}^{-3}$, respectivamente) e, em 2010, no Vale do Mogi (196 $\mu\text{g. m}^{-3}$), motivando o estudo de caso realizado neste trabalho. A variação do ozônio e NO_x no Centro segue o padrão de uma região urbana, ou seja, maiores concentrações de NO às 08 hs associadas às emissões veiculares, depois o pico de NO_2 às 09 hs e pico de ozônio às 14 hs (uma hora após o pico de temperatura). As concentrações dos poluentes primários são maiores durante a semana e a de ozônio é maior no final de semana. Ao se realizar a decomposição da série da concentração máxima diária de O_3 , observou-se que a componente de curto prazo mostrou maior variabilidade nos meses de verão e menor nos meses de inverno; a componente sazonal mostrou valores positivos no verão e negativos no inverno e, finalmente, a componente de longo prazo, mostrou uma queda entre 2003 e 2004, mas aumentou em 2010. A decomposição da série da concentração máxima diária de NO_x , entretanto, mostrou que há maior variabilidade da componente de curto prazo no inverno, a contribuição da componente sazonal foi positiva no inverno e negativa no verão e houve um aumento da contribuição da componente de longo prazo em 2004, 2008, mas mais intensa em 2011, com uma queda mais abrupta em 2009. Ou seja, notou-se a contribuição da radiação solar na formação de ozônio (componente sazonal), maior no verão; e a contribuição da menor camada de mistura e maior estabilidade para as maiores concentrações de NO_x no inverno.

A associação entre a meteorologia e a concentração de ozônio foi feita inicialmente por meio de correlações, observando-se que a maior correlação ocorre com a temperatura. A probabilidade de ultrapassagem do padrão de ozônio aumentou consideravelmente para temperaturas maiores que 32 °C no Centro. Ao se realizar a decomposição da série considerando a variação da temperatura, a componente de longo prazo mostrou que boa parte da queda de ozônio entre 2003 e 2004 foi causada pelas menores temperaturas (Centro) e o aumento de 2010 foi provavelmente alimentado pelas maiores temperaturas que ocorreram neste ano (Vale do Mogi). Além disso, as precipitações do verão de 2009-2010 foram mais intensas do que nos anos anteriores. Isso poderia explicar a diminuição na componente de longo prazo do NO_x , que também contribuiria para um aumento no O_3 . Também foi possível observar que, em dias de brisa marítima, as concentrações de ozônio são menores de noite e de manhã, mas maiores durante o dia. A componente de curto prazo também mostrou a contribuição positiva da brisa para maiores concentrações de ozônio. Além disso, dos 37 dias com ultrapassagem do padrão, no Centro, apenas 2 ocorreram em dias que não houve brisa marítima.

Finalmente, foi feito um estudo de caso para o episódio de 02 a 07 de fevereiro de 2010, quando as concentrações de ozônio ultrapassaram $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. A qualidade do ar foi simulada para todo o mês de fevereiro com o modelo WRF-Chem. A avaliação quantitativa não foi satisfatória. Entretanto, a circulação espacial mostrou resultados interessantes e a pluma de CO foi utilizada como traçador das emissões. Para este período, verificou-se um mesmo padrão de circulação na simulação. No início da madrugada, o escoamento da pluma de CO (e poluentes primários, precursores do ozônio) concentrada sobre o município de São Paulo atravessa a zona sul acompanhando a topografia e sendo advecada em direção a Itanhaém pela parte mais baixa da Serra do Mar, em torno de 600 m de altitude. Sobre a ilha de São Vicente e arredores, o escoamento da pluma de CO em direção a Itanhaém se dá pela confluência dos ventos do continente e do oceano na faixa litorânea da RMBS. A brisa terrestre se caracteriza de noroeste perpendicularmente à costa escoando a pluma diretamente para o litoral. A brisa terrestre avança discretamente para o oceano favorecendo o acúmulo de CO sobre o litoral próximo à costa da RMBS. A brisa marítima advecida a pluma envelhecida rumo ao continente e a frente de brisa marítima adentra a RMSP. Com o nascer do sol, começam as reações fotoquímicas e os precursores de ozônio que se acumularam sobre o oceano começam a formar os poluentes secundários. A brisa marítima leva estes poluentes para o continente, aumentando a concentração do ozônio tanto em Cubatão quanto na RMSP. A circulação entre os dias 05 e 06 é particularmente interessante, pois na tarde/noite do dia 05, foi simulada precipitação apenas na RMSP, diminuindo consideravelmente a concentração de CO (e dos precursores). Isto resultou em concentrações menores de ozônio no dia seguinte (06). Portanto, a brisa marítima favorece maiores concentrações de ozônio em Cubatão, mas a contribuição da poluição emitida na RMSP também é importante.

5.1 Sugestão para trabalhos futuros

- Fazer um estudo mais detalhado para os critérios de propensão a estagnação, recirculação e ventilação;
- Fazer o estudo da decomposição da série de concentração de ozônio para fevereiro de 2003;
- Explorar a eficiência do filtro KZ mediante comparação com outros métodos de decomposição espectral de séries temporais;
- Melhorar as emissões de poluentes para inserir no modelo WRF-Chem; e
- Estudar as circulações verticais associadas às brisas a partir da simulação.

Referências

- ALLWINE, K. J.; WHITEMAN, C. D. Single-station integral measures of atmospheric stagnation, recirculation and ventilation. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 28, n. 4, p. 713–721, 1994. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 42.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; MORAES, G. de; LEONARDO, J.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013. Citado na página 33.
- ANDRADE, M. d. F.; YNOUE, R. Y.; FREITAS, E. D.; TODESCO, E.; VELA, A. V.; IBARRA, S.; MARTINS, L. D.; MARTINS, J. A.; CARVALHO, V. S. B. Air quality forecasting system for Southeastern Brazil. *Frontiers in environmental Science*, Frontiers, v. 3, p. 9, 2015. Citado na página 29.
- ANDRADE, M. de F.; KUMAR, P.; FREITAS, E. D. de; YNOUE, R. Y.; MARTINS, J.; MARTINS, L. D.; NOGUEIRA, T.; PEREZ-MARTINEZ, P.; MIRANDA, R. M. de; ALBUQUERQUE, T. et al. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmospheric Environment*, Elsevier, 2017. Citado na página 1.
- ATKINSON, B. W. *Meso-scale atmospheric circulations*. [S.l.]: Academic press, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 5.
- AZORIN-MOLINA, C.; TIJM, S.; CHEN, D. Development of selection algorithms and databases for sea breeze studies. *Theoretical and applied climatology*, Springer, v. 106, n. 3-4, p. 531–546, 2011. Citado na página 5.
- BANTA, R.; SENFF, C.; NIELSEN-GAMMON, J.; DARBY, L.; RYERSON, T.; ALVAREZ, R.; SANDBERG, S.; WILLIAMS, E.; TRAINER, M. A bad air day in Houston. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 86, n. 5, p. 657–669, 2005. Citado na página 8.
- BANTA, R. M.; SENFF, C. J.; ALVAREZ, R. J.; LANGFORD, A. O.; PARRISH, D. D.; TRAINER, M. K.; DARBY, L. S.; HARDESTY, R. M.; LAMBETH, B.; NEUMAN, J. A. et al. Dependence of daily peak O₃ concentrations near Houston, Texas on environmental factors: Wind speed, temperature, and boundary-layer depth. *Atmospheric environment*, Elsevier, v. 45, n. 1, p. 162–173, 2011. Citado na página 3.
- BASTIN, S.; DROBINSKI, P. Sea-breeze-induced mass transport over complex terrain in south-eastern France: A case-study. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, Wiley Online Library, v. 132, n. 615, p. 405–423, 2006. Citado na página 3.
- BASTOS, C. C.; FERREIRA, N. J. Análise climatológica da Alta Subtropical do Atlântico Sul. *CEP*, v. 12220, p. 110, 2000. Citado na página 36.
- BISCHOFF-GAUß, I.; KALTHOFF, N.; FIEDLER, F. The impact of secondary flow systems on air pollution in the area of são paulo. *Journal of Applied Meteorology*, v. 37, n. 3, p. 269–287, 1998. Citado na página 1.
- BOUCHLAGHEM, K.; MANSOUR, F. B.; ELOURAGINI, S. Impact of a sea breeze event on air pollution at the Eastern Tunisian Coast. *Atmospheric Research*, Elsevier, v. 86, n. 2, p. 162–172, 2007. Citado na página 3.

- CETESB. Controle da poluição ambiental em Cubatão: resultados-julho/83 a julho 86. In: *Controle da poluição ambiental em Cubatão: resultados-julho/83 a julho 86*. [S.l.]: CETESB, 1986. Citado na página 1.
- CETESB. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2003. *São Paulo*, 2004. Citado na página 48.
- CETESB. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2010. *São Paulo*, 2011. Citado 6 vezes nas páginas xii, xvii, 15, 29, 30 e 82.
- CETESB. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2011. *São Paulo*, 2012. Citado 2 vezes nas páginas xvii e 28.
- CETESB. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2012. *São Paulo*, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- CETESB. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2016. *São Paulo*, 2017. Citado na página 28.
- CHENG, W.-L. Ozone distribution in coastal central Taiwan under sea-breeze conditions. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 36, n. 21, p. 3445–3459, 2002. Citado na página 3.
- COUTO, J. M. et al. *Entre estatais e transnacionais: o pólo industrial de Cubatão*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2003. Citado na página 1.
- COX, R.; BAUER, B. L.; SMITH, T. A mesoscale model intercomparison. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 79, n. 2, p. 265–283, 1998. Citado na página 31.
- DENATRAN. 2016. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/>>. Acesso em: 23/05/2016. Citado 3 vezes nas páginas xi, 28 e 29.
- DODGE, M. Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships. In: US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, ENVIRONMENTAL SCIENCES RESEARCH LABORATORY RESEARCH TRIANGLE PARK, NC. *International conference on photochemical oxidant pollution and its control: Proceedings*. [S.l.], 1977. v. 2, p. 881–889. Citado na página 11.
- ESKRIDGE, R. E.; KU, J. Y.; RAO, S. T.; PORTER, P. S.; ZURBENKO, I. G. Separating different scales of motion in time series of meteorological variables. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 78, n. 7, p. 1473–1483, 1997. Citado na página 18.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; JR, J. N. P. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. [S.l.]: Academic press, 1999. Citado na página 9.
- FREITAS, E. D. d. *Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2003. Citado na página 1.
- GALICHIO, W. *Aplicação do modelo WRF/chem para modelagem de ozônio troposférico: estudo de caso de outubro de 2002*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2011. Citado na página 48.
- Google Earth. 2017. Disponível em: <<https://www.google.com/earth/download/gep/agree.html>>. Acesso em: 16/06/2017. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 115.

GRELL, G. A.; PECKHAM, S. E.; SCHMITZ, R.; MCKEEN, S. A.; FROST, G.; SKAMAROCK, W. C.; EDER, B. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 39, n. 37, p. 6957–6975, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 26, 27 e 30.

HOGREFE, C.; RAO, S. T.; ZURBENKO, I. G.; PORTER, P. S. Interpreting the information in ozone observations and model predictions relevant to regulatory policies in the eastern United States. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 81, n. 9, p. 2083–2106, 2000. Citado na página 20.

IBGE. 2015. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/>>. Acesso em: 26/10/2015. Citado na página 13.

JIMÉNEZ, P. A.; DUDHIA, J. Improving the representation of resolved and unresolved topographic effects on surface wind in the WRF model. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, v. 51, n. 2, p. 300–316, 2012. Citado na página 78.

JÚNIOR, R. S. d. S.; OLIVEIRA, M. G. L. d.; ANDRADE, M. d. F. Weekend/weekday differences in concentrations of ozone, nox, and non-methane hydrocarbon in the metropolitan area of São Paulo. *Revista Brasileira de Meteorologia*, SciELO Brasil, v. 24, n. 1, p. 100–110, 2009. Citado na página 51.

KASSOMENOS, P.; FLOCAS, H.; LYKOUDIS, S.; SKOULLOUDIS, A. Spatial and temporal characteristics of the relationship between air quality status and mesoscale circulation over an urban Mediterranean basin. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 217, n. 1, p. 37–57, 1998. Citado na página 3.

KERR, A.; ANFOSSI, D.; CARVALHO, J. d. C.; CASTELLI, S. T. A dispersion study of the aerosol emitted by fertiliser plants in the region of Serra do Mar sierra, Cubatao, Brazil. *International journal of environment and pollution*, Inderscience Publishers, v. 16, n. 1-6, p. 251–263, 2001. Citado na página 1.

KUMAR, D.; KUMAR, A.; KUMAR, V.; KUMAR, J.; RAVI, P. Study of atmospheric stagnation, recirculation and ventilation potential at Narora Atomic Power Station NPP site. *Environmental monitoring and assessment*, Springer, v. 185, n. 4, p. 2887–2894, 2013. Citado na página 42.

LANGFORD, A.; SENFF, C.; BANTA, R.; HARDESTY, R.; ALVAREZ, R.; SANDBERG, S. P.; DARBY, L. S. Regional and local background ozone in Houston during Texas Air Quality Study 2006. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Wiley Online Library, v. 114, n. D7, 2009. Citado na página 3.

LOUGHNER, C. P.; TZORTZIOU, M.; FOLLETTE-COOK, M.; PICKERING, K. E.; GOLDBERG, D.; SATAM, C.; WEINHEIMER, A.; CRAWFORD, J. H.; KNAPP, D. J.; MONTZKA, D. D. et al. Impact of bay-breeze circulations on surface air quality and boundary layer export. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, v. 53, n. 7, p. 1697–1713, 2014. Citado na página 3.

LYONS, W. A.; COLE, H. S. Photochemical oxidant transport: mesoscale lake breeze and synoptic-scale aspects. *Journal of Applied Meteorology*, v. 15, n. 7, p. 733–743, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 8.

- MADEIRA, P. D. *Estudo da circulação atmosférica na região de Cubatão - São Paulo: Impactos sobre a dispersão de poluentes*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 1995. Citado na página 1.
- MADRONICH, S. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Wiley Online Library, v. 92, n. D8, p. 9740–9752, 1987. Citado na página 27.
- MANGIA, C.; SCHIPA, I.; TANZARELLA, A.; CONTE, D.; MARRA, G. P.; MIGLIETTA, M. M.; RIZZA, U. A numerical study of the effect of sea breeze circulation on photochemical pollution over a highly industrialized peninsula. *Meteorological Applications*, Wiley Online Library, v. 17, n. 1, p. 19–31, 2010. Citado na página 3.
- Marinha do Brasil. 2017. Disponível em: <<https://www.marinha.mil.br/chm/chm/dados-do-smm-cartas-sinoticas/cartas-sinoticas>>. Acesso em: 07/08/2017. Citado na página 117.
- MASSAMBANI, O.; ANDRADE, F. Seasonal behavior of tropospheric ozone in the Sao Paulo (Brazil) metropolitan area. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 28, n. 19, p. 3165–3169, 1994. Citado na página 64.
- MAVRAKOU, T.; PHILIPPOPOULOS, K.; DELIGIORGI, D. The impact of sea breeze under different synoptic patterns on air pollution within Athens basin. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 433, p. 31–43, 2012. Citado na página 3.
- MIDDLETON, P.; STOCKWELL, W. R.; CARTER, W. P. Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, Elsevier, v. 24, n. 5, p. 1107–1133, 1990. Citado na página 27.
- OLIVEIRA, A.; DIAS, L. S. Aspectos observacionais da brisa marítima em São Paulo, Anais II Congr. Bras. Meteor, v. 2, p. 18–22, 1982. Citado na página 22.
- ORLANDO, J. P.; ALVIM, D. S.; YAMAZAKI, A.; CORRÊA, S. M.; GATTI, L. V. Ozone precursors for the São Paulo metropolitan area. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 408, n. 7, p. 1612–1620, 2010. Citado na página 10.
- ORLANSKI, L. A rational subdivision of scale for atmospheric processes. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, v. 56, p. 527–530, 1975. Citado na página 3.
- PAPANASTASIOU, D.; MELAS, D. Climatology and impact on air quality of sea breeze in an urban coastal environment. *International Journal of Climatology*, Wiley Online Library, v. 29, n. 2, p. 305–315, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 22, 23, 65 e 67.
- PECKHAM, S. E.; GRELL, G. a.; MCKEEN, S. a.; AHMADOV, R.; BARTH, M.; PFISTER, G.; WIENDINMYER, C.; FAST, J.; GUSTAFSON, W. I.; GHAN, S. J.; ZAVERI, R.; EASTER, R. C.; JAMES, B.; CHAPMAN, E.; SCHMITZ, R.; SALZMANN, M.; BECK, V.; FREITAS, S. R. WRF/Chem V3.6 User's Guide. 2014. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 30.
- PÉREZ-MARTÍNEZ, P.; MIRANDA, R.; NOGUEIRA, T.; GUARDANI, M.; FORNARO, A.; YNOUE, R.; ANDRADE, M. Emission factors of air pollutants from vehicles measured inside road tunnels in São Paulo: case study comparison. *International Journal of Environmental Science and Technology*, Springer, v. 11, n. 8, p. 2155–2168, 2014. Citado na página 29.

PIELKE, R. A. *Mesoscale meteorological modeling*. [S.l.]: Academic press, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 5.

RAO, S.; ZURBENKO, I.; NEAGU, R.; PORTER, P.; KU, J.; HENRY, R. Space and time scales in ambient ozone data. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 78, n. 10, p. 2153–2166, 1997. Citado na página 18.

RAO, S. T.; ZURBENKO, I. G. Detecting and tracking changes in ozone air quality. *Air & waste*, Taylor & Francis, v. 44, n. 9, p. 1089–1092, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

SCHELL, B.; ACKERMANN, I. J.; HASS, H.; BINKOWSKI, F. S.; EBEL, A. Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Wiley Online Library, v. 106, n. D22, p. 28275–28293, 2001. Citado na página 27.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 9, 10 e 11.

SEO, J.; YOUN, D.; KIM, J.; LEE, H. Extensive spatiotemporal analyses of surface ozone and related meteorological variables in South Korea for the period 1999–2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Copernicus GmbH, v. 14, n. 12, p. 6395–6415, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 18, 19, 58 e 62.

SILVA, M. F. d. *Reatividade fotoquímica da atmosfera de Cubatão e a influência de fontes exógenas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 1, 33, 60 e 69.

SIMPSON, J. E. *Sea breeze and local winds*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1994. Citado na página 5.

SKAMAROCK, C.; KLEMP BAND DUDHIA, J.; GILL, O.; BARKER, D.; DUDA, G.; HUANG XIANG-YUAND WANG, W. P. G. A description of the Advanced Research WRF version 3. 2008. Citado 4 vezes nas páginas 23, 24, 25 e 26.

STAUFFER, R. M.; THOMPSON, A. M.; MARTINS, D. K.; CLARK, R. D.; GOLDBERG, D. L.; LOUGHNER, C. P.; DELGADO, R.; DICKERSON, R. R.; STEHR, J. W.; TZORTZIOU, M. A. Bay breeze influence on surface ozone at Edgewood, MD during July 2011. *Journal of atmospheric chemistry*, Springer, v. 72, n. 3-4, p. 335–353, 2015. Citado na página 22.

STOCKWELL, W. R.; MIDDLETON, P.; CHANG, J. S.; TANG, X. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Wiley Online Library, v. 95, n. D10, p. 16343–16367, 1990. Citado na página 26.

STULL, R. B. *An introduction to boundary layer meteorology*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2003. v. 13. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 6.

The COMET Program. 2017. Disponível em: <<http://www.meted.ucar.edu/mesoprim/mtnval/media/graphics/valslope.jpg>>. Acesso em: 01/02/2017. Citado na página 7.

TIE, X.; MADRONICH, S.; LI, G.; YING, Z.; ZHANG, R.; GARCIA, A. R.; LEE-TAYLOR, J.; LIU, Y. Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 41, n. 9, p. 1989–2008, 2007. Citado na página 3.

TIJM, A.; DELDEN, A. V. The role of sound waves in sea-breeze initiation. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, Wiley Online Library, v. 125, n. 558, p. 1997–2018, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 5.

VALARINI, S. F. *Caracterização do material particulado em Cubatão*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2011. Citado na página 36.

VELA, A. L. V. *Avaliação do impacto da mudança dos fatores de emissão veicular na formação de ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 78.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. *Atmospheric science: an introductory survey*. [S.l.]: Academic press, 2006. v. 92. Citado 3 vezes nas páginas 6, 9 e 36.

WILKS, D. S. *Statistical methods in the atmospheric sciences*. [S.l.]: Academic press, 2006. v. 100. Citado na página 32.

WISE, E. K.; COMRIE, A. C. Extending the Kolmogorov–Zurbenko filter: application to ozone, particulate matter, and meteorological trends. *Journal of the Air & Waste Management Association*, Taylor & Francis, v. 55, n. 8, p. 1208–1216, 2005. Citado 5 vezes nas páginas 18, 19, 53, 58 e 62.

ANEXO A – Especificação de COV

Tabela 25: Fração de emissão dos COVs por processo/combustível utilizada no WRF-Chem. Espécies: etanol e alcanos (e_{eth}), propano e alcanos (e_{hc3}), alcanos (e_{hc5}), alcanos (e_{hc8}), etileno (e_{ol2}), propileno e alcenos (e_{olt}), dienos e alcenos (e_{oli}), isopreno (e_{isop}), benzeno e aromáticos (e_{tol}), xilenos e aromáticos (e_{xyl}), cetonas (e_{ket}), metanol (e_{ch3oh}), etanol (e_{c2h5oh}), formaldeído (e_{hcho}) e acetaldeído (e_{ald}).

Espécies	GASOLINA			ÁLCOOL			DIESEL		
	VAPORES	LÍQUIDO	EXAUSTÃO	VAPORES	LÍQUIDO	EXAUSTÃO	VAPORES	LÍQUIDO	EXAUSTÃO
e_{eth}	0.025000	0.000000	0.282625	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
e_{hc3}	0.240000	0.213150	0.435206	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.048995
e_{hc5}	0.450000	0.157299	0.158620	0.000000	0.000000	0.977799	0.000000	0.000000	0.057741
e_{hc8}	0.000000	0.192629	0.076538	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.296627
e_{ol2}	0.038240	0.000000	0.341600	0.000000	0.000000	0.948944	0.000000	0.000000	0.318889
e_{olt}	0.200000	0.082045	0.143212	0.000000	0.000000	0.076220	0.000000	0.000000	0.385318
e_{oli}	0.460000	0.179849	0.161406	0.000000	0.000000	0.076220	0.000000	0.000000	0.000000
e_{iso}	0.000000	0.001146	0.004554	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
e_{tol}	0.085000	0.058353	0.140506	0.000000	0.000000	0.015079	0.000000	0.000000	0.235115
e_{xyl}	0.000000	0.119330	0.157456	0.000000	0.000000	0.039490	0.000000	0.000000	0.008360
e_{ket}	0.000000	0.000000	0.000083	0.000066	0.000066	0.016767	0.000000	0.000000	0.000012
e_{ch3oh}	0.000000	0.000000	0.001841	0.002200	0.002200	0.005539	0.000000	0.000000	0.000003
e_{c2h5oh}^*	0.350000	0.605079	0.000000	2.170610	2.170610	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
e_{hcho}^*	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
e_{ald}^*	0.000000	0.059507	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

* espécies não consideradas no *split*

ANEXO B – Topografia: real e simulada

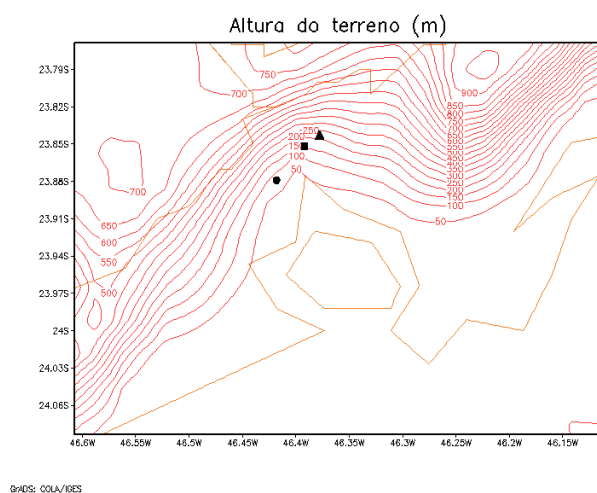
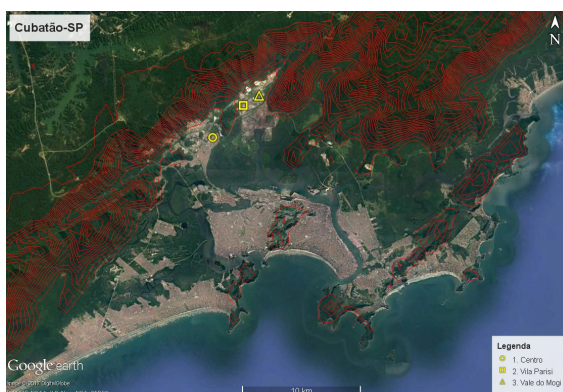


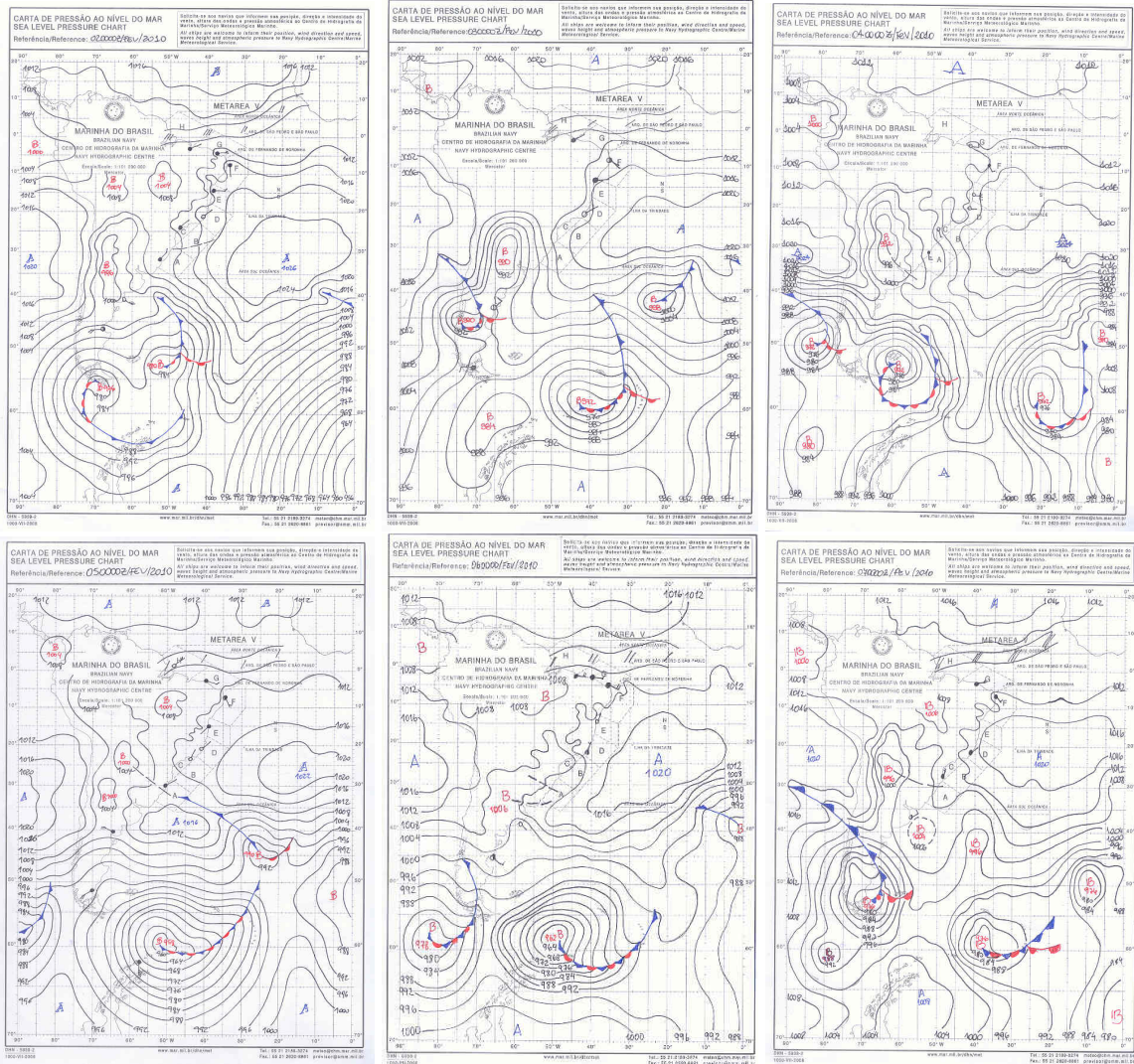
Figura 89: Topografia utilizada no modelo WRF-Chem.



Fonte: Google Earth (2017).

Figura 90: Imagem de satélite mostrando o uso do solo na região de estudo.

ANEXO C – Cartas sinóticas: Marinha



Fonte: Marinha do Brasil (2017).

Figura 91: Cartas sinóticas das 00 UTC para os dias 02, 03, 04, 05, 06 e 07 de fevereiro de 2010.

